



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ
ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**

**ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΧΗΜΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ (Ι)
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΑΝΟΡΓΑΝΗΣ ΚΑΙ ΑΝΑΛΥΤΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Τίτλος διπλωματικής εργασίας:
**«Κατάταξη ως προς τη σειρά δραστηκότητας χημικών
επιβραδυντικών μέσων για την αντιμετώπιση δασικών
πυρκαγιών με χρήση της μεθόδου LOI και θερμοδομέτρου
τύπου βόμβας.»**

Αθήνα, Ιούλιος 2009

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία ανατέθηκε από τον Αναπληρωτή Καθηγητή του Ε.Μ.Π. κ. Λιοδάκη Στυλιανό και εκπονήθηκε στο **Εργαστήριο Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας του Τομέα Ι της Σχολής Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ** κατά το χειμερινό εξάμηνο του 2009.

Στόχος της παρούσας εργασίας είναι να αξιολογηθεί η επιβραδυντική δράση διαφόρων ανοργάνων χημικών πρόσθετων στην καύση της δασικής ύλης και η κατάταξή τους σε σειρά δραστηριότητας ως προς την αποτελεσματικότητά τους, με χρησιμοποίηση της μεθόδου δείκτη ελαχίστου οξυγόνου (LOI) και του θερμιδόμετρου τύπου βόμβας.

Το θεωρητικό μέρος αυτής της εργασίας αναφέρεται στις δασικές πυρκαγιές, τις δασικές ύλες της Μεσογείου, τη σύσταση και την καύση τους. Τέλος γίνεται αναφορά στους χημικούς επιβραδυντές, στη χρήση και τη δράση τους.

Στο πειραματικό μέρος παρουσιάζονται οι διατάξεις με τις οποίες διεξήχθη η πειραματική διαδικασία. Γίνεται αναφορά στη διαδικασία της δειγματοληψίας και προετοιμασίας των δειγμάτων. Στη συνέχεια ακολουθεί η επεξεργασία των μετρήσεων και η παρουσίαση των αποτελεσμάτων.

Τέλος παρουσιάζονται τα συμπεράσματα που σχετίζονται με τα πειράματα που διεξήχθησαν και τα αποτελέσματα των πειραμάτων.

Από τη θέση αυτή θα ήθελα να ευχαριστήσω:

- Τον Αναπληρωτή Καθηγητή **κ. Λιοδάκη Στυλιανό** για την ανάθεση του θέματος, και την βοήθειά του κατά την εκπόνηση της εργασίας.
- Τον υποψήφιο διδάκτορα, **Αντωνόπουλο Γιάννη**, που με κάθε τρόπο βοήθησε καθ' όλη τη διάρκεια της παρούσας εργασίας.

-
- Οποιοδήποτε άλλο από το Εργαστήριο της Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας που βοήθησε ώστε η παρούσα εργασία να λάβει την τελική της μορφή.

Αθήνα, Ιούλιος 2009

Ρουμπίνα Τούλα

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε μέσα στα πλαίσια ευρύτερης ερευνητικής μελέτης του τμήματος Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π., η οποία αφορά την παρέμβαση της επιστήμης στο μεγάλο και σύνθετο πρόβλημα των δασικών πυρκαγιών.

Το φαινόμενο των δασικών πυρκαγιών είναι ένα σύνθετο χημικό, οικολογικό, κοινωνικό και οικονομικοπολιτικό πρόβλημα με σοβαρότατες και πολύπλευρες συνέπειες. Διάβρωση εδαφών, πλημμύρες, διαταραχή οικολογικών αλυσίδων χλωρίδας και πανίδας, μόλυνση περιβάλλοντος είτε από την έκλυση CO₂ είτε από τις χημικές ουσίες επιβράδυνσης ή κατάσβεσης, καταστροφή πολυτιμότερης πρώτης ύλης βιομηχανιών χάρτου, ειδικών και γενικών χημικών ουσιών. Οι οικονομικές επιπτώσεις, ακόμα και σε οικονομίες κρατών είναι τεράστιες. Το οικονομικό κόστος αφορά απώλειες πρώτων υλών, εδαφών, ανθρωποϋρών εργασίας, χημικών κατάσβεσης, ειδικών αυτοκινήτων και αεροπλάνων.

Από τα παραπάνω συνάγεται ότι η έρευνα γύρω από τις δασικές πυρκαγιές δεν έχει μόνο ακαδημαϊκό ενδιαφέρον αλλά αποτελεί μία επιστημονική, οικονομική και οικολογική αναγκαιότητα, που αφορά στην πρόληψη, πρόβλεψη, έγκαιρη επισήμανση και κατάσβεση τους.

Σκοπός, λοιπόν, της παρούσας εργασίας είναι η μελέτη της καύσης δύο δασικών υλών, χωρίς αλλά και με την παρουσία (σε περιεκτικότητα 10% w/w) διαφόρων ανοργάνων χημικών με τη μέθοδο δείκτη ελαχίστου

οξυγόνου (LOI) και θερμοδομέτρου τύπου βόμβας και η μελέτη της επιβραδυντικής του δράσης με σκοπό την αξιολόγησή τους σαν μέσα επιβράδυνσης δασικών πυρκαγιών.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετήθηκε η επιβραδυντική δράση διαφόρων ανοργάνων χημικών επιβραδυντικών στην καύση των δασικών υλών *Pinus halepensis* Mill. και *Cistus incanus* L. τα οποία επεξεργάστηκαν με τα ακόλουθα επιβραδυντικά: DAP, MAP, AS, υδρομαγνησίτης, χουντίτης, φυσικό και εμπορικό μίγμα χουντίτη- υδρομαγνησίτη, $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, καθώς και τέσσερις επιβραδυντές εμπορικής κλίμακας. Η καύση των δασικών ειδών πραγματοποιήθηκε με τη χρήση της μεθόδου δείκτη ελαχίστου οξυγόνου (Limiting Oxygen Index) και θερμοδομέτρου τύπου βόμβας. Οι μέθοδοι αυτές εφαρμόστηκαν σε δείγματα καθαρών δασικών υλών και σε δείγματα μετά την εφαρμογή των επιβραδυντικών σε περιεκτικότητα 10% w/w, διότι αποτελεί μια ρεαλιστική προσέγγιση της ρίψης επιβραδυντικού από αεροσκάφη σε συνθήκες πραγματικής πυρκαγιάς.

Η μέθοδος που ακολουθήθηκε για τη διεξαγωγή των δοκιμών δείκτη ελαχίστου οξυγόνου (LOI) σωματιδίων αναπτύχθηκε στο εργαστήριο με βάση το πρότυπο ASTM D2863-00. Σαν δείκτης LOI ορίζεται η μικρότερη δυνατή συγκέντρωση οξυγόνου (% v/v) στη ροή του φέροντος αερίου, για την οποία το δείγμα καίγεται ολόκληρο μέσω καύσης με φλόγα. Τα επιβραδυντικά πρόσθετα αναμένεται να αυξάνουν το LOI της δασικής ύλης και η αύξηση αυτή αποτελεί μέτρο της επιβραδυντικής τους ικανότητας. Το θερμοδόμετρο τύπου βόμβας χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό του ενεργειακού περιεχομένου (ανώτερη θερμογόνος δύναμη) των δειγμάτων. Η ενέργεια που εκλύεται από τη δασική ύλη μπορεί να συνδεθεί με παραμέτρους της ευφλεκτικότητάς της.

Από τα πειράματα LOI προέκυψε ότι όλα τα εξετασθέντα επιβραδυντικά αυξάνουν την πιλοτική αναφλεξιμότητα της δασικής ύλης με το MAP να επιδεικνύει την πιο

ισχυρή δράση ενώ το $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ την πιο ασθενή και για τα δύο δασικά είδη. Σε ό,τι αφορά τα πειράματα θερμιδομετρίας όλα τα επιβραδυντικά φαίνεται να μειώνουν την ανώτερη θερμογόνο δύναμη της δασικής ύλης με το φυσικό μίγμα χουντίτη-υδομαγνησίτη να παρουσιάζει την ισχυρότερη δράση ενώ το εμπορικό Phos-Chek D-75 F την πιο ασθενή.

Προκύπτουν διαφορετικές σειρές δραστηριότητας επιβραδυντικής ικανότητας των υπό εξέταση ανόργανων πρόσθετων. Επομένως, τα ανόργανα αυτά μπορούν να εφαρμόζονται επιλεκτικά στις διάφορες δασικές ύλες, αναλόγως της χρήσης για την οποία προορίζονται, ούτως ώστε να αυξάνεται η συνολική επιβραδυντική ικανότητα.

ABSTRACT

In the present work the use of various inorganic chemicals as forest fire retardants was examined on two forest species: *Pinus halepensis* Mill. (Aleppo pine) and *Cistus incanus* L. (Pink rockrose), which were treated with the following inorganic chemical retardants: DAP, MAP, AS, hydromagnesite, huntite, huntite/hydromagnesite mixtures, $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and 4 commercial forest fire retardants. The limiting oxygen index (LOI) method and bomb calorimetry were used for studying the combustion of forest material. These methods were applied to pure forest species and forest species treated with 10% w/w of the inorganic retardants, because this is considered to be a realistic approach of the amounts of retardants dropped from aircrafts in real forest fire conditions.

The limiting oxygen index (LOI) method was developed in the laboratory based on the standard ASTM D2863-00. LOI is defined as the minimum concentration of oxygen in a flowing mixture of oxygen and nitrogen that will just support flaming combustion of a sample. Fire retardants presumably increase the LOI of forest material and this increase is a measure of their fire retardancy.

Bomb calorimetry was used for the determination of the higher heating value (HHV) of forest species samples. The energy emitted from forest material may be related to flammability parameters. Fire retardants presumably decrease the HHV of forest material and this decrease is a measure of their fire retardancy.

Regarding LOI results, all examined retardants were found to increase pilot ignitability of forest fuels, with MAP exhibiting the best performance and $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ the lowest one, on both forest species. Regarding bomb calorimetry, all retardants

decrease higher heating value of forest fuels, with the natural huntite/hydromagnsite mixture exhibiting the best performance and the commercial retardant Phos-Chek D-75 F the lowest one, on both forest species.

Comparing results obtained from both methods, different rankings of inorganic chemicals according to their fire retardant effectiveness occurred. Hence, these retardant additives may be applied selectively to forest species, depending on the intended use, in order to achieve the highest overall fire retardancy.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1	Δάση & Δασικές Πυρκαγιές.....	
1.1	Εισαγωγικά στοιχεία και ορισμοί.....	1
1.2	Η σημασία του δάσους στη ζωή μας.....	1
1.2.1	Η χρησιμότητα του δάσους.....	1
1.3	Τα ελληνικά δάση	
1.3.1	Γενικά.....	2
1.3.2	Διαίρεση της βλάστησης.....	2
1.3.3	Η κατανομή των δασών στην Ελλάδα.....	5
1.3.4	Κίνδυνοι του δάσους.....	7
1.4	Οι δασικές πυρκαγιές	
1.4.1	Στατιστικά στοιχεία και αίτια δασικών πυρκαγιών.....	
1.4.2	Ζημιές από τις δασικές πυρκαγιές.....	
1.4.3	Χρονική συχνότητα δασικών πυρκαγιών.....	
1.4.4	Είδη δασικών πυρκαγιών.....	
1.4.4.1	Ένταση της πυρκαγιάς.....	
1.4.4.2	Διάκριση ανάλογα με την καύσιμη ύλη.....	
1.4.5	Παράγοντες που επιδρούν στην έναρξη και την εξάπλωση των δασικών πυρκαγιών.....	
1.4.6	Πρόβλεψη της συμπεριφοράς των δασικών πυρκαγιών.....	
1.4.7	Αντιμετώπιση Δασικών Πυρκαγιών	
2	Καύση Δασικών Υλών.....	
2.1	Εισαγωγή	
2.2	Η Δασική ύλη	
2.2.1	Προέλευση Καύσιμης Δασικής Ύλης.....	
2.2.2	Είδη καύσιμης δασικής ύλης.....	
2.2.3	Χημική σύσταση δασικής ύλης.....	
2.2.3.1	Γενικά.....	
2.2.3.2	Χημική Σύσταση του Ξύλου.....	
2.2.3.2.1	Γενικά.....	
2.2.3.2.2	Στοιχειακή Ανάλυση.....	
2.2.3.2.3	Χημική Σύσταση του Ξύλου.....	
2.2.3.2.4	Χημική Σύσταση του Φλοιού.....	
2.2.3.2.5	Χημική Σύσταση του Φυλλώματος.....	
2.2.4	Οι εξεταζόμενες δασικές ύλες: <i>Pinus halepensis</i> και <i>Cistus incanus</i>	
2.3	Καύση της δασικής ύλης	
2.3.1.1	Γενικά.....	
2.3.1.2	Επίδραση θερμοκρασίας έως 200 °C.....	

2.3.1.3	Επίδραση θερμοκρασίας μεγαλύτερης των 200 °C.....	
2.3.1.3.1	Πυρόλυση.....	
2.3.1.3.2	Καύση.....	
2.3.1.3.3	Δασικές πυρκαγιές στην Ευρώπη.....	
3	Χημικοί Επιβραδυντές.....	
3.1	Εισαγωγή.....	
3.2	Διάκριση Χημικών Επιβραδυντικών Ουσιών.....	
3.2.1	Ανάλογα με το περιεχόμενό τους.....	
3.2.2	Ανάλογα με τη δράση τους.....	
3.2.2.1	Επιβραδυντές Μακράς Δράσης.....	
3.2.2.2	Επιβραδυντικά Βραχείας Δράσης ή Πηκτικά.....	
3.2.2.3	Πυροσβεστικοί Αφροί Τύπου "Α" ή Διαβρεκτικά.....	
3.2.2.4	Βελτιωτικά Ροής.....	
3.2.2.5	Πυροσβεστικοί Αφροί Χαμηλής Διόγκωσης.....	
3.2.2.6	Ξερές σκόνες.....	
3.3	Οι χημικές ενώσεις που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία.....	
3.3.1	DAP.....	
3.3.2	MAP.....	
3.3.3	AS.....	
3.3.4	Phos-Chek D-75F.....	
3.3.5	Fire-trol GTS-R.....	
3.3.6	Fire-trol 931 και Fire-trol 934.....	
3.3.7	Χαρακτηριστικά ορυκτών υδρομαγνησίτη και χουντίτη.....	
3.3.7.1	Χαρακτηριστικά υδρομαγνησίτη.....	
3.3.7.2	Η δομή του υδρομαγνησίτη.....	
3.3.7.3	Χαρακτηριστικά χουντίτη.....	
3.3.7.4	Η δομή του χουντίτη.....	
3.3.7.5	Εφαρμογές υδρομαγνησίτη.....	
3.3.7.6	Εφαρμογές υδρομαγνησίτη ως επιβραδυντικό πυρός για τα πολυμερή.....	
3.3.7.7	Εφαρμογές χουντίτη.....	
3.3.7.8	Εφαρμογές χουντίτη ως επιβραδυντικό πυρός.....	
3.3.8	SiO ₂ ·H ₂ O.....	
4	Περιγραφή Πειραματικής Διαδικασίας.....	
4.1	Προετοιμασία δειγμάτων.....	
4.1.1	Δειγματοληψία και επεξεργασία της δασικής ύλης.....	
4.1.2	Επεξεργασία των επιβραδυντών.....	
4.1.3	Ανάμιξη δασικής ύλης και επιβραδυντών.....	
4.2	Μέθοδος του δείκτη ελαχίστου οξυγόνου (L.O.I).....	
4.2.1	Η μέθοδος δοκιμών L.O.I σωματιδίων.....	
4.2.2	Προετοιμασία δειγμάτων δοκιμών L.O.I σωματιδίων.....	
4.3	Μέθοδος θερμιδόμετρου τύπου βόμβας.....	
4.3.1	Μέθοδος δοκιμών θερμιδόμετρου βόμβας.....	
4.3.2	Προετοιμασία δειγμάτων δοκιμών θερμιδόμετρου βόμβας.....	
4.4	Αποτελέσματα.....	
4.4.1	Δοκιμές L.O.I σωματιδίων.....	
4.4.2	Δοκιμές θερμιδόμετρου τύπου βόμβας.....	
4.5	Συμπεράσματα.....	



1 ΔΑΣΗ & ΔΑΣΙΚΕΣ ΠΥΡΚΑΓΓΕΣ

1.1 Εισαγωγικά στοιχεία και ορισμοί

Οι δασικές πυρκαγιές αποτελούν μια μόνιμη πηγή καταστροφής τόσο των δασών της χώρας μας όσο και γεωργικών καλλιεργειών, κατοικημένων περιοχών, στρατιωτικών ή βιομηχανικών εγκαταστάσεων κ.τ.λ. Τα θύματα και οι τραυματίες από τις δασικές πυρκαγιές είναι πολλά. Τα τελευταία χρόνια έχουμε, σχεδόν κάθε καλοκαίρι, νεκρούς και τραυματίες από άτομα που είχαν ριχτεί στη μάχη κατά της φωτιάς ή από εκείνα που τυχαία εγκλωβίστηκαν από αυτή.

Πριν προχωρήσουμε στην εξέταση του προβλήματος των δασικών πυρκαγιών είναι σκόπιμο να εξετάσουμε κάποιους ορισμούς.

Ως **δάσος** ή δασικό οικοσύστημα νοείται το οργανικό σύνολο άγριων φυτών με ξυλώδη κορμό πάνω στην αναγκαία επιφάνεια του εδάφους, τα οποία μαζί με την συνυπάρχουσα χλωρίδα και πανίδα, αποτελούν μέσω της αμοιβαίας αλληλεξάρτησης και αλληλοεπίδρασής τους, ιδιαίτερη βιοκοινότητα (δασοβιοκοινότητα) και ιδιαίτερο φυσικό περιβάλλον (δασογενές).

Δασική έκταση υπάρχει όταν στο παραπάνω σύνολο η άγρια ξυλώδης βλάστηση, υψηλή ή θαμνώδης είναι αραιά. [1]

1.2 Η σημασία του δάσους στη ζωή μας

1.2.1 Η δομή του οικοσυστήματος

Η δομή του οικοσυστήματος του δάσους χαρακτηρίζεται από δύο βασικά και προσδιοριστικά στοιχεία:

α) τους αβιοτικούς παράγοντες. Ένα σύνολο μη ζωντανών φυσικών ή χημικών περιβαλλοντικών παραγόντων που συνίσταται από το έδαφος, το νερό, το κλίμα, τα ανόργανα στοιχεία και ενώσεις, τις οργανικές ενώσεις κ.α.

β) τους βιοτικούς παράγοντες. Το σύνολο, δηλαδή, των ζωντανών οργανισμών που με τη σειρά τους διακρίνονται σε:

- Κοινότητα των φυτών, όπου κυριαρχούν ανώτερα είδη φυτών (δένδρα, θάμνοι, ποώδη, φυτά), οι λεγόμενοι παραγωγοί.
- Κοινότητα των ζώων, που αποτελείται από το σύνολο των ζωικών οργανισμών που απαντώνται στην περιοχή (φυτοφάγοι και σαρκοφάγοι), οι λεγόμενοι καταναλωτές.
- Κοινότητα των μικροοργανισμών ή αποικοδομητών που αποτελείται από ετερότροφους οργανισμούς, κυρίως βακτήρια και μύκητες που διασπών τη νεκρή οργανική ύλη και τη μετατρέπουν σε ανόργανα μόρια, που μπορούν να χρησιμοποιηθούν και πάλι από τους παραγωγούς.

Οι αβιοτικοί και οι βιοτικοί παράγοντες βρίσκονται σε συνεχή αλληλεπίδραση, με αδιάκοπη μεταφορά ενέργειας μεταξύ των δύο συνόλων, αλλά και στο εσωτερικό τους. Το δάσος είναι ένα από τα πολυπλοκότερα συστήματα που απαντώνται στη φύση και αντιπροσωπεύει το είδος του χειρσαίου οικοσυστήματος με τη μεγαλύτερη κατανομή στον πλανήτη (καλύπτει το 32% της γήινης επιφάνειας). [H1].

1.3 Τα ελληνικά δάση

1.3.1 Γενικά

Η Ελλάδα βρίσκεται στο νοτιοανατολικό μέρος της Ευρώπης, μεταξύ του 34^{ου} και 42^{ου} παραλλήλου και ταυτόχρονα στα παράλια της Μεσογείου θαλάσσης που της δίνει και ένα χαρακτηριστικό στο κλίμα της, το λεγόμενο μεσογειακό κλίμα. Η Ελλάδα είναι χώρα ορεινή με πολλά νησιά, χαρακτηρίζεται δηλαδή από έντονο ανάγλυφο. [4]

Περιοχές με πολλά δάση είναι η Μακεδονία, η Θράκη, οι ορεινές περιοχές της Κρήτης, της Πελοποννήσου και της Κεντρικής Στερεάς Ελλάδας καθώς και η βόρεια Εύβοια. Η ελληνική χλωρίδα εξ αιτίας των γεωιστορικών και οικολογικών αιτιών, είναι κατά πολύ πλουσιότερη εκείνης της κεντρικής και βόρειας Ευρώπης. Η

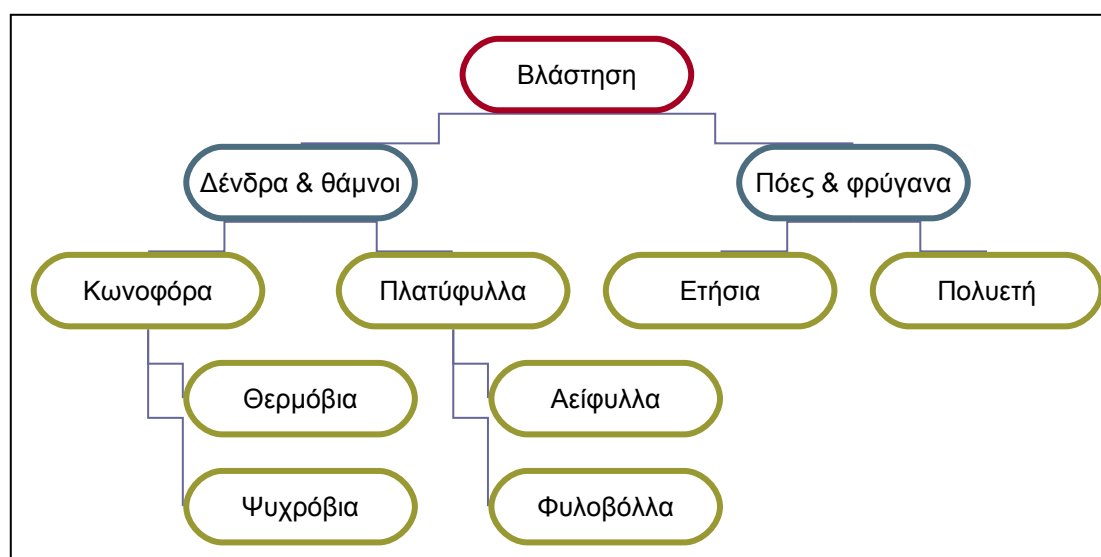
ποικιλία των ελληνικών δασών είναι μοναδική και δύσκολα απαντάται σε άλλες χώρες με παρόμοια έκταση. Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι η Ελλάδα είναι τέταρτη χώρα σε δασικό πλούτο στην Ευρώπη. Βόρεια της Ελλάδας υπάρχουν εύκρατα δάση, από εκείνα που είναι κοινά της κεντρικής και βόρειας Ευρώπης, ενώ στα νότια υπάρχουν μεμονωμένες συστάδες από τροπικά δέντρα.

Αυτή η ποικιλομορφία συστημάτων οφείλεται στο έντονο ανάγλυφο, στη γεωγραφική θέση της χώρας ανάμεσα σε τρεις ηπείρους, και στο γεγονός ότι στην διάρκεια των τελευταίων παγετώνων η Ελλάδα δεν είχε καλυφθεί από πάγους. Έτσι αποτέλεσε «καταφύγιο» για πολλά βορειοευρωπαϊκά είδη δέντρων, των οποίων η ζώνη εξάπλωσης μεταφέρθηκε εδώ, όπου διασταυρώθηκαν με τα ντόπια είδη και προσαρμόστηκαν στις ιδιαίτερες κλιματικές συνθήκες.

Τα Ελληνικά δάση είναι φυσικά ενώ τα Ευρωπαϊκά δάση είναι φυτείες και είναι αξιοσημείωτο το γεγονός ότι η Ελλάδα βρίσκεται τέταρτη σε δασικό πλούτο σε σχέση με άλλες χώρες της Ευρώπης. Τα περισσότερα ελληνικά δάση χαρακτηρίζονται ως μεσογειακά: πρόκειται για οικοσυστήματα που είναι προσαρμοσμένα σε ξηρά, ζεστά καλοκαίρια και σε ήπιους και μέτρια βροχερούς χειμώνες [5].

1.3.2 Διάρθρωση της βλάστησης

Η ελληνική βλάστηση διαιρείται στις μεγάλες κατηγορίες που απεικονίζονται στην εικόνα 1.1.



Εικόνα 1.1 Γενική διαίρεση των δασικών ειδών της Ελλάδας [4].

Αναλυτικότερα:

Τα κωνοφόρα που συναντώνται στην Ελλάδα ως αυτοφυή είναι τα διάφορα είδη ελάτης (*Abies sp.*), ερυθρελάτης (*Picea sp.*), πεύκου (*Pinus sp.*), κυπαρίσσου (*Cupressus sp.*), κέδρου (*Juniperus sp.*) και το είδος ίταμος (*Taxus baccata*). Από αυτά θερμόβια κωνοφόρα είναι τα πεύκα χαλέπιος (*Pinus halepensis*), τραχεία (*Pinus brutia*) και κουκουναριά (*Pinus pinea*), το κυπαρίσσι (*Cupressus sempervirens*), και μερικά είδη κέδρου. Ψυχρόβια κωνοφόρα είναι τα διάφορα είδη ελάτης (*Abies alba*, *Abies cephalonica* και *Abies borisi regis*), η ερυθρελάτη, (*Picea abies*), ο ίταμος, και από τα πεύκα τα είδη δασική (*Pinus silvestris*), μαύρη (*Pinus nigra*), ρόμπολο (*Pinus heldreichii*) και μακεδονίτικο (*Pinus peuce*).

Τα πλατύφυλλα χωρίζονται σε δύο κύρια κατηγορίες τα αείφυλλα πλατύφυλλα που διατηρούν όλο το χρόνο τα φύλλα τους π.χ. πουρνάρι (*Quercus coccifera*), αγριελιά (*Olea europaea*), σχίνος (*Pistacia lentiscus*), κ.λ.π. και τα φυλλοβόλα πλατύφυλλα που ρίχνουν τα φύλλα τους τον χειμώνα π.χ. καστανιά (*Castanea sativa*), πλατάνι (*Platanus orientalis*), μερικά είδη δρυός (*Quercus sp.*) κλπ. [4].

- Βελανιδιές (*Quercus sp.*) αναπτύσσονται στη μεσογειακή και στην παραμεσογειακή ζώνη καθώς επίσης και στον Θεσσαλικό κάμπο που υπάρχει εξίσου γόνιμο έδαφος.

- Δέντρα που εξαπλώνονται σε όλη την Ευρώπη αλλά έχουν στη χώρα μας τα νότια σύνορά τους, όπως το δασικό πεύκο (*Pinus silvestris*), η ερυθρελάτη (*Picea abies*) και η οξιά (*Fagus sylvatica*).

- Στα βόρεια σύνορα της Ελλάδας υπάρχουν δάση σημύδας (*Betula pendula*) και ερυθρελάτης (*Picea abies*), που είναι κοινά της κεντρικής και βόρειας Ευρώπης.

- Στην νότια Κρήτη υπάρχουν μεμονωμένες συστάδες από τροπικά δέντρα.

- Τέλος πολλά είναι τα σπάνια και ενδημικά είδη δέντρων που απαντώνται εδώ, όπως το κεφαλλονίτικο έλατο (*Abies cephalonica*), το ρόμπολο (*Pinus leucodermis*) και η αμπελιτσιά (*Zelkova abelicea*), κλπ.

Συνολικά στην Ελλάδα οι δασικές εκτάσεις καταλαμβάνουν 49,3% της συνολικής έκτασής της. Η υφιστάμενη κατάσταση της Ελληνικής Δασοπονίας

σύμφωνα με την Πρώτη Εθνική Απογραφή των Δασών [6] εμφανίζει το 25,4% των εδαφών της Ελλάδας να είναι βιομηχανικά δάση και το 23,9% τα μη βιομηχανικά δάση¹. Από το σύνολο των δασών τα πευκοδάση αποτελούν το 17%, τα ελατοδάση το 16,2%, και τα δάση βελανιδιάς (δρυς) το 43,8%. Στα νότια υπάρχει μεγάλη ξηρασία λόγω του φαινομένου του θερμοκηπίου, επικρατεί το φρυγανικό σύστημα που αποτελείται από θυμάρια, βρούβες, ρίγανη. Πάνω απ' τα 2.500 μέτρα υψόμετρο δεν συναντάμε βλάστηση παρά μόνο πόες και θάμνους, οι οποίοι αναπτύσσονται γιατί προστατεύονται κάτω από το χιόνι και κρατούν το νερό που στάζει όταν λιώνουν τα χιόνια. Τα στοιχεία αυτά παρουσιάζονται αναλυτικά στον πίνακα 1-1.

Πίνακας 1-1. Η έκταση των δασών κατά δασοπονικό είδος σύμφωνα με στοιχεία της Δασικής Υπηρεσίας και της Ε.Σ.Υ.Ε. [6]

Δασοπονικό είδος	Έκταση Ha	%
<i>A. Κωνοφόρα</i>		
1. Ελάτη	543.308	16,2
2. Χαλέπιος – Τραχεία Πεύκη	567.731	16,9
3. Μαύρη Πεύκη	281.692	8,4
4. Πεύκη Δασική	20.955	0,6
5. Πεύκη Λευκόδερμος	8.300	0,2
6. Κουκουναριά	108	0,0
7. Ελάτη, πεύκη μαύρη	4.762	0,1
8. Ερυθρελάτη	2.754	0,1
<i>Σύνολο Κωνοφόρων</i>	<i>1.429.610</i>	<i>42,6</i>
<i>B. Πλατύφυλλα</i>		
9. Οξυά	336.640	10,0
10. Καστανιά	33.081	1,0
11. Δρυς	1.471.839	43,8
12. Πλάτανος	86.579	2,6
13. Σημύδα	1.437	0,0
<i>Σύνολο Πλατύφυλλων</i>	<i>1.929.576</i>	<i>57,4</i>

¹ **Βιομηχανικά δάση:** περιοχές ικανές να παράγουν τουλάχιστον 1 m³ ανά εκτάριο κατ'έτος
Μη-βιομηχανικά δάση: περιοχές που δεν μπορούν να παράγουν εμπορεύσιμα προϊόντα ξυλείας και έχουν αξία για βοσκή, καυσόξυλα και προστασία υδρολογικών λεκανών.

ΓΕΝΙΚΟ ΣΥΝΟΛΟ	<i>3.359.186</i>	<i>100</i>
----------------------	------------------	------------

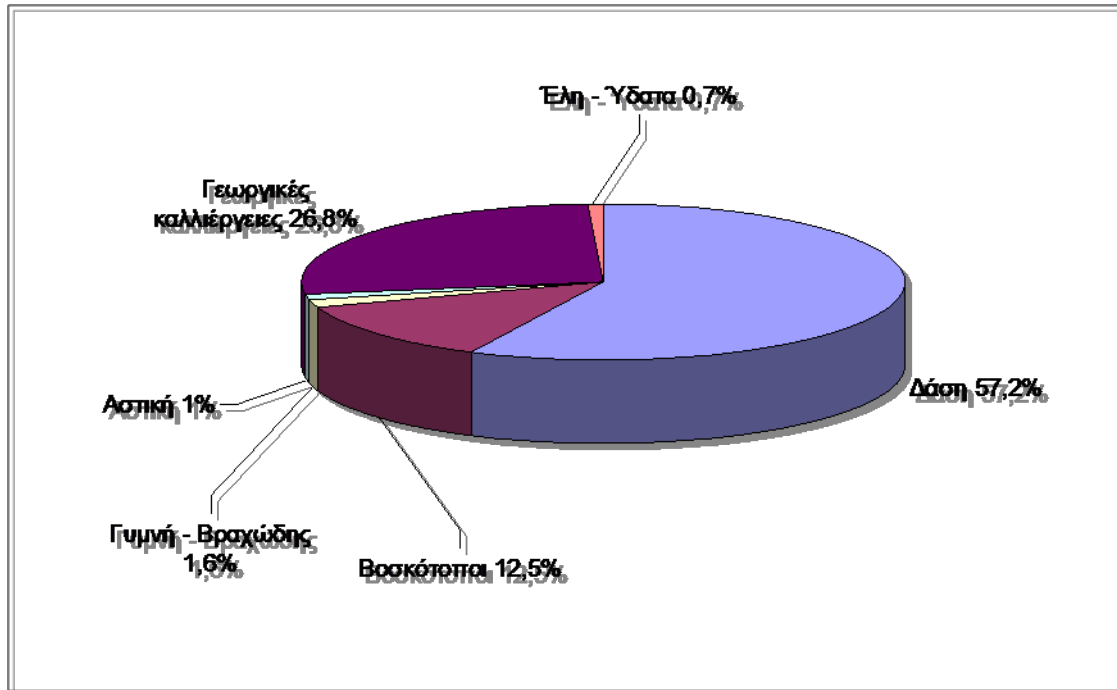
1.3.3 Η κατανομή των δασών στην Ελλάδα

Τα δάση της χώρας μας για ιστορικούς κυρίως λόγους εμφανίζονται κύρια σε ορεινές περιοχές με απότομες πλαγιές που δεν προσφερόταν για γεωργική καλλιέργεια.

Η διαχρονική τάση που βλέπουμε να υπάρχει είναι μια αύξηση της δασοκάλυψης σε ορεινούς τόπους όπου κύρια προέρχεται από την φυσική αναδάσωση των εγκαταλειφθέντων αγρών και μια αντίστοιχη μείωση των παραλιακών δασών κύρια σε περιοχές όπου η πίεση για δεύτερη ή και πρώτη κατοικία είναι μεγάλη [4].

Όπως προκύπτει τόσο από την εικόνα 1.2 όσο και από τον Πίνακα 1-2, τα αμιγή δάση καταλαμβάνουν έκταση 6.513.068 εκτάρια, ποσοστό 49% της συνολικής έκτασης της χώρας. Από αυτά μισά περίπου, είναι βιομηχανικά δάση δηλαδή παράγουν διάφορα είδη ξυλείας ενώ τα υπόλοιπα είναι μη βιομηχανικά δάση.

Αξίζει να σημειωθεί ότι πάνω από το 50% των αναγκών της χώρας μας σε ξυλεία καλύπτονται με εισαγωγή από το εξωτερικό. Η ξυλεία χρησιμοποιείται τόσο στην παραγωγή προϊόντων πρωτογενούς βιομηχανικής κατεργασίας (π.χ. στύλοι, πριστή ξυλεία, ξυλλόφυλλα, αντικολλητά, μοριοπλάκες, ινοπλάκες, κ.ά.) όσο και για την παραγωγή προϊόντων δευτερογενούς βιομηχανικής κατεργασίας που παράγονται με περαιτέρω μηχανική κατεργασία των πρωτογενών (π.χ. έπιπλα, ξυλουργικές κατασκευές, ξύλινα δάπεδα, στρωτήρες σιδηροδρόμων, ξυλεία μεταλλείων, σπίρτα κ. ά.) [7].



Εικόνα 1.2. Κατανομή μορφών εδαφοπονίας στην Ελλάδα [6]

Πίνακας 1-2. Η κατανομή των μορφών εδαφοπονίας του ελληνικού χώρου σύμφωνα με στοιχεία της Δασικής Υπηρεσίας και της Ε.Σ.Υ.Ε. [6]

Μορφές εδαφοπονίας	Έκταση Ha	%
1. Δάση	6.513.068	57,2
2. Βοσκότοποι	1.427.220	12,5
3. Γυμνή – Βραχώδης	181.567	1,6
4. Αστική	119.314	1,0
5. Γεωργικές καλλιέργειες	3.054.237	26,8
6. Έλη – Ύδατα	81.592	0,7
Σύνολο χώρας	11.376.998	100

1.3.4 Κίνδυνοι του δάσους

Κάθε οικοσύστημα, με διάφορους μηχανισμούς ελέγχου που διαθέτει, μπορεί να ξεπεράσει ικανοποιητικά κάποιες απότομες μεταβολές οι οποίες προκαλούνται από ενδογενείς ή εξωγενείς παράγοντες, εφόσον οι μεταβολές αυτές δεν ξεπερνούν τα

όρια «ευστάθειας» του οικοσυστήματος. Με τον όρο ευστάθεια εννοούμε την ικανότητα του συστήματος να επαναφέρει σε κατάσταση ισορροπίας τη δομή και τη λειτουργία του σε σχέση με τις περιβαλλοντικές παραμέτρους.

Η διαταραχή μπορεί να θεωρηθεί ως «φυσικό γεγονός» κι αποτελεί αναπόσπαστο στοιχείο στην εξελικτική δύναμη που χαρακτηρίζει τα οικοσυστήματα, όταν η έκταση, η συχνότητα και η ένταση με τις οποίες εκδηλώνεται δεν ξεπερνά τα όρια της ευστάθειας του οικοσυστήματος.

Για το δάσος αιτία διαταραχών μπορεί να είναι η ξηρασία, οι ισχυροί άνεμοι, οι χιονοπτώσεις κ.α. Οι διαταραχές μπορούν να καταταγούν σε βιοτικές ή αβιοτικές, ενδογενείς ή εξωγενείς.

- *Διαταραχές από ενδογενείς βιοτικούς παράγοντες*

Στην κατηγορία αυτή συγκαταλέγονται παθογόνοι μικροοργανισμοί και έντομα. Οι οργανισμοί αυτοί μπορούν να προκαλέσουν σοβαρές βλάβες στα δένδρα, όταν επικρατούν δυσμενείς συνθήκες ή όταν αλλοιωθεί η δομή του οικοσυστήματος με την προσθήκη ξένων ειδών ή ακόμα χειρότερα με την δημιουργία αμιγών τεχνητών δασών. Τα δάση της κεντρικής και βόρειας Ευρώπης, όπου το κλίμα είναι υγρότερο, προσβάλλονται από περισσότερες φυτοπαθολογικές ασθένειες συγκριτικά με αυτά της χώρας μας. Είναι βέβαιο ότι οι επιδημίες που προκαλούνται από μικροοργανισμούς εξαπλώνονται πολύ πιο γρήγορα από αυτές των εντόμων και η καταπολέμησή τους είναι πολύ πιο δύσκολη.

- *Διαταραχές από εξωγενείς βιοτικούς παράγοντες.*

Ορισμένα ζώα όπως τα αιγοπρόβατα και τα βοοειδή τα οποία ο άνθρωπος εκτρέφει, αποτελούν τον υπ' αριθμό ένα κίνδυνο για τα ελληνικά φυσικά οικοσυστήματα. Τα ζώα αυτά βόσκουν στο δάσος και προκαλούν ζημιές στην υψηλή βλάστηση, καταστρέφουν τη φυσική αναγέννηση, ποδοπατούν το έδαφος και υποβαθμίζουν τις φυσικές του ιδιότητες.

Αποτέλεσμα όλων αυτών είναι η μείωση της διαπερατότητας και της κάλυψης του εδάφους, με αποτέλεσμα την αύξηση της απορροής των νερών και την πρόκληση της διάβρωσης. Τη μεγαλύτερη ζημιά προξενεί η βόσκηση των γιδιών χωρίς αυτό να σημαίνει ότι και άλλα φυτοφάγα δεν προξενούν ζημιές. Όταν μετά τη φωτιά

ακολουθήσει βόσκηση, τότε το σύστημα οδηγείται σε κατάρρευση γιατί είναι αδύνατη η αναγέννησή του.

- *Διαταραχές από εξωγενείς αβιοτικούς παράγοντες*

Ένας παράγοντας που επηρεάζει σημαντικά την ευστάθεια του οικοσυστήματος είναι η ατμοσφαιρική ρύπανση. Η όξινη βροχή, αποτέλεσμα της ατμοσφαιρικής ρύπανσης, βλάπτει τα κύτταρα των φύλλων, παρεμποδίζει τη φωτοσύνθεση και μειώνει την αντίσταση των δέντρων στα έντομα και τους ιούς. Επηρεάζει το έδαφος αρνητικά, γιατί δημιουργεί όξινο περιβάλλον με αποτέλεσμα να επιβραδύνεται η αποικοδόμηση των οργανικών υλικών.

Τα ελληνικά δάση προσβάλλονται από την όξινη βροχή λιγότερο από τα δάση της κεντρικής Ευρώπης. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι και οι αέριοι ρύποι στην πατρίδα μας είναι λιγότεροι, αλλά κυρίως στο γεγονός ότι τα ασβεστολιθικά εδάφη που κυριαρχούν στη χώρα μας εξουδετερώνουν την όξινη βροχή.

Επιπλέον, ο άνθρωπος πολλές φορές είτε με την κακή διαχείριση των δασών είτε από απροσεξία ή άγνοια επιφέρει την καταστροφή των δασικών οικοσυστημάτων. Σαν κακή διαχείριση θα μπορούσαμε να αναφέρουμε τη ληστρική υλοτομία, την απόρριψη σκουπιδιών, τις κακές κατασκευές έργων υποδομής, το διαμελισμό των δασικών εκτάσεων κ.α. Μια από τις χειρότερες ανθρωπογενείς επιδράσεις στα δασικά οικοσυστήματα είναι η πρόκληση πυρκαγιάς. Τεράστιες δασικές εκτάσεις έχουν χαθεί εξαιτίας της. Τα τελευταία δέκα χρόνια οι πυρκαγιές των δασών στον τόπο μας έχουν εξελιχθεί σε πραγματική μάστιγα. [5]

Το φαινόμενο των δασικών πυρκαγιών αναπτύσσεται διεξοδικά στην επόμενη παράγραφο.

1.4 Οι δασικές πυρκαγιές

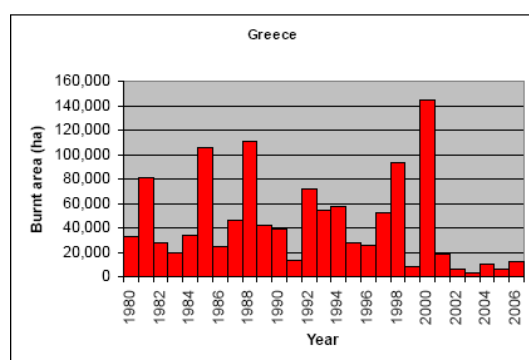
1.4.1 Στατιστικά στοιχεία και αίτια δασικών πυρκαγιών

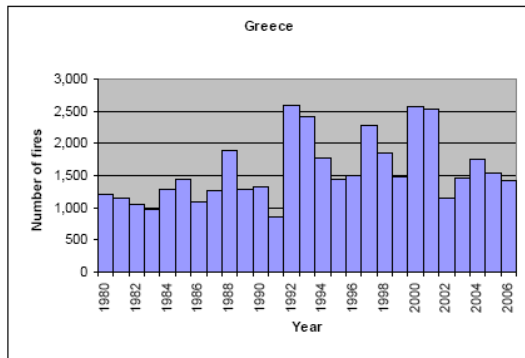
Αναλύοντας επιστημονικά όλα τα δεδομένα και ιδίως το βαθμό προσαρμογής και αντοχής της πυρόπληκτης βλάστησης στο φαινόμενο των δασικών πυρκαγιών, προκύπτει το συμπέρασμα ότι δασικές πυρκαγιές συνέβαιναν τακτικά, πριν ακόμη εμφανισθεί ο άνθρωπος ως εκούσιος ή ακούσιος εμπρηστής. Αξίζει να σημειωθεί, ότι εάν δεν συνδυαστούν οι δασικές πυρκαγιές με την μεταπυρική ανθρώπινη οικονομική δραστηριότητα, οι δασικές πυρκαγιές όταν προκαλούνται από φυσικά αίτια

αποτελούν έναν τρόπο φυσικής αναγέννησης του δάσους και η φωτιά διαδραματίζει σπουδαίο ρόλο στη διατήρηση και τη δημιουργία των μεσογειακών οικοσυστημάτων [5].

Από την άλλη πλευρά, τα φυσικά αίτια αποτελούν πηγή έναρξης μονάχα για το 3% των συνολικών δασικών πυρκαγιών της χώρας μας. Αυτό και μόνο αρκεί για να γίνει αντιληπτό ότι η αντιμετώπιση των δασικών πυρκαγιών για τη χώρα μας έχει μεγάλη σημασία, καθότι είναι ένας από τους κυριότερους εχθρούς των δασών μας. Οι δασικές πυρκαγιές αποτελούν, μαζί με την υπερβόσκηση όπως προαναφέρθηκε, το κύριο αίτιο των γυμνών βουνών της χώρας μας. Στην Ελλάδα, χώρα ορεινή με δάση κύρια σε απότομες πλαγιές δημιουργείται απόπλυση του εδάφους από τις βροχές, οπότε η αναδημιουργία του δάσους γίνεται σχεδόν αδύνατη. Είναι χαρακτηριστικό ότι μέσα στα τελευταία εκατό χρόνια το ποσοστό δασοκάλυψης έχει μειωθεί σε λιγότερο από το μισό.

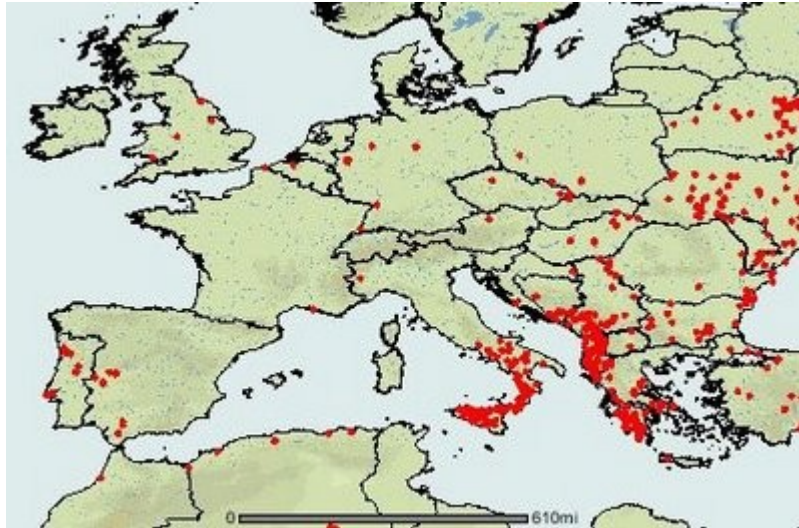
Η έκταση του προβλήματος των δασικών πυρκαγιών στη χώρα μας αποδίδεται από τα γραφήματα της εικόνας 1.4.α που δίνουν τον αριθμό των πυρκαγιών, την καμένη έκταση και την καμένη έκταση ανά πυρκαγιά. Από τα γραφήματα προκύπτει μια αυξητική τάση στον αριθμό των πυρκαγιών και στην καμένη έκταση, με μία μικρή συγκράτηση την τελευταία πενταετία. Στα διαγράμματα σημειώνεται με διακεκομμένη γραμμή η χρονολογία κατά την οποία ανέλαβε την ευθύνη της δασοπυρόσβεσης το Πυροσβεστικό Σώμα.[4]





Εικόνα 1.4.α: στατιστικά στοιχεία στην Ελλάδα μέχρι το 2006.

Ειδική αναφορά θα πρέπει να γίνει για την έκταση της καταστροφής από τις πυρκαγιές του καλοκαιριού 2007. Από τις πυρκαγιές αυτές επλήγησαν 10 εθνικοί δρυμοί και σημαντικές φυσικές περιοχές, κάηκαν 2.750.000 εκατομμύρια στρέμματα δάσους, δασικών, φυσικών και γεωργικών περιοχών (1.472.000 στρέμματα δάσους και δασικών εκτάσεων. Πλήγηκε το 35% της συνολικής έκτασης και το 37% του πληθυσμού 502 Δημοτικών Διαμερισμάτων, και συνολικά 42.990 αγρότες στις περιοχές (το 21% του συνόλου). Μια πρώτη αποτίμηση σχετικά με την καταστροφή του φυτικού, ζωικού και φυσικού κεφαλαίου εκτιμάει ότι κάηκαν 244.000 στρέμματα ελαιοδέντρων, 21.000 στρέμματα αμπελώνων, 14.000 στρέμματα λοιπών δένδρων. Οι πυρκαγιές 2007 έπληξαν φυσικές περιοχές που προστατεύονται με ειδικό καθεστώς από την εθνική και ευρωπαϊκή νομοθεσία: όρη Ταΰγετος και Πάρνωνας, φαράγγι Νέδας, δάσος Καϊάφα, δάση της Εύβοιας, Πάρνηθα, Γράμμος, Πρέσπα, φαράγγι του Βουραϊκού, Πιέρια Όρη, Πήλιο και Πίνδος. [στοιχεία από τη μελέτη του Γεωπονικού Παν/μίου και του ΑΠΘ, WWF, άλλων φορέων] [16]



Τα **αίτια** στα οποία οφείλονται οι δασικές πυρκαγιές μπορούν να καταταχθούν σε φυσικά και ανθρωπογενή. Ένας τέτοιος διαχωρισμός είναι σκόπιμος για να γίνει κατανοητό πως η πυρκαγιά δεν είναι απαραίτητα ατύχημα ή πράξη εμπρηστών για ωφελιμιστικούς λόγους, αλλά αποτελεί και ένα φυσικό συμβάν, αναπόσπαστο μέρος του κύκλου ζωής μιας δασικής έκτασης και φυσική μέθοδος αναγέννησής της, *άσχετα από το αν στην Ελλάδα τουλάχιστον, το σύνολο σχεδόν των πυρκαγιών οφείλονται σε ανθρωπογενείς αιτίες.* Ξεκινώντας από τον διαχωρισμό αυτό, λοιπόν, στην χώρα μας υπολογίζεται πως το 3% περίπου του συνολικού αριθμού πυρκαγιών οφείλεται σε φυσικά αίτια, ενώ το υπόλοιπο 97% σε ανθρωπογενή ή άγνωστα αίτια.

Φυσικά αίτια

Το πιο βασικό φυσικό αίτιο πυρκαγιάς είναι οι κεραυνοί. Γενικά είναι παραδεκτό πως η πτώση κεραυνού μπορεί να προκαλέσει φωτιά σε πτητικές ουσίες και λεπτά τεμαχίδια μεγαλύτερα των 3 mm από ξύλο και φλοιό βελόνων, με αποτέλεσμα το άναμμα φωτιάς στην κόμη ή τον φυλλοτάπητα.

Στην Ελλάδα, το 2,2% των πυρκαγιών προκαλούνται από κεραυνούς, ενώ στις πάνω από 1000 στρέμματα πυρκαγιές, οι κεραυνοί αποτελούν το 0,89% μόνο των αιτίων. Για την ανίχνευση τέτοιων πυρκαγιών μπορούν να χρησιμοποιηθούν απλές και φθηνές σχετικά συσκευές οι οποίες ανιχνεύουν κεραυνούς ως και από 100 km μακριά, ενώ έχει διαπιστωθεί πως η διασπορά ιωδιούχου αργύρου (AgI) από αεροπλάνο στα σύννεφα, ελαττώνει κατά 90% τον αριθμό των πυρκαγιών από κεραυνούς.

Οι κεραυνοί, σε συνδυασμό με την αυτανάφλεξη και τα ηφαίστεια, είναι τα κύρια μέσα με τα οποία η φύση προκαλεί καύση των δασικών εκτάσεων της. Σε κανονικές συνθήκες, τα μεσογειακά δάση καίγονται από κεραυνό κάθε 100 με 150 χρόνια. Αυτή η περιοδική τους καύση είναι ουσιαστικά μια φυσική μέθοδος αναγέννησης του δάσους.

Ανθρωπογενή αίτια

Τα ανθρωπογενή αίτια περιλαμβάνουν μια πληθώρα συμβάντων που σχετίζονται με την ανθρώπινη δραστηριότητα και από αμέλεια ή ατύχημα μπορούν να προκαλέσουν πυρκαγιά, καθώς και την εκ προθέσεως καύση δασικών εκτάσεων, τον εμπρησμό. Το ποσοστό των πυρκαγιών που οφείλονται σε ανθρωπογενή αίτια, ανέρχεται στο 97% στην χώρα μας. Είναι σκόπιμο λοιπόν, να εξεταστούν οι διάφορες ανθρωπογενείς αιτίες ξεχωριστά. Σαν αίτια που προκύπτουν από ανθρώπινη αμέλεια αναφέρονται στη βιβλιογραφία τα τσιγάρα και τα σπύρτα (17,8%), ατυχήματα που προκύπτουν κατά την καύση αγροτικών υπολειμμάτων και σκουπιδιών (12,8%), βολές από στρατιωτικές ασκήσεις (0,7%), καθώς και από εργαζόμενους στην ύπαιθρο ή εκδρομείς και κυνηγούς (4,2%).

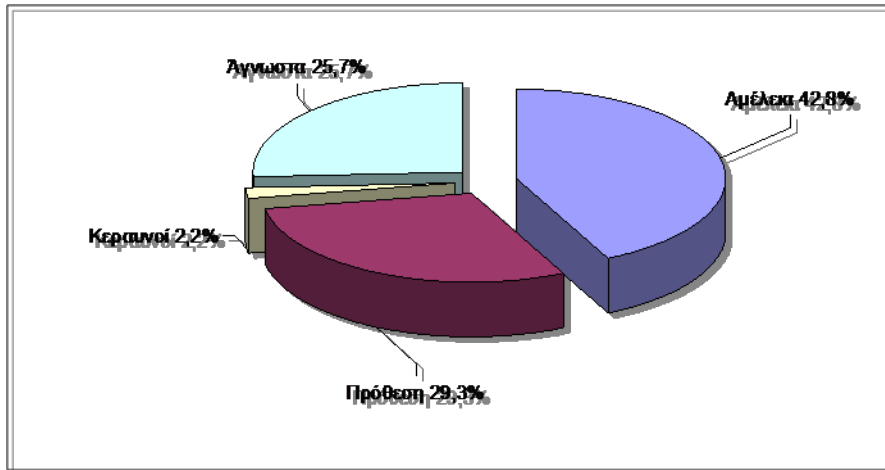
Στη χώρα μας, το ποσοστό των πυρκαγιών που οφείλεται σε σπινθήρες από διάφορες μηχανές και κυρίως αυτοκινήτων, φορτηγών, τρένων και λοιπών μηχανών, ανέρχεται στο 2,1% του συνολικού αριθμού πυρκαγιών. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η μεγάλη πυρκαγιά Κασσάνδρας – Χαλκιδικής (21-23/6/1977) που προήλθε από σπινθήρα θεριζοαλωνιστικής μηχανής.

Εμπρησμοί

Όπως διαπιστώνεται από τα στοιχεία της βιβλιογραφίας, ένα σημαντικό αίτιο των δασικών πυρκαγιών είναι οι εμπρησμοί, με ποσοστό που φτάνει συνολικά το 29,3%. Το ποσοστό αυτό αποτελεί το πιο σοβαρό αίτιο των δασικών πυρκαγιών στην Ελλάδα, και μάλιστα δείχνει μια τάση αύξησης, η οποία είναι συνιστώσα πολλών παραγόντων και παραμέτρων που είναι άμεσα συνυφασμένες με την εποχή μας.

Τέλος, υπάρχει ένα ποσοστό πυρκαγιών (25,4% ετησίως), των οποίων τα αίτια σχετίζονται με την ανθρώπινη δραστηριότητα και που δεν μπορούν να εξηγηθούν λογικά, ή δεν μπορούν να αποδοθούν σε κάποιο γνωστό αίτιο.

Συνοψίζοντας, τα αίτια των δασικών πυρκαγιών στη χώρα μας, μπορούν να απεικονιστούν στο διάγραμμα της εικόνας 1.4.β [5]



Εικόνα 1.4.β. Αίτια δασικών πυρκαγιών στη χώρα μας [5].

1.4.2 Ζημιές από τις δασικές πυρκαγιές

Μια κατηγοριοποίηση των ζημιών από τις δασικές πυρκαγιές μπορεί να γίνει ως εξής:

Άμεσες ζημιές: εκείνες που προκαλούνται από την μερική ή ολική καταστροφή του ξυλώδους κεφαλαίου ή της βλάστησης των βοσκότοπων. Εδώ θα πρέπει να καταταγούν και οι ζημιές από την απώλεια της ρητίνης από τα ρητινεύόμενα δάση και οι ζημιές κάθε άλλου δασικού προϊόντος, καθώς και οι καταστροφές που προκαλούνται στα μη νεκρωθέντα φυτά από μύκητες ή έντομα λόγω της μειωμένης ζωτικότητας των προσβληθέντων από την πυρκαγιά φυτών. Στην κατηγορία αυτή περιλαμβάνονται και οι ζημιές που προκαλούνται στις γεωργικές καλλιέργειες, ποιμνοστάσια, κατοικίες κτλ από τη μετάδοση των δασικών πυρκαγιών. [4]

Έμμεσες ζημιές: εκείνες που προκαλούνται στις έμμεσες ωφέλειες του δάσους και που είναι αναλυτικότερα οι εξής:

- *Οικολογικές*

Ως επακόλουθο μιας δασικής πυρκαγιάς έχουμε την καταστροφή της φυτοκοινωνικής ένωσης «κλίμαξ», δηλαδή του τελικού σταδίου κατά το οποίο η βιοκοινότητα αυτοδιατηρείται και βρίσκεται σε άριστη εναρμόνιση με το βίοτοπο. Συνήθως μετά από μια δασική πυρκαγιά έχουμε οπισθοδρόμηση και εγκατάσταση ειδών μικρότερης οικολογικής αξίας και η οικολογική διαδοχή μέχρι την εγκατάσταση μιας νέας φυτοκοινωνικής ένωσης «κλίμαξ», αν αυτό είναι δυνατόν να γίνει, απαιτεί πολύ χρόνο. Επίσης μετά από μια δασική πυρκαγιά έχουμε σαν επακόλουθο, την καταστροφή της ζωοκοινότητας. Αν η πυρκαγιά κατακαύσει μεγάλη

έκταση, πολλά ζώα θανατώνονται και από αυτά που επιζούν πολλά πεθαίνουν εξαιτίας της καταστροφής των φωλεών τους, αδυναμίας εύρεσης τροφής κτλ.

- *Υδρολογικές*

Λόγω καταστροφής του χούμου από μια δασική πυρκαγιά καταστρέφεται το πορώδες και η διαπερατότητα του εδάφους από το νερό γίνεται μικρή. Έτσι το περισσότερο νερό απορρέει επί του εδάφους, παρασύροντας αυτό και προκαλώντας καταστροφές στα χαμηλότερα μέρη με πλημμύρες, αποθέσεις φερτών υλικών κτλ.

- *Απώλεια θέσεων εργασίας*

Μετά την καταστροφή του δάσους έχουμε απώλεια εργασίας τόσο των δασεργατών όσο και των ρητινοσυλλεκτών που εργάζονται σε αυτό. Οι πληθυσμοί αυτοί, συνήθως, δεν έχουν εναλλακτικές πηγές εσόδων πέραν από την εργασία τους, οπότε αναγκάζονται μετά από μια εκτεταμένη καταστροφή του δάσους από πυρκαγιά να καταφύγουν για εργασία στις πόλεις. Πρέπει να περάσουν πολλά χρόνια ώστε το δάσος να μπορέσει να ξαναδώσει προϊόντα.

- *Υπερβόσκηση*

Από τη καταστροφή των βοσκότοπων εξαιτίας μιας πυρκαγιάς έχουμε την ανάγκη διατροφής των κοπαδιών με ζωοτροφές ή την μετακίνηση των κοπαδιών σε άλλη περιοχή, μέχρι να φυτρώσει καινούργια βλάστηση, με αποτέλεσμα τη δημιουργία ζημιών σε μεγαλύτερη έκταση και σε άλλη περιοχή λόγω του συνωστισμού πολλών κοπαδιών σε σχετικά μικρή περιοχή. Η κατάσταση αυτή οδηγεί συχνά στην υποβάθμιση και την καταστροφή του βοσκότοπου.

- *Καταστροφή αισθητικών, τουριστικών και πολιτιστικών αξιών των δασών*

Η καταστροφή ενός δάσους από μια πυρκαγιά αφαιρεί από τον άνθρωπο της σημερινής βιομηχανικής κοινωνίας τη δυνατότητα της αναζωογόνησης που του δίνει η παραμονή του στη φύση.

- *Υγειονομικές*

Οι επιπτώσεις από την καταστροφή του δάσους στην υγεία του πληθυσμού είναι μεγάλες. Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, το δάσος φιλτράρει το μολυσμένο αέρα και επιπλέον παράγει το απαραίτητο για τον άνθρωπο οξυγόνο. Κατά τη διάρκεια των δασικών πυρκαγιών, εκτός από την απώλεια των υγιεινών επιδράσεων που

προαναφέρθηκαν, έχουμε και μόλυνση της ατμόσφαιρας από τους καπνούς με επιπτώσεις στην υγεία του πληθυσμού και ιδιαίτερα των ευαίσθητων ομάδων.

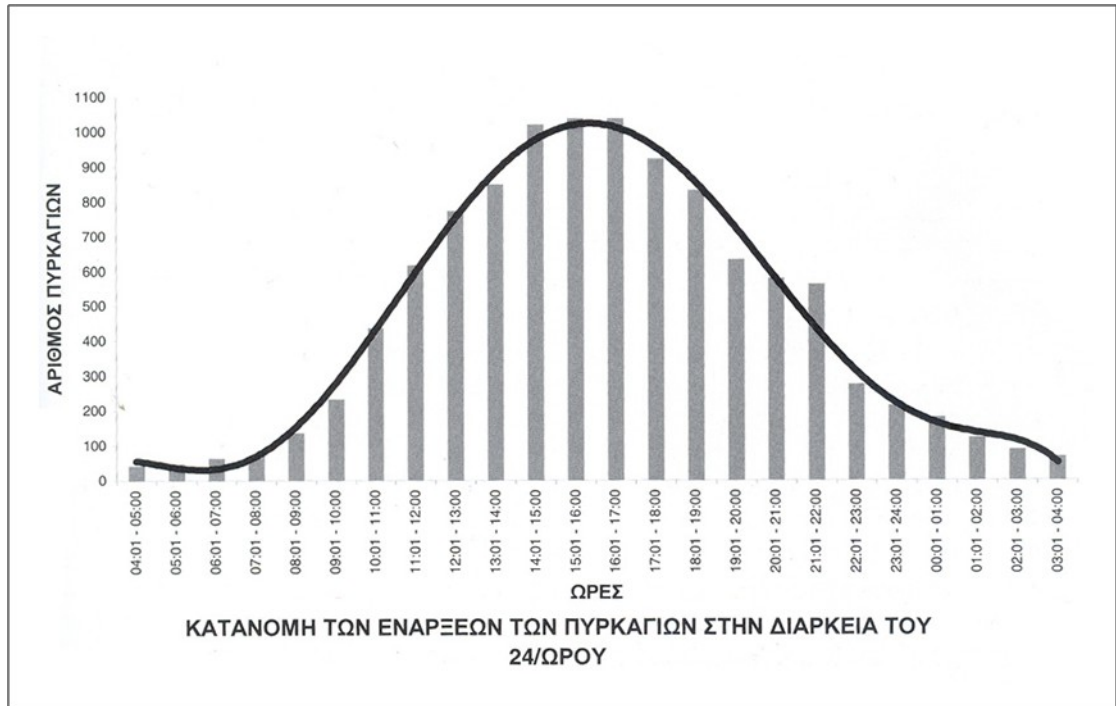
- *Αύξηση του κοινωνικοοικονομικού κόστους*

Η τελευταία προκαλείται από την ανάγκη της πολιτείας να διαθέτει οικονομικούς πόρους για την καταστολή των πυρκαγιών και τη διατήρηση αξιόμαχων και εξοπλισμένων δυνάμεων καταστολής. [4,5]

1.4.3 Χρονική συχνότητα δασικών πυρκαγιών

Υπάρχει η αντίληψη στη χώρα μας ότι οι δασικές πυρκαγιές συμβαίνουν μόνο κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού. Η αντίληψη αυτή δεν στερείται ουσίας, γιατί έχει σχέση με την αναλογία βροχής – θερμοκρασίας (ξηροθερμική καμπύλη), το οποίο σπάνια εμφανίζει ξηροθερμικές καταστάσεις κατά τη διάρκεια του χειμώνα. Αξίζει να σημειωθεί, βέβαια, ότι δεν είναι σπάνιες και πυρκαγιές κατά τη διάρκεια του Νοεμβρίου ή του Μαΐου, ιδίως κατά τα ξηρά έτη. Κατά μέσο όρο το 80% των δασικών πυρκαγιών και κυρίως οι πιο καταστροφικές, συμβαίνουν κατά το χρονικό διάστημα από 1^η Ιουνίου έως και 31^η Οκτωβρίου, και μόνο το 20% το υπόλοιπο χρονικό διάστημα.

Ως προς την ώρα έναρξης των δασικών πυρκαγιών, το 90% περίπου συμβαίνει από 08:00 έως 23:00 με μέγιστο στο χρονικό διάστημα από 14:00 έως 15:00, όπως απεικονίζεται παραστατικά και στην εικόνα 1.5. Το φαινόμενο αυτό έχει σαφή σχέση με την ημερήσια πορεία διακύμανσης της σχετικής υγρασίας του αέρα. Ενδιαφέρον σημείο στο διάγραμμα αποτελεί και το δεύτερο μικρότερο μέγιστο που παρουσιάζει στις ώρες 20:00 έως 22:00. Αυτό μπορεί να αποδοθεί σε εμπρησμούς από πρόθεση, οι οποίοι προσπαθώντας να εξουδετερώσουν το πλεονέκτημα που δίνει η αεροπυρόσβεση, θέτουν την πυρκαγιά στη δύση του ηλίου όταν εναέρια μέσα δεν μπορούν να ενεργήσουν. [4]



Εικόνα 1.5. Κατανομή των ενάρξεων των πυρκαγιών στη διάρκεια του 24ώρου

1.4.4 Είδη δασικών πυρκαγιών

1.4.4.1 Ένταση της πυρκαγιάς

Η ένταση της πυρκαγιάς δίνεται από τον τύπο:

$$I = H \cdot W \cdot T$$

όπου I : είναι η ένταση του μετώπου της πυρκαγιάς σε $\text{kcal} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{sec}$, H : η αποδιδόμενη θερμότητα από το καύσιμο σε $\text{kcal} \cdot \text{m}^{-1}$, T : η τιμή της εξάπλωσης της πυρκαγιάς σε $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ και W : το βάρος του διαθέσιμου καυσίμου σε $\text{kg} \cdot \text{m}^{-2}$. [4]

1.4.4.2 Διάκριση ανάλογα με την καύσιμη ύλη

Ανάλογα με την κατηγορία της καύσιμης ύλης διακρίνουμε τα εξής είδη δασικών πυρκαγιών:

- Πυρκαγιές εδάφους

Σε αυτές καίγεται η οργανική ύλη κάτω από την επιφάνεια του φυλλοστρώματος του δάσους. Οι πυρκαγιές αυτές έχουν σαν χαρακτηριστικό τη βραδεία καύση και είναι δυνατόν να μην έχουμε αντιληπτή παραγωγή καπνού, οπότε γίνονται πολύ δύσκολα αντιληπτές. Οι πυρκαγιές αυτές νεκρώνουν τα φυτά που συναντούν διότι καταστρέφουν το ριζικό τους σύστημα ή προκαλούν την επόμενη κατηγορία των επιφανειακών πυρκαγιών, γιατί εφόσον υπάρχει εύφλεκτη βλάστηση η φωτιά μεταδίδεται σ' αυτήν. Οι πυρκαγιές εδάφους μπορεί να διεισδύουν σε βάθος

μέχρι και 2 m στην Ελλάδα. Εξαπλώνονται αργά και είναι από τις πιο δύσκολες σε κατάσβεση πυρκαγιές.

- *Πυρκαγιές επιφανείας*

Οι πυρκαγιές επιφανείας ή έρπουσες πυρκαγιές καίνε τον ξηροτάπητα και τη χαμηλή βλάστηση ύψους έως και 2m. Αυτές αποτελούν το συνηθέστερο είδος δασικών πυρκαγιών. Χαρακτηριστικά τους είναι η μεγάλη ταχύτητα διάδοσης (ιδίως όταν πνέει άνεμος) με φλόγα και θερμότητα. Ο καπνός τους εξαπλώνεται σε μικρό σχετικά ύψος, συνήθως μέχρι το ύψος των δένδρων, και έχει ανοικτό χρώμα.

- *Πυρκαγιές κόμης*

Οι πυρκαγιές κόμης ή επικόρυφες πυρκαγιές καίνε την εναέρια καύσιμη ύλη, που βρίσκεται σε ύψος μεγαλύτερο των 2 m από την επιφάνεια του εδάφους, και καταστρέφουν την κόμη των δένδρων. Συνήθως οι επικόρυφες πυρκαγιές προέρχονται από την προηγούμενη κατηγορία, των επιφανειακών πυρκαγιών, όπου μέσω των χαμηλών κλαδιών, των λειχήνων του κορμού, των τομών για τη συλλογή ρητίνης κ.α. η φωτιά μεταφέρεται στην κόμη των δένδρων. Χαρακτηριστικά τους είναι η πολύ μεγάλη ταχύτητα διάδοσης και η εξακόντιση από τον άνεμο και τα ανοδικά ρεύματα της πυρκαγιάς αναμμένων τεμαχιδίων καύσιμης ύλης. Ο καπνός υψώνεται σε αρκετό ύψος πάνω από το έδαφος και έχει συνήθως το σχήμα μανιταριού, ιδίως όταν δεν φυσά ισχυρός σχετικά άνεμος. Το χρώμα του είναι σκοτεινότερο από τις επιφανειακές πυρκαγιές.

- *Σαρωτικές πυρκαγιές*

Τα τρία παραπάνω είδη των δασικών πυρκαγιών είναι δυνατόν να συνυπάρχουν γιατί το καθένα καίει ένα διαφορετικό είδος καυσίμου. Όταν συνυπάρχει επικόρυφη και έρπουσα πυρκαγιά τότε, πολλές φορές, δημιουργείται ένα μέτωπο φλογών που επεκτείνεται από το έδαφος έως μερικά μέτρα πάνω από τις κορυφές των δένδρων που κινείται σαρώνοντας την υπάρχουσα βλάστηση. Τα βασικά χαρακτηριστικά μιας υψηλής έντασης πυρκαγιάς είναι:

- Η ένταση της φωτιάς: στις πιο θερμές πυρκαγιές η ένταση της φωτιάς συνήθως δεν ξεπερνά τα $800 \text{ kcal} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$.

- Η θερμική στήλη: στις σχετικά χαμηλής έντασης πυρκαγιές η πάνω από τις φλόγες θερμική στήλη είναι μικρή και μπορούν να

χαρακτηριστούν ως δισδιάστατες πυρκαγιές, ενώ στις σαρωτικές το ύψος της δημιουργούμενης θερμής στήλης είναι πολύ υψηλό και μπορούν δίκαια να χαρακτηριστούν ως τρισδιάστατες.

ο Η διάδοση της πυρκαγιάς: η τιμή της διάδοσης της πυρκαγιάς καθώς και η συμπεριφορά της δεν μπορούν να προβλεφθούν στις σαρωτικές πυρκαγιές.

Τα κριτήρια διάκρισης των σαρωτικών πυρκαγιών από τις συνήθεις βρίσκονται ακόμα υπό έρευνα, Γενικά όμως μια σαρωτική πυρκαγιά προξενεί μεγάλες καταστροφές. [4,5]

1.4.5 Παράγοντες που επιδρούν στην έναρξη και την εξάπλωση των δασικών πυρκαγιών.

Οι παράγοντες που επιδρούν στην έναρξη και την εξάπλωση των δασικών πυρκαγιών μπορούν να κατηγοριοποιηθούν όπως φαίνεται στην εικόνα 1.6.



Εικόνα 1.6. Κατηγορίες παραγόντων που επηρεάζουν την έναρξη και την διάδοση δασικών πυρκαγιών

Σε αυτό το σημείο, κρίνεται ιδιαίτερα σημαντικό να γίνει μια διεξοδικότερη ανάλυση της κάθε επιμέρους κατηγορίας.

Μετεωρολογικοί παράγοντες

Από τους μετεωρολογικούς παράγοντες, κύρια στην πιθανότητα έναρξης μιας πυρκαγιάς, επιδρούν η ηλιακή ακτινοβολία, η βροχή, η εξάτμιση, η θερμοκρασία και η σχετική υγρασία του αέρα. Οι παράγοντες αυτοί επιδρούν ιδιαίτερα στην

περιεχόμενη στα καύσιμα υγρασία και επομένως στην πιθανότητα έναρξης μιας πυρκαγιάς μιας και όπως είναι κατανοητό όσο πιο ξηρή είναι η δασική ύλη τόσο πιο εύκολο είναι να αναφλεγεί. Στην εξάπλωση, τώρα, μιας πυρκαγιάς κύρια επιδρούν η ταχύτητα και η κατεύθυνση του ανέμου και η σταθερότητα της ατμόσφαιρας. Πιο αναλυτικά:

- *Ηλιακή ακτινοβολία*

Όσο μεγαλύτερο είναι το ποσό της ηλιακής ακτινοβολίας που δέχεται η βλάστηση, τόσο μεγαλύτερη είναι η ξήρανση που υφίσταται και άρα, όπως αναφέρθηκε παραπάνω τόσο ευκολότερο είναι να αναφλεγεί.

- *Ατμοσφαιρική πίεση*

Η ατμοσφαιρική πίεση και ειδικότερα οι μεταβολές της κατά τόπο και χρόνο αποτελούν ένα από τα σπουδαιότερα μετεωρολογικά στοιχεία, διότι όλες σχεδόν οι καιρικές καταστάσεις είναι στενότατα συνδεδεμένες με την μεταβολή αυτής.

- *Θερμοκρασία αέρα και επιφάνειας εδάφους*

Όσο αυξάνει η θερμοκρασία του αέρα, αυξάνει και η ικανότητά του να συγκρατεί υδρατμούς. Επομένως όσο μεγαλύτερη είναι η θερμοκρασία του αέρα τόσο μεγαλύτερη είναι και η ξήρανση της καύσιμης ύλης. Κάτι αντίστοιχο συμβαίνει με τη θερμοκρασία του εδάφους και την ξήρανση της ποώδους βλάστησης.

- *Εξάτμιση*

Όσο μεγαλύτερη είναι η εξάτμιση της υγρασίας από την καύσιμη ύλη τόσο μεγαλύτερη είναι η ξήρανση της τελευταίας και συνεπώς τόσο ευκολότερη είναι η έναρξη και η εξάπλωση μιας δασικής πυρκαγιάς στην συγκεκριμένη δασική ύλη.

- *Σχετική υγρασία του αέρα*

Όταν η σχετική υγρασία του αέρα είναι μικρή, τότε η ατμόσφαιρα απορροφά υγρασία από την καύσιμη ύλη ξεραίνοντάς την. Κατά γενικό κανόνα όταν έχουμε σχετική υγρασία του αέρα μεγαλύτερη από 50%, ελάχιστες πυρκαγιές συμβαίνουν και αυτές που ανάβουν δεν επεκτείνονται, ιδιαίτερα αν έχουμε μικρή ταχύτητα ανέμου.

- *Βροχή*

Βροχές πολύ μικρού ύψους <20 mm δεν ασκούν σπουδαία επίδραση στην υπάρχουσα υγρασία της βλάστησης, γιατί εξατμίζονται μέσα σε ελάχιστες μέρες. Το ίδιο συμβαίνει με την βροχή που πέφτει με πολύ γρήγορο ρυθμό και η οποία δεν προλαβαίνει να διαποτίσει το φυλλόστρωμα κι επομένως να αυξήσει την υγρασία του. Τέλος, ειδικά στον ελληνικό χώρο το καλοκαίρι και μεγάλο μέρος του φθινοπώρου δεν έχουμε ή έχουμε ελάχιστες βροχές με αποτέλεσμα την ξήρανση της βλάστησης.

- *Σταθερότητα της ατμόσφαιρας*

Η σταθερότητα της ατμόσφαιρας έχει σχέση με την κατανομή της θερμοκρασίας και των υδρατμών συναρτήσει του υψομέτρου. Υπάρχουν τρεις κύριες καταστάσεις σταθερότητας της ατμόσφαιρας: η σταθερή, η ουδέτερη και η ασταθής.

Όταν η ατμόσφαιρα είναι ασταθής, μια δασική πυρκαγιά εξαπλώνεται ταχύτερα παρά όταν η ατμόσφαιρα είναι σταθερή. Με ισχυρούς ανέμους συνήθως έχουμε ουδέτερη σταθερότητα της ατμόσφαιρας.

- *Άνεμος*

Ο άνεμος ασκεί μεγάλη επίδραση στις δασικές πυρκαγιές, γιατί αφ' ενός προσδιορίζει την διεύθυνση διάδοσης της πυρκαγιάς και αφετέρου την ταχύτητα εξάπλωσης της. Με την αύξηση της ταχύτητας του ανέμου, κατά έναν εμπειρικό κανόνα, η ταχύτητα εξάπλωσης της δασικής πυρκαγιάς αυξάνεται στο τετράγωνο.

Η παρουσία ανέμων σε μία δασική πυρκαγιά ευνοεί την εξέλιξή της, γιατί δημιουργεί εξαναγκασμένη κυκλοφορία αέρα, ο οποίος όσο μεγαλύτερη ταχύτητα έχει, τόσο περισσότερο εφοδιάζει την φωτιά με πρόσθετη ποσότητα καινούργιου οξυγόνου, σπρώχνοντας τις φλόγες της φωτιάς προς την πλευρά της άκαυστης ύλης, η οποία βρίσκεται μπροστά από το μέτωπο της πυρκαγιάς με αποτέλεσμα να την προθερμαίνει και να την κάνει ακόμη πιο εύφλεκτη. Ακόμα με τις σπίθες που είναι δυνατόν να εκτινάξει από το μέτωπο μιας πυρκαγιάς προς την κατεύθυνση της άκαυστης δασικής ύλης δημιουργεί νέες εστίες πυρκαγιάς.

Οι κυριότεροι άνεμοι που φυσούν στη χώρα μας κατά την ξηροθερμική περίοδο που μας ενδιαφέρει είναι: Οι ετησίες (μελέμια), οι ημερήσιοι άνεμοι (θαλάσσια και απόγεια αύρα, αύρα κοιλάδων και ορέων), η θαλάσσια αύρα ή «μπάτης», η απόγεια αύρα ή «στεριανό», η αύρα κοιλάδων και ορέων και οι άνεμοι τύπου Foehn ή «λίβας». Οι τελευταίοι, μάλιστα, πνέουν από τους ορεινούς όγκους και

η παρατεταμένη πνοή τους, επειδή είναι θερμοί και ξηροί άνεμοι, τους καθιστά επικίνδυνους γιατί προκαλούν αύξηση της θερμοκρασίας και μείωση της σχετικής υγρασίας του αέρα, με αποτέλεσμα την έντονη ξήρανση της βλάστησης, και γενικότερα της καύσιμης δασικής ύλης. [4,5]

Τοπογραφικοί παράγοντες

- *Υψόμετρο*

Όσο αυξάνεται το υψόμετρο, αυξάνεται και η ένταση της ηλιακής ακτινοβολίας. Επιπλέον, η θερμοκρασία του αέρα μειώνεται και η σχετική του υγρασία μπορεί να λάβει ιδιαίτερα χαμηλές ή υψηλές τιμές. Ουσιαστικά λοιπόν, η αύξηση του υψομέτρου έχει σαν αποτέλεσμα την ξήρανση της δασικής ύλης με όλα τα επακόλουθα.

- *Προσανατολισμός*

Ο προσανατολισμός επιδρά στην περιεχόμενη στα καύσιμα υγρασία. Ειδικότερα παρατηρούμε ότι στις νότιες εκθέσεις, επειδή δέχονται την ηλιακή ακτινοβολία περισσότερο χρόνο, η βλάστηση βρίσκεται σε πιο ξερή κατάσταση σε σχέση με τις βόρειες. Στις ξερές νότιες πλαγιές όμως, συνήθως έχουμε λιγότερη βλάστηση και οι πυρκαγιές είναι μικρότερες σε ένταση.

- *Τοπογραφική διαμόρφωση*

Ιδιαίτερα στην ορεινή χώρα, η τοπογραφική διαμόρφωση παίζει πολύ σημαντικό ρόλο στην εξάπλωση της πυρκαγιάς. Η κλίση του εδάφους έχει αντίστοιχη επίδραση στην ταχύτητα εξάπλωσης με αυτή που θα είχαμε από την επίδραση του ανέμου. Έτσι η ταχύτητα διάδοσης προς τα «ανάντη» είναι μεγάλη ενώ αντίστροφα προς τα «κατάντη», με τις αυτές συνθήκες, είναι πολύ μικρότερη.

Βλάστηση

- *Συνθήκες βλάστησης*

Οι συνθήκες βλάστησης αναφέρονται στο στάδιο ανάπτυξης της και κύρια για την ποώδη βλάστηση. Στο τέλος της άνοιξης ή νωρίς το καλοκαίρι η βλάστηση είναι ακόμα σε χλωρή κατάσταση και δε καίγεται εύκολα. Επίσης, σε μια γερασμένη συστάδα δένδρων έχουμε την συσσώρευση πολλής καύσιμης ύλης από νεκρά δένδρα και κλαδιά.

- *Είδος βλάστησης*

Όλα τα είδη βλάστησης καίγονται όταν υπάρξει ο κατάλληλος συνδυασμός των παραγόντων που επιδρούν στην έναρξη και εξάπλωση δασικής πυρκαγιάς, αλλά τα διάφορα είδη αυτής παρουσιάζουν μεγαλύτερη ή μικρότερη **ευφλεκτικότητα** [4]

Σαν πιο **εύφλεκτα** είδη βλάστησης θα πρέπει να θεωρήσουμε όλα τα χορτολιβαδικά σε ξερή κατάσταση. Από τους θάμνους το πουρνάρι (*Quercus coccifera*), το σχίνο (*Pistacia lentiscus*) και τα ρείκια (*Erica arborea* και *Erica verticillata*) και από τα δέντρα το πεύκο (*Pinus halepensis*), το πεύκο της Θάσου (*Pinus brutia*) και το κυπαρίσσι (*Cupressus sempervirens* και *Cupressus arizonica*) τα οποία παρουσιάζουν λίγο μεγαλύτερη ανθεκτικότητα από τα πεύκα.

Στα **μέτρια** από άποψη ευφλεκτικότητας είδη θα πρέπει να κατατάξουμε το ρόμπολο (*Pinus heldreichii*), το άγριο ή μαύρο πεύκο (*Pinus nigra*), το μακεδονίτικο πεύκο (*Pinus peuce*), τα διάφορα είδη δρυός (*Quercus sp.*) εκτός από το πουρνάρι και την καστανιά (*Castanea sativa*).

Σαν πιο **ανθεκτικά** είδη, που καίγονται μόνο σε εξαιρετικές συνθήκες, μπορούμε να κατατάξουμε τα έλατα (*Abies cephalonica*, *Abies alba* και *Abies borisi regis*), την οξιιά (*Fagus sylvatica*), τη δασική πεύκη (*Pinus silvestris*) και την ερυθρελάτη (*Picea abies*) [4].

Μία άλλη διάκριση που μπορεί να γίνει στις καύσιμες ύλες είναι **ελαφριές** και **βαριές** καύσιμες ύλες. Στην πρώτη κατηγορία ανήκουν τα χόρτα, τα ξερά φύλλα, οι βελόνες από πεύκα, οι θάμνοι, τα φρύγανα κ.λ.π. τα οποία καίγονται εύκολα, ευνοούν την γρήγορη διάδοση της πυρκαγιάς και χρησιμεύουν ως προσάναμμα. Στην δεύτερη κατηγορία ανήκουν οι κορμοί των μεγάλων δέντρων, τα χοντρά κλωνάρια, κ.λ.π. τα οποία παίρνουν δυσκολότερα φωτιά, είναι βραδυφλεγείς και από την καύση τους εκλύονται μεγάλα ποσά θερμότητας γεγονός που κάνει το έργο της κατάσβεσης πολύ πιο δύσκολο.

Ο τρόπος με τον οποίο είναι χωροθετημένη η καύσιμη ύλη παίζει πρωτεύοντα ρόλο στην εξέλιξη του φαινομένου. Μεγάλη πυκνότητα καύσιμης ύλης στη δασική έκταση σημαίνει δυνατό μέτωπο πυρκαγιάς, δύσκολο έργο κατάσβεσης. Αντίθετα μικρή πυκνότητα καύσιμης ύλης στη δασική έκταση σημαίνει αδύναμο μέτωπο πυρκαγιάς με προοπτική το φαινόμενο να περιοριστεί, ακόμα και να διακοπεί. Στο τελευταίο γεγονός στηρίζεται η δημιουργία αντιπυρικών ζωνών, όπου η δημιουργία

λωρίδων χέρσου εδάφους μέσα σε δασική έκταση είναι ικανή κατά την διάρκεια πυρκαγιάς να αποτρέψει την εξάπλωσή της περιορίζοντάς την μέσα στα όρια των λωρίδων αυτών, αφού το μέτωπο της πυρκαγιάς δεν θα βρίσκει νέα δασική ύλη για να κάψει.

- *Υγρασία της καύσιμης ύλης*

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω όσο μεγαλύτερη είναι η υγρασία της δασικής ύλης τόσο δυσκολότερα καίγεται αυτή. Κατά γενικό κανόνα όταν έχουμε υγρασία 25% έως 30% και χωρίς άνεμο η καύσιμη δασική ύλη καίγεται πολύ δύσκολα. Μεγάλη σημασία έχει και το πάχος της καύσιμης ύλης. Όσο παχύτερη είναι αυτή τόσο βραδύτερα ξεραίνεται και τόσο βραδύτερα ακολουθεί τις αλλαγές της σχετικής υγρασίας του αέρα.

Άλλοι παράγοντες

- Υπεδάφια στάθμη νερού: εάν η στάθμη των υπογείων νερών είναι αρκετά υψηλή ώστε να χρησιμοποιηθεί από τα φυτά τότε η βλάστηση δεν ξεραίνεται (έχουμε υψηλό ποσοστό υγρασίας) κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού.
- Ανοδικά ρεύματα πυρκαγιάς: είναι τόσο ένα αποτέλεσμα της πυρκαγιάς όσο και ένας παράγοντας που επιδρά σε αυτήν. Η επίδρασή τους μπορεί να προκαλέσει ανεμοστρόβιλους ιδιαίτερα όταν έχουμε ακαριαία ανάφλεξη μεγάλης έκτασης.

Στο σημείο αυτό τονίζεται ότι ένας παράγοντας από μόνος του δεν μπορεί να επιδράσει σημαντικά στην έναρξη της πυρκαγιάς. Αποφασιστικής σημασίας είναι ο συνδυασμός πολλών παραγόντων, έτσι ώστε να δημιουργήσουν το κατάλληλο περιβάλλον για την έναρξη μιας πυρκαγιάς. Ακόμη όμως και μετά την έναρξη θα πρέπει να υπάρχουν οι κατάλληλες συνθήκες για την εξάπλωσή της. Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι το γεγονός ότι υψηλή θερμοκρασία σε συνδυασμό με ισχυρό άνεμο, συνθήκη που ευνοεί τις καταστροφικότερες δασικές πυρκαγιές, θα πρέπει να συνοδεύεται από ξερή καύσιμη ύλη διότι αν π.χ την προηγούμενη μέρα είχε πέσει βροχή ικανού ύψους δεν είναι δυνατό να έχουμε δασική πυρκαγιά.

1.4.6 Πρόβλεψη της συμπεριφοράς των δασικών πυρκαγιών

Θα μπορούσαμε να ξεχωρίσουμε την πρόβλεψη της συμπεριφοράς οποιουδήποτε καταστροφικού γεγονότος, σε μακροπρόθεσμη, μεσοπρόθεσμη και βραχυπρόθεσμη. Το ίδιο φυσικά ισχύει και στην περίπτωση των δασικών πυρκαγιών [Ξ1].

- *Μακροπρόθεσμη Πρόβλεψη*

Η μακροπρόθεσμη πρόβλεψη περιλαμβάνει την μακροχρόνια στατιστική καταγραφή και ανάλυση (για περισσότερα από δέκα έτη τουλάχιστον) όλων των εκδηλούμενων πυρκαγιών σε ένα γεωγραφικό χώρο, το είδος και την εξέλιξη της βλάστησης, την μελέτη των κλιματολογικών δεδομένων και του ανάγλυφου μιας περιοχής. Η καταγραφή αυτή θα πρέπει να περιλαμβάνει όλες τις πυρκαγιές από μηδενική βάση δηλαδή ακόμη και εκείνες που για οποιοδήποτε λόγο, δεν επεκτάθηκαν και έκαψαν πολύ μικρή έκταση.

Η μακροπρόθεσμη πρόβλεψη αποδίδεται με διάφορους δείκτες και μπορεί να βοηθήσει τον μακροχρόνιο σχεδιασμό. Είναι πολύ σημαντική στον προσδιορισμό των αναγκών της τοποθέτησης των επίγειων και εναέριων δυνάμεων που θα πρέπει να απασχοληθούν σε ένα συγκεκριμένο γεωγραφικό χώρο και χρονικό διάστημα που αυτές είναι αναγκαίο να διατεθούν. Επίσης η ανάλυση των στοιχείων της μακροπρόθεσμης πρόβλεψης της συμπεριφοράς των δασικών πυρκαγιών βοηθά στην απόφαση για το είδος και τον αριθμό των απαιτούμενων εναέριων μέσων για την επιτήρηση των δασικών εκτάσεων και καταστολή τυχόν εκδηλούμενης πυρκαγιάς [4].

- *Μεσοπρόθεσμη Πρόβλεψη*

Η μεσοπρόθεσμη πρόβλεψη της συμπεριφοράς των δασικών πυρκαγιών αποδίδεται με τους δείκτες επικινδυνότητας εκδήλωσης και εξάπλωσης μιας πυρκαγιάς καθώς και το συγκερασμό τους σε ένα γενικό δείκτη ο οποίος θα αναφέρεται στη γενική επικινδυνότητα για ένα συγκεκριμένο τόπο και για ένα χρονικό διάστημα για το οποίο γίνεται η πρόβλεψη. Κύριο χαρακτηριστικό των δεικτών αυτών θα πρέπει να είναι η αξιοπιστία τους δηλαδή ο δείκτης θα πρέπει να αποτελεί έκφραση της πιθανότητας, για κάποιο ορισμένο επίπεδο σημαντικότητας, να έχουμε ένα συγκεκριμένο αριθμό πυρκαγιών στον υπό εξέταση χώρο ή μια πυρκαγιά η οποία εκδηλώθηκε να λάβει συγκεκριμένες διαστάσεις σε ένα σαφώς ορισμένο χρονικό διάστημα αν δεν αντιμετωπισθεί.

Η μεσοπρόθεσμη πρόβλεψη βοηθά στον ορισμό του επιπέδου επιφυλακής-ετοιμότητας στο οποίο πρέπει να τεθεί όλος ο μηχανισμός καταστολής και βοηθά στην μείωση των προκαλούμενων δαπανών διότι ανάλογα με την προβλεπόμενη επικινδυνότητα είναι και τα μέτρα καθώς και τα μέσα (επίγεια και εναέρια) που θα διατεθούν για το επόμενο χρονικό διάστημα.

Επειδή η εναέρια παρατήρηση είναι αρκετά ακριβή και η θέση σε αυξημένη ετοιμότητα των επίγειων δυνάμεων καταστολής μεταφράζεται και αυτή σε κόστος, η ύπαρξη αξιόπιστων δεικτών επικινδυνότητας μιας περιοχής καθίσταται πολύ σημαντική [4].

- *Βραχυπρόθεσμη Πρόβλεψη*

Η βραχυπρόθεσμη πρόβλεψη αποτελείται κύρια από την εξειδίκευση των γενικών μετεωρολογικών συνθηκών σε τοπικό επίπεδο (μικροκλίμακα) της περιοχής της πυρκαγιάς καθώς και της εκτίμησης της ταχύτητας και της έντασής της σε κάθε σημείο που αυτή είναι πιθανόν να επεκταθεί. Θα πρέπει επίσης να δίδει τα παραπάνω δεδομένα σύμφωνα με τις μετεωρολογικές συνθήκες που αναμένονται να επικρατήσουν στο τόπο της πυρκαγιάς.

Σημαντικό ρόλο στην πρόβλεψη αυτή κατέχει επίσης και η συμπεριφορά της δασικής ύλης και κυρίως η **ευφλεκτικότητα** της. Ως ευφλεκτικότητα ορίζεται *η ευκολία με την οποία ένα υλικό μπορεί να πάρει φωτιά είτε αυθόρμητα είτε με την έκθεσή του σε ορισμένες συνθήκες*. Ο τελευταίος αυτός όρος επειδή είναι πολύ γενικός και ποσοτικά μη-εκτιμήσιμος, μπορεί να αναλυθεί σε επιμέρους μεγέθη τα οποία είναι δυνατόν να μετρηθούν κατάλληλα πειραματικά.

Ο κοινά αποδεκτός ορισμός της ευφλεκτικότητας σήμερα δόθηκε από τον Anderson το 1970 [Ξ2], στον οποίο αναφέρονται οι τρεις βασικές της συνιστώσες:

- *η αναφλεξιμότητα (ignitability)*, η οποία φανερώνει την ευκολία με την οποία αναφλέγεται ένα υλικό.
- *η συντήρηση της καύσης (αιιφορία ή sustainability)*, η οποία είναι ένα μέτρο του πόσο καλά συνεχίζει να καίγεται το υλικό μετά την ανάφλεξη ή τη σταθερότητα του ρυθμού της καύσης και
- *η καυσιμότητα (combustibility)*, η οποία φανερώνει το ρυθμό της καύσης μετά την ανάφλεξη.

Ο Martin το 1994 [Ξ3], πρόσθεσε μία επιπλέον σημαντική συνιστώσα στην έννοια της ευφλεκτικότητας:

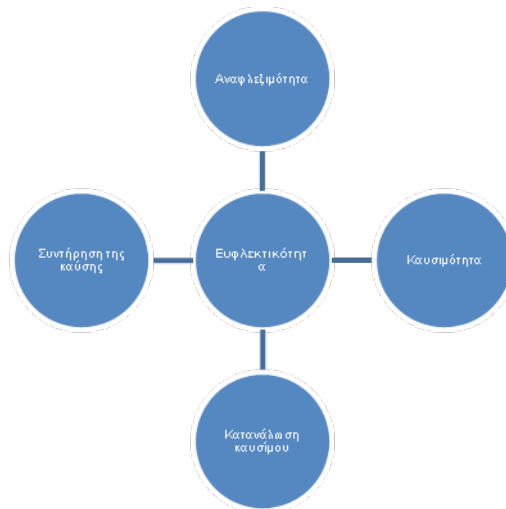
- ο την κατανάλωση καυσίμου (*consumability*), η οποία φανερώνει το ποσό του υλικού που καταναλώνεται κατά τη διάρκεια της καύσης.

Μία μέθοδος προσδιορισμού της αναφλεξιμότητας είναι και η αυτοαναφλεξιμότητα. Η τελευταία εκφράζεται από την **θερμοκρασία αυτανάφλεξης**, δηλαδή την θερμοκρασία εκείνη στην οποία η καύσιμη ύλη αρχίζει να αναφλέγεται από μόνη της, χωρίς καμία προσαγωγή πηγής θερμότητας (π.χ. φλόγα ή σπινθήρα), παρά μόνο με την παρουσία οξυγόνου. Η μέτρηση της **σχετικής θερμοκρασίας αυτανάφλεξης** ορισμένων δασικών υλών, αποτελεί επί μέρους στόχο της παρούσας διπλωματικής εργασίας. [Ξ4].

Η βραχυπρόθεσμη πρόβλεψη θα πρέπει να προσδιορίζει την εξέλιξη της πυρκαγιάς συναρτήσει του χρόνου τόσο εάν αυτή αφηθεί χωρίς αντιμετώπιση όσο και εάν πραγματοποιηθούν συγκεκριμένες ενέργειες π.χ. εάν καταπολεμηθεί η πυρκαγιά σε ένα μόνο τμήμα της περιμέτρου της.

Οι χρόνοι μέσα στους οποίους γίνεται αυτή είναι ένας ακόμη πολύ σημαντικός παράγοντας και θα πρέπει να είναι ιδιαίτερα μικρός διότι σε συνθήκες πραγματικού συμβάντος πυρκαγιάς η πίεση στην λήψη των αποφάσεων είναι τόσο ισχυρή ώστε απαντήσεις που δεν δίδονται σε σύντομο χρονικό διάστημα να μην λαμβάνονται συνήθως υπόψιν.

Η βραχυπρόθεσμη πρόβλεψη αποτελεί ένα βασικό εργαλείο υποστήριξης των αποφάσεων τόσο του επικεφαλής συντονιστή στον τόπο της πυρκαγιάς ιδιαίτερα όταν ο αριθμός και το είδος των διατιθέμενων μέσων και προσωπικού για την καταπολέμησή της δεν είναι επαρκής, όσο και του Συντονιστικού Κέντρου σε περίπτωση πολλαπλών και σοβαρών πυρκαγιών για τον καθορισμό της καλύτερης κατανομής των δυνάμεων καταστολής [4].



Εικόνα 1.7. Οι συνιστώσες της έννοιας ευφλεκτικότητα κατά Anderson (1970) και Martin (1994)

1.4.7 Αντιμετώπιση Δασικών Πυρκαγιών

Τα μέτρα και τα έργα πρόληψης περιλαμβάνουν τους δασοκομικούς χειρισμούς και τα έργα που βοηθούν στην ελάττωση του κινδύνου έναρξης μιας πυρκαγιάς καθώς και εκείνα που αποτρέπουν τη γρήγορη και μεγάλη εξάπλωσή της.

- *Αντιπυρικές Ζώνες*

Οι αντιπυρικές ζώνες ή λωρίδες είναι περιοχές όπου φυσικά ή τεχνητά έχει αφαιρεθεί η βλάστηση με σκοπό τη διακοπή της συνέχειας της καύσιμης ύλης. Σε πολλές περιπτώσεις αντί της αφαίρεσης όλης της βλάστησης φυτεύεται η αντιπυρική ζώνη με είδη τα οποία παρουσιάζουν μεγάλη ανθεκτικότητα στη φωτιά, όπως είναι η ακακία, οι λεύκες, η συκιά, οι ιτιές, η χαρουπιά, κ.α. αφαιρώντας παράλληλα και όλον τον υπόροφο. Το σύστημα αυτό παρουσιάζει αισθητικά πλεονεκτήματα και επιπλέον αυξάνει την αποτελεσματικότητα της αντιπυρικής ζώνης, μειώνοντας τη μεταφορά θερμότητας και αναμμένων τεμαχιδίων καύσιμης ύλης.

- *Δρόμοι*

Οι δρόμοι (εθνικοί και επαρχιακοί) που συνδέουν πόλεις ή χωριά και περνούν μέσα από δάση χρησιμεύουν ως αντιπυρικές ζώνες, ενώ συγχρόνως βοηθούν στη γρήγορη μεταφορά ανθρώπων και μηχανημάτων για την κατάσβεση της φωτιάς.

- *Διαχείριση της καύσιμης δασικής ύλης*

Στη χώρα μας η κυριότερη αιτία που έχουμε τόσες πολλές και καταστροφικές πυρκαγιές και κυρίως στα δάση της χαλεπίου πεύκης αλλά και της τραχείας, είναι η

ύπαρξη άφθονου υπορόφου από αείφυλλα πλατύφυλλα. Αυτός ο υπόροφος μαζί με τη νεκρή φυλλάδα και τα ξερά χόρτα που υπάρχουν στα διάκενα, μας δίνουν τις γνωστές πυρκαγιές στα δάση αυτά.

Η διαχείριση της καύσιμης δασικής ύλης περιλαμβάνει όλους τους δασοκομικούς χειρισμούς που συντελούν στην ελάττωση της καύσιμης δασικής ύλης, κύρια του υπορόφου, ή στη δημιουργία συνθηκών που αποτρέπουν την ανάπτυξή του. Στα μέτρα αυτά περιλαμβάνονται:

- Οι ελεγχόμενες αραιώσεις
- Οι κλαδεύσεις
- Η αφαίρεση ή ελάττωση της πυκνότητας των θάμνων και ιδιαίτερα των πλέον εύφλεκτων όπως είναι το πουρνάρι, ο σχοίνος, το φιλλύκι, η κουμαριά κ.α.
- Το ελεγχόμενο καύσιμο όπου χρησιμοποιείται μια ελεγχόμενη πυρκαγιά (σε κατάλληλες καιρικές συνθήκες) για την καταστροφή του υπορόφου χωρίς τη βλάβη του δάσους.
- Στον τόπο μας συνίσταται το όργωμα για να διακοπεί η συνέχεια των χωραφιών με τα παρακείμενα αείφυλλα πλατύφυλλα ή δάση αλλά και για τον καθαρισμό τους από χόρτα και θάμνους.
- Ο θρυμματισμός σε κατάλληλη μηχανή μέσα στο δάσος των χλωρών ακόμη θάμνων και λοιπών λεπτών ξύλων, που κόψαμε με άλλη μέθοδο και δε γνωρίζουμε τι να κάνουμε το υλικό κοπής.
- Η βόσκηση με κατσίκια και πρόβατα του υπορόφου π.χ. των αείφυλλων πλατύφυλλων. [4]

Προκατασταλτικά μέτρα και μέσα

Στα προκατασταλτικά μέτρα και μέσα περιλαμβάνονται εκείνα που αποσκοπούν στη γρήγορη εντόπιση τυχόν εκδηλούμενης πυρκαγιάς και συντελούν στην ταχεία και αποτελεσματική επέμβαση των δυνάμεων καταστολής. Στα μέτρα και μέσα αυτά, πέραν της διάνοιξης ενός καλού και αποτελεσματικού δικτύου που προαναφέρθηκε, περιλαμβάνονται:

- *Παρατηρητήρια*

Τα παρατηρητήρια εγκαθίστανται σε προσεκτικά επιλεγμένες θέσεις που εξασφαλίζουν ορατότητα είτε σε μεγάλη δασική περιοχή, είτε σε επικίνδυνη περιοχή. Καθήκοντα παρατηρητηρίου μπορούν να επιτελέσουν και οχήματα τα οποία προορίζονται για την κατάσβεση τυχόν εκδηλούμενης πυρκαγιάς τα οποία εγκαθίστανται σε επίκαιρες θέσεις.

- *Επιτήρηση*

Η επιτήρηση μπορεί να γίνει από αέρος με αεροσκάφη ή ελικόπτερα τα οποία επιτηρούν μια περιοχή κατά τις πλέον επικίνδυνες ημέρες. Τα εναέρια αυτά μέσα μπορεί να είναι εξοπλισμένα με ειδικά για το σκοπό αυτό όργανα, όπως κάμερες υπερύθρων. Επίσης η επιτήρηση μπορεί να γίνει από οχήματα (αυτοκίνητα ή μοτοσικλέτες) που εκτελούν ένα καθορισμένο δρομολόγιο ή με αισθητήρες, ειδικές κάμερες ή δορυφόρους.

- Σημεία υδροληψίας

Η ύπαρξη ενός καλού δικτύου σημείων υδροληψίας εντός ή πλησίον του δάσους συμβάλει στην αποτελεσματικότερη χρησιμοποίηση τόσο των πυροσβεστικών οχημάτων όσο και των πεζοπόρων τμημάτων.

Οι συνηθέστερα χρησιμοποιούμενοι τύποι των σημείων υδροληψίας είναι :

- Υδροστόμια. Τα υδροστόμια είναι τα συνηθέστερα χρησιμοποιούμενα σημεία υδροληψίας των πυροσβεστικών οχημάτων σε περιπτώσεις πυρκαγιών.
- Υδατοδεξαμενές. Οι υδατοδεξαμενές μπορεί να είναι μεταφερόμενες είτε μόνιμες.
- Ποταμοί, λίμνες, φρέατα κλπ. [4]

Εργαλεία, Υλικά και Μέσα που χρησιμοποιούνται στην Κατάσβεση Δασικών Πυρκαγιών

Κατά τις δασικές πυρκαγιές έχουμε ένα είδος αλυσίδας που αποτελείται από 4 παράγοντες: την καιγόμενη δασική ύλη, το οξυγόνο, τη θερμοκρασία πάνω από το σημείο ανάφλεξης και τις ελεύθερες αλυσωτές αντιδράσεις. Στην κατάσβεση των πυρκαγιών, προσπαθούμε με τα εργαλεία, της μηχανές, το νερό ή τις χημικές ουσίες που χρησιμοποιούμε, να πετύχουμε τη διάσπαση της αλυσίδας αυτής, τουλάχιστον

του ενός παράγοντα ή και περισσότερων από ενός, οπότε πετυχαίνουμε και σβήνουμε τη φωτιά.

- *Είδος δάσους και καιγόμενης βλάστησης*

Σήμερα, πριν αρχίσουμε την κατάσβεση μιας πυρκαγιάς είναι απαραίτητο να έχουμε υπόψη μας το είδος της καιγόμενης βλάστησης κυρίως, το δασοπονικό είδος, τις καιρικές συνθήκες, τους υπάρχοντες δρόμους, την τοπογραφική διαμόρφωση, την επικινδυνότητα της περιοχής, τα διαθέσιμα μέσα (ανθρώπους, μηχανές κ.λ.π.), τις αντιπυρικές ζώνες κ.λ.π. Οι παράγοντες που αναφέρθηκαν παραπάνω μας αναγκάζουν να χρησιμοποιήσουμε ανάλογα τα μέσα που έχουμε στη διάθεση μας.

Για παράδειγμα, τα δάση χαλεπίου και τραχείας πεύκης παρουσιάζουν τις πιο μεγάλες δυσκολίες επειδή στη ζώνη αυτή το καλοκαίρι είναι ζεστό και ξερό και επειδή κάτω από τα δάση αυτά υπάρχουν, ως υποφόρος, αείφυλλα πλατύφυλλα. Επιπλέον, τα δάση αυτά βρίσκονται συνήθως σε δύσκολες περιοχές με λίγους δασικούς δρόμους. Στις περιοχές αυτές πρέπει να έχουμε τσεκούρια και κόφτρες ώστε να ανοίγουμε πρόχειρες αντιπυρικές γραμμές και σκαπτικά εργαλεία και αλυσοπρίονα. Απαραίτητες είναι και οι μπουλντόζες, τα πυροσβεστικά οχήματα, οι πυροσβεστήρες πλάτης και τα δασοπυροσβεστικά αεροπλάνα.

- *Κατασβεστικά υλικά*

Χώμα: το χώμα είναι αρκετά καλό υλικό, με το οποίο μπορούμε, σε περιοχές που υπάρχει, να σβήσουμε μικρές έρπουσες πυρκαγιές. Με χώμα σκεπάζουμε το μέτωπο της φωτιάς, στερούμε δηλαδή από τη φωτιά το απαραίτητο οξυγόνο και έτσι τη σβήνουμε.

Νερό: θεωρητικά αν είχαμε στη διάθεσή μας άφθονο νερό και κατάλληλα μηχανήματα εκτόξευσης θα μπορούσαμε να σβήσουμε οποιαδήποτε πυρκαγιά. Όμως το νερό είναι βαρύ υλικό και δεν βρίσκεται πάντα στις απαιτούμενες ποσότητες στους τόπους που το χρειαζόμαστε.

Η κατασβεστική δράση του νερού οφείλεται:

- ο στην ελάττωση της τροφοδοσίας σε οξυγόνο της καύσιμης ύλης,
- ο στην ψύξη που προκαλεί στην καύσιμη ύλη,

-
- ο στην αραίωση των εύφλεκτων αερίων προϊόντων που εκλύονται στο στάδιο της πυρόλυσης,
 - ο στην επίδραση που έχει στο μηχανισμό της πυρόλυσης με αποτέλεσμα να αλλοιώνει τη σύσταση των εκλυόμενων εύφλεκτων προϊόντων,
 - ο σε συνδυασμό των παραπάνω [4].

Αξιοσημείωτο είναι το ποσό νερού που υπολογίζεται κατά μέσο όρο ότι απαιτείται για την πυρόσβεση των δασών στη χώρα μας: 13 ton / Ha. Η χρήση των επιβραδυντών, όμως, συχνά επιβάλλεται, γιατί το νερό δεν είναι πάντα διαθέσιμο στις ποσότητες που χρειάζεται στις δασικές πυρκαγιές.

Χημικές Επιβραδυντικές Ουσίες: σήμερα οι επιβραδυντές θεωρούνται από τα σημαντικότερα όπλα για την καταπολέμηση των πυρκαγιών. Έτσι τους συναντούμε στα υλικά δόμησης κτιρίων, σε χαλιά, σε κουρτίνες, σε ρούχα μωρών, σε ηλεκτρικές συσκευές, σε ηλεκτρονικούς υπολογιστές και σε πολλές άλλες εφαρμογές.

Οι επιβραδυντές, ακριβώς λόγω της σημαντικότητάς τους και επειδή αποτελούν ένα πολύ μεγάλο τμήμα της παρούσας διπλωματικής εργασίας, αναλύονται διεξοδικά σε ξεχωριστό κεφάλαιο (βλ. κεφάλαιο 3).

- *Εργαλεία, μηχανήματα και προσωπικό που χρησιμοποιούνται στην κατάσβεση των δασικών πυρκαγιών.*

Ανάλογα με το είδος του δάσους και γενικά της καιγόμενης βλάστησης απαιτούνται τα κατάλληλα εργαλεία και μηχανήματα. Απαραίτητη προϋπόθεση, φυσικά, είναι κατάλληλα εκπαιδευμένο προσωπικό και υλικοτεχνική υποδομή. Τα βασικότερα εργαλεία και μηχανήματα που χρησιμοποιούνται σήμερα από την Πυροσβεστική Υπηρεσία, μπορούν να συνοψισθούν στην ακόλουθη λίστα. [4].

- Σκαπτικά
- Κοπτικά Εργαλεία
- Μπουλντόζες
- Βαρείς φορτωτές
- Μηχανικό φτερό
- Επώμιοι πυροσβεστήρες
- Πυροσβεστικά αυτοκίνητα
- Τανκ πυροσβεστικό όχημα
- Αυτοκίνητα μεταφοράς προσωπικού
- Αντλίες
- Σωλήνες
- Δεξαμενές νερού
- Ελικόπτερα

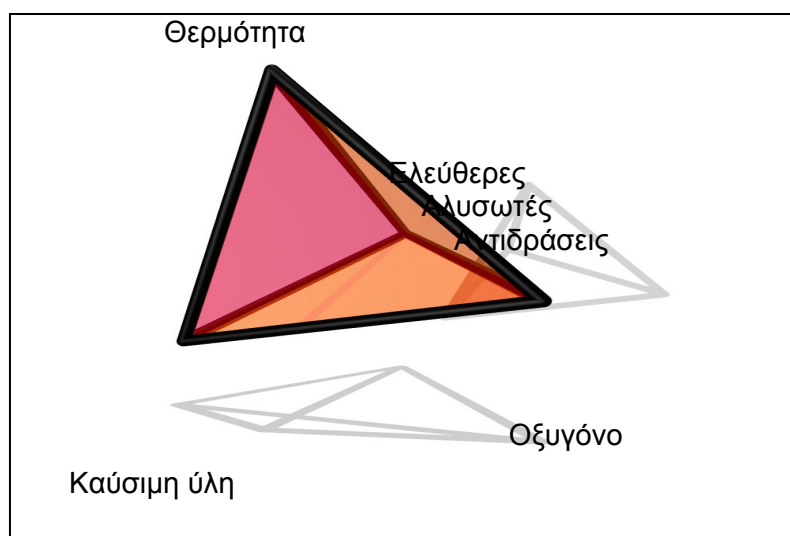
-
- Αεροπλ

2 ΚΑΥΣΗ ΔΑΣΙΚΩΝ ΥΛΩΝ

2.1 Εισαγωγή

Η φωτιά αποτελεί την αρχαιότερη τεχνολογία της ανθρωπότητας, καθώς χρησιμοποιείται για περισσότερο από ένα εκατομμύριο χρόνια. Για πολλές χιλιάδες χρόνια, η φύση της φωτιάς και η έννοια της καύσης παρέμεναν ένα μυστήριο, έως τα τέλη του 18^{ου} αιώνα που ο Antoine Lavoisier και οι σύγχρονοί του θεμελίωσαν την επιστήμη της Χημείας με την ανακάλυψη του ρόλου του οξυγόνου στην καύση. [Ξ5]

Στη σύγχρονη χημεία με τον όρο καύση εννοούμε μια χημική αντίδραση μεταξύ ουσιών, μια από τις οποίες είναι συνήθως το οξυγόνο, κατά την οποία εκλύεται θερμότητα και φως με τη μορφή φλόγας. Η καύση προκαλείται από το συνδυασμό των τεσσάρων παραγόντων του τετραέδρου της καύσης, δηλαδή του οξυγόνου, της θερμότητας, της καύσιμης ύλης και των ελεύθερων αλυσωτών αντιδράσεων (Εικόνα 2.1)



Εικόνα 2.1. Το τετράεδρο της καύσης

Η καύση είναι ένα φαινόμενο το οποίο επιδέχεται μεγάλη ανάλυση. Εμείς θα περιοριστούμε στην καύση της δασικής ύλης.

2.2 Η Δασική ύλη

Για να γίνει καλύτερα αντιληπτό το πρόβλημα των δασικών πυρκαγιών, κρίνεται σκόπιμο να αναφερθούμε στις πηγές προέλευσης της δασικής ύλης και στην χημική σύσταση των συστατικών της, ώστε να εξετάσουμε τον τρόπο με τον οποίο γίνεται η καύση της.

2.2.1 Προέλευση Καύσιμης Δασικής Ύλης

Σε νέα δάση, φυσικά ή τεχνητά, η καύσιμη δασική ύλη αποτελείται από:

- τα ίδια τα δασικά δέντρα, καθώς και από τον υπόροφο, χόρτα ή θάμνους που τυχόν υπάρχουν. Όσο τα δέντρα μεγαλώνουν, η κόμη κλείνει στα σκιάφουτα είδη και τα χόρτα κάτω από την κόμη των δέντρων εξαφανίζονται, όπως και οι περισσότεροι θάμνοι. Στα διάκενα του δάσους μπορεί να υπάρχουν εύφλεκτοι θάμνοι ή και χόρτα. Κάτω επίσης από τα φωτόφυτα δασικά είδη υπάρχουν θάμνοι και χόρτα. Έτσι στη χώρα μας, κάτω από δάση τραχείας ή χαλεπίου πεύκης υπάρχει ο υπόροφος από πουρνάρι, φυλίκι και σχίνο, οι υπόλοιποι αείφυλλοι και φυλλοβόλοι θάμνοι καθώς και πολλά χόρτα τα οποία είναι ως επί το πλείστον ξερά. Όλα αυτά αποτελούν άριστο υλικό για κάψιμο.
- το φυλλόστρωμα που δημιουργείται στο έδαφος, όπως επίσης και από τα νεκρά δέντρα ή νεκρά ξερά κλαδιά λόγω φυσικής αποκλάδωσης.
- τα υπολείμματα υλοτομιών και αραιώσεων. Στα δάση, όταν γίνονται υλοτομίες, αφήνονται λίγα ή και περισσότερα υπολείμματα. Τα υπολείμματα αυτά είναι κορυφοτεμάχια, χοντρά και λεπτά κλαδιά, βελόνες και φύλλα. Όλα αυτά, όταν ξεραίνονται, αποτελούν άριστη καύσιμη ύλη. Στην Ελλάδα, όπου για πολλούς λόγους γίνονται επιλεκτικές υλοτομίες, τα υπολείμματα είναι λίγα και τα συγκεντρώνουμε στη βάση των δέντρων. Αντίθετα σε χώρες όπου γίνονται συνεχείς, αποψιλωτικές υλοτομίες ή και αραιώσεις, και το υλικό είναι λεπτό και αφήνεται στο έδαφος, έχουν πολλά και συνεχή υπολείμματα. [8].

2.2.2 Είδη καύσιμης δασικής ύλης

Η καύσιμη δασική ύλη διακρίνεται σε τρεις κατηγορίες:

- Στην υπεδάφια καύσιμη ύλη που περιλαμβάνει οργανική ύλη σε αποσύνθεση, όπως ο χούμος, η τύρφη και οι νεκρές ρίζες.

- Στην καύσιμη ύλη επί του εδάφους και μέχρι ύψους 2 m από το έδαφος που περιλαμβάνει το ξηροτάπητα, την ποώδη βλάστηση (το καλοκαίρι βρίσκεται συνήθως σε ξηρή κατάσταση), τους θάμνους, τα πεσμένα δένδρα, τα υπολείμματα των υλοτομιών (κλαδιά, φύλλα, πρέμνα κ.λπ.), τα φρύγανα και άλλα.
- Στην εναέρια καύσιμη ύλη που περιλαμβάνει τα καύσιμα υλικά πάνω από τα 2 m από το έδαφος όπως το φύλλωμα και οι λεπτοί κλάδοι (κυρίως των κωνοφόρων), οι λειχήνες, τα αναρριχώμενα φυτά, τα όρθια νεκρά δένδρα και άλλα. [4]

2.2.3 Χημική σύσταση δασικής ύλης

2.2.3.1 Γενικά

Η δασική ύλη χαρακτηρίζεται από τρία βασικά μέρη:

- το ξύλο, που αποτελεί το εσωτερικό της δασικής ύλης και ουσιαστικά είναι το μεγαλύτερο ποσοστό της.
- το φλοιό, ο οποίος περιβάλλει το ξύλο και διακρίνεται στον εξωτερικό φλοιό ή ξηρόφλοιο και στον εσωτερικό φλοιό που είναι ανοικτότερου χρώματος.
- το φύλλωμα, που είναι οι βελόνες των κωνοφόρων και τα φύλλα των πλατύφυλλων. [7]

Από χημική σκοπιά τα παραπάνω υλικά έχουν σχεδόν τυπική χημική σύσταση. Σε αδρές γραμμές αποτελούνται από κυτταρίνη, λιγνίνη, ημικυτταρίνες, εκχυλίσμα, τέφρα (ανόργανα συστατικά) και υγρασία. Εκείνο το οποίο μεταβάλλεται από είδος σε είδος είναι το ποσοστό συμμετοχής κάθε συστατικού. Εκείνο δε το οποίο φαίνεται να διαφοροποιεί και να χαρακτηρίζει ιδιαίτερα και τα είδη, αλλά και τα μέρη ενός φυτού είναι η φύση και η περιεκτικότητα σε εκχυλίσμα. Στον πίνακα 2-1 παρατίθεται ενδεικτικά η σύσταση των διαφόρων μερών ενός κωνοφόρου δέντρου.

Πίνακας 2-1. Σύσταση διαφόρων μερών του ελάτου τύπου *Daglas Fir* (%)

Συστατικό	Ξύλο	Φλοιός	Βελόνες
<i>Ολοκυτταρίνη</i>	61,2	9,4	20,5
<i>Λιγνίνη</i>	27,2	26,1	36,4
<i>Διαλυτά σε αιθέρα</i>	1,2	34,4	11,2

<i>Διαλυτά σε βενζ-αλκ.</i>	4,4	-	19,1
<i>Διαλυτά σε θερμό νερό</i>	5,6	26,2	7,2
<i>Τέφρα</i>	0,2	0,9	5,6

Για μεθοδολογικούς λόγους, η σύσταση εξετάζεται στη συνέχεια ξεχωριστά για κάθε δασικό είδος.

2.2.3.2 Χημική Σύσταση του Ξύλου

2.2.3.2.1 Γενικά

Το ξύλο υπηρετεί τον άνθρωπο από τότε που αυτός εμφανίστηκε στη Γη, και έχει συντελέσει αποφασιστικά στην επιβίωση του και στην ανάπτυξη του πολιτισμού. Αλλά και στη σύγχρονη εποχή, παρόλο που είναι διαθέσιμα άλλα, ανταγωνιστικά υλικά (τσιμέντο, χάλυβας, αλουμίνιο, πλαστικό), το ξύλο εξακολουθεί να αποτελεί την πρώτη ύλη ενός πολύ μεγάλου αριθμού προϊόντων.

Η αξία του διατηρείται σε πολλές παραδοσιακές χρήσεις, και μεγαλώνει σταθερά με την χρησιμοποίηση του στην παραγωγή νέων προϊόντων για την ικανοποίηση των αυξανόμενων αναγκών του ανθρώπου. [H2]

Τα σημαντικότερα θετικά χαρακτηριστικά του ξύλου είναι: Έχει μεγάλη μηχανική αντοχή σε σχέση με το βάρος του, είναι υλικό ελαφρύ, δεν οξειδώνεται, είναι ανθεκτικό στα ήπια χημικά αντιδραστήρια, σχετικά οικονομικό, κατεργάζεται εύκολα, δεν ρυπαίνει το περιβάλλον, είναι ανανεώσιμη πρώτη ύλη, έχει μονωτικές και ακουστικές ιδιότητες, έχει μικρή θερμική συστολή και διαστολή, αποτελεί σημαντική πηγή ενέργειας και έχει θαυμάσιες διακοσμητικές και αισθητικές αρετές [7,9]

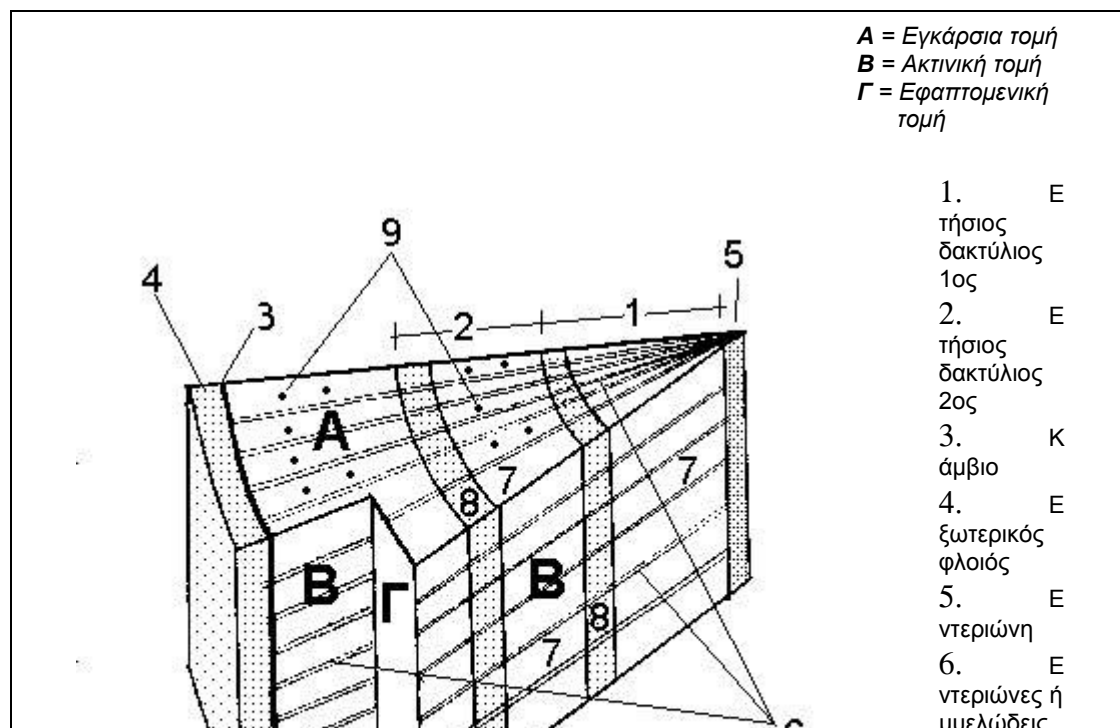
Το ξύλο ως φυσική πρώτη ύλη παριστά ένα σύνθετο αλλά ετερογενές και ανομοιομορφο υλικό τόσο από άποψη δομής και ιδιοτήτων όσο και από άποψη χημικής σύστασης και χημικής συμπεριφοράς. Ο ξύλινος ιστός αποτελείται από πολλές χημικές ενώσεις που είναι ανομοιομορφα διανεμημένες στη μάζα του ως αποτέλεσμα των βιολογικών διεργασιών που γίνονται κατά τον σχηματισμό του ξύλου. Το μεγαλύτερο μέρος της ξύλινης μάζας αποτελείται από πολυμερείς ουσίες μεγάλου μοριακού βάρους που διεισδύουν η μια μέσα στην άλλη και πλέκονται έτσι ώστε το ξύλο να περιγράφεται ως ένα ανομοιογενές και πολύπλοκο πολυμερές σύστημα [2]. Το ξύλο, σαν προϊόν διαφόρων βιολογικών διεργασιών του δέντρου,

αποτελείται από διάφορους κυτταρικούς ιστούς. Η αρχιτεκτονική διάταξη των κυττάρων των διαφόρων ξύλων δεν είναι σταθερή [9].

Η δομή του ξύλου διαπιστώνεται με κατάλληλες τομές τόσο στον κορμό όσο και στους χονδρούς κλώνους (κλαδιά) του δέντρου. Όπως απεικονίζεται παραστατικά στην εικόνα 2.2, διακρίνουμε τρία είδη τομών: την εγκάρσια, την ακτινική και την εφαπτομενική.

Ο εξωτερικός φλοιός αποτελείται από σκληρά φελλοποιημένα κύτταρα και προστατεύει δέντρο. Μετά τον εξωτερικό φλοιό βρίσκεται το κάμβιο, όπου λαμβάνει χώρα η ανάπτυξη του δέντρου. Προς τα μέσα βρίσκεται το σομφό ξύλο όπου γίνεται η μεταφορά των θρεπτικών χυμών από τις ρίζες στα φύλλα. Μέσα από το σομφό ξύλο βρίσκεται το εγκάρδιο ξύλο και τέλος η εντεριώνη, ο πυρήνας του δέντρου, που σχηματίζεται από τον ιστό που προωθεί την καθ' ύψος ανάπτυξη και ελέγχει την νέα ανάπτυξη προς τα κλαδιά και τις ρίζες. Το εγκάρδιο ξύλο είναι πιο σκουρόχρωμο και λιγότερο πορώδες απ' ό τι το σομφό ξύλο.

Κάθε χρόνο προστίθεται και ένας δακτύλιος στο δέντρο, επιτρέποντας μας έτσι να προσδιορίσουμε την ηλικία του. Όλο το ξύλο είναι βιολογικά νεκρό, ακόμα και στα ζωντανά δέντρα, εκτός από το εξωτερικό μέρος του νεότερου αυξητικού δακτυλίου και αντίστοιχο μέρος του εσωτερικού φλοιού. [H2]



Εικόνα 2.2. Σχηματική παράσταση τομών τμήματος κορμού ξύλου

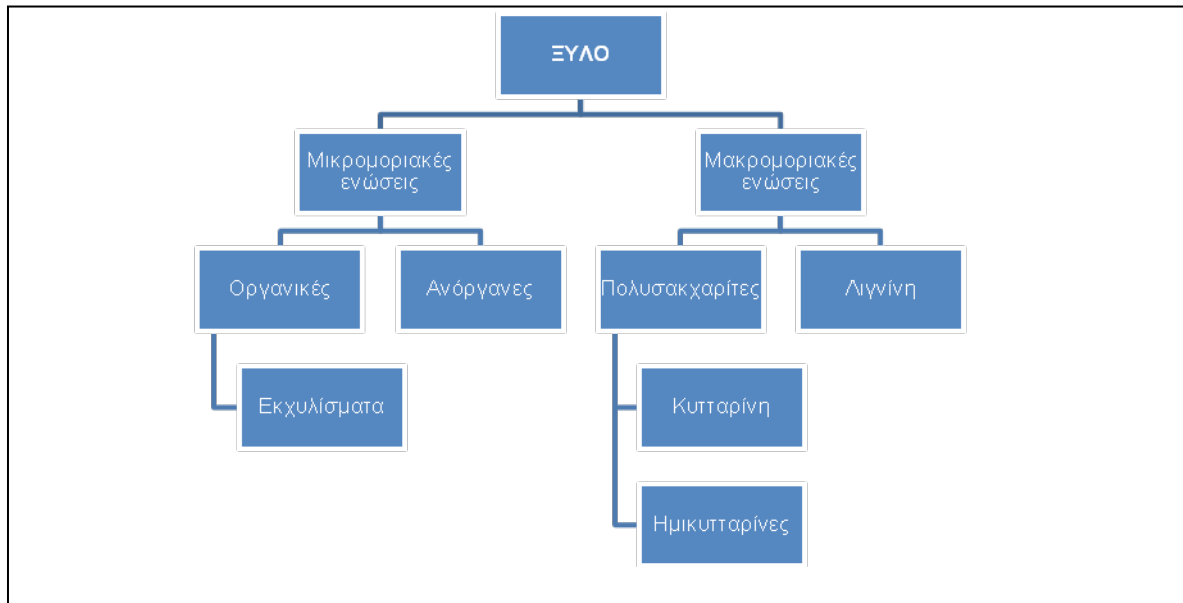
2.2.3.2.2 Στοιχειακή Ανάλυση

Το ξύλο ως οργανικό υλικό αποτελείται από **άνθρακα** (49-51%), **οξυγόνο** (43-45%) και **υδρογόνο** (5-7%). Λαμβάνοντας το μέσο όρο της σύστασης των στοιχείων δηλαδή 50% C, 6% H, και 44% O το ξύλο αντιστοιχεί σε ένα εμπειρικό τύπο: $C_{1.5}H_{1.1}O_{1.0}$. Στο ξύλο υπάρχουν επίσης μικρές ποσότητες αζώτου (0.1–0.30%) και ένας μεγάλος αριθμός στοιχείων, όπως K, Na, Ca, Mg, Fe, S, P, Al, Si, Ni, Ba, Pd κ.α. Τα ανόργανα μεταλλικά στοιχεία παραμένουν μετά την καύση του ξύλου ως τέφρα και κυμαίνονται από (0,2-1%) για δασικά είδη της ευκράτου ζώνης και είναι δυνατό να φθάσουν μέχρι 5% σε είδη της τροπικής ζώνης. Σε μερικά τροπικά ξύλα το μεγαλύτερο μέρος της τέφρας είναι πυρίτιο (SiO_2).

Αναφορικά με τη σύσταση του ξύλου στα κύρια στοιχεία ελάχιστες διαφορές υπάρχουν τόσο μεταξύ των διαφόρων δασικών ειδών όσο και μεταξύ των διαφόρων τμημάτων (κατά την έννοια του ύψους και της διαμέτρου) ενός κορμού. Αντίθετα σημαντικές διαφορές έχουν διαπιστωθεί τόσο μεταξύ των δασικών ειδών όσο και μεταξύ των διαφόρων τμημάτων ενός κορμού στα ποσοστά αζώτου και τέφρας [2,10].

2.2.3.2.3 Χημική Σύσταση του Ξύλου

Το ξύλο αποτελείται από μακρομοριακές και μικρομοριακές ενώσεις, όπως απεικονίζεται στην εικόνα 2.3. [10]



Εικόνα 2.3. Σύσταση της καύσιμης δασικής ύλης κατά ομάδες χημικών ενώσεων

Μακρομοριακές Ενώσεις

Οι μακρομοριακές χημικές ενώσεις αποτελούν τα δομικά συστατικά των κυτταρικών τοιχωμάτων του ξύλου και υπάρχουν σε όλα τα ξυλώδη είδη του φυτικού κόσμου. Το ξύλο των φυτικών ειδών της εύκρατης ζώνης περιέχει περίπου 97-99% μακρομοριακές ενώσεις ενώ τα φυτικά είδη της τροπικής ζώνης περίπου 90% [10].

1. Το κύριο δομικό συστατικό του ξύλου είναι η **κυτταρίνη** η οποία δομεί περίπου το 40-45% της ξυλώδους μάζας των κωνοφόρων και των πλατυφύλλων ειδών και έχει σε όλα τα είδη την ίδια χημική σύσταση.
2. Οι **ημικυτταρίνες** ανήκουν και αυτές στην κατηγορία των πολυμερών υδατανθράκων (πολυσακχαριτών) αν και έχουν μικρότερο βαθμό πολυμερισμού από την κυτταρίνη.

Συνδέονται χημικά με την κυτταρίνη στα κυτταρικά τοιχώματα, και δεν έχουν ευθύγραμμο μακρομόριο αλλά φέρουν πλευρικές ομάδες. Το ποσοστό των ημικυτταρινών στο ξύλο των πλατυφύλλων κυμαίνεται από 15-35% της ξυλώδους μάζας, ενώ στα κωνοφόρα είναι κατά μέσο όρο περίπου 20% και είναι διαφορετικής χημικής σύνθεσης.

Οι δύο αναφερθέντες μακρομοριακές ενώσεις του ξύλου (η κυτταρίνη και οι ημικυτταρίνες), αποτελούν τους κύριους πολυσακχαρίτες του ξύλου και πολλές φορές και οι δύο μαζί χαρακτηρίζονται ως η ολοκυτταρίνη του ξύλου.

Άλλοι πολυσακχαρίτες του ξύλου οι οποίοι όμως απαντούν σε μικρά ποσοστά είναι οι πηκτινικές ουσίες και οι γλυκάνες.

Οι **πηκτινικές ουσίες** είναι πολυσακχαρίτες με δομή ανάλογη των ημικυτταρινών. Διαφέρουν από αυτές κυρίως στη σύνθεση των πολυμερών μορίων, στο βαθμό διακλάδωσης και πολυμερισμού. Αποτελούν λιγότερο από το 1% της μάζας του ξύλου. Χρησιμοποιούνται ως υλικό συνδέσεως και συγκρατήσεως των κυττάρων. Οι σπουδαιότερες πηκτινικές ουσίες είναι οι γαλακτουρονάνες και οι αραβινάνες.

Στις **γλυκάνες** περιλαμβάνονται το άμυλο, η αμυλοπηκτίνη, η καλλόζη, η λαρισινάνη και οι ξυλογλυκάνες.

3. Η τρίτη σημαντική μακρομοριακή ένωση που δομεί τα ξυλώδη κυτταρικά τοιχώματα είναι η **λιγνίνη**, η οποία ανήκει στις αρωματικές χημικές ενώσεις και δομείται από μονάδες φαινυλοπροπανίου.

Ανάλογα με το είδος του ξύλου αποτελεί περίπου το 16 – 35% της ξυλώδους μάζας. Τα κωνοφόρα περιέχουν μεγαλύτερο ποσοστό λιγνίνης (25-35%) απ' ό τι τα πλατύφυλλα (16-25%), η οποία είναι και διαφορετικής χημικής σύνθεσης [2,10, Ξ6].

Μικρομοριακές ενώσεις

Όσον αφορά τις μικρομοριακές ενώσεις του ξύλου αυτές δεν αποτελούν δομικά συστατικά των κυτταρικών τοιχωμάτων αλλά χαρακτηρίζονται ως συνοδές ουσίες του ξύλου, και οι οποίες διακρίνονται στις οργανικές ουσίες που συνήθως ονομάζονται εκχυλίσματα και τις ανόργανες ενώσεις (τέφρα) [2,10].

1. Τα **εκχυλίσματα** εναποτίθενται σε μικροδιάκενα των κυτταρικών τοιχωμάτων και στις κυτταρικές κοιλότητες, ενώ κατά κανόνα μπορούν να απομακρυνθούν από το ξύλο χωρίς να μεταβληθεί η δομή του.

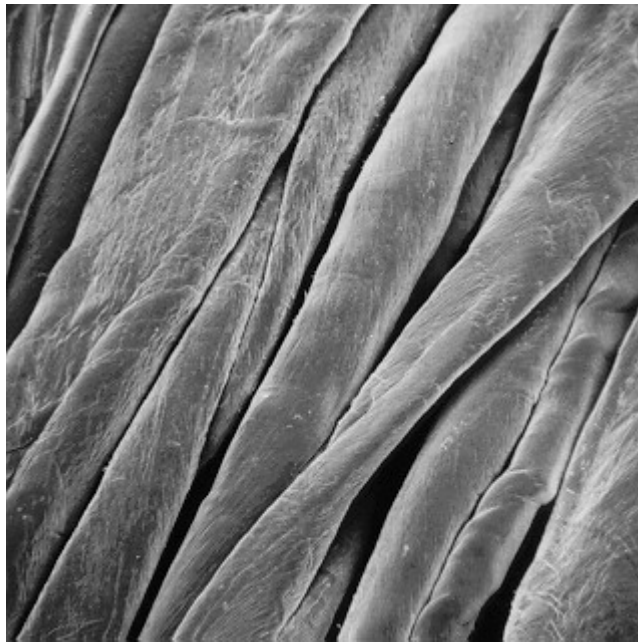
Στις **οργανικές ενώσεις** ανήκουν οι διάφορες φαινολικές ουσίες, τα τερπένια, λιπαρά οξέα, αλκοόλες και άλλες ενώσεις. Το ποσοστό των εκχυλισμάτων στο ξύλο είναι μικρό και κυμαίνεται συνήθως από 1- 10%. Σε ορισμένα είδη, κυρίως τροπικά, το ποσοστό των εκχυλισμάτων φτάνει μέχρι και 25%. Το ποσοστό των εκχυλισμάτων είναι μεγαλύτερο στα κωνοφόρα απ' ό τι στα πλατύφυλλα.

-
2. Οι **ανόργανες χημικές ενώσεις** αποτελούνται κύρια από άλατα και οξείδια των Ca, K, Mg, Mn, Na , κ.ά.

Στη συνέχεια θα γίνει μια αναλυτικότερη παρουσίαση των κυριοτέρων χημικών συστατικών του ξύλου.

Κυτταρίνη

Η κυτταρίνη είναι η σπουδαιότερη και αφθονότερη οργανική ουσία που βρίσκεται στη φύση. Αποτελεί το κύριο δομικό συστατικό των κυτταρικών τοιχωμάτων των δένδρων και των φυτών, καθώς με τη βοήθειά της «στέκονται όρθια». Είναι επίσης παρούσα σε βακτήρια, μανιταροειδείς και φυκοειδείς οργανισμούς, ακόμη και σε ζώα. [3]. Το ποσοστό συμμετοχής της στη δόμηση των κυτταρικών τοιχωμάτων ποικίλει στα διάφορα φυτικά είδη. Αποτελεί το 40-45% περίπου της ξύλινης μάζας τόσο στα κωνοφόρα όσο και στα πλατύφυλλα, ενώ στο βαμβάκι αποτελεί το 95-99% [10].



Εικόνα 2.4. Οι ίνες του βαμβακιού αποτελούνται κατά βάση από κυτταρίνη

Η κυτταρίνη δεν αποτελεί θρεπτική ουσία για τον άνθρωπο, που δεν διαθέτει τα κατάλληλα ένζυμα (β -γλυκοζιτάσες) για την πέψη της. Παρά ταύτα συντελεί στη διαδικασία απομάκρυνσης των υπολειμμάτων της διατροφής από τον οργανισμό.

Η καθαρή κυτταρίνη είναι άσπρη άμορφη μάζα, αδιάλυτη στο νερό, το οινόπνευμα, τον αιθέρα και τα ψυχρά αραιά αλκάλια. Διαλύεται στο αμμωνιακό διάλυμα οξειδίου του χαλκού και υδρολύεται με οξέα. Η χημική δομή της

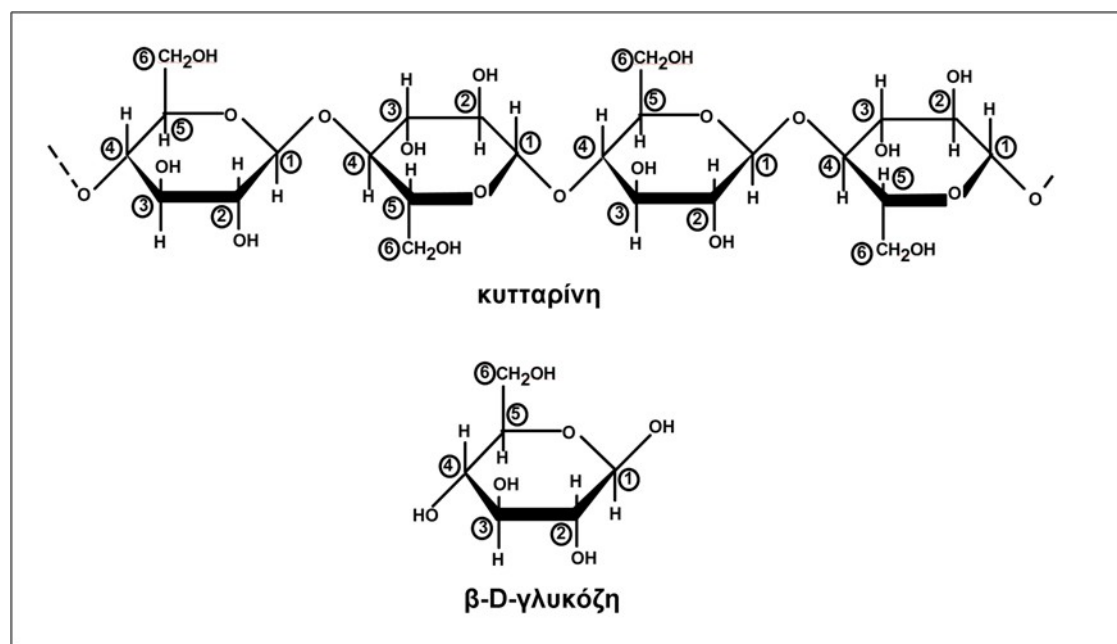
διευκρινίσθηκε σημαντικά με έρευνες με ακτίνες X. Η παράλληλη διάταξη των επιμήκων μορίων της σε ίνες αποτελεί την εξήγηση των μηχανικών της ιδιοτήτων [11].

Η κυτταρίνη έχει αξιόλογες φυσικές και μηχανικές ιδιότητες, αναπαράγεται με φυσικό τρόπο κατά την φωτοσύνθεση και αποτελεί ένα σχετικά φθινό πολυμερές υλικό, κατάλληλο για παραγωγή ενός μεγάλου αριθμού βιομηχανικών προϊόντων [2].

Χημική Δομή

Η ιστορία γύρω από τη δομή της κυτταρίνης είναι άρρηκτα συνδεδεμένη με την εξέλιξη της επιστήμης των πολυμερών καθώς είναι το πλέον μελετημένο, φυσικό, πολυμερές. [3]

Η κυτταρίνη είναι φυσικός μη σακχαροειδής ομοπολυσακχαρίτης, γραμμικής μακρομοριακής δομής του οποίου στοιχειώδης μονάδα (μονοσάκχαρο) είναι η **β -D-γλυκόζη** ($C_6H_{12}O_6$) που σχηματίζεται από το ατμοσφαιρικό CO_2 με φωτοσύνθεση. Επειδή η ένωση μεταξύ των μορίων γλυκόζης στο μακρομόριο της κυτταρίνης γίνεται με σύγχρονο αποχωρισμό νερού δηλαδή έχουμε άνυδρα μόρια γλυκόζης, η στοιχειώδης μονάδα δόμησης της κυτταρίνης αποδίδεται σωστότερα με την ονομασία β -D-ανυδρογλυκοπυρανόζη [2].



Εικόνα 2.5. Στεreoχημικός και συντακτικός τύπος κυτταρίνης, συντακτικός τύπος της γλυκόζης.

Ο εμπειρικός τύπος της κυτταρίνης είναι: $(C_6H_{10}O_5)_n$. Ο αριθμός των μορίων της γλυκόζης που συνδέονται για το σχηματισμό του μακρομορίου της κυτταρίνης ονομάζεται βαθμός πολυμερισμού (DP) και κυμαίνεται από 8.000 έως 10.500 περίπου, ανάλογα με την φυτική ύλη από την οποία προέρχεται η κυτταρίνη. Το μοριακό της βάρος δεν είναι καθορισμένο, αλλά κυμαίνεται από 10^5 - 10^6 . [10,H3].

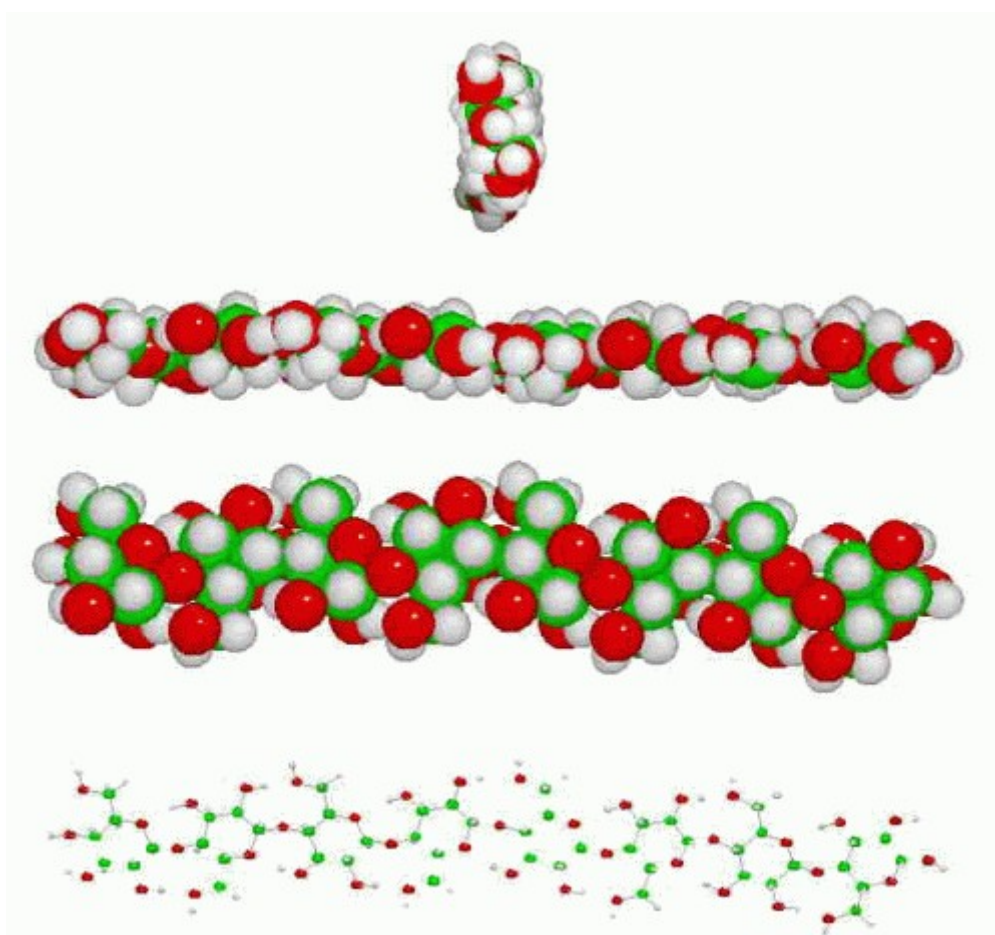
Στις μοριακές αλυσίδες, οι ανυδρογλυκοπυρανόζες είναι ενωμένες μεταξύ τους με **β -(1→4) γλυκοζιτικούς δεσμούς**. Το (1→4) δηλώνει ότι ο δεσμός μεταξύ δύο γειτονικών μονάδων ανυδρογλυκοπυρανόζης γίνεται μεταξύ του άνθρακα 1 (C_1) του ενός μορίου και του άνθρακα 4 (C_4) του επομένου μορίου με αιθερικό χημικό δεσμό (C-O-C). Ο χαρακτηρισμός του δεσμού ως β -γλυκοζιτικός αναφέρεται στη β -στεreoχημική (οπτική ισομερή) μορφή της ανυδρογλυκοπυρανόζης, όπου το υδροξύλιο του C_1 (ασύμμετρο άτομο άνθρακα) είναι στεreoχημικά στην αντίθετη πλευρά του κυκλο-ημιακεταλικού δεσμού (C_1 -O- C_5) και ονομάζεται β -ημιακεταλική μορφή της D-γλυκόζης. Η μορφή αυτή συντελεί σε μια εξισορροπημένη μορφή ευθυτενών μοριακών αλυσίδων και καθιστά δυνατό τον προσανατολισμό και τοποθέτησή τους σε κρυσταλλικές και ινώδεις κατασκευές. Στη στεreoχημική αυτή μορφή οφείλουν η κυτταρίνη, τα κυτταρικά τοιχώματα, και γενικότερα οι ίνες και το ξύλο τη μεγάλη αντοχή τους σε εφελκυσμό [2,Ξ6].

Εκτός από το συντακτικό τύπο που παριστάνει τα μόρια της κυτταρίνης σε δύο διαστάσεις, ιδιαίτερη σπουδαιότητα έχει και ο στεreoχημικός (κρυσταλλογραφικός) τύπος όπου φαίνεται η διάταξη των μορίων στο χώρο (βλ. εικόνα 2.6). Από κρυσταλλογραφικές έρευνες με ακτίνες X έχει αποδειχθεί ότι η στοιχειώδης κρυσταλλική δομική μονάδα της κυτταρίνης ανήκει στο μονοκλινές σύστημα. Θεωρείται ότι ο κατά μήκος άξονας των μορίων της κυτταρίνης συμπίπτει με την κατεύθυνση του άξονα b ενώ κατά την κατεύθυνση του άξονα a τα μόρια της κυτταρίνης συνδέονται μεταξύ τους με δεσμούς υδρογόνου και στην κατεύθυνση c επικρατούν οι ελκτικές δυνάμεις Van der Waals [2].

Έρευνες με το πολωτικό μικροσκόπιο και ιδιαίτερα με ακτίνες X έχουν δείξει ότι οι μοριακές αλυσίδες της κυτταρίνης διατάσσονται παράλληλα μεταξύ τους και σχηματίζουν μεγαλύτερα αθροίσματα, τα μικροϊνίδια, που αποτελούνται από κρυσταλλικές περιοχές (ή κρυσταλλίτες) και άμορφες περιοχές, δηλαδή περιοχές

όπου τα μακρομόρια της κυτταρίνης έχουν αντίστοιχα μεγαλύτερο ή μικρότερο βαθμό προσανατολισμού. Η σχετική αναλογία των κρυσταλλικών και άμορφων περιοχών των μικροϊνιδίων ονομάζεται βαθμός κρυσταλλικότητας της κυτταρίνης και εκφράζεται σε εκατοστιαία ποσοστά. Ο βαθμός κρυσταλλικότητας ποικίλει στα διάφορα είδη κυτταρίνης και επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό από τη μέθοδο που χρησιμοποιήθηκε για την απομόνωση της. Έτσι, ενώ η φυσική κυτταρίνη από ξύλο ή βαμβάκι παρουσιάζει βαθμό κρυσταλλικότητας 69-71%, η αλλοιωμένη κυτταρίνη λόγω επίδρασης αλκαλίων έχει μόνο 48% [10].

Ο **βαθμός κρυσταλλικότητας** αποτελεί σημαντική ιδιότητα της κυτταρίνης. Από αυτόν επηρεάζονται σε μεγάλο βαθμό οι φυσικές ιδιότητες (διόγκωση, προσρόφηση, διαλυτότητα) και οι χημικές ιδιότητες της κυτταρίνης [Ξ6].



Εικόνα 2.6. Στερεοχημικός τύπος της κυτταρίνης

Η πρακτική σημασία διαφοροποίησης της κυτταρίνης σε κρυσταλλικές και άμορφες περιοχές έγκειται στο ότι οι άμορφες περιοχές είναι πιο ευπρόσβλητες από νερό και άλλα χημικά αντιδραστήρια απ' ότι οι κρυσταλλικές περιοχές. Αιτία της

διαφορετικής αυτής χημικής συμπεριφοράς είναι ότι οι δεσμοί μεταξύ των μακρομορίων στις κρυσταλλικές περιοχές της κυτταρίνης είναι ισχυρότεροι από τους αντίστοιχους των άμορφων περιοχών [10].

Το άμυλο που είναι και αυτό πολυμερές της D-γλυκόζης με (1→4) γλυκοζιτικούς δεσμούς δεν παρουσιάζει ιδιότητες κρυστάλλωσης και δυνατότητες σχηματισμού μηχανικών κατασκευών. Η διαφορά του από την κυτταρίνη οφείλεται μόνο στην στερεοχημική θέση του -OH του C₁ της γλυκόζης [Ξ6].

Το άμυλο αποτελείται από μόρια α-D-γλυκόζης ενωμένα μεταξύ τους με α-(1→4) γλυκοζιτικούς δεσμούς. Αποτελεί τροφή για τον άνθρωπο και τα ζώα, σε αντίθεση με την κυτταρίνη, γιατί οι οργανισμοί τους διαθέτουν α-γλυκοζιτάσες που διασπούν το άμυλο πρώτα σε μαλτόζη και τελικά σε γλυκόζη, που μπορεί να επανέλθει στο μεταβολισμό για κάλυψη ενεργειακών αναγκών ή για σύνθεση άλλων υλικών.

Ο δισακχαρίτης της κυτταρίνης ονομάζεται κελλοβιόζη ενώ ο αντίστοιχος του αμύλου ονομάζεται μαλτόζη και παρασκευάζονται ως ενδιάμεσα προϊόντα από τους αντίστοιχους πολυσακχαρίτες με ενζυματική υδρόλυση. Έτσι η κυτταρίνη μπορεί να θεωρηθεί και ως ανυδρικό παράγωγο της κελλοβιόζης και είναι β-γλυκοζίτης ενώ το άμυλο ανυδρικό παράγωγο της μαλτόζης και είναι α-γλυκοζίτης.

Στα άκρα κάθε μοριακής αλυσίδας οι δομικές μονάδες έχουν ελεύθερα υδροξύλια. Η μία από τις δύο διαθέτει στη θέση C₁ ένα -OH συνδεδεμένο με την αλδεϋδική ομάδα (ημιακεταλικό υδροξύλιο) και γι' αυτό έχει αναγωγικό χαρακτήρα, ενώ η άλλη δομική μονάδα που δεν διαθέτει τέτοιο -OH δεν έχει αναγωγικό χαρακτήρα, και το -OH της βρίσκεται στη θέση C₄ (μη ακεταλικό υδροξύλιο). Στην παραπάνω διαφορά των δύο ακραίων δομικών μονάδων στηρίζεται και η χημική μέθοδος προσδιορισμού του μοριακού βάρους της κυτταρίνης. Η μελέτη φυσικών ιδιοτήτων όπως π.χ. η διαλυτότητα και η οπτική δραστηριότητα έδειξαν ότι οι (1→4) γλυκοζιτικοί δεσμοί στην αλυσίδα των μορίων είναι ομοιόμορφοι [Ξ6].

Ημικυτταρίνες

Οι ημικυτταρίνες είναι, μετά την κυτταρίνη, η πλέον άφθονη, ανανεώσιμη, οργανική ύλη στη Γη. Έχουν μεγάλο βιομηχανικό ενδιαφέρον λόγω των φυσικών, χημικών αλλά και βιολογικών ιδιοτήτων τους. Επίσης διότι σχετικά εύκολα μετατρέπονται σε

πρωτογενή χημικά όπως π.χ. ξυλόζη, ξυλιτόλη, φουρφοουράλη, υδροξυμεθυλοφουρφοουράλη, και λεβουλινικό οξύ [3].

Οι ημικυτταρίνες είναι **μίγμα συμπολυμερών ουσιών (πολυσακχαριτών)** και μαζί με την κυτταρίνη και την λιγνίνη συγκροτούν τα κυτταρικά τοιχώματα των ξύλινων ιστών. Η παρουσία των ημικυτταρινών στην φύση είναι στενά συνδεδεμένη με την παρουσία της κυτταρίνης και της λιγνίνης. [2].

Οι ημικυτταρίνες συγκριτικά με την κυτταρίνη, διαφέρουν στο ότι έχουν μικρότερο μοριακό βάρος, διαλύονται σε αλκαλικά διαλύματα, υδρολύονται ευκολότερα με αραιά οξέα και είναι άμορφες. Επίσης σε αντίθεση με τα πολυμερή μόρια της κυτταρίνης που είναι γραμμικά τα μακρομόρια των ημικυτταρινών συχνά φέρουν πλευρικές διακλαδώσεις ή πλευρικές ομάδες [10].

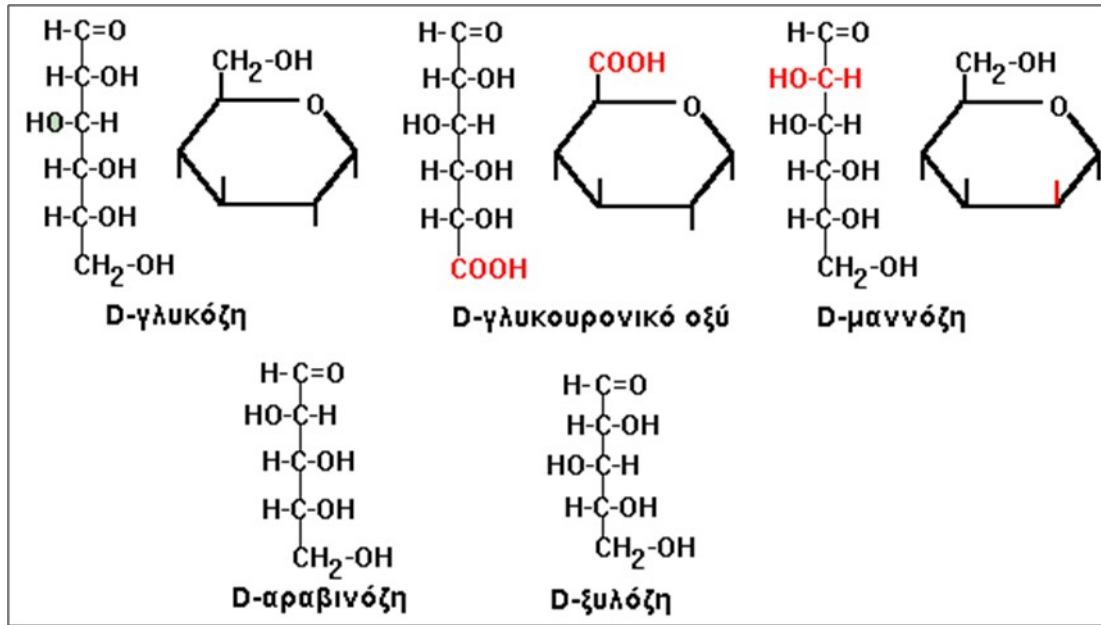
Το ποσοστό των ημικυτταρινών είναι μεγαλύτερο στις κορυφές και στους κλάδους των δέντρων από ότι στον κορμό. Σχετικά με την κατανομή των ημικυτταρινών στις στρώσεις των κυτταρικών τοιχωμάτων, εμφανίζονται μεγαλύτερα ποσοστά στην μεσοκυττάρια στρώση και στο πρωτογενές τοίχωμα.

Η αξιοποίηση των ημικυτταρινών είναι πολύ περιορισμένη.

Χημική δομή

Οι ημικυτταρίνες είναι συλλογικός όρος και αναφέρεται σε μίγμα πολυμερών μορίων (ετεροπολυσακχαριτών) τα οποία δομούνται από διαφόρων τύπων μονοσάκχαρα (δύο ή περισσότερα).

Η πλήρης υδρόλυση των ημικυτταρινών δίνει τις εξόζες: D-γλυκόζη, D-μαννόζη, D-γαλακτόζη, και σπανιότερα ουρονικά οξέα και τις πεντόζες: D-ξυλόζη, L-αραβινόζη, και σπανιότερα L-ραμνόζη και L-φουκόζη (βλ. εικόνα 2.7).



Εικόνα 2.7. Οι κύριες εξόζες της ημικυτταρίνης

Όλα τα παραπάνω σάκχαρα στην ένωση τους σε πολυμερή μόρια σχηματίζουν εξαμελή δακτύλιο με ένα ετεροάτομο οξυγόνου (πυρανόζες), εξαίρεση αποτελεί η L-αραβινόζη που σχηματίζει πενταμελή δακτύλιο με ένα ετεροάτομο οξυγόνου (φουρανόζη). Γενικά κάθε μόριο ημικυτταρίνης αποτελείται από 200 περίπου απλές μονάδες σακχάρων [9].

Τα επιμέρους πολυμερή των ημικυτταρινών δομούνται από ανυδροομάδες δύο ή περισσότερων από τα παραπάνω σάκχαρα δηλαδή είναι ετεροπολυσακχαρίτες. Ανάλογα με το είδος του ανυδροσακχάρου που συμμετέχει με το μεγαλύτερο ποσοστό στη δόμηση των μοριακών αλυσίδων, οι ημικυτταρίνες διακρίνονται κυρίως σε τρεις ομάδες: στις ξυλάνες, μαννάνες και γαλακτάνες.

Ξυλάνες

Ο μέσος βαθμός πολυμερισμού της ξυλάνης στα πλατύφυλλα κυμαίνεται γύρω στο 200. Πιστεύεται ότι η παρουσία των πλευρικών ομάδων του 4-O-μεθυλο-D-γλυκουρονικού οξέος, αυξάνει την αντίσταση του μορίου της ξυλάνης σε όξινη υδρολυτική διάσπαση [2].

Μαννάνες

Οι μαννάνες είναι ο κύριος τύπος ημικυτταρινών των κωνοφόρων (αποτελούνται από 12-16% μαννάνες και 8-12% ξυλάνες) και παρουσιάζονται ως

ετερογενείς πολυσακχαρίτες με ή χωρίς πλευρικές διακλαδώσεις. Ο κύριος τύπος τους, οι γαλακτομαννάνες αποτελούνται από μονάδες β-D-μαννόζης συνδεδεμένες στις θέσεις 1→4 και μονάδες β-D-γλυκόζης συνδεδεμένες όμοια στις θέσεις 1→4. Οι μονάδες αυτές έχουν προσαρτηθεί σε ποικίλες ποσότητες από α-D-γαλακτόζη. Οι μονάδες γλυκόζης και μαννόζης υπάρχουν στην αλυσίδα σε αναλογία 1:3 και κατανέμονται τυχαία σε αυτήν [3]. Ο μέσος βαθμός πολυμερισμού της μαννάνης στα πλατύφυλλα είναι μικρός και κυμαίνεται γύρω στο 60-70.

Γαλακτάνες

Ο κύριος εκπρόσωπός τους, οι αραβινογαλακτάνες, βρίσκονται στο ξύλο της λάρικας σε μεγάλα ποσοστά (10-25%) [2]. Είναι πολυδιακλαδισμένοι πολυσακχαρίτες διαλυτοί στο νερό. Αποτελούν χαρακτηριστικό συστατικό του ξύλου των κωνοφόρων σε μικρό όμως ποσοστό (<1%). Αυτοί οι πολυσακχαρίτες παρασκευάζονται και βιομηχανικά και χρησιμοποιούνται αντί του αραβικού κόμμεως ως γαλακτοματοποιητές και σταθεροποιητές στη βιομηχανία τροφίμων [3]. Διαφορετική δομή από τις αραβινογαλακτάνες παρουσιάζουν οι γαλακτάνες που βρίσκονται σε ξύλο ακανόνιστης δομής (θλιψιγενές, εφελκυσμογενές), όπου και απαντούν σε μεγαλύτερα ποσοστά [2].

Λιγνίνη

Η λιγνίνη είναι το αφθονότερο και το σπουδαιότερο μετά την κυτταρίνη, συστατικό της φυτικής βιομάζας. Σε αντίθεση με την κυτταρίνη δεν απαντά σε όλα τα φυτικά είδη. Η λιγνίνη δεν απαντά ελεύθερη στη φύση, αλλά είναι πάντα στενά συνδεδεμένη με την παρουσία της κυτταρίνης και των ημικυτταρινών. Η βιολογική εναπόθεσή της στα κυτταρικά τοιχώματα γίνεται μετά τον σχηματισμό και εναπόθεση των πολυσακχαριτών και αποτελεί το τελευταίο στάδιο ανάπτυξης των κυττάρων του ξύλου [2].

Ο βιολογικός προορισμός της λιγνίνης στα ζώντα φυτά είναι η *ενίσχυση της μηχανικής αντοχής και της ανθεκτικότητας των κυτταρικών τοιχωμάτων*. Από δομική άποψη η λιγνίνη μαζί με τις ημικυτταρίνες αποτελεί το πληρωτικό υλικό μέσα στο οποίο είναι εμβυθισμένα τα μικροϊνίδια της κυτταρίνης με τρόπο ώστε το σύμπλοκο κυτταρίνη-λιγνίνη-ημικυτταρίνες να σχηματίζει ένα ισχυρό μηχανικά υλικό. Έτσι τα λιγνοποιημένα κύτταρα μπορούν να παραλληλισθούν με τα ενισχυμένα με ίνες

γυαλιού πλαστικά, όπου η λιγνίνη παίζει το ρόλο του πλαστικού και η κυτταρίνη των ινών γυαλιού. Με τη βοήθεια της τα κύτταρα παύουν να έχουν ελαστικότητα και παρουσιάζουν μεγαλύτερη αντοχή στις τάσεις και τους εφελκυσμούς.

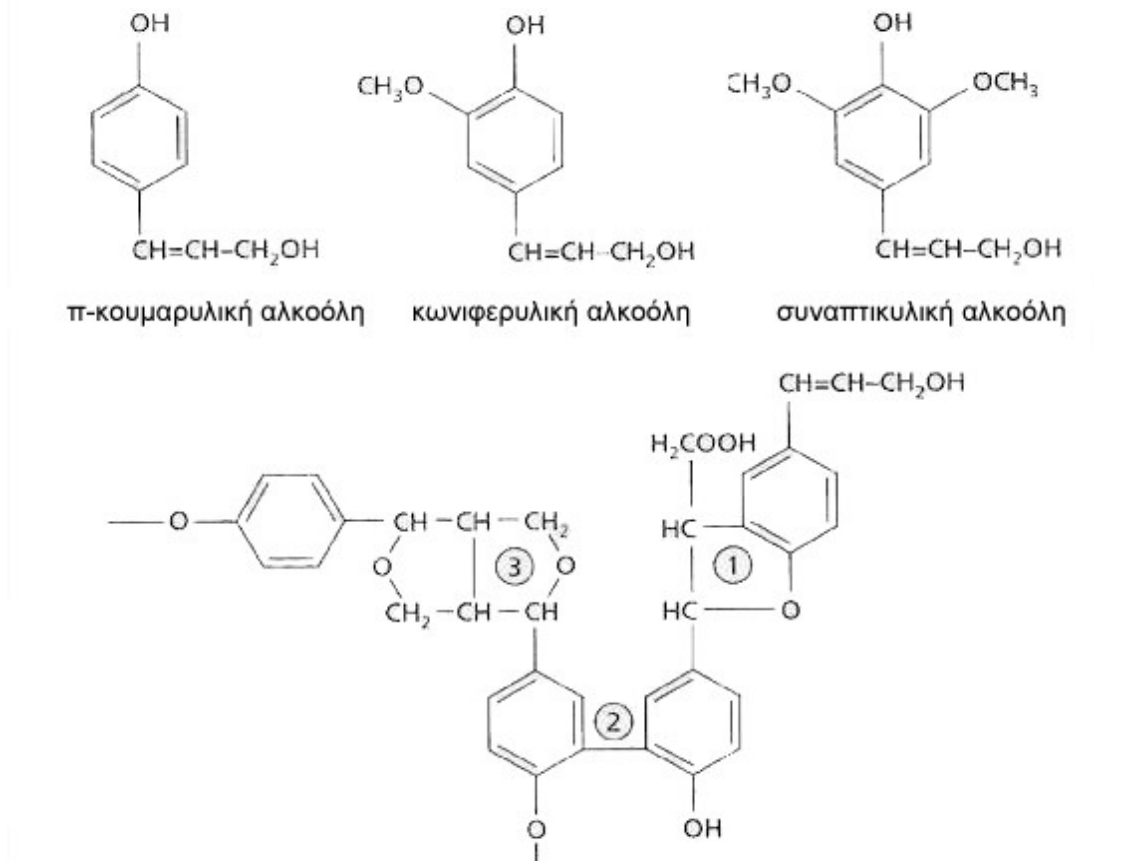
Συγκριτικά με τα άλλα δύο πολυμερή δηλαδή την πρωτεΐνη και τους υδατάνθρακες η λιγνίνη διαφέρει στο ότι είναι αρωματική ένωση, είναι σχεδόν αδιάλυτη στους γνωστούς διαλύτες, δεν υδρολύεται σε μονομερείς δομικές μονάδες και η δομή της υπόκειται εύκολα σε χημικές μεταβολές ακόμη και σε ήπιες συνθήκες. Οι παραπάνω ιδιότητες της λιγνίνης σε συνδυασμό με την τάση της να σχηματίζει προϊόντα συμπίκνωσης, εξηγούν γιατί δεν είναι ακόμη γνωστή η ακριβής σύνθεσή της.

Μεγάλες ποσότητες λιγνίνης παραμένουν σήμερα αχρησιμοποίητες ως υπολείμματα χημικής παραγωγής χαρτοπολτού και σακχάρων και αποτελούν μεγάλη πρόκληση για έρευνα με σκοπό την εξεύρεση οικονομικών μεθόδων αξιοποίησης της. Πιστεύεται ότι από την λιγνίνη είναι δυνατό να παραχθούν πολλές από τις χημικές ενώσεις του πετρελαίου [10].

Χημική δομή

Η λιγνίνη είναι ένα τρισδιάστατο πολύπλοκο πολυμερές υλικό. Αποτελέσματα αναλύσεων κατά στοιχείο και ενεργό ομάδα, προϊόντων χημικής διάσπασης της καθώς και αποτελέσματα ανάλυσης UV, IR, NMR φασματοσκοπίας παρασκευασμάτων λιγνίνης, συμφωνούν με την άποψη ότι η λιγνίνη έχει αρωματικό χαρακτήρα και ότι η βασική δομική μονάδα της είναι το φαινυλοπροπάνιο. Επιπρόσθετα συμπεραίνεται ότι η λιγνίνη σχηματίζεται με ενζυματικό πολυμερισμό απλούστερων (πρόδρομων) αρωματικών υλών μεταξύ των οποίων είναι η κωνιφερυλική αλκοόλη (Εικόνα 2.8) [2].

Βασικές δομικές μονάδες λιγνίνης

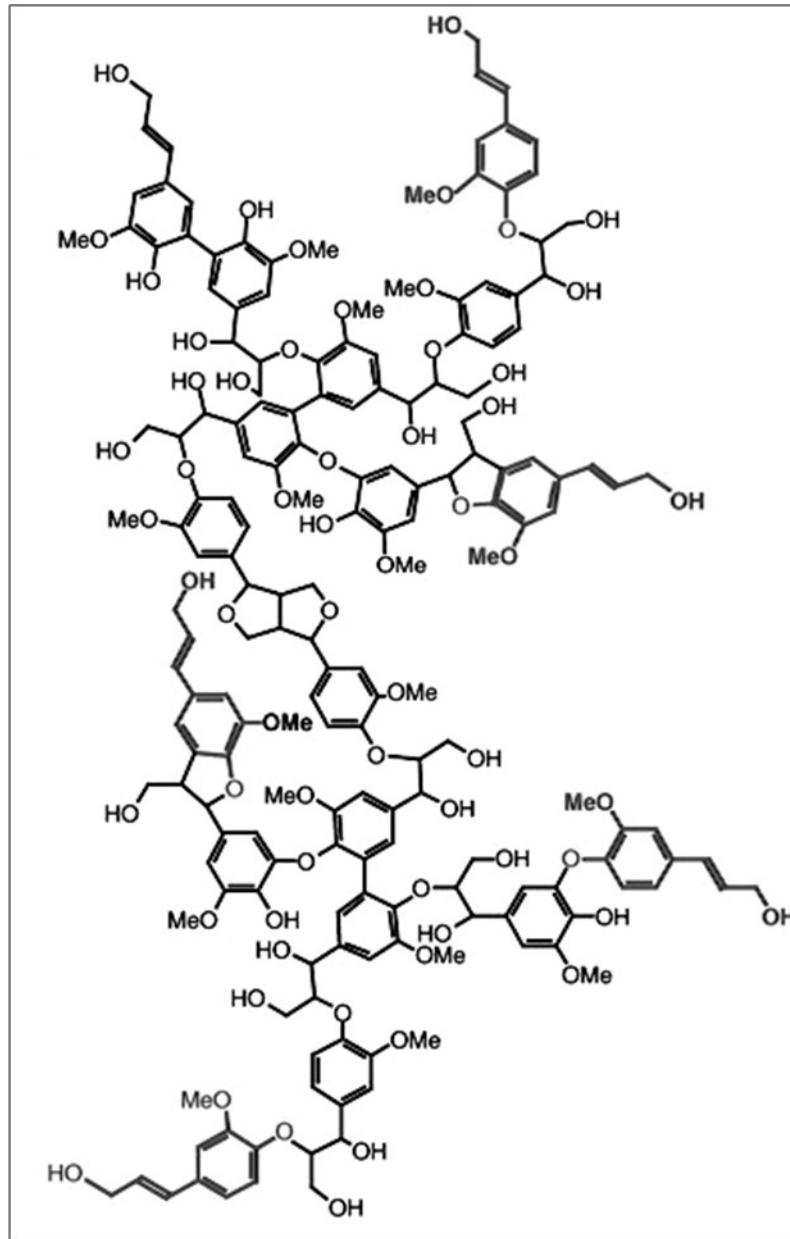


Εικόνα 2.8. Βασικές δομικές μονάδες λιγνίνης και οι τρόποι σχηματισμού δεσμών μεταξύ τους:
 1. Δεσμός δακτυλίου-πλευρικής αλυσίδας, 2. Δεσμός δακτυλίου-δακτυλίου,
 3. Δεσμό πλευρικών αλυσίδων

Ενζυματική αφυδρογόνωση αυτών των απλών ενώσεων οδηγεί στο σχηματισμό ελευθέρων ριζών οι οποίες πολυμερίζονται με διάφορους τρόπους και σχηματίζουν ολιγομερείς ενώσεις. Στη συνέχεια οι ολιγομερείς αυτές ενώσεις, με μηχανισμό όμοιο των μονομερών ενώσεων, σχηματίζουν ελεύθερες ρίζες, οι οποίες ενώνονται μεταξύ τους και τελικά δημιουργούν ένα τρισδιάστατο πλέγμα μεγάλου βαθμού πολυμερισμού.

Στο μακρομόριο της λιγνίνης οι δομικές μονάδες του φαινυλοπροπανίου συνδέονται μεταξύ τους με αιθερικούς δεσμούς (C-O-C) και δεσμούς άνθρακα (C-C). Οι δεσμοί άνθρακα είναι πολύ ανθεκτικοί σε χημική διάσπαση και είναι ο κύριος παράγοντας που εμποδίζει τη διάσπαση της λιγνίνης σε μονομερείς μονάδες κατά τους διάφορους χειρισμούς, όπως η υδρογόνωση, αιθανόλυση κ.ά. Οι δεσμοί άνθρακα μπορεί να εμφανίζονται είτε μεταξύ δύο δακτυλίων του φαινυλοπροπανίου, είτε μεταξύ δύο πλευρικών αλυσίδων του προπανίου, είτε μεταξύ ενός δακτυλίου και

μιας πλευρικής αλυσίδας. Οι αιθερικοί δεσμοί είναι ευαίσθητοι στην επίδραση χημικών αντιδραστηρίων και διασπώνται σχετικά εύκολα, ενώ οι δεσμοί άνθρακα απαιτούν δραστική οξείδωση για να διασπασθούν.



Εικόνα 2.9. Η δομή του μακρομορίου της λιγνίνης

Γενικά πιστεύεται ότι η λιγνίνη είναι ένα πολύπλοκο πολυμερές του οποίου η πολύπλοκη δομή δεν οφείλεται στην ύπαρξη διαφόρων δομικών μονάδων αλλά στην ποικιλότητα των δεσμών που τις συνδέουν μεταξύ τους.

Σημαντική προσέγγιση στη φυσική δομή της λιγνίνης των κωνοφόρων θεωρείται το μοντέλο λιγνίνης που πρότεινε πρώτος ο Freudenberg το 1964 μετά από βιοχημικές έρευνες αναφορικά με την βιοσύνθεση της λιγνίνης.

Το μοντέλο του Freudenberg περιλάμβανε 18 μονάδες φαινυλοπροπανίου ως ένα τμήμα του μακρομορίου της πρωτολιγνίνης (η λιγνίνη όπως βρίσκεται στη φυσική της κατάσταση) που πιστεύεται ότι αποτελείται από 100 και πλέον δομικές μονάδες. Αργότερα προτάθηκαν νέα μοντέλα από άλλους ερευνητές που είχαν επίσης το βασικό μειονέκτημα ότι περιγραφόταν από μικρό αριθμό δομικών μονάδων. Το 1974 οι Glaser και Glaser χρησιμοποιώντας ηλεκτρονικό υπολογιστή σχεδίασαν ένα μοντέλο της λιγνίνης κωνοφόρων αρχικά με 80 και αργότερα με 94 μονάδες φαινυλοπροπανίου που αντιστοιχεί σε μοριακό βάρος της τάξης 17.000 και δίνει μια περισσότερο ολοκληρωμένη εικόνα του μεγαλομορίου της λιγνίνης [10].

Με βάση αποτελέσματα μελετών διαφόρων παρασκευασμάτων λιγνίνης τα οποία παρασκευάστηκαν με διάφορες τεχνικές εκτιμάται ότι το μοριακό βάρος της πρωτολιγνίνης είναι πολύ μεγαλύτερο από 100.000. Το μοριακό αυτό βάρος αντιστοιχεί σε ένα μέσο βαθμό πολυμερισμού μεγαλύτερο από 500.

Η λιγνίνη δεν είναι ομοιόμορφο υλικό. Η χημική της σύσταση και δομή ποικίλει στα διάφορα φυτικά είδη, στα διάφορα μέρη του κορμού, στα διάφορα κύτταρα ακόμη και στα διάφορα κυτταρικά τοιχώματα. Πιστεύεται ότι η λιγνίνη των κωνοφόρων δομείται κυρίως από το γουϊακλικό προπάνιο (Gu) ως δομική μονάδα και κατά ένα μικρό ποσοστό από συρινγκλικό (Sy) και π-κουμαρλικό (H) προπάνιο με αναλογία κατά μέσο όρο $Gu : Sy : H = 90 : 3 : 7$. Η λιγνίνη των πλατυφύλλων περιέχει μεγάλο ποσοστό συρινγκλικού προπανίου που κυμαίνεται στα διάφορα είδη από 20-60% και μικρότερο ποσοστό π-κουμαρλικών μονάδων.

Μεγάλες διαφορές υπάρχουν επίσης στο βαθμό πολυμερισμού μεταξύ κωνοφόρων και πλατυφύλλων. Γενικά εκτιμάται ότι η λιγνίνη στα κωνοφόρα έχει 2-5 φορές μεγαλύτερο βαθμό πολυμερισμού από ότι στα πλατύφυλλα. Η διαφορά αυτή αποδίδεται στο μεγάλο ποσοστό των συρινγκλικών μονάδων (οι οποίες έχουν μόνο μια θέση πολυμερισμού) και στο μικρό ποσοστό των π-κουμαρλικών μονάδων (οι οποίες έχουν τρεις θέσεις πολυμερισμού) της λιγνίνης των πλατυφύλλων [2].

Από τις ενεργές ομάδες της λιγνίνης η πιο χαρακτηριστική είναι η ομάδα των μεθοξυλίων ($-OCH_3$). Ο αριθμός των μεθοξυλίων είναι χαρακτηριστικό μέγεθος για τον προσδιορισμό της λιγνίνης. Το ποσοστό των μεθοξυλίων στην πρωτολιγνίνη των κωνοφόρων εκτιμάται σε 15-16% ενώ στα πλατύφυλλα λόγω της ύπαρξης και συρινγκλικών μονάδων το ποσοστό είναι μεγαλύτερο (20.5-21.5 %). Άλλη

κατηγορία ενεργών ομάδων είναι οι υδροξυλικές ομάδες (-OH) μέρος των οποίων εμφανίζεται στο βενζολικό δακτύλιο (φαινολικά υδροξύλια) και τα υπόλοιπα στην αλυσίδα του προπανίου (αλειφατικά υδροξύλια). Πολλές από τις συνήθεις αντιδράσεις της λιγνίνης οφείλονται στην πρόσληψη ή απώλεια υδροξυλίων. Σε μικρά ποσοστά έχουν βρεθεί στη λιγνίνη καρβοξυλικές (-COOH) και καρβονυλικές (-CO) ομάδες ως ενεργές ομάδες.

Εκχυλίσματα

Εκτός από τα δομικά συστατικά των κυτταρικών τοιχωμάτων υπάρχει στο ξύλο ένας μεγάλος αριθμός οργανικών χημικών ενώσεων με μικρό μόριο οι οποίες *μπορούν να εκχυλισθούν από το ξύλο με ουδέτερους διαλύτες χωρίς να αλλάξει η δομή του*. Οι χημικές αυτές ουσίες ονομάζονται εκχυλίσματα.

Εναποτίθενται στις κυτταρικές κοιλότητες και σε μικροδιάκενα των κυτταρικών τοιχωμάτων κατά τη διαφοροποίηση των ξύλινων ιστών ως αποταμιευτικές και προστατευτικές ουσίες ή συνιστούν υπολείμματα του νεκρού πρωτοπλάσματος. Τα ανόργανα συστατικά, οι φυτικές ορμόνες και οι χυμοί των δέντρων ανήκουν επίσης στα εκχυλίσματα.

Το ποσοστό των εκχυλισμάτων στο ξύλο των δασικών ειδών της ευκράτου ζώνης κυμαίνεται από 1 έως 10%, ενώ είναι αυξημένο στις ρίζες και τους τραυματικούς ιστούς. Αντίθετα το ποσοστό των εκχυλισμάτων σε ξύλο τροπικών ειδών μπορεί να φθάσει έως 25%. Το παραπάνω ποσοστό στο ίδιο δασικό είδος εξαρτάται από τη θέση λήψης του δείγματος, τις εδαφικές και κλιματικές συνθήκες, τις μεταβολές που υποβλήθηκαν ανάλογα με τη μέθοδο απομόνωσής τους κ. ά. Υπάρχει επίσης μεγάλη ποικιλότητα όσον αφορά το είδος και τις ποσότητες των εκχυλισμάτων μεταξύ διαφόρων τμημάτων του δέντρου ιδίως ανάμεσα σε σομφό και εγκάρδιο καθώς και μεταξύ των διαφόρων στοιχείων των ξυλωδών ιστών.

Τα εκχυλίσματα στις περισσότερες των περιπτώσεων είναι εντελώς διαφορετικά είτε μεταξύ οικογενειών είτε μεταξύ γενών της ίδιας οικογένειας ή ακόμα και στα διάφορα υβρίδια, ποικιλίες και προελεύσεις του ίδιου είδους. Βέβαια όλα τα είδη των εκχυλισμάτων δεν απαντούν σε κάθε είδος ξύλου. Έχει παρατηρηθεί ότι για κάθε είδος ξύλου υπάρχει μία χαρακτηριστική ένωση των εκχυλισμάτων σχεδόν αποκλειστική σ' αυτό είτε πρόκειται για οικογένεια είτε γένος είτε είδος ξύλου. Το γεγονός αυτό άλλωστε αποτελεί τη βάση μίας «**χημειοταξινόμησης**» οποία

ταξινομεί τα φυτά με βάση την χημική τους σύσταση. Υπάρχουν π.χ. για το γένος *Pinus*, 11 χαρακτηριστικές ενώσεις που ανιχνεύονται μόνο σ' αυτό το γένος και πουθενά αλλού [2].

Όπως αναφέρθηκε, τα εκχυλίσματα δεν αποτελούν δομικό συστατικό των κυτταρικών τοιχωμάτων αλλά συνοδές ουσίες που σχηματίζονται κατά κανόνα μετά την ανάπτυξη και διαφοροποίηση των κυττάρων. Αν και τα διάφορα συστατικά τους αποτελούν πολύ μικρές ποσότητες σε σχέση με τη μάζα του ξύλου, φαίνεται ότι έχουν ζωτική βιολογική αποστολή.

Τα **φαινολικά** συστατικά του ξύλου σχηματίζονται κυρίως με τη νέκρωση των κυττάρων και ιδιαίτερα κατά την μετατροπή του σομού σε εγκάρδιο και σκοπό έχουν την προστασία των νεκρών ιστών των δένδρων από τους μικροοργανισμούς (μύκητες, βακτήρια) ακόμη και από έντομα. Ορισμένες φαινολικές ενώσεις απαντούν μόνο σε ορισμένες οικογένειες (ή γένη) και χρησιμοποιούνται στην χημειοσυστηματική. Στα φαινολικά συστατικά οφείλεται το χρώμα και η φυσική αντοχή του ξύλου σε διάφορους μικροοργανισμούς.

Τα **πηκτικά** συστατικά ή αιθέρια έλαια χρησιμεύουν κυρίως για την προσέλκυση διαφόρων εντόμων για τη διεξαγωγή της επικονίασης. Πολλά πηκτικά συστατικά περιέχουν επίσης μυκητοκτόνους και βακτηριοκτόνους ουσίες.

Τα διάφορα **κόμια** και οι **ρητίνες** που εκκρίνονται μετά την πλήγωση ή προσβολή από έντομα, μύκητες ή βακτήρια έχουν καθαρά προστατευτικό χαρακτήρα. Στα εκκρίματα αυτά έχουν συχνά βρεθεί δραστικές τοξικές ουσίες. Επίσης οι διάφοροι αποχρωματισμοί του σομού ξύλου που προκαλούνται από διάφορες προσβολές οφείλονται σε συγκέντρωση φαινολικών ή άλλων τοξικών ουσιών. Στις προστατευτικές τοξικές ουσίες περιλαμβάνονται και τα διάφορα αλκαλοειδή.

Οι **υδατάνθρακες** και ιδιαίτερα το άμυλο, τα λίπη ακόμη και τα τερπένια αποτελούν αποταμιευτικές ουσίες (εφεδρείες) που χρησιμοποιούνται από τα δέντρα στις περιόδους περιορισμένης φωτοσύνθεσης (π.χ. χειμώνα, περίοδοι ξηρασίας) ή σε περιόδους καρποφορίας. Για το λόγο αυτό τα πιο πάνω συστατικά αποθηκεύονται κυρίως στις ακτίνες του ξύλου ώστε να είναι εύκολη η μεταφορά τους στην περιοχή του καμβίου.

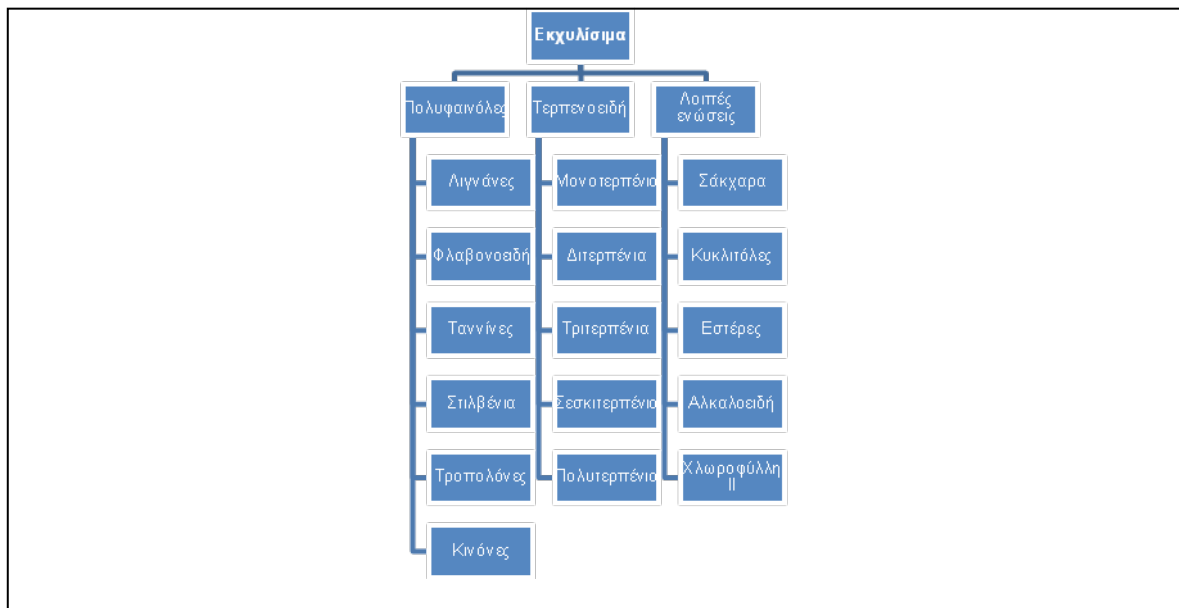
Όπως έχει ήδη αναφερθεί η ποικιλότητα των εκχυλισμάτων αποτελεί σπουδαίο μέσο της χημειοσυστηματικής και της γενετικής βελτίωσης των δασικών

δέντρων. Η αντοχή των δέντρων στις ασθένειες, η αντοχή του ξύλου στη σήψη και τις προσβολές εντόμων, το χρώμα και η οσμή του ξύλου, η παραγωγή ρητίνης και άλλων εκχυλισμάτων ελέγχονται σε μεγάλο βαθμό από γενετικούς παράγοντες. Τα φαινορικά συστατικά και τα μονοτερπένια αποτελούν την κυριότερη πηγή γενετικής ποικιλότητας [2,Ξ6].

Τα εκχυλίσματα παίζουν σπουδαίο ρόλο και στην **αξιοποίηση** του ξύλου. Επηρεάζουν σημαντικά τις μηχανικές και τις φυσικές ιδιότητες του ξύλου. Αυξάνουν το μέτρο θραύσης σε κάμψη, την αντοχή σε θλίψη παράλληλα προς τις ίνες και την αντοχή σε κρούση, ενώ μειώνουν το μέτρο ελαστικότητας. Η πυκνότητα ή το ειδικό βάρος του ξύλου αυξάνεται με την ποσότητα εκχυλισμάτων ενώ η ρίκνωση ελαττώνεται. Η παρουσία των εκχυλισμάτων μειώνει την διαπερατότητα και επηρεάζει την κίνηση στη μάζα του ξύλου των συντηρητικών και των χημικών καθώς και την ταχύτητα ξήρανσης. Τα υδρόφοβα εκχυλίσματα (τερπένια, λίπη, κηροί) μειώνουν την υγρασκοπικότητα και δρουν ως προστατευτικές ουσίες.

Συνοπτικά, τα εκχυλίσματα μπορούν να καταταχθούν όπως φαίνεται στην εικόνα 2.10.

Γενικά τα διάφορα εκχυλίσματα είναι εκείνα που δίνουν στο κάθε είδος ξύλου την ιδιαιτερότητά του. Το χρώμα και η μεταβλητότητα του στις διάφορες κατευθύνσεις του κορμού καθώς και τα αιθέρια έλαια έχουν αισθητική αξία. Η μεταβλητότητα του χρώματος στα διάφορα είδη και ή οσμή χρησιμεύουν συχνά ως μέσο αναγνώρισης του είδους του ξύλου. Ορισμένα εκχυλίσματα εξασφαλίζουν μεγάλη αντοχή του ξύλου στη σήψη ενώ το πυρίτιο προσδίδει αντοχή στους θαλάσσιους οργανισμούς. Τα εκχυλίσματα αποτελούν τη βάση για την παραγωγή ενός μεγάλου αριθμού πολύτιμων προϊόντων [2].



Εικόνα 2.10. Τα διάφορα εκχύλισμα συστατικά του ξύλου [3]

Ανόργανα Συστάτικα

Τα ανόργανα συστατικά αντιπροσωπεύουν ένα ποσοστό **0,2-1% της ξηρής μάζας του ξύλου**. Σε ορισμένα τροπικά ξύλα το ποσοστό των ανόργανων συστατικών φθάνει έως 5%. Το ποσοστό και η σύσταση των ανόργανων ουσιών στο ξύλο ποικίλει ανάλογα με το είδος του δέντρου, το τμήμα του δέντρου απ' το οποίο προέρχεται το δείγμα, ανάλογα με τις κλιματικές και εδαφολογικές συνθήκες του περιβάλλοντος και ανάλογα με την εποχή που γίνεται η υλοτομία. Γενικά τα πλατύφυλλα έχουν μεγαλύτερο ποσοστό απ' ότι τα κωνοφόρα, το εγκάρδιο απ' ότι το σομφό, και το πρώιμο απ' ότι το όψιμο ξύλο. Το ξύλο των κλάδων, των ριζών, ο φλοιός και το φύλλωμα περιέχουν μεγαλύτερα ποσοστά. Ειδικότερα έχουμε μια **βαθμιαία ελάττωση** των ανόργανων ουσιών μέσα στο δέντρο κατά τη σειρά: [2]

φύλλα (βελόνες) → φλοιός → μικρές ρίζες → μικροί κλάδοι →
μεγάλες ρίζες → μεγάλοι κλάδοι → κορμός

Σύσταση

Τα αφθονότερα ανόργανα συστατικά της δασικής ύλης είναι τα Si, Ca, K και Mg, ενώ ακολουθούν τα Mn, Na, P, Al, Fe και Zn. Εκτός από τα κύρια αυτά στοιχεία, στο ξύλο υπάρχουν σε πολύ μικρές ποσότητες και περίπου 50 άλλα στοιχεία (ιχνοστοιχεία).

Τα ανόργανα συστατικά απαντούν συνήθως με τη μορφή αλάτων με ανόργανα αλλά και οργανικά οξέα ή με τη μορφή οξειδίων μετάλλων π.χ. Na_2O , CaO , K_2O , MgO , Fe_2O_3 , κ.λ.π. Πολλά ανόργανα στοιχεία σχηματίζουν άλατα και με τις καρβοξυλικές ομάδες των συστατικών των κυτταρικών τοιχωμάτων. Η τέφρα του ξύλου εκτός των άλλων αλάτων περιέχει και ποτάσα (ανθρακικό κάλιο, K_2CO_3), η οποία παλαιότερα χρησιμοποιήθηκε για την πλύση ασπροούχων [10].

Τα μεταλλικά στοιχεία συνήθως προσλαμβάνονται στα δέντρα από το έδαφος με τη βοήθεια του ριζικού τους συστήματος και μεταφέρονται στα φύλλα και στη συνέχεια σε όλες τις περιοχές τους καθώς αυτά αναπτύσσονται [2]. Μερικά από αυτά είναι απαραίτητα στην αύξηση των φυτών και των δέντρων γιατί αποτελούν απαραίτητους καταλύτες για την παραγωγή της χλωροφύλλης, την φωτοσύνθεση και την βιοσύνθεση των συστατικών του ξύλου. Έλλειψη ορισμένων ανόργανων στοιχείων προκαλεί μείωση της αύξησης των δέντρων, κιτρίνισμα των φύλλων, ξήρανση κλάδων, ακόμη και ξήρανση των δέντρων. Αντίθετα είναι γνωστή η επίδραση της λίπανσης στην ανάπτυξη και ζωτικότητα των δέντρων [2].

2.2.3.2.4 Χημική Σύσταση του Φλοιού

Ο φλοιός συμμετέχει με μέσο ποσοστό 10-15% περίπου στο συνολικό όγκο ενός δέντρου. Εκτός των διαφορών στη δομή και τις ιδιότητες ο φλοιός έχει και διαφορετική χημική σύσταση από το ξύλο. Χαρακτηριστικά του φλοιού σε σύγκριση με το ξύλο είναι:

Το μεγαλύτερο ποσοστό εκχυλισμάτων, πηκτινικών ουσιών, ανόργανων συστατικών και λιγνίνης, το μικρότερο ποσοστό κυτταρίνης και ημικυτταρινών, και ότι περιέχει επιπλέον χημικές ουσίες όπως ορισμένες πολυφαινολικές ενώσεις (κυρίως φαινολικά οξέα) και σουβερίνη.

Η **σουβερίνη** είναι σύνθετη πολυμερής ουσία και αποτελείται από μίγμα πολυεστέρων αλειφατικών, υδροξυ-αλειφατικών, και φαινολικών οξέων. Στην εστεροποίηση πιστεύεται ότι συμμετέχει και η γλυκερίνη. Αποτελεί πολύτιμη πρώτη ύλη για την απομόνωση υδροξυ-αλειφατικών οξέων. Η σύσταση της διαφέρει στα διάφορα δασοπονικά είδη. Είναι υδρόφοβη ουσία και γι' αυτό κατά μεγάλο μέρος αδιάλυτη στους κοινούς διαλύτες. Δεν υδρολύεται ακόμα και σε πυκνά ανόργανα οξέα. Ο διαχωρισμός και η απομόνωση της από το φλοιό απαιτεί σαπωνοποίηση με αλκαλικά διαλύματα.

Η μεγαλύτερη παρουσία εκχυλισμάτων, ιδιαίτερα των πολυφαινολών και της σουβερίνης, καθιστά δύσκολη την απομόνωση και τον προσδιορισμό των δομικών συστατικών του ξύλου.

Η χημική σύσταση διαφέρει στον **εσωτερικό** και στον **εξωτερικό** φλοιό. Ο εσωτερικός φλοιός περιέχει περισσότερα εκχυλίσματα διαλυτά στο νερό και στην αλκοόλη, περισσότερη τέφρα, περισσότερες ημικυτταρίνες και περισσότερη κυτταρίνη από τον εξωτερικό φλοιό. Αντίθετα ο εξωτερικός φλοιός περιέχει περισσότερες πολυφαινόλες, φαινολικά οξέα και λιγνίνη.

Η σουβερίνη βρίσκεται στον εξωτερικό φλοιό σε ποσοστό που ποικίλει σε μεγάλα όρια από 1-40% στα διάφορα είδη. Γενικά, στα κωνοφόρα το ποσοστό της είναι μικρό έως 5%. Ο εσωτερικός φλοιός είναι πλούσιος σε πηκτινικές ουσίες οι οποίες βρίσκονται σε μεγάλα ποσοστά στο φλοιό που κυμαίνονται από 2-7% ανάλογα με το δασοπονικό είδος.

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, ένα από τα χαρακτηριστικά του φλοιού είναι το μεγάλο ποσοστό εκχυλισμάτων. Το ποσοστό αυτό κυμαίνεται στα περισσότερα είδη από 20 - 35% και δεν είναι σπάνιες οι περιπτώσεις που υπερβαίνει το 50%. Το ποσοστό των εκχυλισμάτων εξαρτάται επίσης από το είδος των διαλυτών και την σειρά εκχύλισης και μεταβάλλεται σε μεγάλο βαθμό με την ηλικία, την θέση του φλοιού στον κορμό των δέντρων και την εποχή του έτους.

Ο φλοιός των δέντρων, ιδιαίτερα των πλατυφύλλων, περιέχει πρωτεΐνες σε μεγάλο ποσοστό. Σύμφωνα με μετρήσεις το ποσοστό των πρωτεϊνών ήταν 3,8% και 5% στον εξωτερικό και εσωτερικό φλοιό αντίστοιχα της σημύδας, και 21,6% στον εσωτερικό φλοιό της ακακίας. Το ποσοστό των πρωτεϊνών κυμαίνεται σημαντικά κατά την διάρκεια του έτους. Στο φλοιό περιέχονται επίσης διάφορα αλκαλοειδή και βιταμίνες.

Ο φλοιός συγκρινόμενος με το ξύλο περιέχει **δέκα φορές** περισσότερα ανόργανα συστατικά. Γενικά, το μεγαλύτερο μέρος της τέφρας του φλοιού αποτελείται από Ca (περισσότερο από 60%) και K (μέχρι 30%). Το Na, το Mg και ο Fe αποτελούν μικρό μέρος της τέφρας. Μερικά είδη περιέχουν σε μεγάλο ποσοστό Si (30-40%).

Το ποσοστό της κυτταρίνης του φλοιού ποικίλει σε μεγάλο βαθμό στα διάφορα είδη και κυμαίνεται από 20 - 40% της ξηρής μάζας φλοιού «ελεύθερου

εκχυλισμάτων» και επίσης παρουσιάζει κατά 10-20% περίπου μικρότερο βαθμό πολυμερισμού από την κυτταρίνη του ξύλου.

Οι ημικυτταρίνες του φλοιού έχουν την ίδια περίπου χημική δομή με τις ημικυτταρίνες του ξύλου. Διαφορές υπάρχουν κυρίως στη σύνθεση των πολυμερών μορίων (αναλογία των επί μέρους σακχάρων) γι' αυτό και ο διαχωρισμός τους με τις μεθόδους που χρησιμοποιούνται στο ξύλο δεν είναι πλήρης. Το μεγαλύτερο μέρος των ημικυτταρινών αποτελείται από πεντοζάνες (ξυλόζη και αραβινόζη). Οι πεντοζάνες και ιδιαίτερα οι ξυλάνες είναι περισσότερες στο φλοιό των πλατυφύλλων (12-20%) από ότι στα κωνοφόρα (5-10%). Αντίθετα οι μαννάνες και οι γαλακτάνες είναι περισσότερες στο φλοιό των κωνοφόρων.

Μελέτες λιγνίνης φλοιού διαφόρων δασοπονικών ειδών έδειξαν ότι η λιγνίνη στα κωνοφόρα αποτελείται όπως και στο ξύλο κυρίως από γουαϊακυλικές μονάδες αλλά έχει σημαντικά μεγαλύτερο ποσοστό π-κουμαρυλικών μονάδων. Η λιγνίνη φλοιού πλατυφύλλων αποτελείται όπως και του ξύλου από γουαϊακυλικές και συρινγκυλικές μονάδες με μεγαλύτερο όμως ποσοστό γουαϊακυλικών μονάδων.

Το ποσοστό της «ψευδολιγνίνης» φλοιού διαφόρων δασοπονικών ειδών κυμαίνεται από 35-60% της ξηρής μάζας φλοιού «ελεύθερου εκχυλισμάτων». Στο ποσοστό αυτό περιέχονται κατά κανόνα η σουβερίνη και τα φαινολικά οξέα που δεν διαλύονται σε ουδέτερους διαλύτες, αλλά απομακρύνονται αργότερα με σαπωνοποίηση με αλκαλικά διαλύματα.

Το ποσοστό των φαινολικών ουσιών αποτελεί το 10-40% του φλοιού. Σε μερικά είδη ο φλοιός περιέχει 30-40% φαινολικά συστατικά και κυρίως ταννίνες. [2].

2.2.3.2.5 Χημική Σύσταση του Φυλλώματος

Το φύλλωμα των δέντρων (βελόνες κωνοφόρων και φύλλα πλατυφύλλων) σε αντίθεση με το ξύλο και το φλοιό περιέχουν ένα μεγάλο αριθμό χημικών ενώσεων οι οποίες σχετίζονται περισσότερο ή λιγότερο με τον μηχανισμό φωτοσύνθεσης των δέντρων. Οι ενώσεις αυτές ανήκουν στα εκχυλίσιμα και είναι χρωστικές αφού δίδουν στα φύλλα και στις βελόνες το χαρακτηριστικό τους χρώμα. Από τις χρωστικές αυτές σημαντικότερες είναι η χλωροφύλλη και το καροτένιο.

Η **χλωροφύλλη** ($C_{50}H_{70}MgN_4O_5$) κατέχει την κύρια θέση μεταξύ τους. Συγκρατείται από τους χλωροπλάστες που είναι δισκοειδείς μεμβράνες μέσα στα φυτικά κύτταρα. Σ' αυτούς γίνεται η διαδικασία της φωτοσύνθεσης και η μετατροπή

και αποθήκευση της ηλιακής ενέργειας σε χημική. Απορροφά έντονα το κόκκινο και κυανούν τμήμα του ηλιακού φάσματος ανακλώντας έτσι ένα πράσινο «φως», χρώμα.

Η χλωροφύλλη δεν είναι πολύ σταθερή ένωση. Διασπάται από τη θερμότητα γι' αυτό το λόγο πευκοβελόνες πυρολυόμενες σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες περί τους 100 °C, χάνουν το χρώμα τους ακόμα και από το άμεσο ηλιακό φως. Για να αναπληρώσει τις απώλειες και να κρατά ένα σταθερό επίπεδο το φυτό συνθέτει συνεχώς χλωροφύλλη. Η σύνθεση αυτή ευνοείται από σχετικά υψηλότερες, της μέσης, θερμοκρασίες (π.χ. καλοκαίρι) και διάχυτο ηλιακό φως. Στις πεσμένες βελόνες όπου δεν γίνεται η αναπλήρωση αυτή το πράσινο χρώμα χάνεται.

Το **καροτένιο** (C₄₀H₃₈) που επίσης βρίσκεται στα φύλλα πολλών δέντρων περιέχεται στους χλωροπλάστες. Απορροφά το κυανούν και κυανοπράσινο τμήμα του ηλιακού φάσματος δίδοντας στα φύλλα ένα κίτρινο χρώμα. Είναι σαν ένωση σταθερότερη της χλωροφύλλης και γι' αυτό παραμένει στα φύλλα μετά την εξαφάνισή της δίνοντας τους έτσι ένα κίτρινο χρώμα [3].

Επειδή οι αζωτούχες ενώσεις, όπως η χλωροφύλλη, είναι απαραίτητες για την φωτοσύνθεση, το φύλλωμα περιέχει μεγάλο ποσοστό αζώτου (φύλλωμα 1%, ξύλο 0,1%, φλοιός 0,2%). Έτσι η χλωροφύλλη και οι πρωτεΐνες αποτελούν κύρια συστατικά του φυλλώματος. Οι βελόνες των κωνοφόρων περιέχουν 6-8% του ξηρού βάρους τους πρωτεΐνες. Το ποσοστό των πρωτεϊνών είναι μεγαλύτερο στα φύλλα πλατυφύλλων. Σε υβρίδια λεύκης βρέθηκε να κυμαίνεται γύρω στο 20%.

Το φύλλωμα περιέχει επίσης σε σχετικά μεγάλες ποσότητες **αιθέρια έλαια** (βιομηχανική εκχύλιση βελονών πεύκων δίδει 2-3% τερπένια), ρητινικά οξέα, λιπαρά οξέα και κηρούς (το ποσοστό των εκχυλισμάτων σε μη πολικούς διαλύτες ανέρχεται σε 10-15%), στερόλες, καροτινοειδή, αλκαλοειδή, βιταμίνες και ένα μεγάλο αριθμό μεμονωμένων χημικών ενώσεων.

Οι χημικές ενώσεις του φυλλώματος, ιδιαίτερα τα τερπένια, ποικίλουν στα διάφορα είδη και προελεύσεις των δασοπονικών δέντρων και χρησιμοποιούνται στην χημειοσυστηματική και στη γενετική.

Το φύλλωμα σε σχέση με το ξύλο και το φλοιό περιέχει περισσότερα ανόργανα συστατικά. Όπως και τα άλλα μέρη του δέντρου, το φύλλωμα περιέχει κυτταρίνη, ημικυτταρίνες και λιγνίνη. Σε σχέση με το ξύλο η δομή και η σύσταση των δομικών συστατικών του φυλλώματος, διαφέρει σημαντικά γι' αυτό οι μέθοδοι

που χρησιμοποιούνται για την χημική ανάλυση του ξύλου δεν αποδίδουν πιστά την χημική σύσταση του φυλλώματος. [2].

2.2.4 Οι εξεταζόμενες δασικές ύλες: *Pinus halepensis* και *Cistus incanus*

Η χαλέπιος πεύκη (*Pinus halepensis* – πεύκη η κοινή): είναι ένα είδος πεύκου που ευδοκimeί στην Μεσόγειο. Οι περιοχές στις οποίες βρίσκεται εκτείνονται από το Μαρόκο και την Ισπανία στην νότια Γαλλία, την Ιταλία, την Κροατία, την Ελλάδα, τη βόρεια Λιβύη και φτάνει ως τη Συρία, την Ιορδανία και το Ισραήλ. Συνήθως φύτεται σε χαμηλά υψόμετρα μέχρι 200 m, αλλά έχουν παρατηρηθεί περιπτώσεις στην Ισπανία όπου φτάνει τα 1000 m και στο Μαρόκο και την Αλγερία όπου φύτεται ακόμα και σε υψόμετρο 1700 m.

Ο λόγος για τον οποίο επιλέξαμε αυτή τη δασική ύλη για τα πειράματά μας είναι γιατί είναι αντιπροσωπευτική: είναι εξαιρετικά εύφλεκτη, βρίσκεται σε αφθονία στην Ελλάδα και ένα μεγάλο ποσοστό των δασικών πυρκαγιών στην Ελλάδα οφείλονται σε αυτή [5].

Ως δέντρο είναι λιτοδίαιτο, προσαρμόζεται εύκολα και αναπτύσσεται ακόμα και σε άγονα, ξηρά και αβαθή εδάφη, για αυτό και χρησιμοποιείται συχνά σε δενδροφύτευση σε άλση και παρουσιάζεται συχνά σε ξερονήσια. Είναι φωτόφιλο, και έχει απαιτήσεις σε φως μεγαλύτερες όλων των πεύκων, με μόνη εξαίρεση την κουκουναριά (*Pinus pinea*).

Μορφολογία

Είναι δένδρο μεσαίου μεγέθους, που φθάνει σε ύψος από 15-25 m, με κορμό διαμέτρου μέχρι 60 cm (σε εξαιρετικές περιπτώσεις μπορεί να φθάσει και το 1 m). Ο φλοιός του είναι χονδρός, με βαθιά ρήγματα στη βάση του κορμού και λεπτός στην κορυφή. Στην συνήθη περίπτωση ο κορμός του είναι ευθυτενής με κανονικά σπονδυλώματα. Η κόμη του σε μικρή ηλικία, έχει σχήμα κωνικό, που όσο μεγαλώνει διαπλατύνεται. Τα κλαδιά έχουν χρώμα ερυθρόφαιο ή αργυροτεφρώδες και είναι μέτρια ισχυρά. Ο φλοιός του είναι λείος και ξηρός, προς το άνω μέρος του δέντρου αργυροτεφρόχρους και προς το κάτω μέρος του δέντρου ορφνέρυθρος. Το χρώμα του δέντρου είναι ελαφρώς γκρι όταν είναι σε νεαρή ηλικία, το οποίο μετατρέπεται σε ερυθροκαστανό με κατά μήκος φολιδωτές σχισμές. Οι ρίζες του είναι βαθιές, πασσαλώδεις με ισχυρά πλάγια τμήματα.

Το **φύλλωμά** του αποτελείται από λεπτά, ευθεία και ευλύγιστα ζεύγη πευκοβελονών, μήκους 8-13 cm και πλάτους έως 1.5 mm. Το χρώμα τους είναι ανοιχτό ελαιώδες πράσινο, είναι λείες και είναι στερεωμένες σε ισχυρή θήκη. Η διάρκεια ζωής τους είναι 2 έτη.

Οι **καρποί** της χαλεπίου πεύκης (κώνοι ή κοινώς κουκουνάκια) έχουν σχήμα στενό, ωοειδές ή κωνικό, έχουν μήκος 5-10 cm και το πλάτος στη βάση τους όταν είναι κλειστοί είναι 2-3 cm. Οι κώνοι της είναι αρχικά πράσινοι και με την πάροδο του χρόνου ωριμάζουν και στους 24 μήνες παίρνουν ένα ερυθροκάστανο χρώμα. Το χαρακτηριστικό που τους διαχωρίζει από την τραχεία πεύκη είναι ότι έχουν ποδίσκο. Οι κώνοι ανοίγουν σταδιακά καθώς περνούν τα χρόνια την περίοδο του Απριλίου-Μαΐου ή αφού έχουν θερμανθεί έντονα από κάποια πυρκαγιά, ώστε να απελευθερώσουν τα σπέρματά τους και αποκτούν πλάτος 5-8 cm.



Εικόνα 2.11. Χαλέπιος πεύκη α. Μορφή δένδρου β. Κορμός [H4]

Τα **σπέρματα** έχουν μήκος 5-7 mm, καστανοφαιού χρώματος με μελανά στίγματα. Τα πτερύγια είναι ανοιχτού καστανού χρώματος, 20 mm και διασπείρονται από τον αέρα.



Εικόνα 2.12. α. Θηλυκό άνθος χαλεπίου πεύκης β. Κώνος χαλεπίου πεύκης [H4]

Τέλος, τα **άνθη** της είναι μονογενή. Τα αρρενα είναι κυλινδρικά, με τους κιτρινοπορτοκαλόχρους ιούλους να είναι μικρότεροι από εκείνους της τραχείας, βρίσκονται στις μασχάλες των βελονών και στη βάση των ετησίων βλαστών. Τα θήλεα άνθη βρίσκονται στο άκρο των ετησίων βλαστών, είναι λιγότερα από την τραχεία, έχουν τη μορφή υπερκόκκινων (ερυθροϊοχρόων) κωνίσκων με ποδίσκο, και στην αρχή είναι όρθια, αλλά μετά την επικονίαση στρέφονται προς τα κάτω. Η άνθιση πραγματοποιείται τους μήνες Μάρτιο – Απρίλιο. [12]



Εικόνα 2.13. Λεπτομέρεια από πευκοβελόνες της χαλεπίου πεύκης [H4]

Λαδανιά (Cistus incanus): Συναντάται σε μεγάλους πληθυσμούς , σε πετρώδεις πλαγιές και θαμνότοπους και η περίοδος άνθισής της είναι απο τον Μάϊο μέχρι τον Ιούνιο. Είναι αιώνιοι, χαμηλοί και εύοσμοι θάμνοι που βρίσκονται στα ξηρά ή δύσκολα χώματα σε όλη την περιοχή της Μεσογείου, από το Μαρόκο και την Πορτογαλία κατευθείαν στη Μέση Ανατολή και στις Κανάριες νήσους.[H3]Ανήκει στην οικογένεια Cistaceae και στην οικογένεια αυτή περιλαμβάνονται περίπου 20 είδη.



Εικόνα 2.14: *Cistus incanus*

Είναι αρωματικός θάμνος με πολλά κλαδιά και ύψος 30-80 cm με κοντές, λευκές, κολλώδεις τρίχες. Το ύψος του μπορεί να φτάσει ακόμα και το 1 μέτρο , όπως και η διάμετρός του. Έχει φύλλα με μίσχο και κυματιστό περίγραμμα. Το χαρακτηριστικό του είναι τα ρόδινα, λεπτά και τσαλακωμένα πέταλα τα οποία έχουν πλάτος 40 – 60 mm.[H3] [H4]

Τα φύλλα έχουν σχήμα ωσειδές, παρυφές κυματιστές και είναι πολύ τριχωτά. Τα νεύρα είναι πολύ εμφανή δίνοντας στο φυτό ρυτιδιασμένη όψη. Δημιουργεί πολύ όμορφα μεγάλα ροζ άνθη. Φέρει ερμαφρόδιτα άνθη που μπορούν να αυτογονιμοποιηθούν, ή γίνεται επικονίαση συνήθως από μέλισσες. Ο καρπός είναι πεντάχωρη τριχωτή κάψα και οι σπόροι ωριμάζουν τον Αύγουστο.

Η λαδανιά χαρακτηρίζεται ως φωτόφιλο είδος και δεν επιδέχεται σκίαση. Παρόλα αυτά, αντέχει στην ξηρασία αλλά και στην έκθεση σε θαλασσινούς ανέμους. Μπορεί να αναπτυχθεί ακόμα και στα πλέον ακραία περιβάλλοντα. Αναπτύσσεται ακόμη και στα πλέον φτωχά εδάφη, ξηρά ή νοπιά, ελαφριά ή μέτρια, αρκεί να είναι καλά αποστραγγιζόμενα. Ακόμα μπορεί να αναπτυχθεί σε όξινα, ουδέτερα και αλκαλικά εδάφη, δεν αντέχει όμως σε ακραίες συνθήκες οξύτητας.[H4]Χαρακτηριστικά αναφέρουμε ότι μπορεί να αναπτυχθεί σε έδαφος με ιδιότητες που παρουσιάζουν μεγάλες διακυμάνσεις μεταξύ τους όπως π.χ:

- Ρh κυμαινόμενο από 6,2 έως 8,1.
- Περιεκτικότητα CO₂ 0,1 – 88%



Εικόνα 2.15: *Cistus incanus*

2.3 Καύση της δασικής ύλης

2.3.1.1 Γενικά

Η θερμοκρασία επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό τις χημικές, φυσικές και μηχανικές ιδιότητες του ξύλου ή προκαλεί αποικοδόμηση των δομικών συστατικών σε απλές μονομερείς ενώσεις. Το μέγεθος της επίδρασης εξαρτάται από το ύψος της θερμοκρασίας, τον χρόνο επίδρασης, την ταχύτητα θέρμανσης, την υγρασία, το είδος του περιβάλλοντος μέσα στο οποίο γίνεται η θέρμανση (αδρανές ή οξειδωτικό), την εξωτερική πίεση, την παρουσία ή απουσία χημικών αντιδραστηρίων και καταλυτών, και τέλος από το είδος, την φύση και τις διαστάσεις του ξύλου [2].

Θέρμανση του ξύλου σε θερμοκρασίες μικρότερες εκείνης κατά την οποία αρχίζει η καύση του ξύλου, προκαλούν αποσυνθετικές μεταβολές των συστατικών του ξύλου (χημικές μεταβολές), που οδηγούν σε ελάττωση του βάρους και συγχρόνως μείωση της μηχανικής αντοχής.

Γενικά μπορεί να λεχθεί ότι οι σημαντικές βλάβες της δομής των κυττάρων του ξύλου, οι έντονες χημικές μεταβολές των συστατικών του και η εμφάνιση αερίων ενώσεων λόγω θερμικής διάσπασης του συμβαίνουν σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 200 °C.

Σε ορισμένες περιπτώσεις οι χημικές μεταβολές των συστατικών του ξύλου, ως συνέπεια θέρμανσης σε κατάλληλες συνθήκες, βελτιώνουν ορισμένες ιδιότητες του ξύλου π.χ. μείωση υγροσκοπικότητας και βελτίωση διαστασιακής σταθερότητας και βρίσκουν γι' αυτό πρακτική εφαρμογή [10].

Στη συνέχεια διαχωρίζουμε την επίδραση της θερμοκρασίας σε δύο θερμοκρασιακές περιοχές *α. έως 200 °C* και *β. μεγαλύτερη των 200 °C*.

2.3.1.2 Επίδραση θερμοκρασίας έως 200 °C

Θερμοκρασία έως 100 °C μειώνει την ικανότητα προσρόφησης υγρασίας από το περιβάλλον και ξηραίνει το ξύλο, αλλά η επίδραση δεν είναι μόνιμη διότι δεν έχουν προκληθεί χημικές μεταβολές στα συστατικά του. Με μείωση της θερμοκρασίας το ξύλο αποκτά τις αρχικές του ιδιότητες. Η μόνη μόνιμη παραμόρφωση του ξύλου που συμβαίνει σε θερμοκρασίες μικρότερες των 100 °C είναι η μείωση των μηχανικών αντοχών του, η οποία όμως θεωρείται ότι οφείλεται σε αντιδράσεις αποπολυμερισμού, καθώς δεν παρατηρείται μείωση του ποσοστού των υδρογονανθράκων που περιέχει. Η μείωση των μηχανικών αντοχών του ξύλου είναι

μεγαλύτερη σε ξύλα τα οποία έχουν υποστεί μακροχρόνια κατεργασία με χημικούς επιβραδυντές [2,Ξ7]

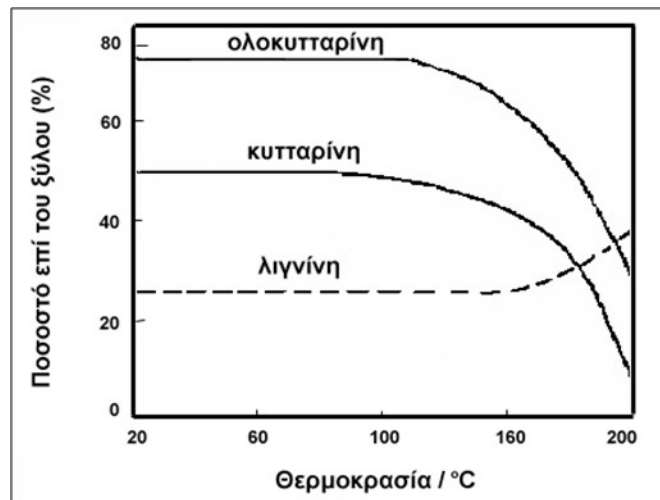
Σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 100 °C, η επίδραση στις φυσικές και μηχανικές ιδιότητες είναι ανάλογα με το ύψος της θερμοκρασίας καθώς και το χρόνο έκθεσης σε αυτήν, περισσότερο ή λιγότερο μόνιμες. Σχετικές έρευνες έδειξαν ότι σε θερμοκρασία 120 °C το ξύλο χάνει το 10% της αντοχής του σε ένα μήνα, αλλά παρουσιάζει την ίδια απώλεια αντοχής σε μια μόνο εβδομάδα αν θερμανθεί στους 140 °C.

Η μείωση των μηχανικών ιδιοτήτων είναι επίσης συνάρτηση της υγρασίας. Ξηρό ξύλο παρουσιάζει ιδιότητες πλαστικοποίησης (δυνατότητες μόνιμης παραμόρφωσης) σε θερμοκρασίες 165-180 °C. Η θερμοκρασία πλαστικοποίησης (softening point) μειώνεται με την αύξηση της υγρασίας.

Οι μόνιμες μεταβολές στις ιδιότητες του ξύλου είναι αποτέλεσμα χημικών αλλοιώσεων των πολυμερών συστατικών του. Η απώλεια βάρους που λαμβάνει χώρα είναι αποτέλεσμα μερικής αποικοδόμησης συστατικών του ξύλου και μετατροπής τους σε πτητικά προϊόντα (CO, CO₂, H₂O κ.ά.) καθώς και απώλεια εκχυλισμάτων.

Χημική ανάλυση ξύλου *Pinus silvestris* εκτεθειμένου σε διάφορες θερμοκρασίες (εικόνα 2.16) έδειξε ότι τα δομικά συστατικά του ξύλου παρουσιάζουν μεγάλη ανθεκτικότητα μέχρι τους 100 °C. Σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες το ποσοστό των πολυσακχαριτών (ολοκυτταρίνη) μειώνεται και το ποσοστό της λιγνίνης αυξάνεται.

Τα αποτελέσματα αυτά δείχνουν ότι οι πολυσακχαρίτες αρχίζουν να αποικοδομούνται σε θερμοκρασία 120-160 °C. Οι ημικυτταρίνες είναι λιγότερο ανθεκτικές στη θερμότητα από την κυτταρίνη και αρχίζουν να αποικοδομούνται στους 120 °C, ενώ το αντίστοιχο θερμικό σημείο έναρξης αποικοδόμησης της κυτταρίνης είναι 150-160 °C. Η μείωση του ποσοστού της ολοκυτταρίνης οφείλεται κατά κύριο λόγο στην μείωση του βαθμού πολυμερισμού της και στην μερική διάλυσή της κατά την απολίγνωση [2].



Εικόνα 2.16. Η θερμική αποικοδόμηση των συστατικών του ξύλου ως τους 200 °C.

Η λιγνίνη είναι περισσότερο ανθεκτική ωστόσο έχουν παρατηρηθεί διάφορες μεταβολές του μορίου της ακόμη και σε θερμοκρασίες μικρότερες των 200 °C. Η θερμοκρασία στην οποία αρχίζει να «μαλακώνει» η λιγνίνη κυμαίνεται σύμφωνα με σχετικές έρευνες από 130-190 °C και εξαρτάται από διάφορες παραμέτρους όπως είναι, η μέθοδος απομόνωσης της λιγνίνης, το μοριακό βάρος και το ποσοστό υγρασίας του δείγματος πριν αρχίσει ο θερμικός χειρισμός [2].

2.3.1.3 Επίδραση θερμοκρασίας μεγαλύτερης των 200 °C

2.3.1.3.1 Πυρόλυση

Η πυρόλυση είναι φυσικοχημική μέθοδος διάσπασης της οργανικής ύλης που γίνεται με θέρμανση χωρίς την παρουσία αέρα ή οξυγόνου.

Αποτελεί την αρχαιότερη βιομηχανική μέθοδο παραγωγής άνθρακα και χημικών προϊόντων (όπως CH_3OH , CH_3COOH , $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$) από το ξύλο και άλλα λιγνοκυτταρινικά υλικά. Μάλιστα με την πάροδο του χρόνου και την συστηματική μελέτη του φαινομένου καθορίστηκαν συνθήκες και μέσα τα οποία άλλοτε ευνοούν την παραγωγή «κάρβουνου» και άλλοτε την παραγωγή πτητικών οργανικών προϊόντων σε βάρος βέβαια του στερεού υπολείμματος. Αξίζει να σημειωθεί ότι οι συνθήκες που ευνοούν την παραγωγή «κάρβουνου», θεωρητικά τουλάχιστον, καταπολεμούν τις δασικές πυρκαγιές, εφόσον περιορίζουν την έκλυση πτητικών και άρα εύφλεκτων προϊόντων. Ανάλογα με το κύριο παραγόμενο προϊόν η πυρόλυση ονομάζεται ανθρακοποίηση, ξηρή απόσταξη, καταστρεπτική απόσταξη, υγροποίηση και αεριοποίηση [2,3].

Σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 200 °C και **απουσία αέρα** το ξύλο αποσυντίθεται (πυρολύεται). Από θερμικές αναλύσεις στις διάφορες θερμοκρασίες έγινε γνωστό ότι η θερμική διάσπαση του ξύλου αρχίζει μεταξύ 270-280 °C. Τα δομικά συστατικά του αποικοδομούνται και η ινώδης μορφή του καταστρέφεται. Η αποικοδόμηση των δομικών συστατικών συνοδεύεται με παραγωγή αερίων, υγρών προϊόντων και ξυλάνθρακα τα οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν για παραγωγή ενέργειας ή χημικών προϊόντων.

Η απόδοση του ξύλου σε ξυλάνθρακα, υγρά και αέρια προϊόντα καθώς και η χημική σύσταση αυτών εξαρτάται από το είδος του ξύλου και κυρίως από τις συνθήκες πυρόλυσης (θερμοκρασία, ταχύτητα και διάρκεια θέρμανσης), και μπορεί να μεταβληθεί με την χρησιμοποίηση κατάλληλων καταλυτών κατά τον θερμικό χειρισμό.

Η θερμοκρασία όπου αρχίζει η παραγωγή πτητικών προϊόντων εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την ταχύτητα θέρμανσης ή το χρόνο επίδρασης της [2].

Για να γίνει περισσότερο κατανοητό το φαινόμενο της πυρόλυσης του ξύλου, αξίζει να γίνει ξεχωριστή αναφορά στην αποικοδόμηση των επιμέρους δομικών συστατικών του ξύλου.

Ημικυτταρίνες

Οι ημικυτταρίνες παρουσιάζονται πιο ευαίσθητες, συγκριτικά με τα άλλα δομικά συστατικά σε υψηλές θερμοκρασίες, και το ποσοστό τους στο ξύλο μειώνεται σημαντικά όταν η θερμοκρασία υπερβεί τους 200 °C. Τα τελικά προϊόντα διάσπασης των ημικυτταρινών είναι η μεθανόλη, το οξικό οξύ και ορισμένες πτητικές ετεροκυκλικές ενώσεις (φουράνιο και βαλερολακτόνη) [10].

Κυτταρίνη

Η κυτταρίνη παρουσιάζει έντονη μείωση του βαθμού πολυμερισμού της σε θερμοκρασία μεγαλύτερη των 200 °C. Η θερμική διάσπαση της δεν συνίσταται μόνο στην διάσπαση των γλυκοζιτικών δεσμών του μακρομορίου της αλλά επί πλέον συμβαίνουν και ορισμένες αφυδραντικές και οξειδωτικές αντιδράσεις. Πιστεύεται ότι τα τελικά προϊόντα της θερμικής διάσπασης της κυτταρίνης σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 200 °C είναι οι ανυδρογλυκόζες (κυρίως η λεβογλυκοζάνη), το φουράνιο και άλλες μικρομοριακές ενώσεις [10].

Λιγνίνη

Η λιγνίνη αν και αρχίζει να αποσυντίθεται (χάνει βάρος) σε χαμηλές θερμοκρασίες παρουσιάζει μεγαλύτερη ανθεκτικότητα στην αεριοποίηση της σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες. Πιστεύεται ότι τα τελικά προϊόντα της θερμικής διάσπασης της, έχουν φαινολικό χαρακτήρα και η δομή τους είναι ανάλογη με εκείνης των δομικών μονάδων της λιγνίνης. Από την θερμική διάσπαση της λιγνίνης των κωνοφόρων προκύπτουν κυρίως παράγωγα του γουϊακιλίου (π.χ. γουϊακόλη, 4-μεθυλο-γουϊακόλη, 4-αίθυλο-γουϊακόλη κ.ά.) και της πυροκατεχίνης (π.χ. 4-μεθυλο-πυροκατεχίνη, 4-αίθυλο-πυροκατεχίνη κ.ά.). Στα πλατύφυλλα εκτός των παραπάνω προϊόντων αποικοδόμησης σχηματίζονται και τα αντίστοιχα παράγωγα του συρινγκιλίου και της πυρογαλλόλης [10].

Μακροσκοπική ταξινόμηση προϊόντων πυρόλυσης ξύλου

Ο αριθμός των χημικών ενώσεων που παράγονται κατά την πυρόλυση του ξύλου είναι πολύ μεγάλος. Έχουν αναγνωρισθεί 86 φαινολικές ενώσεις, 77 οξέα και λακτάνες, 32 αλδεΐδες, 54 κετόνες, 17 αλκοόλες, 4 αιθέρες, 36 υδρογονάνθρακες, 18 φουράνες και 7 αμίνες. Το ποσοστό και η σύσταση των προϊόντων εξαρτάται από την θερμοκρασία, το χρόνο παραμονής στην θερμοκρασία ή τον ρυθμό αύξησης της και την σύσταση του ξύλου [2].

Γενικά σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 300 °C τα δομικά συστατικά του ξύλου αποικοδομούνται πλήρως σε μονομερείς ενώσεις οι οποίες αποσυντίθενται στις παρακάτω τρεις κατηγορίες προϊόντων [2]:

- *Αέρια, μη συμπυκνούμενα, προϊόντα και πτητικά (συμπυκνούμενα) συστατικά.*

Τα αέρια, μη συμπυκνούμενα, προϊόντα ανέρχονται περίπου στο 20% του βάρους του ξηρού υλικού και η έκλυσή τους αρχίζει αρκετά νωρίς. Μάλιστα το ποσοστό αυτό αυξάνεται όσο η θερμοκρασία της πυρόλυσης ανεβαίνει και η παραγωγή τους κυριαρχεί στις υψηλότερες θερμοκρασίες ($\Theta > 600$ °C). Τα αέρια αυτά προϊόντα προκύπτουν από όλα τα συστατικά του ξύλου και αποτελούνται κατά κύριο λόγο από CO₂, CO, CH₄, C₂H₄, H₂ και άλλους υδρογονάνθρακες. Με την αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνει το ποσοστό του H₂ σε βάρος των CO₂ και CO [3].

Τα πτητικά συστατικά αποτελούνται από νερό, αλκοόλες (κυρίως μεθανόλη), οργανικά οξέα (κυρίως οξικό οξύ), κετόνες, αλδεΐδες, εστέρες κ.ά. οργανικά πτητικά και προέρχονται κυρίως από την πυρόλυση των πολυσακχαριτών [2].

➤ υγρές ενώσεις (βιοέλαιο ή tar ή πισελάια)

Το ποσοστό του βιοελαίου κυμαίνεται από 15-20% εξαρτώμενο από το είδος του ξύλου και από τον τύπο και τις συνθήκες της πυρόλυσης [3].

Είναι μίγμα φαινολικών ενώσεων (κύρια προϊόντα αποικοδόμησης λιγνίνης), λεβογλυκοζάνης, φουράνης, φουρφουράλης και άλλων προϊόντων αποικοδόμησης των πολυσακχαριτών. Το βιοέλαιο των κωνοφόρων περιλαμβάνει επίσης ρητινώδη συστατικά [2].

Το βιοέλαιο διακρίνεται σε A-tar ή tar από κατακάθιση η οποία παραλαμβάνεται από το «αργό» βιοέλαιο με διαχωρισμό από καθίζηση και σε B-tar ή διαλυτή tar η οποία είναι διαλυμένη στο διάλυμα του οξικού οξέος που προκύπτει από την πυρόλυση.

Η A-tar είναι φαινολικού χαρακτήρα και διαιρείται σε έλαια (tar oils) και πίσσες (tar pitch). Η σύσταση της εξαρτάται από το είδος του ξύλου και τις συνθήκες της πυρόλυσης. Σαν παράδειγμα μία A-tar από κωνοφόρα περιέχει 60% φαινόλες, 10% οργανικά οξέα και 30% ουδέτερες ουσίες που είναι οξυγονούχες ενώσεις και υδρογονάνθρακες [3].

Οι φαινόλες είναι ένα από τα σπουδαιότερα προϊόντα της απόσταξης του ξύλου. Σχηματίζονται κύρια από την λιγνίνη και μόνο ελάχιστο ποσοστό τους προέρχεται από υδατάνθρακες και αυτό σε υψηλές σχετικά θερμοκρασίες.

Για να αυξηθεί η απόδοση σε φαινόλη και ως εκ τούτου να μειωθεί ο σχηματισμός στερεού υπολείμματος (δηλαδή για αποτελέσματα αντίθετα με αυτά που επιζητούνται στον έλεγχο των δασικών πυρκαγιών) πρέπει η πυρόλυση να γίνεται με υψηλή ταχύτητα θέρμανσης σε °C/min. Αυτό μεταφερόμενο στις δασικές πυρκαγιές δείχνει ότι στα πρώτα στάδια τους, οπότε οι ρυθμοί θέρμανσης είναι σχετικά μικροί, αυτές ελέγχονται ευκολότερα, μια και είναι λιγότερα τα πτητικά προϊόντα. Επίσης ο λόγος των αερίων προϊόντων προς τα υγρά εξαρτάται πολύ από τον χρόνο παραμονής των προϊόντων πάνω από την ζώνη θέρμανσης. Όσο αυξάνει ο χρόνος παραμονής τόσο η απόδοση σε φαινόλες μικραίνει. Αυτό σημαίνει ότι σε συνθήκες άπνοιας η απόδοση σε πτητικά μικραίνει και συνεπώς οι δασικές πυρκαγιές ελέγχονται ευκολότερα [3].

Το ποσοστό των υγρών προϊόντων είναι δυνατό να αυξηθεί σε μεγάλα ποσοστά με την χρησιμοποίηση υψηλών πιέσεων και διαφόρων καταλυτών όπως CaCO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, Ni , διάφορες βάσεις, οξέα κ.ά. [2].

Η B-tar προέρχεται βασικά από τους υδατάνθρακες του ξύλου (κυτταρίνη και ημικυτταρίνες), όπως δείχνει η μείωση της αν ως πρώτη ύλη χρησιμοποιηθεί φλοιός δέντρων ο οποίος είναι σαφώς φτωχότερος σε κυτταρίνη. Το ολικό ποσό της B-tar είναι περίπου τα 2/3 της A-tar. Αν η πυρόλυση γίνει με γρήγορους ρυθμούς θέρμανσης τότε το ποσοστό της B-tar γίνεται μεγαλύτερο εκείνου της A-tar. Στους 200 °C η B-tar αποσυντίθεται με μια εξώθερμη αντίδραση δίνοντας CO_2 και διαχωριζόμενη από το νερό αφήνει μια αδιάλυτη πίσσα. Μετά την απομάκρυνση της A-tar η ακάθαρτη B-tar περιέχει : 8-10% CH_3COOH και ομόλογά του, 3% ακάθαρτη CH_3OH , 7% διαλυτή tar και 80% νερό. Από το μίγμα αυτό διαχωρίζεται το CH_3COOH με διάφορες τεχνικές [3].

➤ στερεά (καρβουνώδες υπολείμμα, άνθρακας, γνωστό ως *char*).

Το ποσοστό του στερεού υπολείμματος κυμαίνεται κατά μέσο όρο σε 35%, εξαρτώμενο από το είδος του ξύλου αλλά και από τις φυσικές παραμέτρους και συνθήκες που επικρατούν κατά την πυρόλυση. Το char προέρχεται κυρίως από την λιγνίνη και είναι σταθερότερο αφού είναι πλούσιο σε αρωματικούς – σταθερούς δακτυλίου [3].

Για το κύριο αυτό προϊόν έχει βρεθεί ότι η απόδοση του μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας. Φαίνεται μάλιστα ότι η μείωση αυτή σταθεροποιείται για θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 400 °C ενώ το ποσοστό του char είναι μεγάλο σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες (200-400 °C). Ένα πρώτο δηλαδή βασικό συμπέρασμα είναι ότι όσο μικρότερη είναι η θερμοκρασία πυρόλυσης τόσο μεγαλύτερο το ποσό του στερεού υπολείμματος αλλά ταυτόχρονα τόσο μικρότερη είναι η περιεκτικότητά του σε C. Αυτό φαίνεται και στον παρακάτω πίνακα 3-4.

Όταν η ταχύτητα αύξησης της θερμοκρασίας έως τους 500 °C είναι μικρή το κύριο παραγόμενο προϊόν είναι ο άνθρακας ενώ όταν είναι μεγάλη (flash pyrolysis) όπως έχει ήδη αναφερθεί το κύριο προϊόν είναι τα υγρά (πίσσα και συμπυκνούμενα αέρια). Επίσης το ποσοστό του char αυξάνεται σε μεγάλους χρόνους παραμονής των προϊόντων πάνω από τη ζώνη θέρμανσης [2].

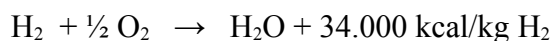
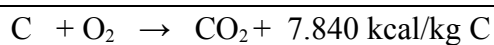
Πίνακας 3-4. Ποσοστό στερεού υπολείμματος πυρόλυσης σε άνθρακα συναρτήσει της θερμοκρασίας για το ξύλο

Θερμοκρασία πυρόλυσης (°C)	Περιεκτικότητα σε C (%)	Απόδοση (%)
200	52,3	91,8
400	82,7	37,8
600	92,6	31,0
800	95,8	26,7
1000	96,6	26,5

Σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 500 °C οι μονομερείς ενώσεις των υγρών συστατικών (κυρίως των πτητικών) διασπώνται σε αέρια προϊόντα ενώ το ποσοστό του άνθρακα μειώνεται. Επίσης η σύσταση των αερίων συστατικών μεταβάλλεται (μειώνεται το ποσοστό του CO₂ και CO και των υδρογονανθράκων και αυξάνεται το ποσοστό του H₂). Παρουσία περιορισμένης ποσότητας οξυγόνου όλα τα συστατικά της πυρόλυσης αεριοποιούνται, ακόμη και ο άνθρακας, σε CO, CO₂ και H₂ (συνθετικό αέριο) [2].

2.3.1.3.2 Καύση

Η καύση είναι η ταχεία χημική ένωση του οξυγόνου με τα χημικά στοιχεία της καύσιμης ύλης που συνοδεύεται από έκλυση φωτός και θερμότητας. Τα κύρια καύσιμα χημικά στοιχεία των λιγνοκυτταρινικών υλικών είναι ο άνθρακας και το υδρογόνο. Η πλήρης καύση (οξειδωση) των στοιχείων αυτών δίδει CO₂, H₂O και εκλύει μεγάλες ποσότητες θερμικής ενέργειας κατά το σχήμα [2]:



Μπορεί να θεωρηθεί ως αντίστροφη πορεία της φωτοσύνθεσης με την διαφορά ότι η καύση γίνεται ταχύτατα. Έτσι ενώ με την φωτοσύνθεση το φυτό με αργή πορεία δημιουργεί οργανικές ουσίες δεσμεύοντας ενέργεια, κατά την καύση η ενέργεια αυτή εκλύεται αστραπιαία.

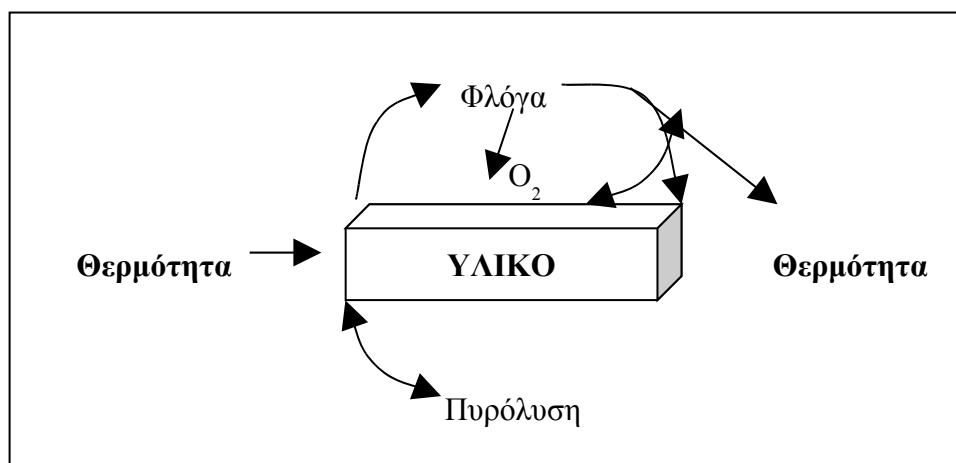
Η καύση μπορεί να αρχίσει όταν το ξύλο είτε έλθει σε επαφή με φλόγα ή σπινθήρα υψηλής θερμοκρασίας (**ανάφλεξη**) είτε θερμαινόμενο σε υψηλές

θερμοκρασίες (αυτοανάφλεξη). Και στις δύο περιπτώσεις η καύση αρχίζει με θέρμανση του ξύλου σε θερμοκρασίες που αρχίζουν να παράγονται αέρια [2].

Καθώς ανεβαίνει η θερμοκρασία και τα εύφλεκτα αέρια σε μίγμα με αέρα φτάσουν σε κατάλληλη συγκέντρωση, γίνεται ανάφλεξη. Ως **σημείο ανάφλεξης** θα μπορούσαμε να θεωρήσουμε το μεταβατικό σημείο μεταξύ της πυρόλυσης και της καύσης. Η θερμοκρασία ανάφλεξης είναι χαμηλότερη της θερμοκρασίας αυτανάφλεξης και κυμαίνεται ανάλογα με τις συνθήκες του περιβάλλοντος, το είδος, την μορφή και το μέγεθος του ξύλου από 220-350 °C. [13]

Όταν η θερμική αποικοδόμηση του ξύλου γίνεται παρουσία αέρα ή οξυγόνου τα παραγόμενα προϊόντα της πυρόλυσης καίγονται. Η καύση των αερίων και των υγρών προϊόντων είναι ταχεία και συνοδεύεται με φλόγα (flaming combustion), ενώ η καύση του άνθρακα είναι βραδεία και χωρίς φλόγα (πυράκτωση, glowing combustion) [2].

Η καύση με φλόγα είναι μία πολύπλοκη διαδικασία η οποία περιλαμβάνει στερεά και αέρια φάση και η οποία μπορεί ν' αποδοθεί σαν μια κυκλοειδή διαδικασία όπως φαίνεται στην εικόνα 2.17 [3].



Εικόνα 2.17. Η θερμική αποικοδόμηση των συστατικών του ξύλου ως τους 200 °C.

Τα προϊόντα της πυρόλυσης διαχέονται από την επιφάνεια του υλικού προς τον περιβάλλοντα χώρο όπου και αναμειγνύομενα με το O₂ του αέρα δίνουν καύσιμα αέρια μίγματα τα οποία αναφλέγονται. Η καύση αυτή των πτητικών αερίων είναι σημαντικά εξώθερμη αντίδραση και η εκλυόμενη ενέργεια εν μέρει ακτινοβολείται στο περιβάλλον και εν μέρει επανέρχεται προς το υλικό ανατροφοδοτώντας έτσι την πυρόλυση η οποία συνεχίζει την παροχή καυσίμων πτητικών προϊόντων [3].

Καύση των αυξανόμενων ποσοτήτων αερίων και υγρών αυξάνει την ταχύτητα πυρόλυσης και τελικά την ταχύτητα της καύσης. Η συνέχεια και η ταχύτητα της καύσης εξαρτάται από την διαθέσιμη ποσότητα οξυγόνου στο άμεσο περιβάλλον που γίνεται η καύση και την δυνατότητα μεταφοράς αρκετής ενέργειας από τις φλόγες στο ξύλο ώστε να διατηρείται η παραγωγή καύσιμων αερίων. [13]

Η φλόγα που βλέπουμε πάνω από το ύψος των δέντρων ή μιας στοιβάδας ξύλων, είναι ακριβώς αυτή η καύση των πτητικών ουσιών, που δίνουν αόρατους υδρατμούς και διοξείδιο του άνθρακα. Στην περίπτωση που η καύση δεν είναι πλήρης, τότε μέρος των πτητικών ουσιών συμπακνώνεται σε μορφή υγρών ή στερεών σταγόνων πάνω από την φωτιά. Οι σταγόνες αυτές δίνουν τον γνωστό μας καπνό. Επίσης ένα μέρος των υδρατμών συμπακνώνεται δίνοντας καπνό λευκού χρώματος. [2].

Η καύση του **στερεού άνθρακα** είναι βραδεία και γίνεται σε δύο στάδια:

1. $C + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO + 26,43 \text{ kcal/mole C}$
2. $CO + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO_2 + 67,96 \text{ kcal/mole C}$

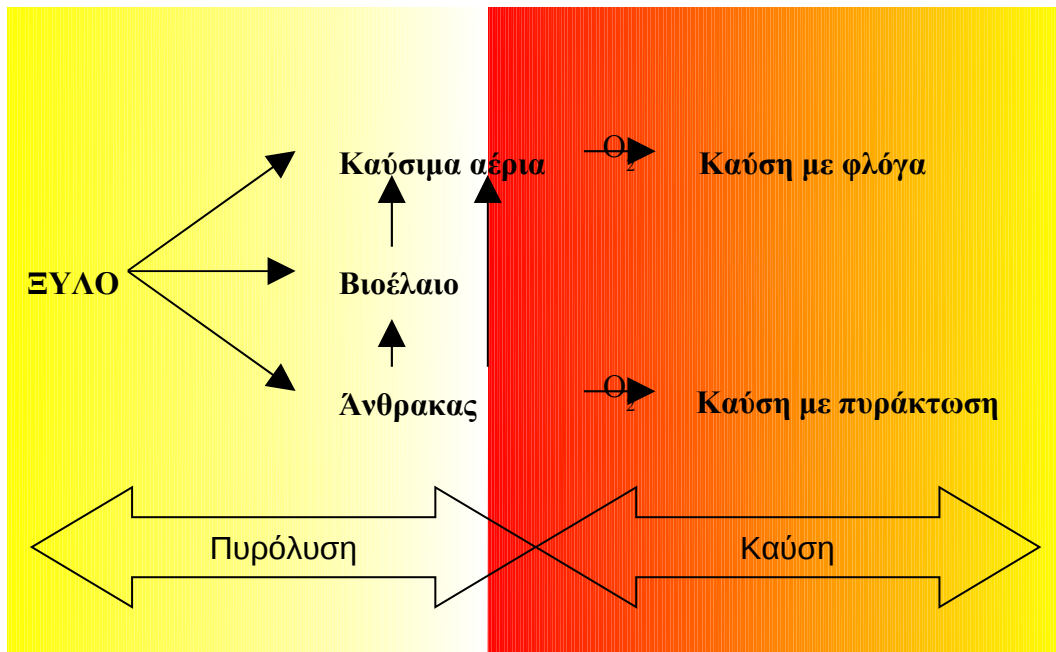
Στο πρώτο στάδιο γίνεται ατελής καύση του άνθρακα σε μονοξείδιο. Η αντίδραση λαμβάνει χώρα στην επιφάνεια του υλικού και προχωρεί αργά προς το εσωτερικό της μάζας του. Η απαιτούμενη θερμοκρασία για την καύση (πυράκτωση) του άνθρακα είναι μεγαλύτερη των 500 °C.

Στο δεύτερο στάδιο το σχηματιζόμενο μονοξείδιο καίγεται, μαζί με τα άλλα αέρια, σε CO₂. Καύση του ξύλου στον ελεύθερο αέρα συνοδεύεται με έκλυση καπνού (νερό, μισοκαμένα τεμάχια ξύλου, στάχτη, ημικαμμένα πτητικά συστατικά κ.ά.).

Η πυράκτωση είναι ανεξάρτητη από την καύση με φλόγα των αερίων και των υγρών προϊόντων και συνοδεύεται από εκπομπή ορατού φωτός από την επιφανειακή ζώνη καύσης.

Ο άνθρακας μετά την καύση του αφήνει ως στερεό υπόλειμμα την **τέφρα** (ash ή στάχτη). Πρόκειται για τις ανόργανες στερεές ουσίες οι οποίες προϋπήρχαν στην σύσταση του ξύλου και οι οποίες παρέμειναν μετά την καύση [9].

Συνοπτικά, τα στάδια θερμικής αλλοίωσης του ξύλου μπορούν να αποδοθούν σχηματικά με την εικόνα 2.18.



Εικόνα 2.18. Τα στάδια θερμικής αλλοίωσης του ξύλου

Χαρακτηριστικά καύσης δομικών συστατικών ξύλου – Θερμογόνος δύναμη καύσιμης δασικής ύλης

Γενικά έχει διαπιστωθεί πειραματικά ότι τα μικρής μοριακής μάζας εκχυλίσματα που είναι διαλυτά στον αέρα και ιδιαίτερα οι τερπενοειδείς υδρογονάνθρακες (συστατικά του τερεβινθελαίου) εξατμίζονται γρήγορα και καίγονται με φλόγα στην αέρια φάση. Έχοντας μάλιστα μεγάλη θερμότητα καύσης (7.720 kcal/kg έναντι 3.850 kcal/kg για την κυτταρίνη και 5.860 kcal/kg για την λιγνίνη) προωθούν την πυρόλυση και καύση του κυτταρινικού και λιγνιτικού μέρους της δασικής ύλης. Συνεπώς η **περιεκτικότητα σε εκχυλίσματα** και ειδικότερα αυτά που είναι διαλυτά σε αέρα αποτελούν ένα πρώτο κριτήριο επικινδυνότητας (ευφλεκτικότητας) της δασικής ύλης. Μάλιστα είναι αυτά που διαμορφώνουν την αναφλεξιμότητα του καυσίμου δηλαδή το χρόνο που μεσολαβεί από την προσαγωγή

της πηγής θερμότητας έως την ανάφλεξη. Όσο περισσότερα είναι αυτά τόσο γρηγορότερα αναφλέγεται το καύσιμο.

Η **κυτταρίνη** διαμορφώνει την διατήρηση στην καύση και την ταχύτητα κατανάλωσης του καυσίμου μια και αυτή πυρολύεται ευκολότερα από την λιγνίνη, τροφοδοτώντας σταθερά πια την φλόγα η οποία προήλθε από τα εκχυλίσματα. Άρα αυξημένη κυτταρίνη έναντι λιγνίνης σημαίνει ομαλότερη και σταθερότερη καύση στην αέρια φάση από τα προϊόντα της πυρόλυσης που είναι πτητικά στον σχηματισμό του βιοέλαιου.

Οι **ημικυτταρίνες** πυρολύονται ευκολότερα από την κυτταρίνη αν εξετάζονται ιδιαίτερα και όχι συνολικά ως ολοκυτταρίνη.

Η **λιγνίνη** ευνοεί την καύση με πυράκτωση μια και συμμετέχει σε μεγάλο ποσοστό στον σχηματισμό του στερεού υπολείμματος. Συνεπώς αυξημένη λιγνίνη έναντι κυτταρίνης καθιστά το υλικό λιγότερα επικίνδυνο.

Όσον αφορά τα **ανόργανα συστατικά** φαίνεται να δρουν επιβραδυντικά στο φαινόμενο της καύσης πέρα από το γεγονός της ποσοστιαίας μείωσης της καύσιμης ύλης από την αυξημένη παρουσία τους [3].

Η **θερμογόνος δύναμη** της καύσιμης δασικής ύλης δίδεται κατά προσέγγιση από την σχέση:

$$\text{[Blank Equation Box]}$$

όπου a είναι η θερμογόνος δύναμη σε kcal/kg και a_k , a_l , a_e η περιεχόμενη αναλογία κυτταρίνης, λιγνίνης και εκχυλισμάτων αντίστοιχα [4].

Η παραγόμενη θερμότητα από κυτταρίνη είναι μικρότερη από τα υπόλοιπα στοιχεία. Επειδή όμως η κυτταρίνη αποτελεί το κυριότερο ποσοστιαία συστατικό του ξύλου συνεισφέρει περισσότερο από τα άλλα στοιχεία. Υπ' όψιν ότι η συνολική παραγόμενη θερμότητα περιλαμβάνει αυτή που εκλύεται από την φλόγα και από την πυρακτωμένη καύσιμη ύλη.

Η θερμογόνος δύναμη διαφόρων δασικών ειδών βρέθηκε να κυμαίνεται από 4.200-6.280 kcal/kg. Η μέση θερμογόνος δύναμη των πλατυφύλλων είναι περίπου 4.500 kcal/kg και των κωνοφόρων είναι περίπου 4.900 kcal/kg. Ο φλοιός και τα κλαδιά έχουν μεγαλύτερη θερμογόνο δύναμη από το ξύλο.

Γενικά, η θερμογόνος δύναμη ενός υλικού σχετίζεται με το περιεχόμενο ποσοστό C και H. Η μικρή θερμογόνος δύναμη του ξύλου και του φλοιού σε σχέση με τα άλλα καύσιμα υλικά οφείλεται στο μεγάλο ποσοστό οξυγόνου που είναι ενωμένο κυρίως στους πολυσακχαρίτες. Για την ίδια αιτία η κυτταρίνη (C=41%, O=53%, H=6%) έχει μικρότερη θερμογόνος δύναμη από το ξύλο και ακόμη μικρότερη από την λιγνίνη (C=72%, O=22%, H=6%).

Στα φαινολικά και ρητινώδη εκχυλίσματα το ποσοστό C κυμαίνεται από 75-90% και του H από 7-12% [2].

Ανθεκτικότητα του ξύλου στην καύση

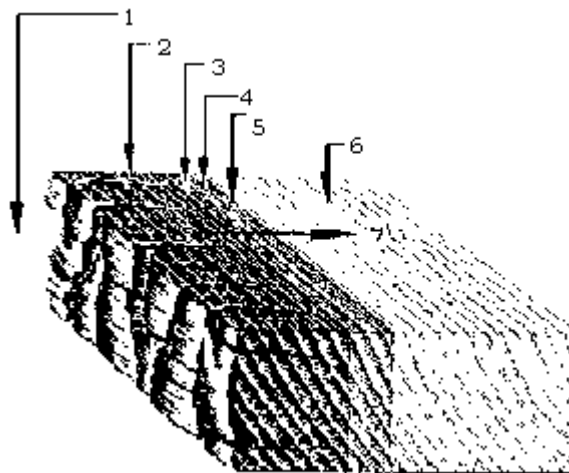
Η καύση του ξύλου χρησιμοποιείται συχνά ως μέθοδος παραγωγής ενέργειας. Η ιδιότητα όμως του ξύλου να καίγεται αποτελεί σοβαρό μειονέκτημα στις περιπτώσεις που χρησιμοποιείται ως τεχνικό υλικό αλλά και στην περίπτωση που βρίσκεται ως δασική βλάστηση [2].

Η ανάφλεξη και καύση του ξύλου εξαρτάται από διάφορους παράγοντες (ιδιότητες του ξύλου) όπως μέγεθος και μορφή, υγρασία, πυκνότητα, χημική σύσταση, περιεκτικότητα σε εκχυλίσματα (ρητίνη, πτητικά συστατικά) κ.ά.

Το μέγεθος και το σχήμα του ξύλου έχουν πολύ μεγάλη επίδραση στην ταχύτητα και πορεία της καύσης. Η καύση με ανάφλεξη είναι κατ' αρχήν φαινόμενο επιφανείας και η πορεία της εξαρτάται από την επιφάνεια σε σχέση με τον όγκο του ξύλου. Όταν το ξύλο έρθει σε επαφή με φλόγα ή σπινθήρα θερμαίνεται πρώτα το σημείο επαφής του ξύλου σε θερμοκρασία πυρόλυσης και καίγονται τα παραγόμενα αέρια. Η καύση των αερίων λαμβάνει χώρα σε κάποια απόσταση από την επιφάνεια του ξύλου και η παραγόμενη θερμότητα επιταχύνει την ανθρακοποίηση της επιφάνειας. Η καύση επεκτείνεται πρώτα στην επιφάνεια και στη συνέχεια προχωρεί στο εσωτερικό. Η ταχύτητα εισόδου της θερμότητας στη μάζα του ξύλου είναι βραδεία (το ξύλο έχει μικρή θερμοχωρητικότητα) και επιβραδύνεται ακόμη περισσότερο από το σχηματιζόμενο επιφανειακό στρώμα άνθρακα. Έτσι η πορεία καύσης προς το εσωτερικό του ξύλου είναι **βαθμιαία** (εικόνες 2.19 και 2.20). Η συνέχιση της καύσης εξαρτάται από την ποσότητα της παραγόμενης ενέργειας, την ταχύτητα εισόδου της στη μάζα του ξύλου καθώς και την διαθέσιμη ποσότητα οξυγόνου στο εσωτερικό του ξύλου.



Εικόνα 2.19. Τα διάφορα στάδια της καύσης του ξύλου



Εικόνα 2.20. Πορεία καύσης και απανθράκωσης προς το εσωτερικό του ξύλου.

1. μέτωπο φωτιάς, 2. στρώμα άνθρακα, 3. βάση ανθρακοποίησης (300 °C), 4. ζώνη πυρόλυσης, 5. βάση ζώνης πυρόλυσης (200 °C), 6. κανονικό ξύλο, 7. ταχύτητα απανθράκωσης (30-40 mm/h).

Μεγάλη **επιφάνεια** σε σχέση με τον όγκο ή το βάρος του ξύλου συντελεί σε ταχεία πλήρη καύση δεδομένου ότι υπάρχει μεγάλη διαθέσιμη ποσότητα οξυγόνου και μικρό βάθος εισόδου. Για το λόγο αυτό ξύλο μικρών διαστάσεων (ξυλοτεμαχίδια, σκόνη κτλ.) καίγεται εύκολα σε αντίθεση με το ξύλο μεγάλων διαστάσεων που παρουσιάζει μεγάλη ανθεκτικότητα. Ξύλινες κατασκευές όπου χρησιμοποιούνται δοκοί μεγάλου πάχους καίγονται αργά (εικόνα 2.20) και η αντοχή τους ελαττώνεται βαθμιαία σε σύγκριση με άλλα υλικά (μέταλλα, μπετόν) τα οποία κάμπτονται εύκολα και υποχωρούν στις θερμοκρασίες των πυρκαγιών (700-1000 °C). Από την άποψη αυτή ξύλινες κατασκευές είναι ανθεκτικότερες από πολλά άλλα δομικά υλικά [2].

Η **υγρασία** του ξύλου επιβραδύνει ή εμποδίζει την ανάφλεξη και την καύση διότι απαιτεί μεγάλες ποσότητες ενέργειας για εξάτμισή της. Εξάτμιση της υγρασίας μειώνει την διαθέσιμη θερμότητα και εμποδίζει ή επιβραδύνει την θέρμανση της ξύλινης μάζας στις θερμοκρασίες πυρόλυσης. Η υγρασία επίσης καταλαμβάνει τους κενούς χώρους στη μάζα του ξύλου και στα κυτταρικά τοιχώματα και μειώνει την διαθεσιμότητα οξυγόνου για καύση. Στη μεγάλη υγρασία και στις μεγάλες διαστάσεις οφείλεται κατά κύριο λόγο η ανθεκτικότητα του ξύλου των κορμών στις δασικές πυρκαγιές. Οι πυρκαγιές καίνε το φύλλωμα και τα μικρά κλαδιά, ενώ ο κορμός απανθρακώνεται μόνο εξωτερικά (συνήθως απανθρακώνεται μόνο ο φλοιός). Η χρησιμοποίηση νερού για κατάσβεση πυρκαγιών είναι γνωστή από την εποχή ανακάλυψης της φωτιάς.

Η **πυκνότητα** και η **δομή** του ξύλου επηρεάζουν την καύση του κυρίως με την διαθέσιμη ποσότητα οξυγόνου ή την δυνατότητα εισόδου οξυγόνου στη μάζα του. Ξύλα με μικρή πυκνότητα έχουν μεγάλο ποσοστό κενών χώρων (οξυγόνο) και καίγονται ευκολότερα από ξύλα μεγάλης πυκνότητας.

Η κυτταρίνη και οι ημικυτταρίνες καίγονται ευκολότερα από την λιγνίνη. Για το λόγο αυτό ξύλο με μικρό ποσοστό λιγνίνης (πλατύφυλλα) καίγεται ευκολότερα από ξύλο ίσης πυκνότητας με μεγάλο ποσοστό λιγνίνης (κωνοφόρα). Επίσης διάφορα εκχυλίσματα όπως η ρητίνη και τα πτητικά συστατικά αναφλέγονται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες από το ξύλο και επιταχύνουν την ανάφλεξη και καύση του ξύλου. Από την άποψη αυτή ξύλο κωνοφόρων πλούσιο σε ρητίνη (ιδιαίτερα τα πρέμνα πεύκης) είναι εξαιρετικά εύφλεκτο και χρησιμοποιείται για ανάφλεξη (προσάναμμα) άλλων ξύλων [2].

Αύξηση της ανθεκτικότητας του ξύλου στην καύση

Η θερμική αποικοδόμηση και καύση του ξύλου είναι αποτέλεσμα διαφόρων χημικών αντιδράσεων των συστατικών του. Οι χημικές αυτές αντιδράσεις είναι δυνατό να τροποποιηθούν, επιβραδυνθούν ή και να παρεμποδισθούν με την χρησιμοποίηση κατάλληλων χημικών αντιδραστηρίων (αντιπυρικών ή επιβραδυντικών ουσιών). Οι επιβραδυντικές ουσίες απορροφώνται στην επιφάνεια ή εισέρχονται στους κενούς χώρους και τα κυτταρικά τοιχώματα του ξύλου και επιβραδύνουν την ανάφλεξη και καύση του ξύλου με διάφορους μηχανισμούς, όπως [2]:

-
- Μείωση της ευφλεκτικότητας (αύξηση της απαιτούμενης θερμοκρασίας ανάφλεξης).
 - Δημιουργία φράγματος διάδοσης της φωτιάς.
 - Τροποποίηση των αντιδράσεων της πυρόλυσης ώστε να παράγεται μικρό ποσοστό καυσίμων αερίων και μεγάλο ποσοστό άνθρακα ή λιγότερο εύφλεκτων προϊόντων.
 - Μείωση της ταχύτητας αντίδρασης του οξυγόνου με τα καύσιμα συστατικά (αντιοξειδωτική δράση.)
 - Αποσύνθεση των αντιπυρικών ουσιών σε άκαυστα αέρια.
 - Απορρόφηση και δέσμευση θερμότητας (μείωση της θερμοκρασίας και ταχύτητας πυρόλυσης) κ.ά.

Ως αντιπυρικές ουσίες χρησιμοποιούνται διάφορα ανόργανα άλατα, οργανικές ενώσεις και οργανικά άλατα, διάφορα πολυμερή και ρητίνες σε μίξη με ανόργανες ή οργανικές αντιπυρικές ουσίες. Τα δραστικότερα στοιχεία των αντιπυρικών ουσιών είναι κυρίως ο P, το B, τα αλογόνα και το N. Οι αντιπυρικές ουσίες, ανάλογα με το είδος τους, την δραστηριότητά τους και τον επιθυμητό βαθμό αντιπυρικής βελτίωσης μπορεί να τοποθετηθούν είτε στην επιφάνεια του ξύλου επικαλυπτικά (π.χ. με απλή εμφάνιση του ξύλου σε διαλύματα των ουσιών ή με ψεκασμό) είτε να εμποτιστούν στους κενούς χώρους και τα κυτταρικά τοιχώματα του ξύλου με πίεση [2,9].

3.1 Εισαγωγή

Οι χημικές ουσίες χρησιμοποιήθηκαν για πρώτη φορά πειραματικά στην κατάσβεση των δασικών πυρκαγιών στις δεκαετίες 1930 και 1940. Μετά όμως το 1955 άρχισαν να χρησιμοποιούνται εκτενέστερα, και μάλιστα σε ρίψεις από αεροπλάνα. Στην αρχή χρησιμοποιήθηκε το βορικό νάτριο και το χλωριούχο ασβέστιο, ενώ αργότερα το βορικό-νάτριο-ασβέστιο. Σύντομα όμως (1958-59) εγκαταλείφθηκαν διότι προέκυψε το θέμα της διάβρωσης των μετάλλων στις δεξαμενές αλλά και πρόβλημα μακροπρόθεσμης καταστροφής του οικοσυστήματος από τα προϊόντα διάσπασης των βορικών αλάτων. Στην συνέχεια χρησιμοποιήθηκε ο διογκούμενος άργιλος-μπετονίτης. Μετά το 1963-64 χρησιμοποιήθηκαν το πυκνότερο φωσφορικό διαμμώνιο και το θειικό αμμώνιο, ενώ από το 1970 και έπειτα χρησιμοποιούνται επιβραδυντικές ουσίες με μικρό ή μακρό χρόνο δράσεως, διαβρεκτικές και αφρώδεις ουσίες.

Σήμερα μνημονεύονται στην παγκόσμια βιβλιογραφία πολλές ουσίες που χρησιμοποιούνται στην κατάσβεση των πυρκαγιών, αλλά συνεχώς διεξάγονται έρευνες για την εύρεση νέων, πιο αποτελεσματικών, οικονομικότερων, και πιο «φιλικών» προς το περιβάλλον [3]. Αξίζει να σημειωθεί ότι τις πρώτες «συνταγές» για δασικούς επιβραδυντές τις δημοσίευσε ο Gay Lussac το 1821, χρησιμοποιώντας φωσφορικό αμμώνιο και βόρακα. Οι συνταγές αυτές μπορούν να εφαρμοστούν ακόμα και σήμερα. [Ξ8]

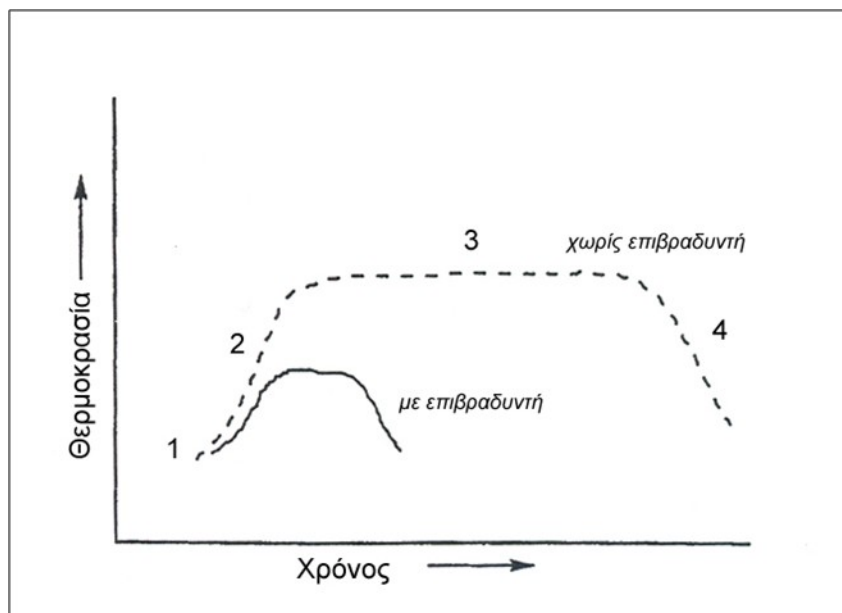
Η χρησιμοποίηση των χημικών ουσιών στις δασικές πυρκαγιές εξαρτάται από τα αποτελέσματα και το κόστος. Είναι βέβαιο ότι βοηθούν με ποικίλους τρόπους την κατάσβεση, οι σημαντικότεροι από τους οποίους είναι:

- Ψυχραίνουν την καύσιμη ύλη,
- αλλάζουν την πορεία της καύσης και επεμβαίνουν στην οξειδωση, στη ζώνη της καύσης,
- υποβοηθούν την πυράκτωση, παρά την έκλυση αερίων και γόμενων προϊόντων,

- επεμβαίνουν στην δημιουργία της φλόγας, εμποδίζοντας την αλυσιδωτή διαδικασία της καύσης,
- μερικές ουσίες επεμβαίνουν στην καύση με πυράκτωση, σκεπάζουν και κρυώνουν την ζώνη καύσης [Ξ9].

Στις περισσότερες των περιπτώσεων, οι σύγχρονες τεχνικές κατάσβεσης δρουν με ένα συνδυασμό των παραπάνω μηχανισμών και επιλέγεται ο καταλληλότερος επιβραδυντής ανάλογα με το είδος πυρκαγιάς (δασική, βιομηχανική, αστική) και το είδος της καύσιμης ύλης.

Η διαφορά που προκαλείται σε μια πυρκαγιά από τη χρήση του χημικού επιβραδυντή, μπορεί να απεικονιστεί από την εικόνα 3.1.



Εικόνα 3.2. Η επίδραση ενός χημικού επιβραδυντή στα στάδια ζωής μιας πυρκαγιάς
1. έναρξη 2. διάδοση 3. σταθερή καύση 4. τερματισμός [Ξ5]

Οι διάφορες ουσίες για να μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως χημικοί επιβραδυντές φωτιάς πρέπει να πληρούν ένα σύνολο ιδιοτήτων. Συγκεκριμένα θα πρέπει να: [Ξ9,Ξ10]

- ✓ Καταλύουν την θερμική αποσύνθεση του υλικού στο θερμοκρασιακό στάδιο των σχετικά χαμηλών θερμοκρασιών ($T < 250 \text{ }^\circ\text{C}$) οπότε και τα εκλυόμενα πτητικά δεν αναφλέγονται.
- ✓ Απορροφούν ποσά θερμότητας με ενδόθερμες διαδικασίες όπως π.χ. με δική τους αφυδάτωση ώστε να επιβραδύνουν την έκλυση πτητικών.

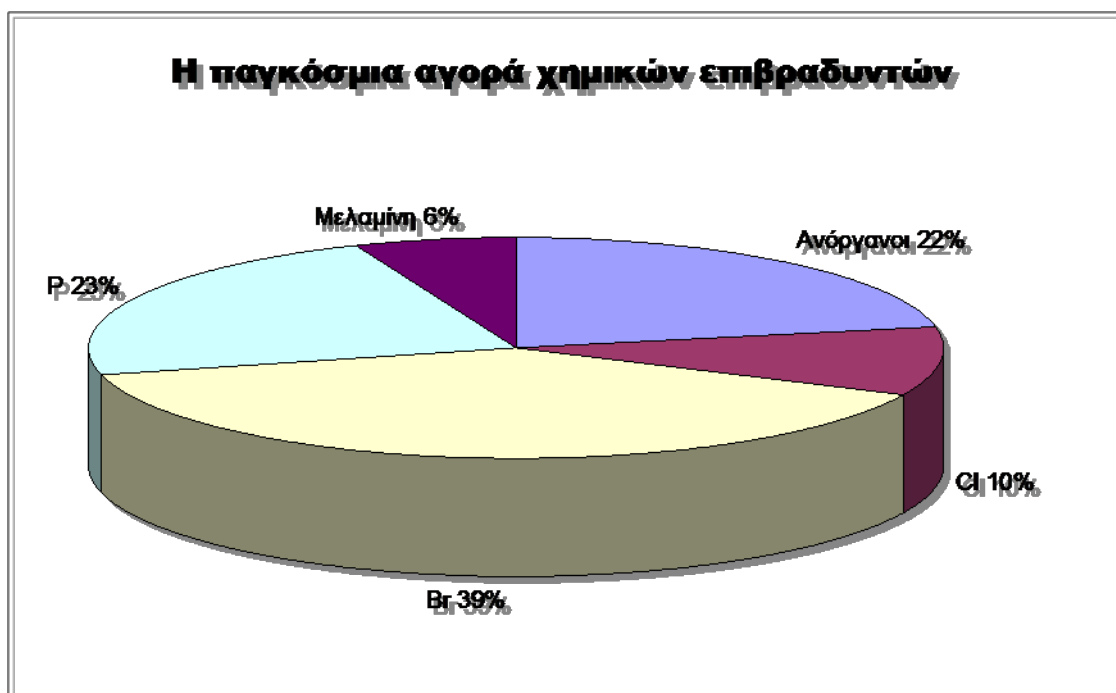
-
- ✓ Αλλάζουν τον μηχανισμό της πυρολυτικής διάσπασης αλλάζοντας έτσι την φύση των εκλυόμενων πτητικών.
 - ✓ Εκλύουν αέρια προϊόντα σταθερά, μη αναφλέξιμα, τα οποία να αραιώνουν το αέριο μίγμα πτητικών-αέρα.
 - ✓ Μειώνουν την ευφλεκτικότητα του κατεργασμένου υλικού σε σχέση με το μη κατεργασμένο υλικό. Η ευφλεκτικότητα αυτή ορίζεται και ελέγχεται ποσοτικά από κάποιο ή κάποια αποδεκτά tests ευφλεκτικότητας [Ξ4].
 - ✓ Μειώνουν ή τουλάχιστον να μην αυξάνουν την παραγωγή καπνού κάτω από επίσης καθορισμένες συνθήκες ελέγχου.
 - ✓ Μην αυξάνουν την τοξικότητα των προϊόντων καύσης συγκρινόμενη με εκείνη των προϊόντων μη κατεργασμένου υλικού.
 - ✓ Να είναι «φιλικό» προς το περιβάλλον γενικότερα και κύρια την περίοδο αυτή να μην επηρεάζουν την στοιβάδα του Όζοντος μέσω αλογόνων ή παραγώγων τους.
 - ✓ Θα πρέπει τα κατάλοιπά τους να επιτρέπουν αν όχι να ευνοούν την αναδάσωση των καμένων περιοχών.
 - ✓ Να διαθέτουν χημική σταθερότητα υπό φυσιολογικές συνθήκες λειτουργίας.
 - ✓ Να είναι αποδοτικοί, ώστε να μην απαιτείται μεγάλη ποσότητα για να επιδράσουν.
 - ✓ Να είναι εύκολοι στην εφαρμογή τους.
 - ✓ Να είναι ανθεκτικοί σε αποικοδόμηση από νερό και υπεριώδη ακτινοβολία.
 - ✓ Και τέλος θα πρέπει να έχουν σχετικά χαμηλή τιμή. [Ξ8].

3.2 Διάκριση Χημικών Επιβραδυντικών Ουσιών

3.2.1 Ανάλογα με το περιεχόμενό τους

Οι πιο σημαντικές χημικές ενώσεις που χρησιμοποιούνται σήμερα ως επιβραδυντές για πυρκαγιές είναι:

1. Οργανικές ενώσεις αλογόνων, κυρίως ενώσεις βρωμίου και χλωρίου, συχνά σε συνδυασμό με οξείδια του αντιμονίου. Το 1998 αποτελούσαν το 50% της παγκόσμιας αγοράς χημικών επιβραδυντών, αλλά σταδιακά έχουν αρχίσει να αντικαθίστανται γιατί πολλοί από αυτούς είναι τοξικοί για το περιβάλλον και έχουν απαγορευθεί σύμφωνα με το Πρωτόκολλο του Μόντρεαλ (1997).
2. Φωσφορικές ενώσεις, όπως οι φωσφορικοί εστέρες, οι οποίοι αποτελούν το 20% της παγκόσμιας αγοράς επιβραδυντών.
3. Μεταλλικές ενώσεις, όπως $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ και το $Mg(OH)_2$, οι οποίες αποτελούν το 20% της παγκόσμιας αγοράς επιβραδυντών. [Ξ13]



Εικόνα 3.3. Οι κύριες κατηγορίες χημικών επιβραδυντών φλόγας (\$2,2 δισεκατομμύρια το 1997) [Ξ8]

3.2.2 Ανάλογα με τη δράση τους

Ανάλογα με τη δράση τους, τις χημικές επιβραδυντικές ουσίες τις διακρίνουμε σε: Επιβραδυντές μακράς δράσης, επιβραδυντικά βραχείας δράσης ή πηκτικά, πυροσβεστικούς αφρούς τύπου "Α" ή διαβρεκτικά, βελτιωτικά ροής, πυροσβεστικούς αφρούς χαμηλής διόγκωσης και ξερές σκόνες [4].

3.2.2.1 Επιβραδυντές Μακράς Δράσης

Οι επιβραδυντές μακράς δράσης είναι ουσίες οι οποίες ριπτόμενες στη δασική ύλη δρουν και μετά την εξάτμιση του νερού. Η επιβραδυντική δράση μπορεί να

διαρκέσει, ανάλογα με τις επικρατούσες καιρικές συνθήκες, αρκετές ημέρες ή ακόμα και εβδομάδες και απομακρύνονται με απόπλυση από τη βροχή ή τον άνεμο. [4]

Οι επιβραδυντικές ουσίες, που χρησιμοποιούνται κύρια σε όλο τον κόσμο είναι ενώσεις που περιέχουν συνήθως ως δραστικά συστατικά φωσφορικά και θειικά άλατα του αμμωνίου, κυρίως δισόξινο φωσφορικό αμμώνιο (MAP), όξινο φωσφορικό διαμμώνιο (DAP), μείγματα αυτών (APP) και θειικό αμμώνιο (AS), καθώς και διάφορα πρόσθετα σε μικρές ποσότητες, περίπου 5%. Τα θειικά άλατα είναι πιο οικονομικά γ'αυτό πολλές φορές χρησιμοποιούνται μίγματα φωσφορικών και θεικών αλάτων. Τα πρόσθετα είναι κύρια πυκνωτικά, αντιδιαβρωτικά, χρωστικές, βελτιωτικά ροής, διαβρεκτικά, σταθεροποιητικά ροής, αντιαφριστικά, κ.ά. ουσίες που μπορεί να ποικίλουν ανάλογα με τις ιδιότητες που θέλει να τους δώσει ο κατασκευαστής και που η σύνθεσή τους καθώς και οι αναλογίες τους συνήθως αποτελούν εμπορικό μυστικό.

Διατίθενται στο εμπόριο τόσο σε μορφή σκόνης όσο και πυκνών διαλυμάτων και η αναλογία που προστίθενται στο νερό ποικίλει ανάλογα με τις οδηγίες του κατασκευαστή τους αν και πρακτικά η περιεκτικότητα του τελικού διαλύματος σε ενεργό άλας είναι συνήθως 20% - 25%. Εξαιτίας του γεγονότος αυτού η ρίψη των επιβραδυντών μακράς δράσης γίνεται κύρια από μεγάλα εναέρια μέσα σταθερής τροφοδοσίας (αεροσκάφη) [4].

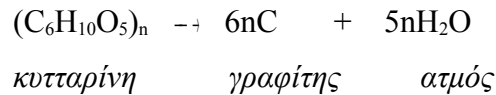
Τρόπος Δράσης Επιβραδυντών Μακράς Δράσης

Τα διαδοχικά στάδια που επενεργούν τα επιβραδυντικά μακράς δράσης είναι:

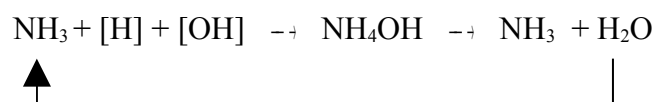
- Εξάτμιση του νερού του επιβραδυντικού με απόθεση επί των φυτών του ενεργού άλατος. Η ποσότητα του άλατος που αποτίθεται επί των φυτών εξαρτάται τόσο από την περιεκτικότητα σε ενεργό άλας όσο και από τα πρόσθετα τα οποία συντελούν στην προσκόλλησή τους επί των φυτών.
- Εξάτμιση της περιεχόμενης υγρασίας στα καύσιμα από την θερμότητα της πυρκαγιάς.
- Διάσπαση του άλατος με έκλυση αμμωνίας NH_3 και σχηματισμό φωσφορικού (H_3PO_4), μεταφωσφορικού (HPO_4) ή θειικού οξέως (H_2SO_4) π.χ.



- Το οξύ αντιδρά με το καύσιμο σύμφωνα με την αντίδραση:



- Σύμφωνα με την αντίδραση αυτή το καύσιμο αφυδατώνεται και ο σχηματιζόμενος άνθρακας με την μορφή γραφίτη δεν καίγεται.
- Το οξύ ως καταλύτης, είναι διαθέσιμο να αντιδράσει ξανά. [4].
Άλλες θεωρίες σχετικά με το μηχανισμό της χημικής επιβράδυνσης της δασικής ύλης είναι:
- Η **θεωρία φραγμού** (Barrier theory). Οι χημικοί επιβραδυντές καύσης εμποδίζουν τη διαφυγή των πτητικών προϊόντων σχηματίζοντας ένα υαλώδες φράγμα. Αυτό το φράγμα εμποδίζει το οξυγόνο να φτάσει στο υπόστρωμα απομονώνοντας την επιφάνεια της δασικής ύλης.
- **Θερμική θεωρία** (Thermal theory). Οι χημικοί επιβραδυντές μπορούν να αυξήσουν τη θερμική αγωγιμότητα του ξύλου, με αποτέλεσμα να παράγεται ευκολότερα η θερμότητα ή μέρος της θερμότητας να απορροφάται από τον επιβραδυντή με αποτέλεσμα να αυξάνεται η θερμοκρασία ανάφλεξης.
- **Θεωρία αραιώσης με μη εύφλεκτα αέρια** (Dilution by noncombustible gases theory). Μη εύφλεκτα αέρια που ελευθερώνονται με τη διάσπαση του επιβραδυντή, αραιώνουν τα καύσιμα αέρα που σχηματίζονται κατά την πυρόλυση της δασικής ύλης.
- **Θεωρία παρεμπόδισης μέσω ελευθέρων ριζών** (Free radical trap theory). Οι χημικοί επιβραδυντές διασπώνται παράγοντας ελεύθερες ρίζες οι οποίες παρεμποδίζουν το μηχανισμό της πυρόλυσης-καύσης της δασικής ύλης, π.χ. κατά μερικούς συγγραφείς υπάρχει δράση της αμμωνίας NH_3 στο μηχανισμό των ελεύθερων αλυσωτών αντιδράσεων κατά το σχήμα:



- **Θεωρία ελάττωσης του θερμικού περιεχομένου των πτητικών** (Reduced heat content of volatiles theory). Οι χημικοί επιβραδυντές ελαττώνουν το θερμικό περιεχόμενο των καυσίμων πτητικών. Αυτή η ελάττωση στο θερμικό περιεχόμενο συμβαίνει κάθε φορά που η ποσότητα του ανθρακούχου στερεού αυξάνεται και η ποσότητα των πτητικών ελαττώνεται [Ξ10,Ξ11,Ξ12].

Οι μηχανισμοί της προστατευτικής δράσης, τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματά τους απεικονίζονται παραστατικά στον πίνακα 3-1.

3.2.2.2 Επιβραδυντικά Βραχείας Δράσης ή Πηκτικά

Τα πηκτικά ή επιβραδυντικά βραχείας διαρκείας είναι ουσίες όπως ο μπετονίτης (είδος αργλικού ορυκτού με βασικό χημικό τύπο $Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot 2H_2O$ που έχει την ικανότητα να απορροφά μεγάλες ποσότητες νερού) και διάφορες άλλες συνθετικές ύλες (π.χ. πολυακρυλικό νάτριο) που κάνουν το νερό παχύρρευστο ώστε να κολλά και να παραμένει επάνω στις επιφάνειες των καιγόμενων δασικών υλών δημιουργώντας ένα παχύ στρώμα.

Τα πηκτικά έχουν αντίστοιχα αποτελέσματα με τα επιβραδυντικά μακράς διαρκείας αλλά για πολύ μικρότερο χρονικό διάστημα διότι η αποτελεσματικότητά τους σταματά με την εξάτμιση του νερού. Οι ουσίες αυτές είναι κατάλληλες για την προσβολή κατά μέτωπο των μεγάλων πυρκαγιών και για τον ραντισμό της μη καμένης ύλης. Έχουν το μειονέκτημα ότι δε διαπερνούν το στρώμα του φυλλοτάπητα και συνεπώς δε διαβρέχουν την καύσιμη ύλη κάτω από το στρώμα αυτό [4].

Πίνακας 3-2. Οι κυριότεροι μηχανισμοί δράσης των χημικών επιβραδυντών σήμερα [Ξ8]

Μηχανισμός προστατευτικής δράσης	Συστατικά	Παρατηρήσεις
<p>Δημιουργία προστατευτικού αερίου στρώματος από μη εύφλεκτα αέρια σε υψηλές θερμοκρασίες.</p> <p>Θεωρία των ελεύθερων αλυσωτών αντιδράσεων: παρεμπόδιση της καύσης μέσω των ελευθέρων ριζών. Είναι στην πράξη μια κυκλική αντίδραση που παρατηρείται σε εύφλεκτα αέρια, εξαιτίας του σχηματισμού των ελευθέρων ριζών.</p>	<p>Αμμωνιακές ενώσεις, αλογονούχες ενώσεις (Br, Cl, F), θειικά άλατα, οργανικά παράγωγα αλογόνων (παράγωγα του 4-βρωμοφθαλικού οξέος), HET (χλωρικός ανυδρίτης).</p> <p>Συnergιστικοί συνδυασμοί αλογονούχων οξειδίων των μετάλλων (Sb₂O₃).</p>	<p>Πλεονεκτήματα: αποτελεσματική προστασία ενάντια στη διάδοση της φλόγας, εύκολη εφαρμογή.</p> <p>Μειονεκτήματα: απομακρύνονται εύκολα, χαμηλή σταθερότητα (εκτός από τα οργανικά παράγωγα), εκπομπή σημαντικής ποσότητας τοξικών αερίων κατά την καύση (Αντίθετο με το πρωτόκολλο Μόντρεαλ)</p>
<p>Παρεμπόδιση της αύξησης της θερμοκρασίας εύφλεκτων υλικών, π.χ. λιγνοκυτταρινικών σωματιδίων, λόγω της υψηλής θερμότητας ζέσεως. Αποσύνθεση και δυνατότητα μετατροπής σε μη-εύφλεκτες υγρές μορφές, οι οποίες αποκόπτουν την παροχή του οξυγόνου, ακόμα και στη θερμοκρασία της φλόγας. Καταλύτες της αντίδρασης της φλόγας με στόχο τη δημιουργία ενός προστατευτικού και μονωτικού στρώματος από άνθρακα.</p>	<p>Μείγματα Βορίου (βορικό οξύ, βόρακας, μεθυλικά ή αιθυλικά άλατα του βορικού οξέος), πολυφωσφορικές ενώσεις, βολφραμικό οξύ, φωσφορικά παράγωγα, οξειδία του μολυβδενίου.</p>	<p>Πλεονεκτήματα: ιδιαίτερα αποτελεσματικά, καθώς αυξάνουν τη θερμοκρασία ανάφλεξης του υλικού. Μείωση της εκπεμπόμενης θερμότητας καύσης.</p> <p>Μειονεκτήματα: οι φωσφορικές ενώσεις επιδρούν στις ιδιότητες του υλικού και προκαλούν ανεπιθύμητη κατάλυση της αντίδρασης της καύσης, με ταυτόχρονη εκπομπή τοξικού CO.</p>
<p>Μηχανισμός δράσης, ο οποίος συνδυάζει τις ιδιότητες και των δυο προαναφερθέντων κατηγοριών.</p>	<p>Φωσφορικά άλατα του αμμωνίου, πολυφωσφορικά άλατα του αμμωνίου, βορικά άλατα του αμμωνίου, φωσφορικά άλατα προσθετικά με ουρία, μελαμίνη, πρωτεΐνες, δικουανιούχα αμίδια, κ.τ.λ.</p>	<p>Πλεονεκτήματα: ιδιαίτερα αποτελεσματικά με έντονη δραστικότητα. Χρησιμοποιούνται κατά κόρον στις δασικές πυρκαγιές σήμερα.</p> <p>Μειονεκτήματα: απομακρύνονται εύκολα, εκπέμπεται μεγάλη ποσότητα τοξικών αερίων (φωσφορικές ενώσεις)</p>
<p>Μείωση του συντελεστή θερμικής αγωγιμότητας, αντίσταση στη φωτιά.</p>	<p>Ίνες από ανόργανα υλικά (αμίαντος, υαλοβάμβακας), καολίνης, μίκα και παράγωγα (βερμικουλίτης), σιλικούχα ορυκτά, συνθετικές ίνες από οξείδιο του αλουμινίου και διοξείδιο του τιτανίου, συνθετικές ίνες που βασίζονται σε πολυμερή</p>	<p>Πλεονεκτήματα: ιδιαίτερα αποτελεσματικά σαν μονωτικά υλικά. Μειωμένες εκπομπές τοξικών αερίων.</p> <p>Μειονεκτήματα: είναι πολύ ακριβά για να χρησιμοποιηθούν σε δασοπυρόσβεση. Δεν μειώνουν την θερμότητα που εκλύεται από τη φωτιά και ορισμένα (αμίαντος) είναι τοξικά.</p>
<p>Μόνωση του λιγνοκυτταρινικού υλικού από την διείσδυση της θερμικής ενέργειας.</p> <p>Προφύλαξη και αντανάκλαση της θερμικής ακτινοβολίας.</p>	<p>Κάτοπτρα από Al ή Ag, επικαλύψεις από σύνθετα υλικά.</p>	<p>Πλεονεκτήματα: χαμηλό κόστος, πλήρης παρεμπόδιση της διάδοσης της φλόγας πάνω στην επιφάνεια και απομόνωση των εύφλεκτων υλικών από την ζώνη της καύσης.</p> <p>Μειονεκτήματα: παρέχουν επιφανειακή προστασία μόνο και στην περίπτωση που φθαρεί η επιφάνεια, υπάρχει έντονος κίνδυνος πυρκαγιάς.</p>

3.2.2.3 Πυροσβεστικοί Αφροί Τύπου "Α" ή Διαβρεκτικά

Οι πυροσβεστικοί αφροί τύπου "Α" ή διαβρεκτικά είναι επιφανειακές ενεργές ουσίες που βελτιώνουν τη διαβρεκτική ικανότητα του νερού γιατί κατεβάζουν την επιφανειακή του τάση από 72 σε περίπου 25 dyn/cm². Το νερό αυτό μπορεί να διαβρέχει, π.χ. σωρούς από χόρτα ή πευκοβελόνες, και να δρα κατασβεστικά και στο εσωτερικό τους.

Προστίθενται στο νερό σε αναλογία από 0,1%-1% και στην πράξη τετραπλασιάζουν την αποτελεσματικότητα του νερού. Η βελτίωση αυτή της αποτελεσματικότητας πέραν της διεισδύσεως που προκαλούν αποδίδεται και στο γεγονός ότι εξερχόμενοι με την μορφή αφρού προσκολλώνται στην βλάστηση και με τον τρόπο αυτό έχουμε μικρότερη απορροή και συνεπώς καλύτερη εκμετάλλευση του νερού. Οι πυροσβεστικοί αφροί μπορούν να χρησιμοποιηθούν τόσο από τα εναέρια όσο και τα επίγεια κατασβεστικά μέσα και επειδή αναμιγνύονται σε πολύ μικρή αναλογία είναι σχετικά εύκολη η χρήση τους [4].

3.2.2.4 Βελτιωτικά Ροής

Τα βελτιωτικά ροής ελαττώνουν το ιξώδες οπότε αυξάνουν την ικανότητα ροής του νερού. Το νερό αυτό αναφέρεται ως «γρήγορο νερό» ρέει με μικρότερη τριβή μέσα στο σωλήνα και γι' αυτό με μικρότερη πτώση πίεσης. Χαρακτηριστικά το πολυαιθυλενοξειδίο προστιθέμενο στο νερό σε αναλογία 1:6000 κάνει το νερό να ρέει σε σωλήνα διαμέτρου 35 mm με την παροχή που θα είχε κοινό νερό σε σωλήνα διαμέτρου 60 mm [4].

3.2.2.5 Πυροσβεστικοί Αφροί Χαμηλής Διόγκωσης

Οι πυροσβεστικοί αφροί χαμηλής διόγκωσης, χρησιμοποιούνται κύρια στην κατάσβεση υγρών καυσίμων για τις οποίες είναι πολύ αποτελεσματικοί και ελάχιστα στη δασοπυρόσβεση, επειδή κάτω από το στρώμα του αφρού μπορεί η φωτιά να εξακολουθεί, καθώς δεν απομακρύνουν τελείως το οξυγόνο.

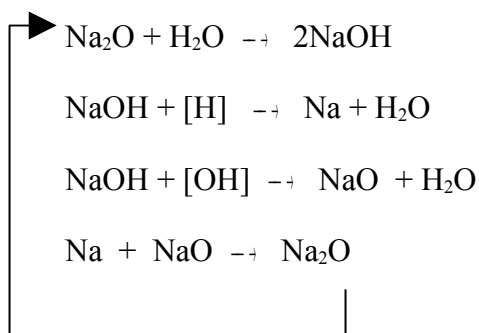
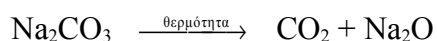
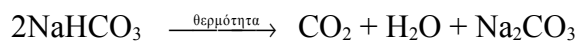
Κατά πολλούς συγγραφείς είναι αποτελεσματικοί για τη δημιουργία ζώνης πλάτους 0,6-1 m για την κατάσβεση επιφανειακών πυρκαγιών αν και το θέμα αυτό θα πρέπει να εξετασθεί και στη χώρα μας σε συνδυασμό με το κριτήριο κόστους-ωφελιμότητας διότι είναι πολύ δαπανηρές [4].

3.2.2.6 Ξερές σκόνες

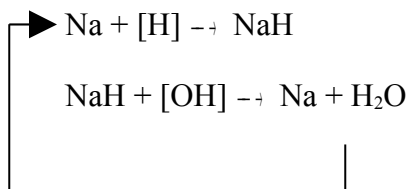
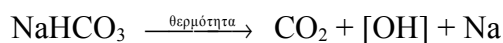
Η ξερή σκόνη με βάση το διττανθρακικό νάτριο (Na_2CO_3) και τάλκη (είδος ορυκτού σε λεπτή σκόνη), έχει χρησιμοποιηθεί στο εξωτερικό και κύρια στις Η.Π.Α. για επώμιους πυροσβεστήρες. Χρησιμοποιήθηκε κύρια από τις αερομεταφερόμενες δυνάμεις λόγω του μικρότερου βάρους της σε σχέση με την κατασβεστική ικανότητα διότι έχει 4 φορές περίπου μεγαλύτερη κατασβεστική ικανότητα από το νερό για το ίδιο βάρος.

Η κατασβεστική ικανότητα του διττανθρακικού νατρίου συνίσταται κύρια στην επίδραση που έχει στον **μηχανισμό των ελευθέρων αλυσωτών αντιδράσεων**. Χρησιμοποιείται στην πράξη για την κατάσβεση πυρκαγιών χόρτων ή μικρής ποσότητας δασικής ύλης [4].

Η προτεινόμενη μορφή δράσης αποδίδονται από πολλούς συγγραφείς ως εξής [4]:



Έχει επίσης διατυπωθεί και ένας άλλος μηχανισμός [4]:



3.3 Οι χημικές ενώσεις που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία

Σήμερα οι πιο γνωστές χρησιμοποιούμενες χημικές επιβραδυντικές ουσίες στην δασοπυρόσβεση ανήκουν στην κατηγορία των επιβραδυντών μακράς δράσης και είναι: Το όξινο φωσφορικό διαμμώνιο $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ή DAP, το δισόξινο φωσφορικό μονοαμμώνιο $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ή MAP, επιβραδυντής με σαφώς μικρότερη βαρύτητα από το DAP, και το θειικό αμμώνιο $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ή AS. Οι χημικές αυτές ουσίες χρησιμοποιήθηκαν ευρέως από το 1963 στην δασοπυρόσβεση εξαιτίας της εγγενούς δραστηριότητάς τους, της εγγυημένης αφθονίας τους λόγω της ομοιότητάς τους με γεωργικά λιπάσματα, της μικρής τιμής τους και της περιβαλλοντικής τους συμβατότητας.

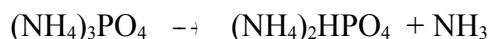
Στόχος της παρούσας εργασίας είναι να μελετηθεί η δράση τόσο αυτών των επιβραδυντών, όσο και άλλων χημικών ενώσεων, ώστε να μπορέσει να κατανοηθεί καλύτερα το φαινόμενο της επιβράδυνσης της καύσης. Η πλειοψηφία των ενώσεων που έχουν επιλεγεί χρησιμοποιούνται ήδη ως **χημικοί επιβραδυντές** στη βιομηχανία ή σε δασικές πυρκαγιές σύμφωνα με βιβλιογραφικά δεδομένα. Επίσης, για λόγους **ταυτοποίησης** και επιβεβαίωσης της μεθοδολογίας θα εξεταστούν και ορισμένες ενώσεις οι οποίες αναμένεται να μην έχουν καμία απολύτως επιβραδυντική ιδιότητα. Τέλος, εξετάζονται σειρές **αλογονούχων** ενώσεων, ώστε να διευκρινιστεί (εάν είναι δυνατόν) η σειρά δραστηριότητας των αλογόνων ως χημικοί επιβραδυντές. Στη συνέχεια του κεφαλαίου γίνεται εκτενής αναφορά πάνω στις χημικές ενώσεις που μελετήθηκαν κατά την πειραματική διαδικασία.

3.3.1 DAP

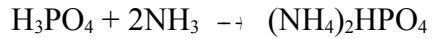
Το μονόξινο φωσφορικό διαμμώνιο $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ή DAP (DiAmmonium Phosphate) είναι ένα λευκό ευδιάλυτο κρυσταλλικό στερεό.

Φυσική κατάσταση	Άοσμο, λευκό, κρυσταλλικό στερεό.
Μοριακό βάρος	132,06
Πυκνότητα	1,619 g/cm ³
Σημείο τήξης	155 °C
Διαλυτότητα	57,5 g / 100 g H ₂ O (0 °C)
	106,70 g / 100 g H ₂ O (100 °C)

Είναι περισσότερο σπυδαίο από τα άλλα δύο αμμωνιακά άλατα του H_3PO_4 (ουδέτερο, δισόξινο) γιατί το μεν δισόξινο $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (MAP) έχει πολύ λίγο άζωτο, το δε ουδέτερο μετατρέπεται στο μονόξινο όταν εκτεθεί στον αέρα σύμφωνα με την αντίδραση:



Η παραγωγή του γίνεται με διοχέτευση αμμωνίας σε διάλυμα φωσφορικού οξέως κατά την αντίδραση:



Ο πιο γνωστός εμπορικός επιβραδυντής με βάση το DAP είναι το **Phoscheck** που κυκλοφορεί στο εμπόριο με την παρακάτω % επί του ξηρού βάρους σύσταση: 89% DAP, 8% κόμμι guar ως πηκτική ουσία, 1% οξείδιο του σιδήρου ως χρωστική (κόκκινο χρώμα) για να φαίνεται εφόσον χρησιμοποιείται από αεροπλάνα και αντιδιαβρωτικά μέσα 2%.

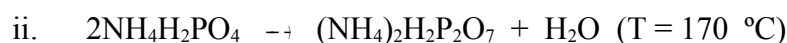
Υπάρχουν δύο τύποι αυτού του επιβραδυντικού:

Το Phoscheck-XA για χρήση από αέρα και το Phoscheck-259 για χρήση από το έδαφος. Η αναλογία του επιβραδυντικού στο διάλυμα είναι 1,2 κιλά σε 10 κιλά νερού για το Phoscheck-XA ή 1,6 λίτρα σε 1 γαλλόνι νερού για το Phoscheck-259. Οι αναλογίες αυτές πρέπει να τηρούνται αυστηρά για να μην ελαττωθεί η ποσότητα του αντιδιαβρωτικού που περιέχεται σ' αυτό. Τα προηγούμενα πωλούνται έτοιμα στο εμπόριο.

Άλλες πηκτικές ουσίες που μπορούν να προστεθούν είναι ή μεθυλική ανθρακική-κυτταρίνη ή πηκτικές που περιέχονται σε άργιλο ενώ ως αντιδιαβρωτικό συνήθως χρησιμοποιείται το σιδηροκυανιούχο νάτριο. Η παγκόσμια παραγωγή Phoscheck για το έτος 1992 ήταν της τάξης των 10.108 Kg.

Θερμική Διάσπαση $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$

Τα αμμωνιακά άλατα του H_3PO_4 είναι γενικά ασταθείς ενώσεις και διασπώνται δίνοντας NH_3 σε στερεά κατάσταση αλλά ακόμη και σε διαλύματα. Με την βοήθεια του θερμοζυγού προτείνονται οι εξής σειρά αντιδράσεων για την θερμική διάσπαση του DAP:



Το μεταφωσφορικό αμμώνιο της (iii) τήκεται στους 660 °C και διασπάται σε NH_3 , P_2O_5 και H_2O (υαλώδης, αδιάλυτη μάζα).

Η μεγαλύτερη ποσότητα που παράγεται καταναλώνεται ως λίπασμα. Είναι λίπασμα του τύπου 21-53-0 στις Η.Π.Α., δηλαδή 21% N, 53% P και 0% K. Επίσης

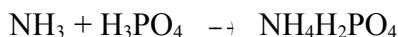
αποτελεί αναστολέα της διάβρωσης και από τους κυριότερους χημικούς επιβραδυντές δασικών πυρκαγιών που χρησιμοποιούνται παγκοσμίως. [Ξ13]

3.3.2 MAP

Το φωσφορικό (μονο)αμμώνιο $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ή MAP (MonoAmmonium Phosphate) είναι ένα λευκό ευδιάλυτο κρυσταλλικό στερεό.

Φυσική κατάσταση	Γκρι-καστανό, κρυσταλλικό στερεό, με ελαφρά αμμωνιακή οσμή
Μοριακό βάρος	115,03
Πυκνότητα	1,803 g/cm ³
Σημείο τήξης	190 °C (αποσύνθεση)
Διαλυτότητα	27,6 g / 100 g H ₂ O (20 °C)

Παρασκευάζεται από την αντίδραση φωσφορικού οξέος υψηλής καθαρότητας με αμμωνία σε περιβάλλον αυστηρώς ρυθμιζόμενου pH (συντά με την προσθήκη H_2SO_4), σύμφωνα με την απλή αντίδραση:



Οι ιδιότητές και οι χρήσεις του είναι αντίστοιχες του DAP, με τη μόνη διαφορά ότι είναι λιγότερο αποτελεσματικό και ταυτόχρονα πιο ακριβό.

Η μεγαλύτερη ποσότητα που παράγεται καταναλώνεται ως λίπασμα. Είναι λίπασμα του τύπου 11-52-0 στις Η.Π.Α., δηλαδή 11% N, 52% P και 0% K. Επίσης αποτελεί αναστολέα της διάβρωσης και χρησιμεύει ως χημικός επιβραδυντής δασικών πυρκαγιών ή άλλων κυτταρινικών υλικών (π.χ. χαρτοπολτός ή χαρτί).

3.3.3 AS

Το θεικό αμμώνιο ή AS (Ammonium Sulphate) είναι ένα λευκό, ευδιάλυτο, κρυσταλλικό στερεό.

Φυσική κατάσταση	Λευκό, κρυσταλλικό στερεό, με ελαφρά αμμωνιακή οσμή
Μοριακό βάρος	132,14
Πυκνότητα	1,769 g/cm ³

Σημείο τήξης 513 °C (σε κλειστό δοχείο)

100 °C (αποσύνθεση)

Διαλυτότητα 70,6 g / 100 g H₂O (0 °C)

103,8 g / 100 g H₂O (100 °C)

Όταν θερμαίνεται σε ανοικτό δοχείο το AS αρχίζει να αποσυντίθεται περί τους 100 °C μετατρέπόμενο σε NH₄HSO₄ το οποίο τήκεται στους 146,9 °C σύμφωνα με την αντίδραση:

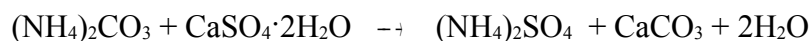
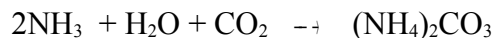


Από την θερμοβαρυμετρική καμπύλη TG του AS συμπεραίνομε ότι η παραπάνω αντίδραση ολοκληρώνεται στους 300 °C. Το τελικό στερεό υπόλειμμα στους 400 °C εξαρτάται από την αρχική ποσότητα του AS. Επίσης φαίνεται ότι στους 365 °C συμβαίνει περαιτέρω διάσπαση του NH₄HSO₄.

Μέθοδος Παρασκευής

Λαμβάνεται σε μεγάλα ποσά ως παραπροϊόν της βιομηχανίας φωταερίου, και προέρχεται από την δέσμευση της αμμωνίας (συμπαράγεται με το φωταέριο κατά την ξηρή απόσταξη των λιθανθράκων) από θειικό οξύ.

Κατά την συνθετική παρασκευή του άλατος στη βιομηχανία αντικαθίσταται το θειικό οξύ από την φθηνότερη γύψο. Γι' αυτό σε αιώρημα γύψου με μορφή νερού διοχετεύεται μίγμα NH₃ και CO₂ οπότε το παραγόμενο (NH₄)₂CO₃ αντιδρά με την γύψο. Οι αναφερόμενες αντιδράσεις έχουν όπως φαίνεται παρακάτω:



Με διήθηση από το αδιάλυτο CaCO₃ και συμπύκνωση του διαλύματος λαμβάνεται το θειικό αμμώνιο σε άχρους μη υγροσκοπικούς κρυστάλλους.

Αποτελεί πολύτιμο αζωτούχο λίπασμα, όπως και το DAP.

Επίσης χρησιμοποιείται κατά κόρον ως επιβραδυντής για δασικές πυρκαγιές. Το (NH₄)₂SO₄ έχει τα 2/3 της επιβραδυντικής ικανότητας σε σχέση με ίση ποσότητα του DAP, είναι όμως δύο φορές πιο διαλυτό και πιο φτηνό. [Ξ13]

3.3.4 Phos-chek D-75F

Phos chek είναι η ονομασία ενός από τους πιο εμπορικούς και ευρέως χρησιμοποιούμενους επιβραδυντές καύσης για ανεξέλεγκτες συνήθως δασικές πυρκαγιές, οι οποίες μπορεί να απειλήσουν ακόμα και οικισμούς.

Το Phos chek κατασκευάζεται συνήθως σε σκόνη ή σε πυκνό διάλυμα με νερό το οποίο ρίχνεται μπροστά από μια φωτιά με τη χρήση εναέριων μέσων πυρόσβεσης (π.χ αεροπλάνα, ελικόπτερα). Ο επιβραδυντής αυτός διατίθεται σε 3 διαφορετικά χρώματα:

- **Ξεθωριασμένο – κιτρινωμένο**, που είναι και το φυσικό του χρώμα
- **Κόκκινο**, το οποίο βοηθάει τα εναέρια πληρώματα πυρόσβεσης πυρκαγιάς να στοχεύσουν καλύτερα όσον αφορά την περιοχή ριψής και
- **Ειδικό μίγμα**, το οποίο είναι κόκκινο όταν πέφτει από το εναέριο μέσο πυρόσβεσης αλλά σταδιακά αποκτά ένα χρώμα σαν του χόματος όταν εκτείνεται στο ηλιακό φως.

[H5]



Εικόνα 3.3.4.α: Ρίψη Phos chek από C-130 στη νότια Καλιφόρνια

Η μεγάλη ικανότητα αυτού του επιβραδυντή δεν έχει μεγάλη σχέση με το νερό. Ο μόνος λόγος ύπαρξης του νερού είναι η χρήση του ως διαλύτη, ούτως ώστε να είναι πιο εύκολη η χρήση του Phos chek με τη μορφή διαλύματος. Μία χρήση η οποία επικεντρώνεται

κυρίως σε αντικείμενα που περιέχουν **μεγάλες ποσότητες κυτταρίνης** όπως π.χ δέντρα , γρασίδι , χαμόκλαδα , ξυλεία κ.τ.λ

Η ευρεία χρήση του Phos chek δεν είναι τυχαία αφού η δυνατότητα επιβράδυνσης της καύσης -και κατα συνέπεια μιας πυρκαγιάς- που προσφέρει μπορεί να διαρκέσει ώρες , μέρες ακόμα και βδομάδες ανάλογα πάντα με τις συνθήκες που επικρατούσαν κατα τη διάρκεια της ρίψης. Μάλιστα η δράση του έχει παρατηρηθεί να διαρκεί ακόμα και **μήνες** καθιστώντας μερικές φορές και την παρουσία επίγειων δυνάμεων πυρόσβεσης **αχρείαστη**. [H6]



Εικόνα 3.3.4.β: Ρίψη Phos chek στη νότια Καλιφόρνια

Διάφορα εμπορικά είδη phos chek είναι τα ακόλουθα: **D 75 F , D 75 R , LC-95A - R , LC 95D -R , G 75 F , G 75 W , 259 F κ.α** με τις αναλογίες των συστατικών τους να είναι πάντα διαφορετικές.[H7]

Πίνακας 4.4.1.α : Μερικά εμπορικά είδη Phos chek

A/A	ΕΜΠΟΡΙΚΗ ΟΝΟΜΑΣΙΑ	ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ	ΜΟΡΦΗ
1	PHOS-CHEK 259-R	DAP (>90%), κόμμι γκουάρ ή παράγωγο (<5%), πρόσθετα-εμπορικά μυστικά (5-10%), Fe ₂ O ₃ (κόκκινη χρωστική)	στερεά σκόνη

2	PHOS-CHEK 259-F	DAP (>90%), κόμμι γκουάρ ή παράγωγο (<5%), πρόσθετα-εμπορικά μυστικά (5-10%), τεχνητή χρωστική-φυγάζ	στερεά σκόνη
3	PHOS-CHEK 259-W	DAP (>90%), κόμμι γκουάρ ή παράγωγο (<5%), πρόσθετα-εμπορικά μυστικά (5-10%)	στερεά σκόνη
4	PHOS-CHEK D75-R	AS (>65%), MAP (>15%), DAP (>5%), κόμμι γκουάρ-υδρόξυ προπύλιο (<10%), πρόσθετα-εμπορικά μυστικά (5-10%), Fe ₂ O ₃ (κόκκινη χρωστική)	στερεά σκόνη
5	PHOS-CHEK D75-F	AS (>65%), MAP (>15%), DAP (>5%), κόμμι γκουάρ-υδρόξυ προπύλιο (<10%), πρόσθετα-εμπορικά μυστικά (5-10%), τεχνητή χρωστική-φυγάζ	στερεά σκόνη
6	PHOS-CHEK G75-R	AS (>65%), MAP (>20%), DAP (<5%), κόμμι γκουάρ ή παράγωγο (<5%), πρόσθετα-εμπορικά μυστικά (<5%), Fe ₂ O ₃ (κόκκινη χρωστική)	στερεά σκόνη
7	PHOS-CHEK G75-F	AS (>65%), MAP (>20%), DAP (<5%), κόμμι γκουάρ ή παράγωγο (<5%), πρόσθετα-εμπορικά μυστικά (<5%), τεχνητή χρωστική-φυγάζ	στερεά σκόνη
8	PHOS-CHEK G75-W	AS (>65%), MAP (>20%), DAP (<5%), κόμμι γκουάρ ή παράγωγο (<5%), πρόσθετα-εμπορικά μυστικά (<5%)	στερεά σκόνη
9	PHOS-CHEK LC-95A	APP (>85%), πηκτικό (<5%), Fe ₂ O ₃ (<5%), πρόσθετα-εμπορικά μυστικά (<8%)	υγρή
10	PHOS-CHEK LC-95D	APP (>85%), πηκτικό (<5%), Fe ₂ O ₃ (<5%), πρόσθετα-εμπορικά μυστικά (<8%)	υγρή
11	PHOS-CHEK LV-R	AS (>25%), MAP (>5%), DAP (>5%), κόμμι γκουάρ-2_υδρόξυ_προπυλαιθέρας (<5%), πρόσθετα-εμπορικά μυστικά (<5%), νερό (>50%), Fe ₂ O ₃ (κόκκινη χρωστική)	υγρή
12	PHOS-CHEK MV-R	AS (>25%), MAP (>5%), DAP (>5%), κόμμι γκουάρ-2_υδρόξυ_προπυλαιθέρας (<5%), πρόσθετα-εμπορικά μυστικά (<5%), νερό (>50%), Fe ₂ O ₃ (κόκκινη χρωστική)	υγρή
13	PHOS-CHEK MV-F	AS (>25%), MAP (>5%), DAP (>5%), κόμμι γκουάρ-2_υδρόξυ_προπυλαιθέρας (<5%), πρόσθετα-εμπορικά μυστικά (<5%), νερό (>50%), τεχνητή χρωστική-φυγάζ	υγρή

14	PHOS-CHEK HV-R	AS, MAP, DAP, κόμμι γκουάρ- 2_υδρόξυ_προπυλαιθέρας, πρόσθετα-εμπορικά μυστικά, νερό	υγρή
15	PHOS-CHEK HV-F	AS, MAP, DAP, κόμμι γκουάρ- 2_υδρόξυ_προπυλαιθέρας, πρόσθετα-εμπορικά μυστικά, νερό	υγρή

Στην παρούσα διπλωματική εργασία έγινε μελέτη του επιβραδυντή **Phos chek D 75 F**. Τηρεί όλες τις προϋποθέσεις για χρήση απο ελικόπτερα , αεροπλάνα αλλά και επίγεια μέσα πυρόσβεσης. Έχει **χαμηλό ιξώδες** (50-150 centipoise) και είναι απαραίτητη η **ανακυκλοφορία** του προτού φορτωθεί σε κάποιο πτητικό μέσο πυρόσβεσης [H7] [H6]. Έχει παρατηρηθεί ότι η τοξικότητα αυτού του επιβραδυντή είναι συγκριτικά χαμηλότερη απο την τοξικότητα των καπνών μιας πυρκαγιάς αλλά σε περίπτωση που ριχνόταν κατα λάθος σε κάποιο ρεύμα νερού θα απαιτούσε πλήρη διάλυση των συστατικών του. [H8]

Αναλογία ανάμιξης: 1 τόνος σκόνης επιβραδυντή αποδίδει 8670 λίτρα διαλύματος
[H7]



Εικόνα 3.3.4.γ : Επιβραδυντής Phos chek D 75 F και D 75 R

3.3.5 Fire-trol GTS-R

Το Fire trol είναι αλλος ένας απο τους πιο βασικούς εμπορικούς επιβραδυντές που χρησιμοποιείται ευρέως για την κατάσβεση πυρκαγιών.

Διάφορα άλλα εμπορικά είδη Fire trol είναι: **LCA – R , LCG – R , LCA –F , LCG –F , 931 , 934 , 300 – F κ.α.** Στον παρακάτω πίνακα (3.3.5.α) παραθέτουμε στοιχεία για διάφορα εμπορικά είδη αυτού του επιβραδυντή.

Πίνακας 3.3.5.α : Μερικά εμπορικά είδη Fire trol

A/A	ΕΜΠΟΡΙΚΗ ΟΝΟΜΑΣΙΑ	ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ	ΜΟΡΦΗ
1	FIRE-TROL 300-F	AS (<90%), DAP, κόμμι πηκτικό (ελάχιστη ποσότητα), συντηρητικό, χρωστική, αντιδιαβρωτικό	στερεά σκόνη
2	FIRE-TROL GTS-R	AS (<90%), DAP, κόμμι γκουάρ πηκτικό (ελάχιστη ποσότητα), συντηρητικό, χρωστική, αντιδιαβρωτικό	στερεά σκόνη
3	FIRE-TROL LCA-F	APP, πηκτικό (ελάχιστη ποσότητα), αντιδιαβρωτικό, χρωστική	υγρή
4	FIRE-TROL LCA-R	APP, πηκτικό (ελάχιστη ποσότητα), αντιδιαβρωτικό, χρωστική	υγρή
5	FIRE-TROL LCG-F	APP, πηκτικό (ελάχιστη ποσότητα), αντιδιαβρωτικό, χρωστική	υγρή
6	FIRE-TROL LCG-R	APP, πηκτικό (ελάχιστη ποσότητα), αντιδιαβρωτικό, χρωστική	υγρή
7	FIRE-TROL FTR	APP, πηκτικό (ελάχιστη ποσότητα), αντιδιαβρωτικό, χρωστική	υγρή
8	FIRE-TROL FTH	Μη Διαθέσιμο	στερεά σκόνη

9	FIRE-TROL 931	APP (80-95%), Na ₄ Fe(CN) ₆ (0.1-3%), Fe ₂ O ₃ (0.1-3%), πηκτικό (ελάχιστη ποσότητα)	υγρή
10	FIRE-TROL 934	APP (80-98%), Na ₄ Fe(CN) ₆ (1-5%)	υγρή
11	FIRE-TROL 936	APP (60-98%), Na ₄ Fe(CN) ₆ (1-5%), χρωστική (ελάχιστη ποσότητα)	υγρή
12	FIRE-TROL GTS	AS (60-90%), DAP (5-10%), Na ₄ Fe(CN) ₆ (1-5%), Fe ₂ O ₃ (1- 3%), παρασιτοκτόνο (0.1-1%), κόμμι πηκτικό (ελάχιστη ποσότητα)	στερεά σκόνη



Εικόνα 3.3.5α : Εφοδιασμός αεροπλάνου πυρόσβεσης με Fire trol

Κατα τη διάρκεια της πειραματικής μας διαδικασίας μας έγινε μελέτη του επιβραδυντή **Fire trol GTS – R.**

Ο συγκεκριμένος επιβραδυντής τηρεί όλες τις προϋποθέσεις για τη χρήση απο μόνιμες και προσωρινές πυροσβεστικές βάσεις με τη βοήθεια πτητικών μέσων (αεροπλάνων , ελικοπτερων). Έχει αρκετά **υψηλό ιξώδες** (1200-1800 centipoise) και αποτελεί ένα ιδιαίτερα **σταθερό προϊόν**. [H7]

Αναλογία ανάμιξης: 1 τόνος σκόνης επιβραδυντή αποδίδει 6023 λίτρα διαλύματος

[H7]

Για το Fire trol GTS – R βλέπουμε οτι σε ποσοστό λίγο **μικρότερο του 90%** περιέχει **AS** που είναι το **κύριο επιβραδυντικό άλας**. Αυτό που πρέπει να τονίσουμε είναι οτι η μικρή ποσότητα **DAP** που περιέχει, λειτουργεί ταυτόχρονα ως **επιβραδυντικό** αλλά και ως **αντιδιαβρωτικό**. [H7]

Σε πολύ μικρά ποσοστά περιέχει και άλλους **αντιδιαβρωτικούς παράγοντες** αλλά και **βακτηριοκτόνες ουσίες** κ.τ.λ [H7]

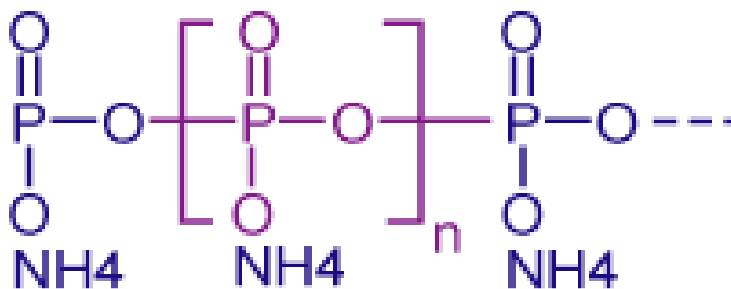
Τέλος , ως χρωστική ουσία περιέχει **τριοξείδιο του σιδήρου**.

3.3.6 Fire-trol 931 και Fire-trol 934

Τα εμπορικά μίγματα Fire-trol 931 και Fire-trol 934 είναι προϊόντα της ίδιας εταιρείας και περιέχουν το APP ως επιβραδυντικό.

Το πολυφωσφορικό αμμώνιο ή APP είναι ανόργανο άλας πολυφωσφορικού οξέος και αμμωνίας , το οποίο περιέχει διάφορες αλυσίδες και πιθανώς διακλαδώσεις.[H5]

Για $n > 1000$,δηλαδή για αρκετά μακριές αλυσίδες, το πολυφωσφορικό αμμώνιο παρουσιάζει μεγάλη θερμική σταθερότητα ενώ για πιο μικρές και ευθείες αλυσίδες ($n < 100$) δεν παρουσιάζει την ίδια σταθερότητα και υδρολύεται σχετικά εύκολα.[H5]



Εικόνα 3.3.6.α: Χημική δομή $[\text{NH}_4 \text{PO}_3]_n$

Στις άλλες χρήσεις του μπορούν να αναφερθούν η χρήση του ως πρόσθετο στις τροφές ως **πηκτική ουσία** και **σταθεροποιητή** με αριθμό E454 αλλά και ως **γαλακτωματοποιητή**. [H5]

3.3.7 Χαρακτηριστικά ορυκτών υδρομαγνησίτη και χουντίτη

3.3.7.1 Χαρακτηριστικά υδρομαγνησίτη

Ο υδρομαγνησίτης, $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 4(H_2O)$, ένα βασικό ανθρακικό άλας μαγνήσιου με το γενικό τύπο $xMgO \cdot yCO_2 \cdot zH_2O$, είναι το μόνο είδος σταθερό υπό ατμοσφαιρικές συνθήκες στη μεγάλη οικογένεια των βασικών ανθρακικών αλάτων μαγνήσιου. Είναι το συνηθέστερα διαθέσιμο ανθρακικό άλας μαγνήσιου. Τώρα έχει γίνει αποδεκτό ως σημαντικό ορυκτό στη γεωλογία. Μπορεί να βρεθεί με τη φυσική μορφή του στα ορυκτά αποθέματα στη Βρετανική Κολομβία ή την Ελλάδα συνδεδεμένο συνήθως με τον χουντίτη, $CaMg_3(CO_3)_4$. Εκτός από το να εμφανιστεί φυσικά, θα μπορούσε επίσης να κατασκευαστεί συνθετικά. [Ξ14,Ξ15,Ξ16]

Το υλικό αυτό τράβηξε την εποχή των επιστημόνων από τη δεκαετία του '30. Οι Menzel & Brückner (1930) εξέφρασαν τις αμφιβολίες τους σχετικά με την ίδια την ύπαρξη της ένωσης υδρομαγνησίτη, επειδή στα πειράματά τους καθόλου υδρομαγνησίτης δεν διαμορφωνόταν. Όμως, στην αντίδρασή του, ο Levi (1930) ισχυρίστηκε, ότι η σύνθεση ενός ορυκτού που βρέθηκε στη φύση όπως ο υδρομαγνησίτης ήταν επιρρεπής σε παραλλαγές. Γενικά η σύνθεση του υδρομαγνησίτη θα ήταν $4 MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 3 H_2O$ (= $4 MgO \cdot 3 CO_2 \cdot 4 H_2O$). Ο Levi (1930) πρόσθεσε, ότι ήταν σε θέση να διακρίνει υδρομαγνησίτη κατά τρόπο σαφή στη διάθλαση ακτίνων X. Δύο διαφορετικά ανθρακικά άλατα υδροξειδίου μαγνήσιου αναγνωρίστηκαν από τους Walter-Lévy (1937): $5MgO \cdot 4CO_2 \cdot 5H_2O$ και $4MgO \cdot 3CO_2 \cdot 3H_2O$. Το πρώτο θα διαμόρφωνε πριν να βράσει $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ στο νερό (Walter-Lévy, 1932). Το δεύτερο διαμορφώθηκε με βρασμό του $K_2CO_3 \cdot MgCO_3 \cdot 4 H_2O$ στο νερό (Walter-Lévy, 1935). [Ξ19]

3.3.7.2 Η δομή του Υδρομαγνησίτη

Η δομή αυτού του ορυκτού αποτελείται από ένα τρισδιάστατο πλέγμα οξειδίων του μαγνήσιου που συνδέονται με ομάδες ανθρακικού άλατος και περιλαμβάνονται επίσης συντονισμένα OH και μόρια H_2O (Akao et al., 1974). Μπορούν να διακριθούν δύο τύποι δομής. Η M1 οκταεδρική και η M2. [Ξ17]

3.3.7.3 Χαρακτηριστικά Χουντίτη

Το ορυκτό ανθρακικού άλατος, χουντίτης ($Mg_3Ca(CO_3)_4$) ανακαλύφθηκε αρχικά το 1943. Ο χουντίτης διαμορφώνεται ως αποτέλεσμα της αποσύνθεσης της επιφάνειας και της μεταβολής του δολομίτη και του μαγνησίτη (Faust, 1953).

Συγκεκριμένα, ο χουντίτης αποτελεί ένα άνυδρο ορυκτό ανθρακικού άλατος [Ξ18] Δεδομένου ότι χουντίτης είναι ένα μετασταθές ορυκτό, βρίσκεται σπάνια σταθερός στη φύση, όπως ο μαγνησίτης και ο δολομίτης. Δηλαδή, επειδή ο χουντίτης είναι ένα μεταβατικό ορυκτό μεταξύ του μαγνησίτη και του δολομίτη, βρίσκεται μαζί με μαγνησίτη, δολομίτη και υδρομαγνησίτη.

Ο διαχωρισμός του χουντίτη από τα άλλα ανθρακικά άλατα είναι ένα σημαντικό ζήτημα. Γενικά, ο διαχωρισμός των ανθρακικών αλάτων, όπως ο χουντίτης, είναι μάλλον δύσκολος λόγω των παρόμοιων χημικών συνθέσεών τους και των δομών τους. Η επίπλευση είναι μια ευδιάκριτη τεχνική, διαχωρισμού του χουντίτη από τα άλλα ανθρακικά άλατα χρησιμοποιώντας τροποποιημένα αντιδραστήρια [Ξ18,Ξ28].

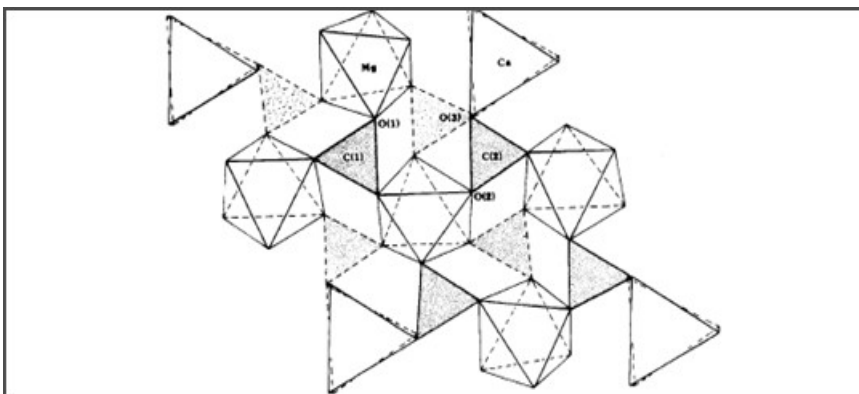
Σ'ότι αφορά στη σύνθεση αυτού του ορυκτού, έχουν εκτελεσθεί υψηλής θερμοκρασίας συνθέσεις του χουντίτη. Παραδείγματος χάριν, οι Biedl & Preisinger (1962) συνέθεσαν χουντίτη σε υδροθερμικές δοκιμές, κατά τις οποίες MgO , SiO_2 , και μικρές ποσότητες ασβεστίου αντέδρασαν στους 373 K υπό 3.2 bars πίεση CO_2 . Μόνο μια μαρτυρία έχει γίνει γνωστή για χαμηλής θερμοκρασίας σχηματισμό χουντίτη σε ένα εργαστηριακό πείραμα. Ο Davies et al. (1977) περιέγραψε πώς το ορυκτό διαμορφώθηκε σε ένα πείραμα, όπου ο $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ αντέδρασε με ιζήματα ανθρακικού άλατος σε μια υπεραλμυρή άλμη, που βοηθήθηκε από την παρουσία ενός άφθονου μικροβιακού πληθυσμού. Ο χρόνος αντίδρασης ήταν δέκα μήνες και η θερμοκρασία κατά τη διάρκεια του πειράματος ήταν μεταξύ 293 και 303 K. [Ξ19]

3.3.7.4 Η δομή του χουντίτη

Η δομή του ορυκτού χουντίτη έχει αναλυθεί από τους Graf & Bradley (1962). Ο χουντίτης μπορεί να θεωρηθεί ότι ανήκει στο ορθορομβικό κρυσταλλικό σύστημα. Σαν το δολομίτη,

έτσι και ο ορυκτός χουντίτης αποτελείται από μια διαταγμένη σειρά στρωμάτων, στην οποία υπάρχουν αποκλειστικά είτε ένα από τα δύο διαφορετικά είδη κατιόντων είτε ομάδες ανιόντων ανθρακικού άλατος μόνο. Η εναλλαγή μεταξύ αυτών των διαφορετικών στρωμάτων ακολουθεί ουσιαστικά την κατεύθυνση του c-άξονα, αλλά το δικτυωτό πλέγμα περιπλέκεται ως ένα ορισμένο βαθμό με την κλίση κάποιων CO₃ ομάδων (Graf & Bradley, 1962). [Ξ19]

Μια πολύεδρη απεικόνιση της δομής του χουντίτη παρουσιάζεται στην εικόνα 3.2.



Εικόνα 3.2: Πολύεδρη απεικόνιση δομής χουντίτη όπως φαίνεται κατά μήκος του c άξονα[Ξ20]

3.3.7.5 Εφαρμογές υδρομαγνησίτη

Τ

ο ορυκτό υδρομαγνησίτης βρίσκει εφαρμογές στο βιομηχανικό κόσμο ως φυσικός επιβραδυντής πυρός για τα πλαστικά [Ξ22,Ξ21].

Ο μαγνησίτης (ενδεχομένως υδρομαγνησίτης), και το πυρίτιο είναι σταθερά σε επιφανειακό περιβάλλον και θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν ως πληρωτικά ανοικτών κοιλωμάτων, στην κατασκευαστική βιομηχανία. Η οικοδομική βιομηχανία χρησιμοποιεί αυτήν την περίοδο τα απόβλητα με ποζολανικές ιδιότητες, όπως ο υδρομαγνησίτης, για να μειώσει το CO₂ στην κατασκευή τσιμέντου [Ξ22].

Επίσης, ο υδρομαγνησίτης συνήθως χρησιμοποιείται ως πηγή οξειδίου μαγνήσιου και επιπλέον, όταν η καθαρότητά του είναι κατάλληλη, για φαρμακολογική χρήση.

Άλλες εφαρμογές, όπως η χρήση του ως πρόσθετο στις χρωστικές ουσίες και την κατασκευή χαρτιού, αναπτύσσονται [Ξ23].

Εντούτοις, η βασική εφαρμογή του υδρομαγνησίτη είναι ως επιβραδυντικό πυρός στα πλαστικά.

3.3.7.6 Εφαρμογές υδρομαγνησίτη ως επιβραδυντικό πυρός για τα πολυμερή

Ο υδρομαγνησίτης είναι ένα βασικό ανθρακικό άλας μαγνήσιου που υποβάλλεται σε μια ενδοθερμική αποσύνθεση με απελευθέρωση νερού και διοξειδίου του άνθρακα σε θερμοκρασίες 200-550°C. Λόγω αυτής της θερμικής συμπεριφοράς, έχει μελετηθεί ως επιβραδυντικό υλικό πληρώσεως για τα πολυμερή σώματα στις εφαρμογές καλωδίων [Ξ14,Ξ23].

Ειδικά, ο συνθετικός υδρομαγνησίτης έχει αποδειχθεί ένα κατάλληλο υλικό πληρώσεως για συνθέσεις πολυμερών με επιβραδυντικές ιδιότητες στη φωτιά. Είναι συγκρίσιμος με τα εμπορικά προϊόντα βασισμένα στο φυσικό υδρομαγνησίτη καθώς επίσης και με άλλα ανόργανα υλικά πληρώσεως ως επιβραδυντής πυρός.[Ξ24]

Ο συνδυασμός συνθετικού υδρομαγνησίτη με το υδροξείδιο αλουμινίου στα μίγματα πολυαιθυλενίου (LDPE) και συμπολυμερούς αιθυλενίου-οξικού βινυλίου (EVA), δηλαδή, LDPE/EVA έχει μελετηθεί. Αυτό το σύστημα επιβραδυντών έφερε ελπιδοφόρα αποτελέσματα και επομένως έχει θεωρηθεί ενδιαφέρον να ερευνηθούν περαιτέρω οι δυνατότητες του συνθετικού υδρομαγνησίτη ως πληρωτικό υλικό με επιβραδυντικές ιδιότητες [40].

Επιπλέον, ένα νέο σύστημα επιβραδυντών για το EVA, κυρίως βασισμένο στο συνδυασμό υδρομαγνησίτη (που λαμβάνονται από ένα βιομηχανικό υποπροϊόν) και οργανο-τροποποιημένο μοντμοριλονίτη έχει επίσης μελετηθεί και οδηγεί σε βελτίωση της επιβραδυντικής ικανότητας [Ξ25].

3.3.7.7 Εφαρμογές χουντίτη

Ο χουντίτης χρησιμοποιείται ως πληρωτικό (filler) στα πολυμερή, ως επιβραδυντικό πυρός (flame retardant), ως εκτατικό (extender) του TiO₂ στις βιομηχανίες χρωμάτων και ως υλικό επικάλυψης στην χαρτοποιία [23,Ξ26].

3.3.7.8 Εφαρμογές χουντίτη ως επιβραδυντικό πυρός

Η σημαντικότερη χρήση του χουντίτη είναι στη βιομηχανία επιβραδυντικών πυρός.

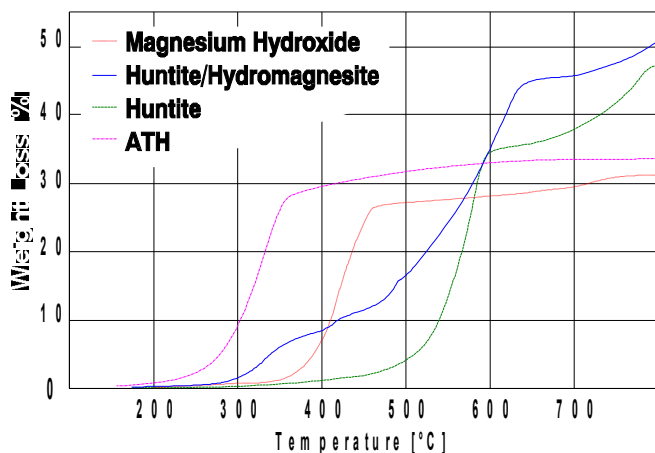
Οι επιβραδυντές πυρός ενσωματώνονται σε ένα υλικό προκειμένου να επιβραδυνθεί ο ρυθμός ανάπτυξης της φωτιάς. Μπορούν μόνο να επιδράσουν στα πρώτα στάδια μιας φωτιάς και να ενεργήσουν περιορίζοντας μια ή περισσότερες από τις ουσιαστικές απαιτήσεις για ύπαρξη φωτιάς όπως: η θερμότητα, τα καύσιμα και το οξυγόνο.

Η χρήση του χουντίτη, ως επιβραδυντικό ορυκτό, έχει πολλά πλεονεκτήματα.

Η επιβραδυντική του απόδοση είναι σαφώς ανώτερη από τους άλλους επιβραδυντές πυρός, όπως τα υδροξείδια αλουμινίου και μαγνήσιου. Το ίδιο ισχύει και σε ότι αφορά στο ιξώδες και στην απόδοση των προϊόντων. Επίσης, ο χουντίτης από πλευράς κόστους, παρουσιάζει πολύ χαμηλότερες τιμές, 300-1000 Euro/t, και έχει σημαντικά υψηλότερη θερμική σταθερότητα έναντι του υδροξειδίου αλουμινίου (Kirschbaum, 2001).

Ο χουντίτης είναι ένας αποτελεσματικός ορυκτός επιβραδυντής όταν χρησιμοποιείται με τον υδρομαγνησίτη. Μαζί βοηθούν στη διαμόρφωση ενός ανθρακούχου προσροφητικού άνθρακα, ο οποίος αποτρέπει τη θερμότητα από την επιστροφή πίσω στο ελλοχεύον πολυμερές σώμα και έτσι προστατεύεται από την περαιτέρω καύση (Microfine Minerals Limited έκθεση, 2000 Kirschbaum, 2001). Ο χουντίτης που χρησιμοποιείται στη βιομηχανία επιβραδυντικών πυρός πρέπει να περιέχει 37-39% MgO, 7-9% CaO, μέγιστο 0.5% SiO₂, μέγιστο 0.05% Fe₂O₃, μέγιστο 0.1% TiO₂, απώλεια πύρωσης 52-54% στους 1000°C. [Ξ18]

Η σύγκριση του χουντίτη με άλλους επιβραδυντές πυρός, χρησιμοποιώντας τη μέθοδο TGA, παρουσιάζεται στην εικόνα κατωτέρω:



Εικόνα 3.8: TGA ορυκτών επιβραδυντών πυρός [Ξ27]

3.3.8 SiO₂·H₂O

Το ένυδρο διοξείδιο του πυριτίου ή hydrated silica αποτελεί ένα χημικά αδρανές παράγωγο του διοξειδίου του πυριτίου (silica), ενός από τα υλικά που βρίσκονται σε αφθονία στον πλανήτη μας. Η άμμος ή ο χαλαζίας είναι οι βασικές μορφές με τις οποίες συναντούμε στη φύση το SiO₂.

Φυσική κατάσταση	Άοσμο, λευκό, ζελατινοειδές στερεό
Μοριακό βάρος	78,1
Πυκνότητα	2,1 g/cm ³
Σημείο τήξης	1610 °C
Σημείο ζέσεως	2230 °C
Διαλυτότητα	< 0.1 g / 100 g H ₂ O (αμελητέα)

Είναι ελαφρύ στιλβωτικό και χρησιμοποιείται ως πρόσθετο στις οδοντόκρεμες, τόσο ως παράγοντας καθαρισμού, όσο και ως πηκτίνη, για να δίνει τη γνωστή ζελατινοειδή υφή (gel).

Μία άλλη βασική ιδιότητα που παρουσιάζει είναι η αφυδάτωση που προκαλείται με θέρμανση. Έτσι μετατρέπεται σε υγροσκοπικό στερεό, που έχει την τάση να απορροφά υγρασία από τον αέρα και βρίσκει πολλές εφαρμογές στην συντήρηση υλικών.

4 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑΣ

ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

4.1 Προετοιμασία δειγμάτων

4.1.1 Δειγματοληψία της δασικής ύλης

Η δειγματοληψία των δασικών ειδών *Pinus halepensis* και *Cistus incanus* πραγματοποιήθηκε το Φεβρουάριο του 2008 στην περιοχή των Θρακομακεδόνων, στους πρόποδες του όρους Πάρνηθα, στα ευρύτερα όρια του Εθνικού Δρυμού Πάρνηθας. Δυο βασικές προϋποθέσεις στις οποίες έπρεπε να δοθεί ιδιαίτερη σημασία ήταν:

- Η **πάροδος τουλάχιστον 48 ωρών** σε περίπτωση που υπήρξε βροχόπτωση στη συγκεκριμένη περιοχή, διότι τα μεγάλα ποσοστά υγρασίας που θα υπήρχαν στα δείγματά μας δεν θα ήταν επιθυμητά, αφού δεν θα μπορούσε να ελεγχθεί η προσβολή από μύκητες η οποία και θα επηρέαζε έτσι, την ακρίβεια των μετρήσεων.
- Η δειγματοληψία να γίνει με τέτοιο τρόπο ώστε να εξασφαλίζεται όσο το δυνατόν **μεγαλύτερη διασπορά των δειγμάτων** (μέγεθος του επιλεγόμενου φυλλώματος, θέση συλλογής στο δέντρο, ηλικία των δέντρων, έκθεση κ.τ.λ) και το συνολικό δείγμα μας να είναι πιο αντιπροσωπευτικό.

Τέλος δόθηκε μεγάλη σημασία η περιοχή δειγματοληψίας να κυμαίνεται σε **ακτίνα 50 μέτρων** για να υπάρχει ομοιομορφία των δειγμάτων καθιστώντας το τελικό δείγμα μας ακόμα πιο αντιπροσωπευτικό.

Πίνακας 4.1: Στοιχεία δειγματοληψίας

Ημερομηνία: 25 Οκτωβρίου 2008					
Τοπική ώρα: 11.00 – 13.00					
Θέση: Θρακομακεδόνες, Πάρνηθα/ Αττική					
Περιοχές	Γεωγραφικές Συντεταγμένες	Υψόμετρο	Κλίση	Έκθεση	Πετρολογικοί σηματισμοί
D3	38° 07' 50'' B 23° 46' 22'' A	323 m	10%	A (97°)	Μάργες, χαλαζίες και κροκαλοπαγή πετρώματα
Δασικές ύλες:			<i>Pinus halepensis</i> <i>Cistus incanus</i>		
Παρατηρήσεις:			1. Οι γεωγραφικές συντεταγμένες και το υψόμετρο βρέθηκαν με χρήση GPS και η έκθεση με χρήση πυξίδας 2. Η ταυτοποίηση του είδους έγινε βιβλιογραφικά		



Εικόνα 4.1: Η θέση δειγματοληψίας με τις προαναφερθείσες συντεταγμένες

Επεξεργασία της δασικής ύλης

Παρακάτω παρουσιάζεται η διαδικασία που ακολουθήσαμε για την επεξεργασία της δασικής ύλης:

- **Συσκευασία**: Αμέσως μετά τη δειγματοληψία η δασική ύλη συσκευάστηκε κατάλληλα ώστε να μην είναι συμπιεσμένη, σε χάρτινες κούτες διαφόρων μεγεθών και σφραγίστηκε για τη μεταφορά της στο εργαστήριο.
- **Διαλογή**: Πραγματοποιήθηκε διαλογή του φυλλώματος από τα τυχόν υπόλοιπα μέρη της δασικής ύλης.
- **Πυριατήριο**: Οι δασικές ύλες τοποθετήθηκαν για ξήρανση στο πυριατήριο στους **105 °C**, όπου και παρέμειναν για **24 ώρες**. Οι συνθήκες ξήρανσης ήταν τέτοιες ώστε να απομακρυνθεί η υγρασία και να αποφευχθεί η απομάκρυνση των πτητικών ουσιών.
- **Μύλος άλεσης**: Για τη λιοτρίβηση της συλλεχθείσας δασικής ύλης, χρησιμοποιήθηκε **μύλος άλεσης MF 10 basic IKA WERKE**. Ο μύλος του εργαστηρίου αποτελείται από ένα ρώτορα υψηλής ταχύτητας που γυρνά μέσα σε ένα κυλινδρικό κέλυφος. Ο άξονας είναι οριζόντιος. Η τροφοδοσία ρίχνεται στην κορυφή και οδηγείται στη ζώνη άλεσης. Εκεί ο περιστρεφόμενος οδοντωτός κύλινδρος λιοτριβεί την ύλη καθώς αυτή έρχεται και σε επαφή με τα τοιχώματα του μύλου. Έπειτα το προϊόν περνά από ένα κόσκινο και το τελικό λιοτριβημένο μέρος της δασικής ύλης οδηγείται στην έξοδο. Το κόσκινο πρέπει να καθαρίζεται συχνά στη διάρκεια της διαδικασίας ώστε να μη φράζει από μεγαλύτερα σωματίδια. [14]
- **Μηχανικά κόσκινα**: Η κοσκίνιση ανήκει στην κατηγορία των τεχνικών προσδιορισμού του μεγέθους (και κατανομής μεγέθους) των στερεών σωματιδίων, τάξεως μεγέθους άνω των 40 μm. Αποτελεί επίσης την απλούστερη και συνηθέστερη μέθοδο διαχωρισμού δειγμάτων κατά μέγεθος. Τα κόσκινα τοποθετούνται πάνω σε ένα **τάρακτρο** (δονητή) που θα πρέπει να είναι σχεδιασμένος κατά τέτοιο τρόπο ώστε να δίνει ένα βαθμό κατακόρυφης κίνησης μαζί με οριζόντια δόνηση. Χρησιμοποιήθηκαν κόσκινα τυποποιημένα κατά **DIN 4188** και πιο συγκεκριμένα, με άνοιγμα οπών μεγέθους **100** και

200 μm. Τα κόσκινα έχουν κυλινδρικό σχήμα εσωτερικής διαμέτρου **20 cm** με μικρό ύψος (**6 cm**). Η διεργασία του κοσκινίσματος εκτελέστηκε αυτόματα από ηλεκτροκίνητο αυτόματο τάρακτρο της γερμανικής εταιρείας Fritsch επί 10 min και με ένταση 7 από διατιθέμενη κλίμακα 1-10. Στη συνέχεια λαμβάνεται το κλάσμα της κοκκοποιημένης δασικής ύλης με διαστάσεις (d) **μεγαλύτερες των 100 μm και μικρότερες των 200 μm** δηλαδή:

$$100 \mu\text{m} < d < 200 \mu\text{m} \quad [14]$$

4.1.2 Επεξεργασία επιβραδυντών

Οι επιβραδυντές που μελετήθηκαν στη παρούσα εργασία ήταν οι:

- Ορυκτός υδρομαγνησίτης
- Ορυκτός χουντίτης
- Φυσικό μίγμα χουντίτη-υδρομαγνησίτη
- Εμπορικό μίγμα χουντίτη-υδρομαγνησίτη Securoc C10
- Όξινο φωσφορικό διαμμώνιο ή DAP(αντιδραστήριο της εταιρείας Merck)
- Δισόξινο φωσφορικό μονοαμμώνιο ή MAP(αντιδραστήριο της εταιρείας Merck)
- Θειικό αμμώνιο ή AS(αντιδραστήριο της εταιρείας Merck)
- Ένυδρο διοξείδιο του πυριτίου ή σίλικα $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (αντιδραστήριο της εταιρείας Merck)
- Εμπορικός χημικός επιβραδυντής Phos-Chek D-75F(προϊόν της εταιρείας)
- Εμπορικός χημικός επιβραδυντής Fire-Trol GTS-R
- Εμπορικός χημικός επιβραδυντής Fire-Trol 931
- Εμπορικός χημικός επιβραδυντής Fire-Trol 934

Τα ορυκτά υδρομαγνησίτης, χουντίτης και το φυσικό μίγμα χουντίτη-υδρομαγνησίτη εξορύχθηκαν από την περιοχή Λεύκαρα της Κοζάνης στη Βόρεια Ελλάδα [Ξ41]. Το Securoc C10 αποτελεί το εμπορικά διαθέσιμο μίγμα ορυκτών υδρομαγνησίτη και χουντίτη και η προμήθειά του έγινε από την εταιρεία Λευκά Ορυκτά Α.Ε.

Τα DAP, MAP, AS και $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ που χρησιμοποιήθηκαν, ήταν εργαστηριακά αντιδραστήρια της εταιρείας Merck.

Το SiO₂·H₂O επιλέχθηκε να εξεταστεί διότι αναφέρεται στη βιβλιογραφία, αφενός να επιφέρει σημαντική μείωση στις τιμές μέγιστου ρυθμού απώλειας βάρους κατά τη μελέτη με θερμική ανάλυση της δασικής ύλης [15] και αφετέρου να επιδεικνύει υψηλή επιβραδυντική ικανότητα στην υποβόσκουσα καύση της δασικής ύλης [Ξ42.]. Έτσι, θεωρήθηκε σκόπιμο να διερευνηθεί περαιτέρω η αποτελεσματικότητά του.

Τέλος, σε ό,τι αφορά τους εμπορικούς επιβραδυντές, χρησιμοποιήθηκαν οι ακόλουθοι: (α) Phos-Chek D-75 F, που περιέχει ως ενεργά επιβραδυντικά συστατικά AS (>65%), MAP (>15%) και DAP (>5%), (β) Fire-Trol GTS-R, που περιέχει AS (<90%) και DAP, (γ) Fire-Trol 931, που περιέχει APP (80-95%) και (δ) Fire-Trol 934, που περιέχει APP (80-98%).

Τα εμπορικά αυτά επιβραδυντικά ήταν σε μορφή σκόνης, εκτός των Fire-Trol 931 και Fire-Trol 934, τα οποία ήταν σε υγρή μορφή και προκειμένου να μετατραπούν σε στερεή μορφή ξηράθηκαν για 72 h σε φούρνο κενού σε συνθήκες θερμοκρασίας 60°C και υπό πίεση 10 Torr [Ξ43.].

Όλα τα προαναφερθέντα επιβραδυντικά κονιοποιήθηκαν και για τη διεξαγωγή των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκαν κλάσματά τους με διάμετρο κόκκων μικρότερη των 20 μm.

4.1.3 Ανάμιξη δασικών υλών και επιβραδυντών

Τα τελικά δείγματα των δασικών υλών *Pinus halepensis* και *Cistus incanus* επεξεργασμένων με τα ανόργανα επιβραδυντικά παρασκευάστηκαν με πολύ καλή ανάμιξη της σκόνης της δασικής ύλης (διάμετρος κόκκων μεταξύ 100–200 μm) με τη σκόνη του ορυκτού επιβραδυντή (διάμετρος κόκκων μικρότερη των 20 μm). Η ομοιογένεια των τελικών δειγμάτων διαπιστώθηκε με χρήση οπτικού μικροσκοπίου ανακλώμενου φωτός.

Επιλέχθηκε να μελετηθεί η εφαρμογή 10% w/w περιεκτικότητας επιβραδυντικού επί της δασικής ύλης, διότι με βάση δεδομένα από την βιβλιογραφία η συγκέντρωση 10% w/w αποτελεί μια ρεαλιστική προσέγγιση της ρίψης επιβραδυντικού από αεροσκάφη σε συνθήκες πραγματικής πυρκαγιάς [16.].

4.2 Μέθοδος του δείκτη ελαχίστου οξυγόνου (L.O.I)

Η πιο αντιπροσωπευτική μέθοδος οξυγόνου είναι η μέθοδος του δείκτη ελαχίστου οξυγόνου (L.O.I), η οποία αναπτύχθηκε από τους Fenimore και Martin το 1970 για τη μέτρηση της ποικιλίας της ευφλεκτότητας των πολυμερών σε συνάρτηση με τη χημική τους σύνθεση. [Ξ30]

Αυτή η μέθοδος στοχεύει στη μέτρηση της ελάχιστης συγκέντρωσης του οξυγόνου σε ένα μίγμα ρέοντος οξυγόνου και αζώτου που θα υποστηρίζει ακριβώς τη φλεγόμενη καύση. Κατά την εφαρμογή της μεθόδου, τα δείγματα υποβάλλονται σε ένα ή περισσότερα συγκεκριμένα σύνολα συνθηκών εργαστηριακής δοκιμής. Εάν αντικαθίστανται οι διαφορετικές συνθήκες δοκιμής ή αλλάζουν οι όροι τελικής χρήσης, μπορεί να μην είναι δυνατό από τη συγκεκριμένη δοκιμή να προβλεφθούν οι αλλαγές στα χαρακτηριστικά απόκρισης δοκιμής πυρκαγιάς που μετρούνται. Έτσι, τα αποτελέσματα ισχύουν μόνο για τους όρους έκθεσης δοκιμής πυρκαγιάς που ισχύουν σε αυτήν τη διαδικασία.

Σ'ότι αφορά στα δείγματα, στη μέθοδο L.O.I εξετάζονται υλικά που είναι δομικά αυτοφερόμενα υπό μορφή κάθετων ράβδων ή φύλλων μέχρι πάχος που φτάνει τα 10.5 mm. Οπότε χρησιμοποιείται για στερεά, τοποθετημένα σε στρώματα ή πορώδη υλικά, που χαρακτηρίζονται από μια φαινόμενη πυκνότητα μεγαλύτερη από 15 kg/m³. Μπορεί όμως να εφαρμοστεί και σε κάποια πορώδη υλικά με φαινόμενη πυκνότητα μικρότερη από 15 kg/m³. [Ξ31] Πιο συγκεκριμένα για τα δείγματα που χρησιμοποιούνται στη μέθοδο αυτή έχουμε τις παρακάτω διακρίσεις :

Πίνακας 4.2 : Διακρίση υλικών βάσει των διαστάσεών τους

Δείγματα	μήκος (mm)	πλάτος (mm)	πάχος (mm)	Χρήση
I	80 to 150	10	4	Molding Materials
II	80 to 150	10	10	Cellular Materials
III	80 to 150	10	<10.5	Sheet Materials (as recieved)
IV	70 to 150	6.5	3	Alternative size for molding or sheet materials. For electrical purposes.
V	140	52	10.5	Flexible Film or Sheet
VI	140 to 200	20	0.02 to 0.1	Thin Film (as recieved)

Τα δείγματα μπορούν, ανάλογα με τον δείκτη ελάχιστου οξυγόνου, να κατηγοριοποιηθούν σε ομάδες. Έτσι, διακρίνονται οι παρακάτω ομάδες υλικών:

- Τα υλικά που έχουν $L.O.I. < 20,95$ χαρακτηρίζονται ως *εύφλεκτα (flammable)*.
- Τα υλικά που έχουν $L.O.I. > 100$ χαρακτηρίζονται ως ουσιαστικά *μη αναφλέξιμα (intrinsically non-flammable)*.
- Έχει προταθεί από πολλούς ερευνητές μια κατηγορία υλικών με $28,00 < L.O.I. < 100$ των οποίων χαρακτηριστικό είναι ότι σβήνουν μόνα τους (*self-extinguishing*).
- Τα υλικά με $L.O.I. = 20,95$ χαρακτηριζόμενα ως *οριακά σταθερά*.
- Τα υλικά με $20,95 < L.O.I. < 28$ των οποίων χαρακτηριστικό είναι ότι αργοκαίγονται (*slow-burning*). [Ξ31]

Βέβαια πρέπει να σημειωθεί ότι η παραπάνω διάκριση των υλικών σε flammable, intrinsically non-flammable, slow-burning, self-extinguishing ισχύει μόνο για την συγκεκριμένη μέθοδο. Σε κάποια άλλη μέθοδο το υλικό που παραπάνω χαρακτηρίστηκε ως *slow-burning* δεν χαρακτηρίζεται απαραίτητα ως *slow-burning* ξανά. Μια αλήθεια όμως κοινώς αποδεκτή είναι ότι όσο μεγαλύτερος είναι ο δείκτης οξυγόνου, τόσο πιο "ασφαλές" είναι το υλικό. Παρόλα αυτά τα αποτελέσματα της μιας μεθόδου συχνά δεν συνάδουν με αυτά κάποιας άλλης. [15]

Αυτή η μέθοδος δοκιμής μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να μετρήσει και να περιγράψει τις ιδιότητες των υλικών ή των προϊόντων σε σύγκριση με τη θερμότητα και τη φλόγα υπό *ελεγχόμενες* εργαστηριακές συνθήκες και όχι για την περιγραφή ή την εκτίμηση του κινδύνου ή του ρίσκου φωτιάς των υλικών ή προϊόντων υπό πραγματικές συνθήκες φωτιάς. Παρόλα αυτά, τα αποτελέσματα αυτής της δοκιμής μπορούν να χρησιμοποιηθούν σαν στοιχεία προσδιορισμού του ρίσκου φωτιάς. [Ξ31]

Γενικά, σ'ότι αφορά στα αποτελέσματα που προκύπτουν από τη μέθοδο αυτή, μπορούν γενικά να αναπαραχθούν, με ακρίβεια + 0,5% και παρόλο που αρχικά είχε σχεδιαστεί για τον έλεγχο των πλαστικών, η μέθοδος αυτή έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως για την αξιολόγηση της σχετικής ευφλεκτότητας του καουτσούκ, των υφασμάτων, του χαρτιού, των επιχρισμάτων και άλλων υλικών.[H9]

4.2.1 Μέθοδος δοκιμών LOI σωματιδίων

Η μέθοδος που ακολουθήθηκε για τη διεξαγωγή των δοκιμών δείκτη ελαχίστου οξυγόνου (LOI) σωματιδίων αναπτύχθηκε στο εργαστήριο [Ξ34,Ξ31,Ξ35].

Σύμφωνα λοιπόν με τη μέθοδο αυτή, οι δοκιμές LOI λαμβάνουν χώρα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, με ροή οξειδωτικού μέσου 20 mL s^{-1} μέσω της γυάλινης στήλης. Το κάθε δείγμα στη μορφή παστίλιας τοποθετείται κάθετα στο κεντρικό σημείο της γυάλινης στήλης με χρήση του δειγματοφορέα. Η απόκλιση της αναλογίας του οξυγόνου είναι 0,2%. Η έναρξη του πειράματος γίνεται με εφαρμογή πιλοτικής φλόγας στην άνω άκρη της κάθε παστίλιας για 10 sec.

Σαν δείκτης ελαχίστου οξυγόνου σωματιδίων (ή LOI σωματιδίων) ορίζεται η μικρότερη δυνατή συγκέντρωση οξυγόνου (% v/v) στη ροή του φέροντος αερίου, για την οποία η παστίλια καίγεται ολόκληρη μέσω καύσης με φλόγα. Το LOI σωματιδίων αποτελεί μέτρο της πιλοτικής αναφλεξιμότητας της δασικής ύλης, κατά τέτοιο τρόπο ώστε όσο πιο αναφλέξιμο είναι ένα δείγμα, τόσο χαμηλότερη τιμή LOI σωματιδίων θα δίνει [Ξ34,4]. Συνεπώς, τα επιβραδυντικά πρόσθετα αναμένεται να αυξάνουν το LOI σωματιδίων της δασικής ύλης στην οποία εφαρμόζονται και η αύξηση αυτή αποτελεί μέτρο της επιβραδυντικής τους ικανότητας [Ξ31,Ξ35].

4.2.2 Προετοιμασία δειγμάτων δοκιμών LOI σωματιδίων

Για τις δοκιμές ελαχίστου δείκτη οξυγόνου (LOI) σωματιδίων χρησιμοποιήθηκαν κυλινδρικές παστίλιες ύψους 1,5 mm και διαμέτρου 19 mm, οι οποίες παρασκευάστηκαν από τα δείγματα της παραγράφου 4.1.3. Κάθε μία παστίλια παρασκευάστηκε με τοποθέτηση 0,5 g δείγματος στην πρέσα υπό πίεση 8 ton. Πριν από τη διεξαγωγή των πειραμάτων, οι παστίλιες τοποθετούνταν για τουλάχιστον 24 h στο θάλαμο εγκλιματισμού.

4.3 Μέθοδος θερμιδόμετρου τύπου βόμβας

4.3.1 Μέθοδος δοκιμών θερμιδομέτρου βόμβας

Το ενεργειακό περιεχόμενο (ανώτερη θερμογόνος δύναμη – ΑΘΔ) των δειγμάτων προσδιορίστηκε με χρήση του θερμιδομέτρου τύπου βόμβας της εταιρείας Parr, μοντέλο

6200. Πραγματοποιήθηκαν 3 δοκιμές ανά δείγμα και για κάθε δοκιμή λαμβανόταν υπόψιν η καύση του σύρματος ανάφλεξης [Ξ38,Ξ39]. Σύμφωνα με βιβλιογραφικά δεδομένα [Ξ38,Ξ40], η ενέργεια που εκλύεται από τη δασική ύλη μπορεί να συνδεθεί με παράμετρο της ευφλεκτικότητάς της και πιο συγκεκριμένα τη διατηρησιμότητα, ως εξής: υψηλές τιμές ανώτερης θερμογόνου δύναμης (ΑΘΔ) αντιστοιχούν σε υψηλή διατηρησιμότητα.

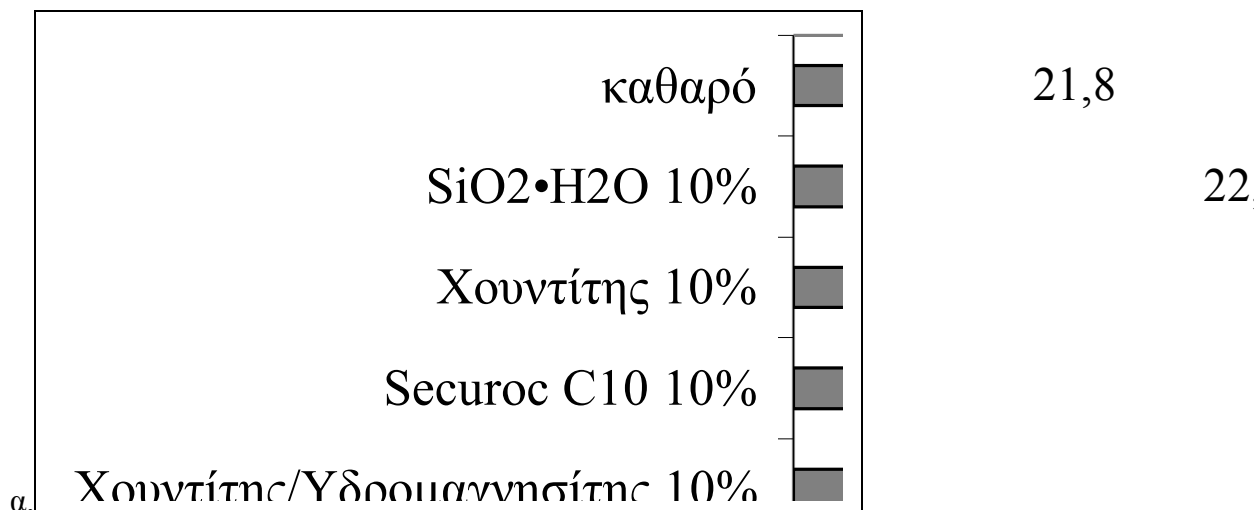
4.3.2 Προετοιμασία δειγμάτων δοκιμών θερμιδομέτρου βόμβας

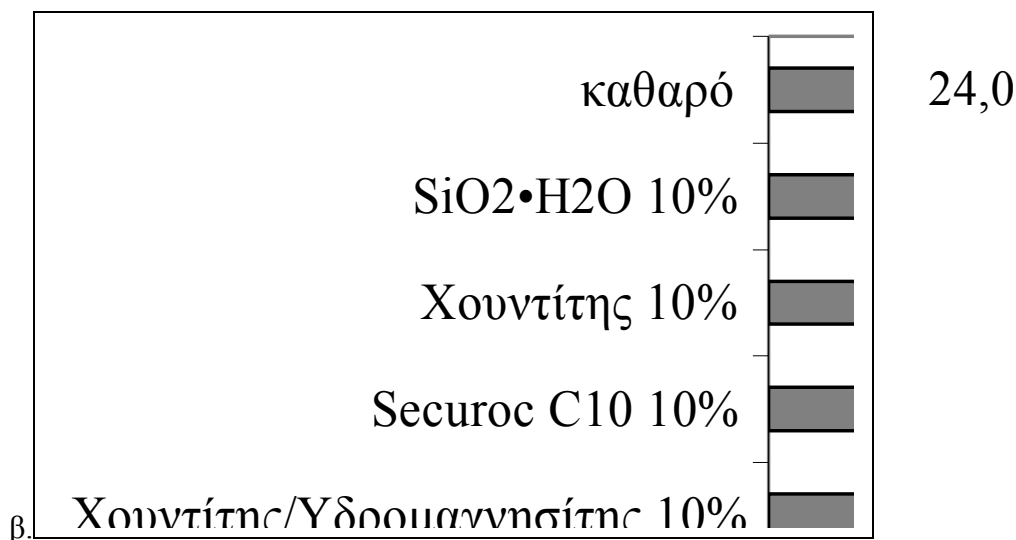
Για τις δοκιμές θερμιδομετρίας χρησιμοποιήθηκαν κυλινδρικές παστίλιες ύψους 1,5 mm και διαμέτρου 19 mm, οι οποίες παρασκευάστηκαν από τα δείγματα της παραγράφου 4.1.3. Καθεμία παστίλια παρασκευάστηκε με τοποθέτηση 1,0 g δείγματος στην πρέσα υπό πίεση 10 ton. Πριν από τη διεξαγωγή των πειραμάτων, οι παστίλιες τοποθετούνταν για τουλάχιστον 24 h στο θάλαμο εγκλιματισμού [Ξ38].

4.4 Αποτελέσματα

4.4.1 Δοκιμές LOI σωματιδίων

Στο ακόλουθο Σχήμα 4.1 παριστάνονται σε ραβδόγραμμα οι τιμές δείκτη ελαχίστου οξυγόνου σωματιδίων (LOI σωματιδίων) των δασικών υλών *Pinus halepensis* και *Cistus incanus*, τόσο καθαρών, όσο και επεξεργασμένων με όλα τα προαναφερθέντα ανόργανα επιβραδυντικά. Τα δεδομένα που αναγράφονται στο Σχήμα 4.1 είναι οι μέσοι όροι 10 επαναληπτικών μετρήσεων με σχετικές τυπικές αποκλίσεις μικρότερες του 1%.





Σχήμα 4.1. Τιμές LOI σωματιδίων καθαρών και 10 w/w επεξεργασμένων δειγμάτων των δασικών ειδών: (α) *Pinus halepensis* και (β) *Cistus incanus*.

Με βάση τη βιβλιογραφία, τα LOI σωματιδίων αποτελούν μέτρο της πιλοτικής αναφλεξιμότητας της δασικής ύλης [Ξ34,Ξ35], δηλαδή με αύξηση του LOI σωματιδίων, αυξάνει και η πιλοτική αναφλεξιμότητά της. Όπως φαίνεται στο προηγούμενο σχήμα 4.1 και στον ακόλουθο πίνακα 4.3, ο επιβραδυντής MAP επιφέρει τη μεγαλύτερη αύξηση στα LOI σωματιδίων και για τις δύο δασικές ύλες που εξετάστηκαν (δηλαδή της τάξης του 18,3% για το *Pinus halepensis* και του 43,3% για το *Cistus incanus*), ενώ το SiO₂·H₂O τη μικρότερη (δηλαδή της τάξης του 2,8% για το *Pinus halepensis* και του 10,8% για το *Cistus incanus*).

Si ₂ O ₂ -H ₂ O 10%	2,7 %
Χουντίτης 10%	3,6%
Securoc C10 10%	4%
Χουντίτης- υδρομαγνησίτης 10%	5,5%
Fire-Trol 931 10%	9%
Phos-Chek D-75F 10%	9%
Υδρομαγνησίτης 10%	10%
Fire-Trol 934 10%	11%
Fire-Trol GTS-R 10%	11,9%
AS 10%	13,7%
DAP 10%	17,4%
MAP 10%	18,3%

Πίνακας 4.3 α) Επί % αύξηση του LOI σωματιδίων που επιφέρουν τα ανόργανα επιβραδυντικά στη δασική ύλη *Pinus halepensis*.

Si ₂ O ₂ ·H ₂ O 10%	10,8%
Χουντίτης 10%	11,6%
Securoc C10 10%	12,5%
Χουντίτης- υδρομαγνησίτης 10%	13,3%
Fire-Trol 931 10%	18,3%
Phos-Chek D-75F 10%	25%
Υδρομαγνησίτης 10%	27,5%
Fire-Trol 934 10%	30%
Fire-Trol GTS-R 10%	30,8%
AS 10%	31,6%
DAP 10%	40,8%
MAP 10%	43,3%

Πίνακας 4.3 β) Επί τοις % αύξηση του LOI σωματιδίων που επιφέρουν τα ανόργανα επιβραδυντικά στη δασική ύλη *cistus incanus*.

Η αύξηση του LOI σωματιδίων αποτελεί μέτρο της επιβραδυντικής απόδοσης ενός επιβραδυντικού [Ξ38,Ξ36,Ξ37]. Κατά συνέπεια, σε ό,τι αφορά το *Pinus halepensis* (Σχήμα 4.1α και πίνακας 4.3α), μπορεί να πραγματοποιηθεί η ακόλουθη ταξινόμηση των υπό εξέταση ανόργανων χημικών επιβραδυντών ως προς την επιβραδυντική τους ικανότητα, οι οποίοι αναφέρονται κατά σειρά ξεκινώντας από τον ισχυρότερο και πηγαίνοντας προς τον ασθενέστερο:

- 1) Δισόξινο φωσφορικό μονοαμμώνιο (MAP)
- 2) Όξινο φωσφορικό διαμμώνιο (DAP)
- 3) Θειϊκό αμμώνιο (AS)
- 4) Fire-Trol GTS-R
- 5) Fire-Trol 934
- 6) Υδρομαγνησίτης
- 7) Phos-Chek D-75 F
- 8) Fire-Trol 931
- 9) Φυσικό μίγμα χουντίτη-υδρομαγνησίτη
- 10) Εμπορικό μίγμα χουντίτη-υδρομαγνησίτη (Securoc C10)
- 11) Χουντίτης
- 12) Σίλικα (SiO₂·H₂O)

Η αντίστοιχη σειρά δραστηριότητας (από το ισχυρότερο προς το ασθενέστερο) των ανόργανων χημικών για τη δασική ύλη *Cistus incanus* είναι (Σχήμα 4.1β και πίνακας 4.3β):

- 1) Δισόξινο φωσφορικό μονοαμμώνιο (MAP)
- 2) Όξινο φωσφορικό διαμμώνιο (DAP)
- 3) Θεϊκό αμμώνιο (AS)
- 4) Fire-Trol GTS-R
- 5) Fire-Trol 934
- 6) Fire-Trol 931
- 7) Phos-Chek D-75 F
- 8) Υδρομαγνησίτης
- 9) Φυσικό μίγμα χουντίτη-υδρομαγνησίτη
- 10) Εμπορικό μίγμα χουντίτη-υδρομαγνησίτη (Securoc C10)
- 11) Χουντίτης
- 12) Σίλικα ($\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)

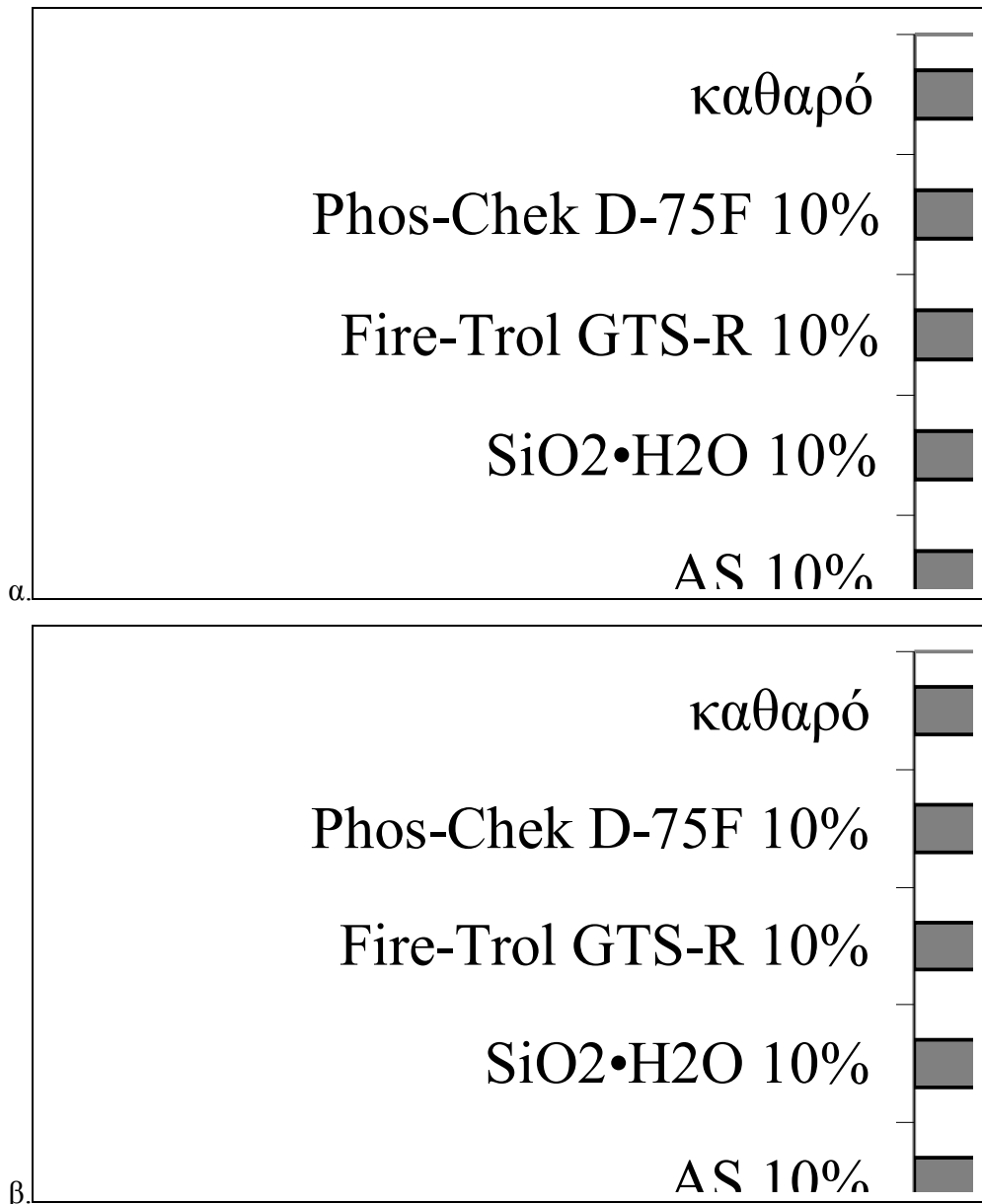
Η μεγαλύτερη επιβραδυντική απόδοση επιτυγχάνεται και για τις 2 δασικές ύλες από τα ήδη βρισκόμενα σε ευρεία εμπορική χρήση MAP, DAP και AS, ενώ η μικρότερη από το $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, τον χουντίτη και το φυσικό και εμπορικό μίγμα χουντίτη-υδρομαγνησίτη.

4.4.2 Δοκιμές θερμιδόμετρου τύπου βόμβας

Στο ακόλουθο Σχήμα 4.2 παριστάνονται οι τιμές ανώτερης θερμογόνου δύναμης (ΑΘΔ) των δειγμάτων *Pinus halepensis* και *Cistus incanus*, τόσο καθαρών, όσο και επεξεργασμένων με τα ανόργανα επιβραδυντικά. Όλες οι τιμές που αναφέρονται στο Σχήμα 4.2 είναι οι μέσοι όροι 3 επαναληπτικών μετρήσεων με σχετικές τυπικές αποκλίσεις μικρότερες του 1%.

Με βάση βιβλιογραφικά δεδομένα, οι τιμές ανώτερης θερμογόνου δύναμης (ΑΘΔ) αποτελούν μέτρο της διατηρησιμότητας της δασικής ύλης [Ξ40], δηλαδή με ελάττωση του ΑΘΔ ελαττώνεται και η διατηρησιμότητα. Όπως φαίνεται και στο Σχήμα 4.2 και στον πίνακα 4.4, το φυσικό μίγμα χουντίτη-υδρομαγνησίτη επιφέρει τη μεγαλύτερη μείωση στις τιμές ΑΘΔ και για τις δύο δασικές ύλες που εξετάστηκαν και πιο συγκεκριμένα

μειώνει κατά 11,6% το ΑΘΔ του *Pinus halepensis* και κατά 13,3% το ΑΘΔ του *Cistus incanus*. Ο εμπορικός επιβραδυντής Phos-Chek D-75F φαίνεται να παρουσιάζει τη μικρότερη επίδραση στην ανώτερη θερμογόνο δύναμη των δύο εξεταζόμενων δασικών υλών (μειώνει κατά 5,7% το ΑΘΔ του *Pinus halepensis* και κατά 8,3% το ΑΘΔ του *Cistus incanus*).



Σχήμα 4.2. Τιμές ανώτερης θερμογόνου δύναμης (ΑΘΔ) καθαρών και 10 w/w επεξεργασμένων δειγμάτων του: (α) *Pinus halepensis* και (β) *Cistus incanus*.

Phos-Chek D-75F 10%	-5,7%
Fire-Trol GTS-R 10%	-6%
Si ₂ O ₂ -H ₂ O 10%	-8%
AS 10%	-8,5%
Fire-Trol 934 10%	-8,6%
Fire-Trol 931 10%	-8,8%
Securoc C10 10%	-9,1%
MAP 10%	-9,3%
DAP 10%	-9,7%
Χουντίτης 10%	-9,8%
Υδρομαγνησίτης 10%	-11,2%
Χουντίτης- υδρομαγνησίτης 10%	-11,6%

Πίνακας 4.4 α) Επί % μείωση της ανώτερης θερμογόνου δύναμης που επιφέρουν τα ανόργανα επιβραδυντικά στη δασική ύλη *Pinus halepensis*.

Phos-Chek D-75F 10%	-8,3%
Fire-Trol GTS-R 10%	-9%
Si ₂ O ₂ -H ₂ O 10%	-9,6%
AS 10%	-10%
Fire-Trol 931 10%	-10,3%
Fire-Trol 934 10%	-10,7%
MAP 10%	-10,9%
DAP 10%	-11,6%
Υδρομαγνησίτης 10%	-12,5%
Securoc C10 10%	-12,7%
Χουντίτης 10%	-12,7%
Χουντίτης- υδρομαγνησίτης 10%	-13,3%

Πίνακας 4.4 β) Επί τοις % μείωση της ανώτερης θερμογόνου δύναμης που επιφέρουν τα ανόργανα επιβραδυντικά στη δασική ύλη *cistus incanus*.

Η μείωση του ΑΘΔ αποτελεί μέτρο και κριτήριο της επιβραδυντικής ικανότητας. Κατά συνέπεια, σε ό,τι αφορά το *Pinus halepensis* (Σχήμα 4.2 α και πίνακας 4.4α), μπορεί να πραγματοποιηθεί η ακόλουθη ταξινόμηση των υπό εξέταση ανόργανων χημικών ως προς την επιβραδυντική τους ικανότητα με βάση την παράμετρο ανώτερη θερμογόνος δύναμη, κατά σειρά από το ισχυρότερο προς το ασθενέστερο:

- 1) Φυσικό μίγμα χουντίτη-υδρομαγνησίτη
- 2) Υδρομαγνησίτης

-
- 3) Χουντίτης
 - 4) Όξινο φωσφορικό διαμμώνιο (DAP)
 - 5) Δισόξινο φωσφορικό μονοαμμώνιο (MAP)
 - 6) Εμπορικό μίγμα χουντίτη-υδρομαγνησίτη (Securoc C10)
 - 7) Fire-Trol 931
 - 8) Fire-Trol 934
 - 9) Θεϊκό αμμώνιο (AS)
 - 10) Σίλικα ($\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)
 - 11) Fire-Trol GTS-R
 - 12) Phos-Chek D-75 F

Η αντίστοιχη σειρά δραστηριότητας (από το ισχυρότερο προς το ασθενέστερο) των υπό εξέταση ανόργανων χημικών για το *Cistus incanus* είναι (Σχήμα 4.2β και πίνακας 4.4β):

- 1) Φυσικό μίγμα χουντίτη-υδρομαγνησίτη
- 2) Χουντίτης
- 3) Εμπορικό μίγμα χουντίτη-υδρομαγνησίτη (Securoc C10)
- 4) Υδρομαγνησίτης
- 5) Όξινο φωσφορικό διαμμώνιο (DAP)
- 6) Δισόξινο φωσφορικό μονοαμμώνιο (MAP)
- 7) Fire-Trol 934
- 8) Fire-Trol 931
- 9) Θεϊκό αμμώνιο (AS)
- 10) Σίλικα ($\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)
- 11) Fire-Trol GTS-R
- 12) Phos-Chek D-75 F.

Η μεγαλύτερη επιβραδυντική απόδοση επιτυγχάνεται και για τις δύο δασικές ύλες από τα ορυκτά (με καλύτερο το φυσικό μίγμα χουντίτη-υδρομαγνησίτη), ενώ η μικρότερη από τους εμπορικούς επιβραδυντές Fire-Trol GTS-R και Phos-Chek D-75 F.

4.5 Συμπεράσματα

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η επιβραδυντική ικανότητα διαφόρων ανοργάνων χημικών πρόσθετων πάνω σε ιδιότητες καύσης της δασικής ύλης με χρησιμοποίηση δοκιμών δείκτη ελαχίστου οξυγόνου (LOI) και πειραμάτων με θερμιδόμετρο τύπου βόμβας.

Μελετήθηκαν τα δασικά είδη *Pinus halepensis* και *Cistus incanus* και εξετάστηκε η επιβραδυντική ικανότητα των εξής ανόργανων χημικών: ορυκτός υδρομαγνησίτης, ορυκτός χουντίτης, φυσικό μίγμα χουντίτη-υδρομαγνησίτη, εμπορικό μίγμα χουντίτη-υδρομαγνησίτη Securoc C10, όξινο φωσφορικό διαμμώνιο ή DAP(αντιδραστήριο της εταιρείας Merck), δισόξινο φωσφορικό μονοαμμώνιο ή MAP(αντιδραστήριο της εταιρείας Merck), θειϊκό αμμώνιο ή AS(αντιδραστήριο της εταιρείας Merck), ένυδρο διοξείδιο του πυριτίου ή σίλικα $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (αντιδραστήριο της εταιρείας Merck), εμπορικός χημικός επιβραδυντής Phos-Chek D-75F, εμπορικός χημικός επιβραδυντής Fire-Trol GTS-R, εμπορικός χημικός επιβραδυντής Fire-Trol 931, εμπορικός χημικός επιβραδυντής Fire-Trol 934.

Προέκυψαν τα ακόλουθα συμπεράσματα:

- Από τις δοκιμές ελαχίστου δείκτη οξυγόνου σωματιδίων (LOI σωματιδίων), οι οποίες αναφέρονται στην καύση με φλόγα της δασικής ύλης, προκύπτει ότι τα ανόργανα χημικά που εξετάστηκαν φαίνεται να επιφέρουν ελάττωση στην πιλοτική αναφλεξιμότητα των εξεταζομένων δασικών υλών. Πιο συγκεκριμένα, το MAP επιδεικνύει τη μεγαλύτερη αύξηση του LOI σωματιδίων και για τις δύο δασικές ύλες, επομένως και τη βέλτιστη επιβραδυντική ικανότητα στην καύση με φλόγα της δασικής ύλης. Το $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ επιδεικνύει αντίστοιχα τη χαμηλότερη επίδοση, η οποία ωστόσο δεν μπορεί να χαρακτηριστεί και και αμελητέα.
- Σε ό,τι αφορά τις μετρήσεις θερμιδομετρίας, τα ορυκτά (υδρομαγνησίτης, χουντίτης και τα μίγματά τους) φαίνεται να επιδεικνύουν τη μεγαλύτερη μείωση της ανώτερης θερμογόνου δύναμης (ΑΘΔ), άρα και την καλύτερη επιβραδυντική απόδοση. Οι εμπορικοί επιβραδυντές που έχουν ως ενεργά συστατικά τους τα DAP, MAP και AS(

Phos-Chek D-75F και Fire-Trol GTS-R) φαίνεται να επιδεικνύουν τη χαμηλότερη επίδοση.

- Και για τις δύο μεθόδους που χρησιμοποιήθηκαν, όλοι οι υπό εξέταση ανόργανοι επιβραδυντές επιδεικνύουν καλύτερη απόδοση όταν εφαρμόζονται σε περισσότερο δύσφλεκτη δασική ύλη, όπως είναι το *Cistus incanus*, παρά όταν εφαρμόζονται σε πιο εύφλεκτη, όπως είναι το *Pinus halepensis*.

- Τα εμπορικά διαθέσιμα επιβραδυντικά μίγματα των εταιρειών *Phos-Chek* και *Fire-Trol* που εξετάστηκαν, επέδειξαν ασθενέστερη επιβραδυντική απόδοση σε σχέση με τα ενεργά συστατικά τους (DAP, MAP και AS) μελετημένα στην καθαρή τους μορφή. Κάτι τέτοιο μπορεί να εξηγηθεί λόγω της διαφορετικής μορφής και προέλευσης των υλικών: τα καθαρά DAP, MAP και AS που χρησιμοποιήθηκαν, ήταν στη μορφή χημικών αντιδραστηρίων ιδιαίτερα υψηλής καθαρότητας (τουλάχιστον 99%), ενώ τα διάφορα εμπορικά προϊόντα (των εταιρειών *Phos-Chek* και *Fire-Trol*) που χρησιμοποιήθηκαν, προήλθαν από τη γραμμή παραγωγής των εταιρειών παρασκευής τους, με αποτέλεσμα τα ενεργά τους συστατικά – δηλαδή τα DAP, MAP, AS και APP – να συμμετέχουν στο εκάστοτε επιβραδυντικό μίγμα υπό τη μορφή βιομηχανικών προϊόντων με σαφώς χαμηλότερη καθαρότητα (60-85%) από τα χημικά αντιδραστήρια.

Επιπλέον, η παραπάνω παρατήρηση μπορεί να εξηγηθεί και από το ότι στα εμπορικά μίγματα περιέχονται και άλλες πρόσθετες ουσίες σε μικρές ποσότητες (συνήθως 5–15% w/w), όπως πηκτικά, αντιδιαβρωτικά, χρωστικές, βελτιωτικά ροής, διαβρεκτικά, αντιαφριστικά, συντηρητικά κλπ, τα οποία ενδεχομένως να επηρεάζουν ανασταλτικά τη δράση των ενεργών συστατικών τους DAP, MAP, APP και AS.

- Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα που ελήφθησαν και από τις δύο χρησιμοποιούμενες μεθόδους, προκύπτουν διαφορετικές σειρές δραστηκότητας επιβραδυντικής ικανότητας των υπό εξέταση ανόργανων πρόσθετων. Οδηγούμαστε λοιπόν στο συμπέρασμα ότι τα ανόργανα αυτά μπορούν να εφαρμόζονται επιλεκτικά στις διάφορες δασικές ύλες, αναλόγως

της χρήσης για την οποία προορίζονται, ούτως ώστε να αυξάνεται η συνολική επιβραδυντική ικανότητα.

- Ως μελλοντική εργασία προτείνεται: α) αξιολόγηση μιγμάτων των ανοργάνων χημικών που εξετάστηκαν στην παρούσα εργασία ούτως ώστε να διερευνηθεί και να προσδιοριστεί η πιθανή συνεργιστική τους δράση (με περισσότερη έμφαση στα μίγματα των DAP, MAP και AS με τα ορυκτά χουντίτη και υδρομαγνησίτη) και β) μελέτη του υπολείμματος μάζας που αφήνει η δασική ύλη παρουσία των ανόργανων χημικών πρόσθετων.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Ελληνική βιβλιογραφία

- [1.] Νόμος 998/1979 (ΦΕΚ 289 Α΄) «Περί προστασίας των δασών και των δασικών εν γένει εκτάσεων της Χώρας» όπως τροποποιήθηκε με το Νόμο 3208/2003 (ΦΕΚ 303 Α΄) και ισχύει σήμερα.
- [2.] Ι. Φιλίππου, Χημεία και Χημική τεχνολογία του ξύλου, Εκδόσεις Γιαχούδη-Γιαπούλη, Θεσ/νίκη 1986, σελ. 11-15, 18-24, 44-50, 65-103, 107-122, 126-161, 166-194, 199-211, 219-229, 265-268, 295, 297, 301, 318-319, 337-342.
- [3.] Δ. Γάκης, Ηλεκτροχημικές Μέθοδοι για την Αξιολόγηση Χημικών Επιβραδυντών Δασικών Πυρκαγιών, Διδακτορική Διατριβή, Αθήνα 1998, σελ. 3-6, 13-15, 19-61, 101-103, 111-113, 197-203.
- [4.] Δ. Βορίσης, Η καταστολή των δασικών πυρκαγιών, Έκδοση Πυροσβεστικής Ακαδημίας, Αθήνα 2004, σελ.
- [5.] Π. Κωνσταντινίδης, Μαθαίνοντας να ζούμε με τις Δασικές Πυρκαγιές, Εκδόσεις Χριστοδουλίδη, Θεσσαλονίκη 2003, σελ. 13-17, 27-28, 29-50, 58-62, 71-81.
- [6.] Υπ. Γεωργίας, Αποτελέσματα Πρώτης Εθνικής Απογραφής Δασών, Γενική Σ. Μαριδάκη, Μελέτη της επιβραδυντικής δράσης του NaHCO_3 και του NH_4Br στις δασικές ύλες ευκάλυπτος, αγριελιά, δάφνη και πικροδάφνη, Διπλωματική Εργασία, Αθήνα 2002.

-
- [7.] Α. Κανά, Το ξύλο και η προστασία του, Εκδόσεις Τέσσαρα Πρέσς, Αθήνα 1983, σελ. 17-27, 32, 49-51, 63-66.
- [8.] Γραμματεία Δασών και Φ. Π., Αθήνα, 1992, σελ. 11-13, 26, 39, 44-48, 50-63.
- [9.] Γ. Τσουμής, Επιστήμη και τεχνολογία του ξύλου, Τόμος Α: Δομή και ιδιότητες, Θεσσαλονίκη 1992, σελ. V-XIV, 2-9, 11-12, 36-44, 53-54, 131-144, 234-239, 284-285.
- [10.] Θ. Γρηγορίου, Σημειώσεις Χημείας και Χημικής τεχνολογία του ξύλου, Α.Π.Θ., Θεσ/νίκη 1985, σελ. 1-21, 27-53, 57-67.
- [11.] Νικόλαος Πατρώνης «Προσομοίωση της διαδικασίας εξάπλωσης πυρκαγιών σε κτίρια με τη χρήση λογισμικού υπολογιστικής ρευστομηχανικής» Διπλωματική εργασία, σελ 5-10 και 88
- [12.] Γ.Θ. Τσουμή, Συστηματική Δασική Βοτανική, Θεσσαλονίκη 1972, σελ. -8, 11, 28-31.
- [13.] Ε. Λόη, Σημειώσεις Θεωρίας και Τεχνική της Καύσης, Ε.Μ.Π., Αθήνα 2002, σελ. 1-4, 62-64, 114-117.
- [14.] Mc Cabe-Smith-Harriott, «Βασικές φυσικές διεργασίες μηχανικής», Εκδόσεις Τζιόλα, 6η έκδοση, σελ 1120 και 1129
- [15.] Σ. Λιοδάκης, Ι. Αντωνόπουλος, Η.Π. Αγιοβλασίτης, Τεχνικές θερμικής ανάλυσης για τον προσδιορισμό της επιβραδυντικής δράσης $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ δασικών πυρκαγιών σε ζώνες μείξης δάσους-κατοικιών, 3^ο Πανελλήνιο Συνέδριο Θερμικής Ανάλυσης (ΘΕΡΜΑ 2007), 7-9 Δεκεμβρίου 2007, Αθήνα.
- [16.] Δ. Βορίσης, Ανάπτυξη εργαστηριακών τεχνικών για τον προσδιορισμό της ευφλεκτικότητας δασικών υλών παρουσία χημικών επιβραδυντικών μέσων, Διδακτορική Διατριβή, Αθήνα 2006, σελ. 92-93.

Ξενόγλωσση βιβλιογραφία

- [Ξ1.] Vorissis D., Definition of the needs of suppress groups as concern the prediction of the behavior of the wildland fires, International symposium «Forest fires: needs & innovations», Organized by EC, DG XII, 1999.

-
- [E2.] Anderson H.E., Forest fuel ignitability, *Fire Technology* 6 (1970) 312-319.
- [E3.] Martin R.E., Gordon D.A., Gutierrez M.A. et al, Assessing the flammability of domestic and wildland vegetation, In: the 12th Conference on Fire and Forest Meteorology, 1993, Oct 26-28, Jekyll Island, Ga Pub. 94-02, Society of American Foresters, Bethesda, 796 MD.
- [E4.] Liodakis S., Vorisis D., Agiovlasis I.P., A method for measuring the relative particle fire hazard properties of forest species, *Thermochimica Acta*, accepted for publication, 1995.
- [E5.] Kesner M., Teaching about Flame Retardants. A Joint Israeli-Dutch Project, *Journal of Chemical Education*, Vol 78, No 1, January 2001
- [E6.] David N., S. Hon, Shiraishi Nobuo, *Wood and Cellulosic Chemistry*, Marcel Dekker 1991, pp. 60-72, 81-83, 89-90, 177-187, 217-224, 331-332.
- [E7.] Shafizadeh F., *The Chemistry of Pyrolysis and Combustion*, In: Rowell R., *The Chemistry of Solid Wood*, American Chemical Society, Washington D.C., 1984, pp. 489-528.
- [E8.] Horrocks A.R., Price D., *Fire retardant materials*, Woodhead Publishing Limited, Cambridge, England, 2001, pp. 264-291, 293-317.
- [E9.] Lyons J.W., *The Chemistry and Uses of Fire Retardants*, Wiley & Sons, 1970, pp. 14-24, 33-58, 92-98, 110-116, 133-143.
- [E10.] S. Liodakis, D. Gakis, K. Ahlqvist, M. Statheropoulos, Pyrolysis of *Pinus halepensis* needles treated with fire retardants, *Annals of Forest Science*, 61 (2004) 551-555.
- [E11.] S.E. Liodakis, D. Bakirtzis, D. Vorisis, G. Parissakis. Ageing Effect on the Thermal Degradation of *Pinus brutia* using Thermogravimetric analysis Techniques. 2nd International Conference IMA – Instrumental methods of Analysis – Ioannina 2001.
- [E12.] S. Liodakis, D. Bakirtzis, D. Vorisis, E. Lois. Fire Retardation Studies on Forest Fuels. 19th ESAT, 2002.

[E13.] Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, J. Wiley & Sons, 4th Edition, 1993: Vol. 1 (1025-1036), Vol. 2 (252-262, 291-300, 692-707), Vol. 4 (381-385, 796-801), Vol. 7 (381-388, 414-426, 509-516), Vol. 10 (930-958, 976-992, 993-1005), Vol. 14 (829-852, 883-885), Vol. 15 (622-626, 684-688, 996-1000), Vol. 18 (686-688, 695-696), Vol. 19 (1047-1053, 1058-1067, 1075-1092), Vol. 22 (327-330, 354-360, 368-374), Vol. 25 (851)

[E14.] L. Haurie, A.I. Fernandez, J.I. Velasco, J.M. Chimenos, J.M. Lopez-Cuesta, F. Espiell. Effects of milling on the thermal stability of synthetic hydromagnesite, Materials Research Bulletin 42 (2007) 1010–1018

[E15.] Qing Lia, Yi Dinga, Guihua Yua, Cun Lia, Fanqing Lib, Yitai Qiana, Fabrication of light-emitting porous hydromagnesite with rosette-like architecture, Solid State Communications 125 (2003) 117–120

[E16.] A. Botha, C.A. Strydom, Preparation of a magnesium hydroxy carbonate from magnesium hydroxide, Hydrometallurgy 62 (2001) 175–183

[E17.] K.J.D. MACKENZIE, R. H. MEINHOLD, Mg nuclear magnetic resonance spectroscopy of minerals and related inorganics. American Mineralogist, Volume 79, pages 250-260, 1994

[E18.] O. Kangal, A.A. Sirkeci, A. Guney, Flotation behaviour of huntite ($\text{Mg}_3\text{Ca}(\text{CO}_3)_4$) with anionic collectors, Int. J. Miner. Process. 75 (2005) 31–39

[E19.] J. C. DEELMAN, LOW-TEMPERATURE FORMATION OF DOLOMITE AND MAGNESITE, Compact Disc Publications, P.O.Box 1076, 5602 BB Eindhoven, The Netherlands

[E20.] W. A. DOLLASE, Crystal structure refinement of huntite, $\text{CaMg}_3(\text{CO}_3)_4$ with X-ray powder data, American Mineralogist, Volume 71, pages 163-166, 1986

[E21.] George J. Simandl, Jana Simandl and Alicia Debreceni, British Columbia Hydromagnesite-Magnesite Resources: Potential Flame Retardant Material

[E22.] Danae A. Voormeij, George J. Simandl and Bill O'Connor, A systematic assessment of ultramafic rocks and their suitability for mineral sequestration of CO_2

[E23.] Ana I. Fernandez, Josep M. Chimenos, Merce Segarra, Miguel A. Fernandez, and Ferran Espiell, Procedure to Obtain Hydromagnesite from a MgO-Containing Residue. Kinetic Study. Ind. Eng. Chem. Res. 2000, 39, 3653-3658

[E24.] Laia Haurie, Ana Ines Fernandez, Jose Ignacio Velasco, Josep Maria Chimenos, Josep Ramon Tico-Grau, Ferran Espiell, Synthetic Hydromagnesite as Flame

Retardant. A Study of the Stearic Coating Process, *Macromol. Symp.* 2005, 221, 165-174

[E25.] F. Laoutid , P. Gaudon , J.-M. Taulemesse , J.M. Lopez Cuesta , J.I. Velasco , A. Piechaczyk, Study of hydromagnesite and magnesium hydroxide based fire retardant systems for ethylenevinyl acetate containing organo-modified montmorillonite. *Polymer Degradation and Stability* 91 (2006) 3074e3082.

[E26.] The Mineral company, Ankerpoort Products

[E27.] An expedient flame protection system for plastics. The perfect match. Securoc in Thermoplastics, Incemin AG

[E28.] EFFECTS OF MODIFYING REAGENTS ON HUNTITE FLOTATION, *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, An International Journal, Volume 26, July-December 2005

[E29.] S. Liodakis, I. Antonopoulos, I.P. Agiovlasis, T. Kakardakis , Testing the fire retardancy of Greek minerals hydromagnesite and huntite on WUI forest species *Phillyrea latifolia L.*, *Thermochimica Acta* 469 (2008) 43–51

[E30.] Edwin H.T. Mak, «Measuring Foliar Flammability with the Limiting Oxygen Index Method», *Forest Science*, Society of American Forest, 1988

[E31.] ASTM Designation: D2863-00, Standard Test Method for Measuring the Minimum Oxygen Concentration to Support Candle-Like Combustion of Plastics (Oxygen Index), U.S.A 2000

[E32.] Fire retardant materials, A R Horrocks and D Price, Woodhead Publishing Limited, σελ 10, 298, 301, 302

[E33.] Levan S.L., «Chemistry of Fire Retardancy», American Chemical Society, Washington, U.S.A. 1984.

[E34.] S. Liodakis, T. Kakardakis, S. Tzortzakou, V. Tsapara, How to measure the particle ignitability of forest species by TG and LOI, *Thermochimica Acta* 477 (2008) p. 16-20.

[E35.] S. Liodakis, I. Antonopoulos, V. Tsapara, Forest fire retardancy evaluation of carbonate minerals using DTG and LOI, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol 96 (1) (2009), p. 203-209.

[Ξ36.] M. Gao, C.Y. Sun, C.X. Wang, Thermal degradation of wood treated with flame retardants, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 85 (3) (2006), p. 765-769.

[Ξ37.] S. Liodakis, I.P. Agiovlasis, I. Antonopoulos, Thermal analysis and limited oxygen index (LOI) evaluation of the forest fire retardancy of DAP, MAP and AS tested on wildland/urban interface collected forest species, 5th

[Ξ38.] S. Liodakis, I. Antonopoulos, A. Tsakirakis, Evaluation of the retardancy effect of various inorganic chemicals on combustion of forest species, under publication.

[Ξ39.] R.H. White, Effect of Lignin Content and Extractives on the Higher Heating Value of Wood, *Wood and Fiber Science* 19(4) 1987 p. 446-452.

[Ξ40.] V. Leroy, D. Cancellieri, E. Leoni, Thermal degradation of ligno-cellulosic fuels: DSC and TGA studies, *Thermochimica Acta* 451 (2006) p. 131-138.

[Ξ41.] S.D.J. Inglethorpe, M.G. Stamatakis, Thermal decomposition of natural mixtures of hydromagnesite and huntite from Kozani, Northern Greece, *Mineral Wealth* 126 (2003), p. 7-18.

[Ξ42.] S. Liodakis, D. Vorisis, I.P. Agiovlasis, Testing the retardancy effect of various inorganic chemicals on smoldering combustion of *Pinus halepensis* needles, *Thermochimica Acta* 444 (2006) pp. 157-165.

[Ξ43.] A. Agueda, S. Liodakis, E. Pastor, E. Planas, Characterization of the thermal degradation and heat of combustion of *Pinus halepensis* needles treated with ammonium-polyphosphate-based retardants, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, DOI: 10.1007/s10973-009-0134-0.

Ηλεκτρονική βιβλιογραφία

[H1.] <http://kpe-kastor.kas.sch.gr/dasos/>

[H2.] <http://www.geocities.com/astrokopos/diplomatiki/3k1.html>

[H3.] <http://www.nutr.teithe.gr/~tridim/glykogono/ploysakxar.htm>

[H4.] http://forestis.rsvs.ulaval.ca/BOTANY_natureno/archivo/Botany/Pinus_hal epensis.html

[H5.] <http://www.wikipedia.org>

-
- [H6.] <http://www.fireveil.com/retardant/>
- [H7.] <http://www.fs.fed.us/rm/fire/retardants/current/laqa/psi.htm>
- [H8.] <http://skywalker.cochise.edu/wellerr/students/fireretard/project.htm>
- [H9.] [http://www.fireproof.co.uk/POOLED/ARTICLES/BF_PSART/VIEW.ASP
?Q=BF_PSART_196268](http://www.fireproof.co.uk/POOLED/ARTICLES/BF_PSART/VIEW.ASP?Q=BF_PSART_196268)