

GLASNIK ZA ŠUMSKE POKUSE

Annales
pro experimentis foresticis.

16



DIGITALNI REPOZITORIJ ŠUMARSKOG FAKULTETA

OŽUJAK, 2017.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
ŠUMARSKI FAKULTET

UNIVERSITATIS IN ZAGREB FACULTATIS FORESTALIS
INSTITUTUM PRO EXPERIMENTIS FORESTICIS, ET
INSTITUTUM PRO EXPERIMENTIS LIGNARIIS

Glasnik za šumske pokuse

ANNALES
PRO EXPERIMENTIS FORESTICIS

Volumen 16

ZAGREB IN JUGOSLAVIA 1972
UNIVERSITATIS IN ZAGREB FACULTATIS FORESTALIS
INSTITUTUM PRO EXPERIMENTIS FORESTICIS ET
INSTITUTUM PRO EXPERIMENTIS LIGNARIIS

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
ŠUMARSKI FAKULTET

GLASNIK
ZA ŠUMSKE POKUSE

Knjiga 16

ZAGREB 1972

TISAK GRAFIČKOG ZAVODA HRVATSKE — ZAGREB

Glavni urednik
Editor-in-chief

Prof. dr ZLATKO VAJDA

Tehnički urednik
Technical Editor

Ing. IVO BASTJANČIĆ

Dr IVAN OPAČIĆ

KEMIJSKA I TEHNOLOŠKA SVOJSTVA TANINA IZ LIŠĆA DOMAĆEG RUJA

(*Rhus cotinus* L.)

CHEMICAL AND TECHNOLOGICAL PROPERTIES OF TANNIN FROM THE LEAVES OF DOMESTIC SUMACH

(*Rhus cotinus* L.)

(Disertacija)

UDK 547.98:582.765.2

Sadržaj — Contents

A. Opći dio — General

1. Uvod — *Introduction*
2. Botanička svojstva domaćeg ruja — *Botanical characters of domestic Sumach*
3. Tehnička upotreba rujeva lišća — *Technological use of Sumach leaves*
4. Dosadašnja istraživanja na taninu rujeva lišća — *Past investigations into the tannin of Sumach leaves*

B. Specijalni dio — Special

- I. Istraživanja na lišću, kori i drvu domaćeg ruja — *Investigations on leaves, bark and wood of domestic Sumach*
 1. Uzimanje uzoraka za analize i pokuse — *Sampling for analyses and experiments*
 2. Sadržaj vode — *Water content*
 3. Mineralne tvari — *Mineral substances*
 4. Dušične tvari — *Nitrogenous substances*
 5. Eterična ulja — *Essential oils*
 6. Ekstraktivne tvari u otapalima — *Extractives in solvents*
- II. Istraživanja vodenog ekstrakta lišća (taninski ekstrakt) — *Investigation of water extract of leaves (tannin extract)*
 1. Sadržaj tanina u rujevu lišću — *Tannin content in Sumach leaves*
 2. Kvalitativne reakcije na rujev tanin — *Qualitative reactions of Sumach tannin*

3. Karakteristični spojevi — *Characteristic compounds*
4. Topivost u organskim otapalima — *Solubility in organic solvents*
5. Djelovanje mikroorganizama — *Action of microorganisms*
6. Određivanje galne kiseline — *Determination of gallic acid*
7. Izolacija čistog tanina — *Isolation of pure tannin*
8. Ekstrakcija rujeva lišća s vodom — *Extraction of Sumach leaves by water*
9. Pokusi štavljenja s rujevim taninom — *Tanning experiments with Sumach tannin*
10. Zaključci — *Conclusions*
Literatura — *References*
Summary

Tiskanje ove publikacije omogućeno je dotacijom Republičkog fonda za naučni rad.
Ovaj rad je predan za tisak 9. VII 1955.

A. OPĆI DIO — GENERAL

1. Uvod — Introduction

Uvidjevši važnost rujeva lišća kao vrijedne sirovine domaćeg porijekla za proizvodnju tanina, smatrao sam potrebnim, da se ispitaju kemijska svojstva vodenog ekstrakta navedenog lišća. U isto vrijeme želio sam, da se pored kemijskih grupa i pripadnosti u kemijskom pogledu odrede i njegova tehnološka svojstva, koja su u stvari i najvažnija za njegovu praktičnu upotrebu prilikom štavljenja koža.

Kod obrade ove teme nisam se mogao u većoj mjeri služiti bilo kojom literaturom, jer prema obavještenjima, koje sam dobio iz inozemstva, ovaj dio problematike ruja nije obrađen, već su pojedini manji radovi ove teme obrađeni s drugim štavilima. U vezi s time razradio sam i metodiku rada po svojoj ideji, dok su neki radovi odnosno načini rada uzeti iz sličnih radova o ostalim štavilima, o čemu ću obavještavati tokom radnje.

Kemijska ispitivanja obavljena su također i na listu, drvu i kori same biljke, i to samo o onome što sam smatrao važnim kao dopunu i razjašnjenje za rješavanje problema vodenog ekstrakta lišća. Detaljna istraživanja obavljao sam na vodenim ekstraktima poznatim pod imenom »rujev tanin«.

2. Botanička svojstva domaćeg ruja — Botanical characters of domestic Sumach

Domaći ruj ili obični ruj spada u vrstu biljaka, lišće kojega je bogato na štavnim tvarima — taninima. Prema botaničkoj podjeli spada u porodicu *Anacardiaceae*, a u rod *Cotinusa*. Prema *Aniću*¹ karakteristika je navedene porodice, da su to »drvenaste biljke pravilnih cvjetova, koji tvore guste cvatove. Lišće je naizmjenično poredano. Biljke sadrže trijeslovine, balzama i gume«.

Botaničko ime domaćeg ruja je *Cotinus coggygria* Miller, ili *Cynus coggygria*, ali je u literaturi više poznat pod imenom *Rhus cotinus* L. U tehnološkoj literaturi domaći ruj dolazi u redu rujeva (*Rhus coriaria*, *Rhus glabra*, *Rhus tiphyna* itd.) i to uvijek pod imenom *Rhus cotinus*. Po *Wehmeru*² postoji 27 varijacija rujeva, kojih je rasprostranjenost vrlo velika u mediteranskom području Evrope, zatim u Aziji i u Americi. Kao autohtona biljka raste na području južne Evrope oko Sredozemlja, a zatim u zapadnoj i srednjoj Aziji. *Lokoškin*³ i *Boček*⁴ spominju nalazišta na sjevernom Kavkazu, *Hollub*⁵ navodi nalazišta u Mađarskoj oko Blatnog jezera, a prema *Wiesneru*⁶ velike količine nalaze se u Tirolu i Čehoslovačkoj. *Keh* i *Korohoda*⁷ uzgajali su umjetno *Rhus cotinus* u Poljskoj, ali su dobili da biljka ima samo 15% tanina.

Domaći ruj je listopadna biljka, koja raste na suhim glinenim ili vapnenastim tlima. Prema podacima, koje iznosi *Anić*,⁸ raste na području šuma hrasta medunca. Dobro uspijeva na suhim sunčanim i kamenim

obroncima. Vrlo prikladno mjesto su strme i od vjetrova zaklonjene strane, ali dobro izložene suncu. Mraz i obilna kiša ne odgovaraju napretku tih kultura. Smatra se, da je maksimum visine nalazišta ruja 1.000 metara nadmorske visine. Najveća i najrasprostranjenija nalazišta su kod nas u Hrvatskom Primorju, Istri (okolica Buzeta), Slov. Primorju, Dalmaciji (Sinj), Bosni i Hercegovini (Visoko), te Crnoj Gori i Makedoniji (Prizren), a u Srbiji u okolišu Pirola. Uglavnom bi se mogla grubo povući granica, da se najveća nalazišta, odakle se do sada dobivalo rujevo lišće nalaze kod nas južno od linije Kupa—Sava—Dunav.

Ruj naraste najviše 2—3 metra visine. Prema *Demirdžiću*⁹ u okolici Visokoga može se naći stabla uzrasla do 3 metra, dok je prosječna visina stabla 1—1,5 metra. Stablo je jako razgranato te ima lišće jednostavno, široko, obrnuto jajoliko i bez dlačica. Lišće je dugačko 3—8 cm, cijelog ruba, aromatičnog mirisa, a u jesen pocrveni (ruji). Lišće na vrhu stabla, koje je izloženo suncu, jače je zeleno-žute boje, dok su niži listovi osobito niskih stabljika tamno-zelene boje. Mirisavi listovi, kojih su žile jače otklonjene, odavno se već upotrebljavaju kao sredstvo, koje steže, zaustavlja krvarenje, za ispiranje grla, za bojenje itd.

Cvjetovi su sitni i neugledni u metlicama, koje poslije cvatnje izgledaju poput crvenkaste vlasulje, pa ga prema *Gnammu*¹⁰ Nijemci i zovu vlasuljasti ruj (Perickenbaum).

Plodovi su većinom sterilne zelene koštunice.

3. Tehnička upotreba rujeva lišća — *Technological use of Sumach leaves*

U tehničkom smislu podrazumijeva pod rujevim lišćem *Ugrenović*¹¹ samo masu lišća (plojki) bez peteljki i grana. Ta definicija opravdana je i s praktične strane, jer samo list sadrži veće količine taninskih tvari sposobnih za preradu na tehnički tanin.

Od svih vrsta lišća rujevina (rod *Cotinus* i *Rhus*) s obzirom na naše klimatske prilike za industrijsku preradu na štavila dolaze u obzir samo tri vrste:

1. *Rhus coriaria* ili *sicilijanski ruj*. Često se zove i kožarski ruj, a najčešće »sumah«. On daje najbolje vrste štavila te se najviše istraživao u botaničkom, kemijskom i tehnološkom smislu. Kod nas dolazi samo kao ukrasna biljka po Dalmaciji. Prije rata uvezio se iz Sicilije kao vrijedna taninska sirovina. Kod nas se danas pokušava uzgajanjem u Makedoniji. Zbog veoma malih nalazišta kod nas nema praktične vrijednosti za industrijske svrhe.

2. *Rhus tiphyra* ili *kiseli ruj*. Pokušalo ga se uzgajati na umjetni način u Slavoniji, ali bez većeg uspjeha. Vrlo skupa berba lišća, teška ekstrakcija kao i loša kvaliteta dobivenog ekstrakta nisu dozvolile daljnje plantažiranje. Na preradi spomenute vrste ruja na taninske ekstrakte radio sam praktično u industriji i objavio o tome rad u Šumarskom listu, br. 7—8, 1950. god.

3. *Rhus cotinus* ili *domaći ruj*. Zove se još i obični ruj. Za naše klimatske prilike dolazi domaći ruj najviše u obzir, jer je rasprostranjen kao samonikla i autohtona biljka. U ovoj radnji želim dokazati njegovu vrijednost te nedostatke kao sirovine za preradu na taninske ekstrakte.

U tehničkoj literaturi sve vrste rujevina zovu se imenom »sumah« ili rjeđe »šmak«. Ta riječ po *Wittsteinu*¹² dolazi od rusko-azijske riječi iz područja Kaspijskog mora, gdje je ruj rasprostranjen, a gdje se naziva »šemaka«, »samakhi« ili »sumaka«. U ruskoj literaturi domaći ruj zove se »skumpia«, dok ga u Italiji prema *Paessleru*¹³ zovu »scotano« ili »scotanello«. Prema *Urbaniju*¹⁴ lišće domaćeg ruja zove se »šotan«. Prema *Eitneru*¹⁵ trgovački naziv *Rhus cotinusa* je »tirolski ruj«. *Wiesner*¹⁶ spominje, da se u Tirolu zove »barosch«.

No, ipak je u literaturi najčešći izraz »sumah«. Zbog toga izraza nastaju velike poteškoće kod upotrebe stručne literature, budući da se u mnogim radovima i podacima govori o sumahu, a da se redovito ne navodi određeno, na koju se botaničku vrstu odnosi. U većini radova s navedenog područja iznosi se, kao da su rađeni iz svih vrsta ruja, a u stvari se većina odnosi samo na *Rhus coriaria* (*Paessler*, *Eitner*, *Gnammu*).

Zbog toga trebaju se kritički uzimati svi podaci literature, jer se često uspoređuje sumah iz Sicilije, Francuske, Crne Gore, Bosne, Tirola itd., a da se ne govori o botaničkim razlikama, iako se zna, da ni po botaničkim ni po kemijsko-tehnološkim svojstvima sve vrste rujevine nisu identične. U daljnjim radovima u ovoj radnji uzimam izraz »ruj« ili »domaći ruj« i pod njim podrazumijevam *Rhus cotinus*.

U primitivnom kožarstvu od najstarijih se vremena rujevine upotrebljuju za štavljenje kozjih koža, za izradu safijan i maroken koža. Za ove svrhe dolazio je u obzir najviše *Rhus coriaria*. Kod nas se također ruj (*Rhus cotinus*) mnogo primjenjivao u primitivnom kožarstvu. Prema *Gnammu*¹⁷ sumah se u kožarstvu upotrebljava kao u prah usitnjeno lišće za izbjeljivanje površine koža tzv. sumahiranje koža.

Prema *Petroviću*¹⁸ u okolici Prizrena rujevo lišće služi za štavljenje koža u zanatskom obliku, a često se upotrebljava za bojadisanje vune i kudjelje u smjesi s drugim lišćem kao orahovim, hrastovim, johinim itd. U Podrinju se ruj sakuplja tako, da se siječe srpom i to samo tanko granje. Takva sječa obavlja se svake godine. Isječeno se granje suši dva dana, zatim se tuče štapom radi odvajanja lišća od granja i konačno se to lišće u vrećama nosi u Prizren na prodaju. 1928. god. cijena suhom lišću bila je 1 dinar po 1 kg, a u 1953. g. bijaše cijena 28 din za 1 kg (suhog lišća). U okolici Prizrena berba lišća počinje u rujnu. Na sličan način obavlja se berba lišća u svim našim krajevima. Berba počinje već krajem lipnja i traje do rujna, ovisno o oborinama. Sušenje se obavlja na suncu, kod čega se nastoji da lišće ne požuti ili posmeđi, odnosno da ne pokisne. Taj primitivni način sušenja ne odgovara sakupljanju u industrijske svrhe s obzirom na najbolju kvalitetu, što će se tokom ovog rada dokazati.

U Dalmaciji rujevo lišće služi ribarima za impregnaciju mreža, a to je danas prema *Meiland-Textilberichte* VIII-1952. primijenjeno i na industrijski rad konzerviranja mreža biljnim štavilima. Kao kožarsko sredstvo za direktno štavljenje lakih koža upotrebljava se rujevo lišće još i danas u Bosni i Makedoniji.

Osušeno rujevo lišće mora se skladištiti u suhim i tamnim skladištima, jer se analogno sicilijanskom sumahu gubi na sadržaju tanina, ako na njega djeluje duže vremena svijetlo.

U Francuskoj se iz lišća i cvijeta ruja dobivaju eterična ulja, koja se zovu »Essence de Fustet«, kojega je miris sličan »neroli« ulju. Iz drva

ruja (srž), poznatoga pod imenom tršćansko žuto drvo ili žutikovina, dobiva se žuta boja »fustik«, koja služi za bojadisanje krzna, a prema *Coxu*¹⁹ ona je sastavni dio poznatih »Hena« boja za kosu. Žute boje iz srži drveta istraživali su *Watson* i *Perkin* i pronašli da sadrže kvercetina i galne kiseline. *Kostanecki* i *Tambor*²⁰ utvrdili su da je to zapravo fustin, tj. ramnozid fizetina. *Perkin*²¹ je u žutoj boji ruja našao i miricetina (oko 0,12%), *Günther*²² u lišću glukozu. *Wiesner*²³ spominje, da je crveno rujevo lišće često služilo za krivotvorenje paprike.

Često se u praksi različite vrste sumaha krivotvore lišćem, koje se lakše sabire, a sadrži manje tanina. Prema *Dekkeru*²⁴ najviše se krivotvori lišćem *Pistacia lentiscus* ili tršlja. Krivotvorenja se mogu lako dokazati ili mikroskopski odnosno ako se u rijetke taninske sokove iz takva lišća doda po *Nierensteinu* i *Websteru* azobenzol klorida. U slučaju prisustva lišća tršlje ispada bijeli talog (reakcija na pirokatehinski tanin). *Smaič* i *Wladika*²⁵ istraživali su sadržaj tanina ruja iz Mađarske, Crne Gore i Bugarske i pronašli su, da se više od 10% tršlje u ruju može utvrditi prema analizi, budući da se znatno povećavaju netanini kojih ima mnogo u tršlji. Analiza lišća *Pistacia lentiscus* iz Opatije i Dalmacije bila je:

Opatija:	tanina 11%	netanina 14%
Dalmacija:	tanina 10%	netanina 14%.

4. Dosadašnja istraživanja na taninu rujeva lišća — Past investigations into the tannin of Sumach leaves

Sadržaj tanina domaćeg ruja u literaturi je dosta obrađen. Najviše je istraživanja obavljeno na bosanskom i crnogorskom lišću. Sva ta istraživanja odnose se samo na količine tanina u lišću, odnosno na tehničku analizu tj. tanin, netanin, netopive tvari i vodu. Dok lišće sadrži u prosjeku 16—24% tanina, prema *Paessleru*²⁶ rebarca i peteljke sadrže 8—12% tanina. Drvo i kora su razmjerno siromašniji na taninu i prema istom autoru drvo ima 2—5%, a kora 3—8% tanina.

Prema *Eitneru*²⁷ kod tirolskog ruja količina tanina se mijenja iz mjeseca u mjesec u granicama od 17—23%, dolazi do kulminacije, a onda pada. Po istom autoru u kasnijim mjesecima vegetacije boja tanina je tamna zbog stvaranja kvercetina u prezrelom lišću. *Gnam*²⁸ navodi, da je važno doba branja sumaha. Ako koža, učinjena sumahom nije svijetla, to znači da je lišće kasno brano. Prema *Paessleru*²⁹ ruj iz Crne Gore sadrži 20—24% tanina, a iz Bugarske 22,5—24,5%. Prema njemu sadržaj se tanina u lišću kreće od 20—24%, a u rebarcima i peteljka za polovicu manje. *Sarnavka*³⁰ je istraživao bosanski ruj i našao je, da sadrži najviše tanina koncem lipnja i u mjesecu srpnju. *Mesjeninov*³¹ je istraživao *Rhus cotinus* iz sjevernog Kavkaza te tvrdi, da je prosjek toga lišća oko 20% tanina. *Ugrenović*³² spominje, da količina tanina u lišću ovisi o nizu faktora kao npr. o staništu, prirodi tla, klimi, dobi branja, načinu sušenja, usitnjanju i spremanju.

Prema *Eitneru*, *Wiesneru* i *Wagneru* rujevo lišće dolazi u trgovinu najčešće pod nazivom kraja, gdje je proizvedeno, a da se ne govori o kojoj se botaničkoj vrsti radi. Tako se govori o: sicilijanskom, talijanskom, španjolskom, portugalskom, grčkom, ciparskom, pod kojima se vjerojatno

misli na *Rhus coriaria*. Dalje se spominje sjeverno-talijanski, tršćanski, tirolski, venecijanski, mađarski, hrvatski, bosanski, crnogorski, dalmatinski, kranjski itd., pa se vjerojatno odnosi na *Rhus cotinus*. Zbog navedenih trgovačkih imena i već prije spomenutoga zajedničkog imena svih vrsta rujeva »sumah« vrlo je teško snalaženje u literaturi, jer većina autora ne spominje botaničke vrste. Tako npr. *Wiesner*³³ tvrdi, da dalmatinski sumah ima 7—10%, a crnogorski 28—29% tanina. Uzevši u obzir današnje nalaze i analize našeg ruja iz spomenutih krajeva, možemo zaključiti, da se ili ne radi ni u prvom ni u drugom slučaju o *Rhus cotinusu*, ili su podaci krivo rađeni, jer prvi su preniski, a drugi previsoki za sadržaj tanina u lišću domaćeg ruja.

Istraživanjem sadržaja tanina ruja bavili su se ruski autori kao *Boček*, *Vulfovič* i *Lokoškin*. Kod nas je istraživao sadržaj tanina u bosanskom ruju ing. *Demirdžić* i to na lišću iz okolice Visokoga, Zenice, Foče i Bugojna. Plantažiranjem i općenito uzgojem bavio se kod nas ing. *Joševac*³⁴ u okolini Našica i Đurđenovca. Istraživanjem tanina u suhom lišću ruja kao i njegovim tehnološko-kemijskim osobinama bavio sam se i ja i o tome objavio rad na osnovi laboratorijskih i industrijskih istraživanja u *Šumarskom listu*, br. 6—7, 1950 g. kao i u *Kemija u industriji*, br. 8—9, 1953. god.

Sadržaj tanina u lišću domaćeg ruja prema mojim istraživanjima kreće se od 16—24% kod 12% vode, o čemu će biti više rečeno u daljnjim radovima. Kemijski sastav *Rhus coriaria* istraživali su *Loewe*, *Strauss*, *Gschwendner*, *Münz* i *Freudenberg*, a kemijski sastav *Rhus cotinusa* nije nitko istraživao.

Za industrijsku preradu na ekstrakte sakupi se godišnje do 1.000 tona suhog lišća ruja, a za potrebe sitnog kožarstva sakupi se daljnjih oko 300 tona. Prema mojoj ocjeni iz pregleda nalazišta i ponuda iz različitih krajeva države mogućnosti sakupljanja su godišnje 4000—8000 tona suhog lišća, što odgovara 750—1200 filter tona čistog tanina. Ta količina u proizvodnji je ekvivalentna 18.750—30.000 tona hrastova drva za istu količinu tanina. Do danas se nije pokušalo eksportirati rujevo lišće, iako za to postoje uvjeti.

S obzirom na iznesene vrijednosti rujeva lišća, htio sam ovim radom razjasniti i znanstvenim putem dokazati, u kojem je smjeru moguća primjena domaćeg ruja za industrijske svrhe u cilju dobivanja dobrog domaćeg štavila. To možemo samo onda znati, ako mu se ispitaju kemijska i fizička svojstva, koja uvjetuju tehnološka.

Prva sistematska istraživanja kemije sumaha radio je *Münz*³⁵ i to na taninima *Rhus coriaria*. Starija istraživanja na sumahu učinio je *Loewe*.³⁶ Svi kasniji autori pozivaju se kod opisivanja različitih vrsta rujevina na rezultate o kemijskom sastavu gornjih radova *Loewea* i *Münza*. To je dovelo do shvaćanja, da su svi tanini iz roda *Rhus* i *Cotinus* galotaninskog tipa odnosno lako hidrolizirajućeg tipa.

Za štavila postoji u kožarskoj praksi bliži izraz tanin. U stručnoj njemačkoj kemijskoj literaturi pod taninom se smatra spoj galne kiseline (ili digalne) s glukozom. Ovamo spadaju tzv. kineski i turski tanin. Spomenute tanine sintetski je izveo *E. Fischer*.³⁷ Za sve ostale tanine njemačka literatura upotrebljava izraz »die Gerbstoffe«. Ta upotreba nije u njemačkom jeziku dosljedno provedena, jer npr. *Freudenberg* u naslovu

svoje knjige stavlja »Tannin-Cellulose-Lignin«. Francuzi, Englezi i Amerikanci i ostali za sva štavila upotrebljuju riječ tanin. Kod nas se često upotrebljuje izraz »trijeslovina«, koji je došao iz češkog jezika. Taj izraz nije uveden ni u kožarskoj ni u taninskoj praksi i literaturi, a — što je najvažnije — nije ušao ni u narodni jezik. U našoj industriji i u običnom životu govori se o taninu i kod toga se misli na vegetabilna štavila bilo koje vrste. U daljnjim istraživanjima služiti će se izrazom tanin.

Svakako je potrebno razlikovati tehnički tanin od kemijski čistog preparata posebnim postupcima. Tehnički tanin je manje ili više nečisti kemijski tanin, odnosno smjesa tanina i stranih primjesa (netanina) raznolikoga biljnog porijekla. Tehnički tanini su one biljne tvari adstringirajućeg okusa, kojih vodene otopine mogu pretvoriti sirovu životinjsku kožu u učinjenu. Ta definicija obuhvaća i biljne dijelove, bogate na taninu kao i same dekokte dobivene vodenom ekstrakcijom biljnih dijelova.

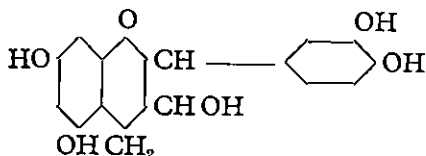
Kemijsku definiciju tanina dao je *Dekker*.³⁸ Po njemu su tanini biljne tvari koloidnih svojstava, velikih molekula, topivi u vodi, adstringirajućeg okusa, sastavljeni od viševalentnih fenola, sa željeznim solima daju obojene reakcije, talože želatinu, alkalioide i bjelančevine, amorfni su, lako oksidiraju, a u stanju su uštaviti sirovu životinjsku kožu. Oni su slabe kiseline, pH se kreće od 3—5. Prema *Freudenbergu*³⁹ dijele se na:

1. lako hidrolizirajuće ili pirogalolne tanine (galotanini) i
2. kondenzirajuće ili pirokatehinske tanine (katehinski tanini).

Postanak i uloga tanina u biljkama nisu do danas jasno istraženi. *Dekker*⁴⁰ smatra da imadu zaštitni karakter protiv gljivica i bakterija, odnosno bilo kakvih oštećenja od životinja. Prema *Willstätteru*⁴¹ tanini su u vezi s antocijanima odnosno antocijanidima i služe biljci kao rezervoar stvaranja različitih organskih boja. Po *Freudenbergu*⁴² tanini u biljci nastanu kao sporedni disimilacioni produkti, a služe joj kada je potrebno vezati odnosno neutralizirati velike količine kiseline. Na taj način, on tu-mači stvaranje glukozida i spojeva depsidnog karaktera.

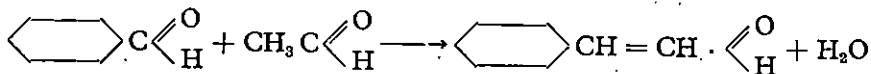
Kemijski sastav i postanak tanina gornjih dviju grupa nije razjašnjen. Prema *Freudenbergu* postavljene su hipoteze postanka i to:

Za katehinska štavila karakteristično je da imadu C-15 atoma u molekuli, a zajednički kostur je katehin.

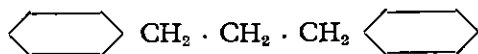


Postoje uglavnom dva mišljenja. Prvo je da je katehin nastao iz 3 molekule izoprena.

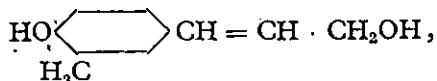
Prema drugom mišljenju katehin je nastao izravno iz dvije glukoze i jedne trioze. Vjerojatnije je, da je neki fenolni aldehid, npr. benzaldehid reagirao s acetaldehidom te je nastao cimetni aldehid, koji može biti baza za stvaranje katehina.



Nastali cimetni aldehid spoji se s drugim fenolom, koji je najčešće floriglucin, rjeđe rezorcin, ili oksifloroglucin, a sva tri potječu od heksoza. U svakom slučaju kostur katehina može se smatrati kao derivat propana i to kao α , γ difenil propan



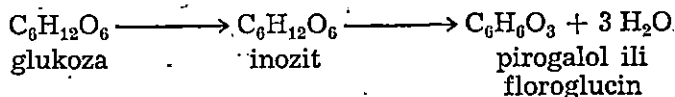
Pretpostavka stvaranja katehina iz cimet aldehida dovela je do mišljenja, da je postanak odnosno veza katehina preko koniferilnog alkohola



a to bi bila veza s postankom ligninskih tvari u biljci.

Kod pirogalolnih tanina osnovna tvar je heksoza, a najčešće glukoza, na koju su se vezali esterski ili acetalno, galna kiselina, digalna kiselina, elago kiselina ili hebulna kiselina.

Postoji hipoteza, da su svi prirodni derivati fenola nastali iz glukoze i to izomernim prijelazom u inozit, iz kojega otcijepljivanjem tri molekule vode nastane pirogalol ili floriglucin po shemi:



Iz pirogalola kondenzacijom ugljičnog dioksida može nastati galna kiselina, koja utjecajem encima tanaze može dati tanine galotaninskog tipa.

Sve te hipoteze ne mogu razjasniti postanak taninskih tvari u biljkama, ali pokazuju barem puteve, kojima nastaju navedeni produkti. Radovi *Fischera* i *Freudenberga* na sintezi spojeva, koji su nađeni u različitim vrstama tanina, a naročito kod galotanina, upućuju da je postanak spomenutih spojeva usko povezan s procesima asimilacije i disimilacije biljke.

B. SPECIJALNI DIO — SPECIAL

I. ISTRAŽIVANJA NA LIŠĆU, KORI I DRVU DOMAĆEG RUJA INVESTIGATIONS ON LEAVES, BARK AND WOOD OF DOMESTIC SUMACH

1. Uzimanje uzoraka za analize i pokuse — Sampling for analyses and experiments

U ovoj radnji sva istraživanja rađena su na uzorcima rujevine, dobivene s područja fakultetskih šuma u Zalesini i to u predjelu Skrad — Zeleni Vir, gdje su uzorci kontrolirani i uzimani kroz dvije godine (1952. i 1953. god.) Neki uzorci su uzeti u Istri i to u bližoj okolici Buzeta. Dnevne i mjesečne kontrole lišća rađene su na uzorcima iz Maksimira, gdje postoji jedno manje nalazište, koje je omogućilo stalnu kontrolu sadržaja vode, pepela i boje lišća, odnosno sva istraživanja gdje je lišće trebalo biti u svježem stanju.

Prema položaju lista na stabljici i trajanju vegetacije boja lišća se mijenja od svijetlo-žute do crvene. Sva istraživanja izvedena su na tri vrste lišća s obzirom na boju. Takav izbor je izveden i s obzirom na tehničku primjenu lista u industrijskoj preradi, odnosno prema načinu sabiranja u pojedinim predjelima, gdje raste rujevo lišće.

1. *Tamno-zeleno lišće.* To je lišće, koje raste u donjem dijelu stabljike odnosno na niskim stabljikama u gustom sklopu, tj. na mjestima manje izloženim suncu. Sušenjem lišće ostaje tamno-zeleno.

2. *Svijetlo-zeleno lišće.* To je lišće s vršnih dijelova stabla, dobro izloženo suncu. Sušenjem postaje svijetlo-zelene do žuto-zelene boje.

3. *Crveno lišće* je lišće, koje je sabirano pri kraju vegetacije, tj. u doba kada nestaje klorofila, a kada se pojavljuje crvena boja u lišću. Taj list je bio prije rujenja svijetlo-žute boje.

2. Sadržaj vode — Water content

Istraživanje sadržaja vode (vlage) u rujevu lišću, drvu i kori određivano je na dva načina. Prvi način je sušenje kod 105 °C u sušioniku do konstantne težine. Prema istraživanju *Otina* i *Hudovicija* (*Cuir tech.*, 19, 86, 1930) metoda sušenja u sušioniku nije dobra za sirovine, koje sadrže eterična ulja i smole. Kod takvih sirovina rezultati sadržaja vode su za oko 10% veći, a osim toga uslijed postepenog ishlapljivanja eteričnih ulja teško se postiže konstantna težina kod vaganja, a dolazi i do oksidacije tanina u sirovinama. Drugi način određivanja vode je po *Hoffmann-Macussonu* destilacijom s ksilolom. 20 g usitnjene sirovine zagrijava se s 100 ml vodom zasićenog ksilola u aparatu po *Lundinu* uz grijanje na parafinskoj kupelji. Kada temperatura dosegne 137—138 °C, sva voda je predestilirala te se odčita u graduiranom cilindru.

Istraživanja su obavljana svaki mjesec i to uvijek tako, kad dva dana prije toga nije bilo kiše. Lišće je uzimano s vrha, sredine i pri dnu stabljike. Posebno su uzimani uzorci lišća, koje nije izraslo u visoku stabljiku, nego raste pri zemlji u obliku grma. U tabeli 1 izneseni su podaci kretanja sadržaja vode u toku 1953. godine na uzorcima ruja iz Maksimira.

Sadržaj vode u lišću polako pada tijekom vegetacijske periode. Količina vode u lišću ovisi o vlazi i sastavu tla, na kojem raste, ali također i o visini listova na stabljici. Iz tabele 1 i dijagrama 1 vidi se, da listovi koji rastu pri dnu kao grmovi u gustim sklopovima, a kojih je lišće tamno-zelene boje, imaju znatno veći sadržaj vode i dulje ga zadrže nego lišće, koje raste na uzraslim stabljikama. U doba otpadanja lišća sa stabljike u XI. mjesecu lišće sadrži oko 57% vode, dok tamno-zeleno otpada sa 62% vode. Otpalo lišće naglo gubi vodu, pa je daljnji sadržaj ovisan o sadržaju vode u zraku i tlu.

Određivanje sadržaja vode u lišću je važno za praktičnu upotrebu, da se može pravilno ocijeniti sušenje lišća tijekom branja za industrijske svrhe. Za vrijeme rujenja, tj. u doba kad počinje crvenjeti, sadržaj vode počinje jako padati. To se redovito događa u rujnu, a na dijagramu se počinju pravci gotovo paralelno smanjivati za sva četiri slučaja. Rujenje lišća na dijelovima izloženim suncu, tj. na vrhu i u sredini stabljike, zbiva

Sadržaj vode u svježem lišću ruja

Tab. 1

Datum branja	Vrh stabljike		Sredina stab.		Dno stabljike		Grmoliko stablo	
	105 °C	ksilol	105 °C	ksilol	105 °C	ksilol	105 °C	ksilol
23. IV. 53.	64,3	62,3	63,2	61,3	63,4	60,3	65,6	62,1
2. V.	65,1	61,4	66,2	63,2	64,1	58,4	66,3	60,1
15. V.	63,2	60,3	60,3	60,1	65,3	60,3	67,0	58,3
28. V.	63,6	60,8	62,8	58,3	59,1	59,3	64,0	60,7
12. VI.	64,5	59,9	63,5	60,5	60,0	58,2	63,0	61,3
28. VI.	63,5	60,1	62,6	60,8	61,3	60,1	68,2	60,8
7. VII.	62,1	58,3	60,8	60,3	59,4	58,3	67,2	60,5
18. VII.	63,5	61,6	62,8	57,8	63,2	60,2	63,8	60,6
25. VII.	62,4	60,3	61,8	58,5	62,1	63,0	67,2	59,8
1. VIII.	61,3	58,2	62,5	60,9	60,3	58,2	69,3	57,9
20. VIII.	63,2	58,2	64,0	60,0	59,6	57,9	62,6	60,1
29. VIII.	61,3	60,1	62,0	59,8	60,7	58,3	65,3	58,6
2. IX.	63,2	59,2	60,5	60,2	63,0	62,1	66,3	60,6
18. IX.	61,7	60,1	63,1	60,1	62,0	58,3	62,8	59,9
30. IX.	60,5	60,2	60,8	56,3	58,0	58,0	64,5	60,3
5. X.	60,7	60,3	58,3	58,1	60,1	56,0	63,8	60,7
15. X.	60,5	58,7	60,0	56,3	60,8	55,5	66,3	59,4
20. X.	59,3	59,1	59,1	58,2	60,3	56,0	65,1	66,0
25. X.	60,1	59,8	57,0	56,5	58,2	57,9	66,0	67,6
30. X.	58,2	58,1	58,0	58,0	57,0	57,1	63,0	62,7
5. XI.	57,3	58,1	56,0	55,1	57,0	58,0	64,0	63,7
15. XI.	58,2	58,0	56,8	56,3	58,0	57,0	62,0	60,3
25. XI.	56,3	56,2	56,2	56,0	56,5	56,3	62,0	60,7

se u cijelom listu polaganim prijelazom na crvenkastu i konačno na crvenu boju. Lišće iz zaklonjenih dijelova, tj. s dna i grmolikih stabljika ruji postepeno, tako da crvena boja nastaje oko žila lista, a kasnije se širi po listu, pa često spomenuto lišće pada kao žuto-smeđe, ali i kao zeleno. Kod toga lišća ipak najviše prevladava zelena boja. U tabeli 2 iznesen je sadržaj vode u različito oruženom lišću.

Kretanje sadržaja vode u doba rujenja lista

Tab. 2

	% vode u lišću grmolikog rasta	% vode u lišću visokog rasta
Početak rujenja	65,3	62,5
Srednje oručeno	64,2	60,8
Potpuno oručeno	62,6	57,3

Utjecaj prirodnog sušenja na sadržaj tanina

Tab. 5

Vrijeme u danima	% vode u lišću	% tanina u lišću	% tanina u suhoj tvari lišća
0	65,3	7,5	21,4
1	58,0	9,0	21,4
2	50,0	10,8	21,5
3	45,1	11,7	21,3
4	40,8	12,4	21,2
5	33,0	13,3	19,9
6	28,1	15,0	20,8
7	18,0	17,1	20,6
8	17,8	17,2	20,6

Tijekom sušenja nastao je gubitak od 4,1%.

III. *pokus.* Lišće je sušeno tako, da je temperatura ostala konstantno na 35 °C, sve dok se nije osušilo na 15% vode. Rezultati su izneseni u tabeli 6.

Utjecaj umjetnog sušenja kod 35 °C na sadržaj tanina

Tab. 6

Vrijeme u satima	% vode u lišću	% tanina u lišću	% tanina u suhoj tvari lišća
0	65,2	7,6	21,8
2	58,1	9,0	21,3
6	52,0	10,3	21,4
8	42,0	12,2	20,9
10	40,0	12,8	21,4
16	32,0	14,5	21,3
18	30,0	14,5	20,7
24	26,0	15,2	20,5
30	22,0	15,9	20,4
48	15,2	17,1	20,1

Tijekom sušenja nastao je gubitak od 7,8%.

Osušeno lišće zadržalo je boju prirodnog lišća. Gubitak je nešto veći nego kod prirodnog sušenja, ali je vremenski mnogo kraći. Tijekom ljeta taj bi se način mogao izvesti u primorskim mjestima sušenjem bez direktnog sunčeva svjetla.

IV. *pokus.* Lišće je sušeno na suncu kod temperature 35—40 °C i to na mjestu zaklonjenom od vjetra. Vrijeme sušenja 25. VIII. od 9—18 sati i 26. VIII. od 9—14 sati. Rezultati su u tabeli 7.

Utjecaj sušenja lišća na suncu na sadržaj tanina

Tab. 7

Vrijeme u satima	% vode u lišću	% tanina u lišću	% tanina u suhoj tvari lišća
0	64,3	8,3	23,4
1	60,2	8,1	20,2
2	50,3	10,0	20,2
3	44,7	11,4	20,6
4	40,3	11,9	20,3
5	38,3	12,0	19,5
6	28,2	14,1	19,6
7	26,3	13,9	18,9
8	23,5	14,4	18,8
9	23,0	14,3	18,7
10	23,2	14,4	18,8
11	23,1	14,3	18,6
12	20,3	14,8	18,5
13	18,3	15,7	18,9
14	16,5	15,8	18,9
15	15,3	15,5	18,3
16	14,3	16,2	18,9

Tijekom sušenja nastao je gubitak od 21,8%.

Lišće je dobilo svjetliju boju, ali je izgubilo aromatični miris eteričnih ulja. Gubitak na taninu je najveći.

V. pokus. Da bih dokazao, da je kod sušenja lišća uzrok gubitku tanina raspadanje na svjetlu i temperaturi razgradnja taninske molekule, obavio sam brzo sušenje kroz jedan sat kod temperature od 25 °C u vakuum eksikatoru kod 26 mm Hg. U tabeli 8 su rezultati toga sušenja.

Utjecaj sušenja lišća u vakuumu na sadržaj tanina

Tab. 8

Vrijeme u minutama	% vode u lišću	% tanina u lišću	% tanina u suhoj tvari lišća
0	66,3	7,2	21,2
10	45,0	11,7	21,3
20	35,0	13,7	21,1
30	30,0	14,9	21,3
40	25,0	15,8	21,1
50	15,0	15,6	20,8
60	15,0	15,5	20,7

Tijekom sušenja nastao je gubitak od 2,4%.

Takav način uvjetuje najmanje gubitke, jer je i najmanje izložen utjecaju temperature. Boja lišća ostala je prirodna.

Iz navedenih obavljenih pokusa proizlazi, da je za praktičnu stranu najpovoljnije brzo sušenje lišća na temperaturi do 35 °C bez izlaganja direktnom sunčanom svjetlu. Najmanje gubitke daje sušenje u vakuumu, ali nije primjenljivo u praksi.

U literaturi nisam za domaći ruj nigdje našao kretanje sadržaja vode u lišću, niti u drvu i kori. Za *Rhus coriaria* Pollak⁴³ daje podatke i to za lišće iz Sicilije, da sadrži u svježem stanju oko 65% vode, dok u trgovinu dolazi s 10—15%.

3. Mineralne tvari — Mineral substances

Određivanje mineralnih tvari odnosno pepela obavljeno je prema Kleinu⁴⁴ odnosno Briegeru i to spaljivanjem 3—5 g biljnih tvari u porculanskoj šalici Ø 4—5 cm s okruglim dnom uz oprezno spaljivanje dok izlazi plamen. Kad prestanu izlaziti plinovi, šalica se ohladi, pougljenjeni dio nakvasi s nekoliko kapi alkohola i vode te ispari na vodenoj kupelji i žari na trokutu do sive mase. Nakon toga se ohladi i nakvasi s nekoliko kapi zasićene otopine (NH₄)₂CO₃ te ispari na vodenoj kupelji i ponovno žari do tamno-crvenog žara. Kod bijelih pepela iz lišća i srži drveta dodaje se još oksalna kiselina pa ponovno žari. Žarenja su obavljena u električnoj peći po Haereusu.

Količina pepela i njegov sastav u lišću mijenja se tijekom vegetacijske periode, kako se vidi iz tabele 9.

Sadržaj pepela u rujevu lišću

Tab. 9

Doba branja	% pepela na suhu tvar u lišću		
	zeleno	žuto	crveno
svibanj	4,41	—	—
lipanj	4,82	—	—
srpanj	4,57	3,62	—
kolovoz	4,62	3,82	—
rujan	5,13	3,50	6,57
listopad	6,02	3,92	6,13
studenj	6,16	4,15	6,88
Godišnji prosjeak	5,10	3,80	6,53

Srednja vrijednost pepela u rujevu lišću je 5,14%.

Iz tabele 9 vidi se, da se sadržaj pepela povećava starenjem lišća te da ga ima više u zelenom i crvenom, a znatno manje u žutom lišću. Povećanje sadržaja mineralnih tvari starenjem lišća utvrđeno je i kod ostalih vrsta listača i četinjača. Prema istraživanjima Gäumena⁴⁵ i Ramanna⁴⁶ na listovima bukve sadržaj pepela povećava se od lipnja s 2,91% do rujna

na 5,68%, a prema *Süchtingu*⁴⁷ kod iglica bořa sadržaj pepela povećava se od svibnja do studenoga od 3,42 do 9,28%.

Kao što se tijekom godine mijenja količina pepela, isto tako se mijenja i kvalitativni sastav. Analizirane vrste rujeva lišća uzimane su za istraživanja pretežno s vapnenog podzolastog tla iz Maksimirā s vrlo malom humusnom naslagom. Naročito velike promjene sastava analize pepela dogodile su se tijekom godine u sadržaju kalija, kalcija, željeza i fosfora. Za određivanje sadržaja pepela uziman je prosječni uzorak lišća uvijek istog sastava s obzirom na položaj lišća u stablu. U vezi s bojom lišća uziman je onakav uzorak, kakav je za dotično razdoblje dominantan, tj. u svibnju i lipnju žuto-zeleno, u rujnu žuto i crveno, a u listopadu samo crveno lišće.

U tabeli 10 izneseni su rezultati analiza pepela.

Kvalitativna i kvantitativna analiza pepela

Tab. 10

Doba branja lišća	% u pepelu lišća								
	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	SO ₃	SiO ₂	Ukupno
V.	36,04	2,38	22,15	8,15	0,33	14,12	3,02	13,15	99,34
VII.	33,12	3,12	29,01	7,87	0,63	12,82	2,51	10,81	99,89
IX.	28,51	2,18	31,17	7,59	2,15	9,95	1,99	11,12	100,66
X.	20,57	3,01	44,15	6,68	2,10	8,12	2,68	12,01	99,32
Prosjeck	29,56	2,67	33,12	7,57	1,30	11,26	2,55	11,77	99,80

U tijeku starenja lista kalij i fosfor se smanjuju, a raste sadržaj kalcija i željeza. U analizi pepela za proizvodnju tanina od naročitog značenja je sadržaj željeza, jer njegova prisutnost znatno utječe na boju taninskih otopina. Tijekom razvitka lista sadržaj Fe₂O₃ raste, odnosno povećava se oko četiri puta. Prosječni sadržaj Fe₂O₃ u pepelu lišća je 1,30%, a preračunato na suhu tvar u lišću je 0,07% Fe₂O₃, odnosno kao Fe ima ga 0,05% na suhu tvar lišća. Ta količina kao slobodno željezo u jonskom obliku, odnosno vezano na galnu kiselinu ili bilo koju organsku kiselinu mnogo utječe na kvalitetu tanina, odnosno na boju učinjene kože, koja je u takvim slučajima tamne boje.

Količina MgO se neznatno smanjuje. Budući da je magnezij centralni metalni atom u klorofilu, moglo bi se zaključiti, da je kod rujeva lišća aktivna tvar, u kojoj je magnezij aktivan i za vrijeme rujenja. Prema istraživanju *Becker-Dillingera*⁴⁸ na lišću pitomog kestena (*Castanea vesca*), bukovom lišću (*Fagus sylvatica*) i hrastovu lišću (*Quercus pedunculata*) količina MgO se također smanjuje tijekom vegetacije. Slična istraživanja obavili su i na smreki (*Picea excelsa*) te su utvrdili, da od svibnja do rujna sadržaj MgO ne pada, a od rujna do svibnja neznatno pada.

Istraživanje pepela rujeva lišća u literaturi je vrlo malo obrađeno. *Pollak*⁴⁹ je istraživao sicilijanski ruj i to najbolje vrste dobivene plantaziranjem na vulkanskim terenima te je pronašao da sadrže 6,54% pepela:

kod 9,8% vode u lišću, a prema istraživanju Paesslera⁵⁰ na istoj vrsti lišća, sadržaj pepela ne bi smio biti veći od 2% (vjerojatno na suhu tvar, jer nisu naznačeni podaci, koji je sadržaj vode). Prema mišljenju istog istraživača veća količina pepela mogla bi biti znak patvorenja s lišćem *Pistacia lentiscus*. Sadržaj pepela u našem domaćem ruju prema mojim istraživanjima iz različitih krajeva daje prosječne rezultate od 4—7%. Ni u jednom slučaju sadržaj pepela u listu nije prešao navedene granice.

Dalje su obavljena istraživanja, koja količina pepela prelazi u otopinu tijekom izlučivanja s vodom kod 100° C. U dobivenom dekoktu određen je isparni ostatak, a u njemu pepeo. Istraživano je žuto, zeleno i crveno lišće. Količina dobivenog dekoka bila je 10 puta veća od težine lišća, tj. uzeto je 50 g lišća s 62% vode tj. 40% suhe tvari, odnosno u istraživanom lišću ima 20 g suhe tvari. Iz toga lišća iskuhavanjem s vodom dobio sam 500 ml dekoka, tj. na list 1 : 10. U tabeli 11 su rezultati izlučivanja pepela.

Izlučivanje mineralnih tvari iz lišća s vodom

Tab. 11

% pepela u	Boja lišća		
	tamno zeleno	žuto zeleno	crveno
U suhoj tvari svježeg lišća	5,32	3,65	5,92
U suhoj tvari izluženog lišća	5,01	2,98	5,02
U suhoj tvari dekoka	0,31	0,67	0,90
Od ukupnog pepela u listu izluženo u %	5,83	18,36	15,20

Najveće izlučenje mineralnih tvari bilo je kod žutog lišća, zatim kod crvenoga, a najmanje kod zelenog. U izluženom lišću rađena je i analiza pojedinih mineralnih tvari. Za tu analizu uzet je prosječni uzorak jednakih dijelova zelenoga, žutog i crvenog lišća. Analiza je rađena na svježem lišću, koje je izluženo kod 100° C u omjeru 1 : 10. Podaci za dekokt dobiveni su kao razlika svježega i izluženog lišća. U tabeli 12 dati su rezultati navedenih analiza.

U dekokt se izlučilo kalija 18,4%, magnezija 2,7%, željeza 16,6%, fosfora 50%, SO₃ 16,7% od ukupne količine u listu. Ukupno izluženo je 11,9% mineralnih tvari iz lišća. Najviše se izluži fosfora, što svakako mnogo utječe na razvitak mikroorganizama kod fermentacije dekoka u proizvodnji. Količina izlučenog željeza od 16,6% također je važna za stvaranje boja taninskih otopina. Količina željeza u dekoktu od 0,01% je količina, koju sadrže tanini iz hrastova drva, a prema istraživanju laboratorija Blair u New Yorku⁵¹ za američke potrebe tolerira se 0,007% željeza u taninskim ekstraktima. Prema najnovijim američkim standardima tolerira se ipak 0,01% željeza u svim ekstraktima. Ta količina željeza u taninu ne djeluje štetno na kvalitetu učinjene kože, nego samo na boju prera-

Kvalitativna i kvantitativna analiza s vodom izluženih mineralnih tvari iz lišća

Tab. 12

	% od ukupnog pepela u lišću								
	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	SO ₃	SiO ₂	Ukupno
U pepelu lišća	25,83	2,33	34,53	7,07	1,18	12,15	2,52	11,50	99,81
U suhoj tvari lišća	1,41	0,12	1,71	0,35	0,06	0,60	0,12	0,57	4,94
U pepelu izluženog lišća	26,65	2,74	39,29	7,82	1,15	6,87	2,27	13,06	99,85
U suhoj tvari izluženog lišća	1,16	0,12	1,71	0,34	0,05	0,30	0,10	0,57	4,35
U pepelu dekokta	42,37	0	0	1,69	1,69	50,85	3,38	0	99,98
U suhoj tvari dekokta	0,25	0	0	0,01	0,01	0,30	0,02	0	0,59

đene kože, što je veoma važno za američko tržište. Velik sadržaj izluženog željeza (kao Fe₂O₃ 0,01%, a kao Fe ima ga 0,007%), a uzevši u obzir da taninski ekstrakt već tijekom tehnološke prerade prima nešto željeza iz ekstrakcijskih voda, znatno utječe na kvalitetu te tokom proizvodnje treba o tome voditi računa, jer se do sada nije ni pomišljalo na mogućnost povećanja željeza na račun pepela.

Posebno je istraženo, koliki je sadržaj mineralnih tvari u kori bijeli i srži (žuti dio) rujevine. Kod tankih grančica žuti dio nije razvijen i nije ni analiziran. U tabeli 13 su rezultati spomenutih istraživanja.

Postotak pepela u suhoj tvari kore i drva ruja

Tab. 13

	% pepela u suhoj tvari — Debljina grančice u mm						
	Ø 5	Ø 10	Ø 12	Ø 15	Ø 20	Ø 25	Ø 30
kora	4,30	4,80	5,20	5,20	6,10	7,30	7,25
bijel	1,90	2,00	2,10	1,95	1,80	1,72	1,70
srž	0	0	0	0,65	0,68	0,90	0,65

U drvu i kori količina pepela kreće se sa starošću i to: u kori se povećava; u bijeli pada, a u žutom dijelu ostaje gotovo nepromijenjena. Boja pepela kore je tamna i sadrži do 3% Fe₂O₃.

4. Dušične tvari — Nitrogeous substances

Određivanje dušika rađeno je prema metodi *Kjeldal*, tj. mokrim spaljivanjem uz katalizator živu i tako je dobiven aminski dušik prema istoj metodi (*Kjeldal*), ali uz katalizator salicilnu kiselinu, određen je ukupni dušik prema američkim standardnim metodama. Bazni dušik tj. vezan na organske kiseline kao i nitratni dobiven je iz razlike ukupnoga i aminskog dušika.

Prema radovima mnogih autora za različite vrste lišća količina dušika smanjuje se sa starošću lišća. Prema istraživanju *Becker-Dillingera*⁵² u lišću bukve tijekom godine utvrđeno je da u pupovima ima u veljači i ožujku ukupnog dušika 1,68—1,98%, a u svibnju 3,30%, u lipnju, srpnju i kolovozu 2,69%, u rujnu i listopadu 1,86%, a u studenome i prosincu 1,18%. Slična istraživanja obavio je i *Fricke*⁵³ na lišću bukve, jasena i hrasta i u svakom pojedinom slučaju utvrdio, da mlađe lišće ima više dušika nego starije, tj. ono pod kraj vegetacije.

Istraživanja na rujevu lišću obavljena su tako, da je ispitano zeleno, žuto i crveno lišće, koje ujedno pokazuje i stadij starosti lista.

U tabeli 14 vide se rezultati analize na dušik.

Količine dušika u rujevu lišću na suhu tvar

Tab. 14

	zeleno lišće	žuto lišće	crveno lišće
Aminski N %	3,20	2,91	1,64
Bazni N %	0,11	0,11	0,19
Ukupni N %	3,31	3,02	1,83

Iz tabele 14 vidi se, da zeleno lišće sadrži više dušika vezanog na bjelančevine i prijelazom na žuto odnosno crveno lišće, tj. što lišće više gubi svoju asimilacijsku ulogu, to je i manji sadržaj aminskog dušika. Crveno lišće ima za 50% manje aminskog dušika nego zeleno. Ukupni dušik se također smanjuje skoro za 50%, dok bazni dušik ostaje u žutom lišću isti, a u crvenom se još i povećava. Mlađe lišće, a i mlađi dijelovi biljke sadrže više dušika, što je i razumljivo jer pupovi, mlado lišće i mlade grančice za svoj razvitak i svoju funkciju trebaju više bjelančevina nego stariji dijelovi.

Daljnja istraživanja dušika obavljena su na drvu rujevine. Dok je kod lišća sadržaj ukupnog dušika usko vezan za vegetacijski razvitak, to kod drva nije uvijek tako. Kod drva rujevine ne pokazuje se povećanje dušika sa starošću stabla unutar jedne godine. Istraživanja na rujevim grančicama pokazala su, da nema većih odstupanja tijekom godine te da je sadržaj ukupnog dušika u drvu i kori stalan, kao što se vidi po tabeli 15.

Mnoge biljke ne pokazuju ovakvu stalnost u tijeku godine. Tako je *Manshard*⁵⁴ pravio istraživanja na jasenu i pronašao, da stablo i kora u veljači sadrže 1,5% dušika, u srpnju 0,60%, a u rujnu i listopadu 1,0 —

Količine dušika u kori i drvu ruja (na suhu tvar)

Tab. 15

U mjesecu	grančice do Ø 5 mm		grančice do Ø 10 mm		grančice do Ø 15 mm	
	kora	bijel	kora	bijel	kora	bijel
ožujak	1,46	0,89	1,13	0,48	1,37	0,90
lipanj	1,28	0,73	1,28	0,75	1,04	0,85
kolovoz	1,32	0,65	1,05	0,65	1,40	0,63
rujan	1,11	0,30	1,32	0,72	1,17	0,70
prosinac	1,32	0,63	1,09	0,80	1,32	0,81

1,2% dušika. U vezi s istraživanjima o kretanju dušika u hrastovu i bukovu drvu utvrdio sam u jednom neobjavljenom radu, da se sadržaj dušika mijenja tijekom godine na kori malo u bijeli, a u srži skoro ništa (određivano na istom dijelu stabla).

Kao i kod određivanja pepela, tako nas i ovdje zanima, koji dio dušika je topiv u vodi kod iskuhivanja do 100° C. Izluživanje je istraživano samo na lišću i to u omjeru lišće dekoka 1 : 10. U tabeli 16 izneseni su rezultati navedenih istraživanja.

Topivost dušičnih spojeva kod izluženja lišća u vodi od 100° C

Tab. 16

	Zeleno lišće u suhoj tvari			Žuto-zeleno lišće u suhoj tvari			Crveno lišće u suhoj tvari		
	svježe	izlu- ženo	dekoka	svježe	izlu- ženo	dekoka	svježe	izlu- ženo	dekoka
Aminski N %	3,20	2,91	0,29	2,91	2,08	0,83	1,64	1,45	0,19
Bazni N %	0,11	0,11	0	0,11	0,11	0	0,19	0,17	0,02
Ukupni N %	3,31	3,02	0,29	3,02	2,19	0,83	1,83	1,62	0,21

U zelenom lišću prešlo je u vodenu otopinu 8,8% od ukupnog dušika, u žuto-zelenom 27,5%, a u crvenom 11,6%. Bazni dušik prelazi u otopinu samo u crvenom lišću, jer u toj fazi razvitka lišća dolazi već do raspada molekule klorofila.

5. Eterična ulja — Essential oils

Svježe rujevo lišće ima oštar aromatičan miris od eteričnih ulja i smola. Isti miris ima i kora drveta. Ako se lišće protrlja među prstima, miris postaje znatno intenzivniji. Sušenjem lišća miris se gubi, odnosno postaje manje oštar, više je sličan mirisu smola odnosno terpentinskih ulja. Sušenjem lišća odnosno isparivanjem vode iz njega isparuju i eterična ulja kao azeotropska smjesa s vodom nižeg vrelišta od vode. Jedan

dio ulja djelovanjem kisika iz zraka polimerizira i prelazi u smolaste spojeve, koji ne isparuju i nemaju tako intenzivan miris.

Istraživanjem eteričnih ulja iz lišća *Rhus cotinus* bavili su se *Perrier* i *Fouchet* (vidi *Gildmeister* III/126), i to eteričnog ulja dobivenog iz mladog lišća i tankih grančica. Destilacijom dobili su bezbojno eterično ulje, koje na zraku vrlo brzo požuti, te ima miris po slabom eteričnom ulju. Iskorištenje na ulju dobili su 0,1%, a karakterizirano je slijedećim konstantama: specifična težina kod 15 °C = 0,875, $\alpha_D + 13^0$, $n_D = 1,4693$, kiselinski broj = 6,1, broj osapunjenja = 34,3, topivost u alkoholu potpuna. Prema *Gildmeisteru*⁵⁵ eterična ulja iz *Rhus cotinus* iz južne Francuske pod imenom »Essence de Fustet« istraživana su u laboratoriju Schimmelet Co. Dobiveno ulje je bezbojno, teškog mirisa s malo terpena. Konstante ulja su: specifična težina = 0,8710, $\alpha_D + 32,5^0$, $n_D = 1,4887$, kiselinski broj = 0,9, esterski broj = 20,4. Spomenuta ulja istraživali su *Thies* i *Wehmer*⁵⁶ te dobili slične rezultate. Već je *Gildmeister* našao da sadrže terpene, od kojih je našao limonen i kamfen, dok je *Thies* našao još od terpena i α -pinen, a utvrdio je i nezasićeni ugljikovodik lančanog niza mircen.

Usljed malih količina eteričnih ulja pokuse sam radio s količinama dobivenim iz 500 g lišća, tj. eterična ulja su skoro za svako određivanje ponovno ekstrahirana iz lišća. Ekstrakcija je izvedena destilacijom s vodenom parom, a kondenzat je hvatan u florentinsku bocu. Svaka destilacija od 500 g lišća trajala je 24 sata. Dobiveno ulje pliva na površini kao blijedo-žuti sloj, koji se topi u eteru, zatim u lijevku za odjeljivanje odijeli od vode, ispari na mali volumen, otopi u malo alkohola i na vodenoj kupelji ispari sasvim eter, a onda oprezno i alkohol. Voda iz florentinske boce imala je opalescirajući izgled, što znači da je imala fino razdijeljene

Sadržaj eteričnih ulja u lišću ruja

Tab. 17

Vrsta lišća	% vode u lišću	% eteričnih ulja		Konstante i izgled eteričnih ulja				
		u orig. vlazi	u suhoj tvari	spec. težina 15 °C	$[\alpha]_D$ eter	kisel. broj	broj osap.	izgled vanjski
S vrha stabla	64,3	0,12	0,33	0,8352	+80,3°	7,8	32,1	bezbojno opalesc.
Sa sredine stabla	61,3	0,12	0,30	0,8632	+61,6°	6,1	30,1	bezbojno opalesc.
S dna stabla	64,0	0,11	0,30	0,8471	+78,0°	11,2	28,5	malo žuto
Od grmolikog stabla	67,0	0,08	0,25	0,8730	+43,5°	10,1	17,2	svijetložuto
Crveno lišće	58,3	0,04	0,10	0	+34,1°	28,4	31,2	tamnožuto
Zeleno lišće sušeno u sobi	31,2	0,15	0,21	0,8451	+88,3°	6,8	35,8	svijetložuto
Zeleno, sušeno 2 sata kod 105 °C	0	0,07	0,07	0	+68,0°	4,1	22,3	tamnožuto talog
Zeleno staro preko 1 god.	10,2	0,10	0,11	0,8472	+22,8°	0,3	36,3	tamnožuto talog

čestice eteričnih ulja u vodi, koje nisam mogao odstraniti niti duljim stajanjem niti isoljavanjem. Iskorištenja na eteričnom ulju kretala su se vrlo različito, a ovisna su o trajanju sušenja lišća, načinu sušenja i o starosti odnosno boji lišća. Najbolje iskorištenje do 0,3% sadrži mlado lišće (svježe), sušeno u hladu kod sobne temperature kroz 48 sati kao i potpuno svježe lišće. Lišće odležalo kod sobne temperature dva mjeseca sadržavalo je 0,15% eteričnih ulja, a odležano preko godinu dana sadrži znatno manje i to oko 0,05 — 0,10% eteričnih ulja. Lišće s vrha stabljike ima ih više, a prema dnu sve manje. Orujeno lišće sadrži znatno manje eteričnih ulja tj. oko 0,05%, što je u vezi i sa smanjenjem vode u takvom lišću. U tabeli 17 su rezultati istraživanja eteričnih ulja za različite stadije lišća.

Najmanja specifična težina je kod svježeg lišća, a zavisi o položaju lista na stabljici. α_D je uvijek pozitivan te je znatno veći kod svježeg lišća, a naročito je velik kod eteričnih ulja zelenog lišća sušenoga u sobi. Staranjem i rujenjem lišća kut polarizacije svjetla se smanjuje. Najveći kiselinski broj pokazuje ulje iz crvenog lišća, a najmanji je kod odležanog lišća. Broj osapunjenja je bez većih varijacija, a najmanji je kod tamno-zelenog lišća. Esterski broj, koji je diferencija broja osapunjenja i kiselinskog broja, najveći je kod odležanog lišća 36,0, a najmanji kod crvenog lišća 2,8 te kod tamno-zelenog lišća 7,1. Na osnovi navedenih brojeva pretpostavili smo, da je u svježem lišću mala količina estera u eteričnim uljima, a da su to najviše ugljikovodici. Duljim stajanjem lišća nestaje ugljikovodika, odnosno oni se polimeriziraju i prelaze djelomično u alkohole, koji se esterificiraju s kiselinama nastalima tijekom fermentacije lišća, odnosno s kiselinama iz eteričnih ulja. Tu pretpostavku želim dokazati u daljnjim radovima na eteričnim uljima iz rujevine.

Boja eteričnih ulja postaje sa starošću sve zatvorenija. U svježem lišću je bezbojna, a u tamnom i starom lišću tamno-žuta. Kod brzo osušenog lišća i odležanog lišća u tamno-žutom ulju stajanjem se izluči talog od polimeriziranih spojeva.

Istraživanje eteričnih ulja iz rujevine izveo sam pomoću fizikalnih i kemijskih identifikacija na dvije vrste lišća:

1. s eteričnim uljima iz svježega zelenog lišća sušenoga 48 sati na sobnoj temperaturi. U daljnjem radu nazvano je ovo ulje *A*;
2. s eteričnim uljima dobivenim iz lišća staroga 18—20 mjeseci. U daljnjem radu nazvano je ovo ulje *B*.

500 g lišća s poznatim sadržajem vode destilirano je kroz 24 sata pomoću vodene pare kod 152° C. Destilat, koji je uhvaćen u florentinsku bocu, otopljen je u 50 ml etera, promućkan u lijevku za odjeljivanje s novih 50 ml etera, eter je isparen na mali volumen te je sve preneseno u prethodno vagnutu posudicu za kristalizaciju i na vodenoj kupelji potpuno isparen eter, a posudica s eteričnim uljem izvagana.

Eterično ulje A. 500 g lišća s 30% vode=350 g suhe tvari. Dobivena količina eteričnog ulja je 1,0503 g. Eterično ulja u lišću s 30% vode ima 0,21%, a na suhu tvar ima 0,31%.

Eterično ulje B. 500 g lišća s 10% vode=450 g suhe tvari. Dobivena količina eteričnog ulja je 0,2031 g. Eterično ulja u lišću s 10% vode ima 0,041%, a na suhu tvar ima 0,045%.

Budući da su to male količine za određivanje daljnjih konstanta, ponovljena je destilacija s vodenom parom za svaku vrstu 15 puta, a prosjek svih tih destilacija uzet je za daljnja određivanja. Na tim eteričnim uljima obavljena su slijedeća ispitivanja: 1. specifična težina, 2. polarimetrijska mjerenja, 3. indeks loma, 4. topivost u organskim otapalima, 5. kiselinski broj, 6. broj osapunjenja i esterski broj, 7. prisutnost slobodnih alkohola, aldehida i estera, 8. frakcionirana destilacija, i 9. elementarna analiza.

51. Određivanje specifične težine — Specific gravity determination

Za određivanje specifične težine piknometrom nije bila dovoljna količina ulja. Zbog toga smo izradili sami mikropiknometar prema opisu piknometra po *Arndtu* (*Wagner* 45), koji je jednak piknometru po *Sprenglu*. Temperatura kod određivanja bila je 23° C.

	A	B
težina praznoga piknometra	7,6539 g	7,6539 g
težina piknometra s vodom	8,0087 g	8,0087 g
težina piknometra s eter. uljem	7,9556 g	7,9731 g
Specifična težina eteričnog ulja A je	0,8503	
Specifična težina eteričnog ulja B je	0,8999	

Prema tabelama za interval temperature od 15—25 °C korekcija je za svaki 1 °C = 0,0008. Razlika od mjerene (23 °C) temperature do 15 °C iznosi 8 °C tj. $8 \times 0,0008 = 0,0064$ korektura. Za eterično ulje A spec. težina kod 15 °C = $0,8503 + 0,0064 = 0,8439$. Za eterično ulje B spec. težina kod 15 °C = $0,8935 + 0,0064 = 0,8935$.

Prema *Gildmeisteru* eterična ulja imaju široke granice za specifičnu težinu, i kreću se od 0,6962 do 1,188. Prema *Simonu* na osnovi specifičnih težina može se ocijeniti, koje spojeve eterično ulje pretežno sadrži. Prema *Wagneru*⁵⁷ eterično ulje specifične težine 0,800 sadrži mircena oko 0,850, sadrži monocikličke terpene s dva dvojna veza kao npr. limonen, felandren, terpinen itd. Ako je specifična težina iznad 0,900, dolaze seskviterpeni. Povećanje specifične težine od alifatskih do cikličkih i policikličkih spojeva razjašnjuje se na taj način, da stvaranjem prstena molekula postaje manja (kraća), zauzima manji volumen, više ih stane u jedinicu volumena i tako postaje specifična težina veća. Ako se dvojni vezovi zasite atomima vodika, dolazi do sniženja specifične težine. Ako se aldehidni dvojni vezovi na kisik hidriraju tj. reduciraju na alkohole, tada se povećava specifična težina eteričnih ulja. To dolazi u obzir kod starih eteričnih ulja, koja se oksidiraju na zraku, a kod kojih dolazi i do premještanja atomnih grupa tj. do izomerije, a rezultat toga je povećanje specifične težine eteričnih ulja (*Wagner* 46).

Prema mojim mjerenjima eterična ulja iz svježeg lišća (A) sadrže mircena i monocikličkih terpene. Duljim stajanjem (6 mjeseci) to isto ulje imalo je sp. težinu 0,8561. Razlog povećanja sp. težine je u tome, što je došlo do polimerizacije, tj. mircen je prešao i dimircen. Eterično ulje B iz odležanog lišća ima znatno veću specifičnu težinu, jer sadrži još više polimeriziranih spojeva. Takvo ulje je zamućeno i ne topi se sasvim u organskim otapalima (alkohol) kao ulje A.

52. Polarimetrijska određivanja — Polarimetric determinations

Eterična ulja otopljena su u eteru i 96% alkoholu te je kut skretanja određen na polarimetru po Goerzu. U tabeli 18 su rezultati polarimetrijskih mjerenja:

Polarimetrijska određivanja eteričnih ulja iz ruža

Tab. 18

Vrsta eteričnog ulja	Otapalo	Dužina cijevi u dcm = 1	Težina ulja u gramima	Specifična težina otopine = d	α_D	$[\alpha_D]^{20}$
A	eter	2	0,1980	0,7391	+0,25°	+85,3°
A	alkohol					
A	96%-tni	2	0,5312	0,9001	+0,76°	+79,4°
B	eter	2	0,3071	0,7302	+0,10°	+22,3°
B	alkohol					
B	96%-tni	2	0,1983	0,8900	+0,21°	+59,5°

Specifični kut skretanja je kod ulja A veći, a kod ulja B naročito u eteru je nizak. Rezultati kod navedenog mjerenja su znatno niži nego što je dobio *Furrier* koji je našao +13°, a *Gildmeister* u francuskim uljima 32,5°. Na osnovi polarimetrijskih mjerenja mogli bismo utvrditi starost ulja, odnosno starost branja lišća.

53. Refraktometrijska određivanja — Refractometric determinations

Indeks loma eteričnih ulja određen je na polarimetru po *Pulfrichu* kod 20 °C i natrijeva žutog svjetla.

Eterično ulje tipa A	n_D 20 °C = 1,4702
Eterično ulje tipa B	n_D 20 °C = 1,4802

54. Topivost u otapalima — Solubility in solvents

Topivost u organskim otapalima je vrlo različita. U vodi se ne tope već stvaraju emulzije, koje se teško odjeljuju. Ulje B obara u vodi kristalinični talog. Ulja se najbolje otapaju u eteru, a kod alkohola topivost ovisi o koncentraciji alkohola. U tabeli 19 navedene su vrijednosti otapanja u organskim otapalima.

55. Kiselinski broj eteričnih ulja — Acid number of essential oils

Taj broj pokazuje broj mg KOH, koji se vežu na 1 g materije, koja sadrži slobodnih kiselina.

Eterično ulje A. 2,0130 g ulja otopljeno je u 96%-tnom alkoholu i odmah titrirano s n/2 KOH $f=1,010$ uz fenoltalein. Potrošeno je 0,31 ml n/2 KOH $f=1,010$, što odgovara 0,32 ml n/2 KOH. Za 1 g ulja troši se 4,5 mg KOH.

Kiselinski broj ulja A = 4,5.

Topivost eteričnih ulja u organskim otapalima

Tab. 19

Vrsta ulja	Voda	Eter	Aceton	Kloroform	Etanol			
					45%	80%	96%	apsolut.
A	ne topi	topi	topi	topi	ne topi zamuć.	topi opalesc.	topi opalesc.	topi se
B	"	"	topi mutež	"	ne topi	ne topi	topi uz talog	topi se opalesc.

Ulje B se teže otapa nego ulje A.

Eterično ulje B. 1,5340 g otopljeno u apsolutnom alkoholu i titrirano kao kod ulja B. Potrošeno 2,04 ml n/2 KOH, $f = 1,010$, što odgovara 2,06 ml n/2 KOH. Za 1 g ulja troši se 37,6 mg KOH.

Kiselinski broj ulja B = 37,6.

Kiselinski broj određuje čistoću i svježinu eteričnog ulja osim kod onih ulja, koja su isključivo izgrađena iz hlapivih kiselina kao npr. ulje od *Irisa*, koje sadrži do 85% slobodne miristinske kiseline. Starenjem ulje prima kisik i prelazi u kisele spojeve, kiselinski broj raste te je iz spomenutih razloga i kod ulja B viši. Polimerizacijom ulja također se povećava kiselinski broj. Nakon određivanja kiselinskog broja u ulju B, koje je u alkoholnoj otopini malo opalescivalo, nije više mutno nego potpuno bistro i stajanjem se nije izlučio talog. U praksi eteričnih ulja kiselinski broj (ako je visok) može značiti patvorenje sa smolama.

56. *Esterski broj i broj osapunjenja — Ester number and number of saponification*

Broj osapunjenja pokazuje broj mg KOH potrebnih za neutralizaciju slobodnih i vezanih kiselina u 1 g ulja.

Esterski broj = broj osapunjenja — kiselinski broj.

Eterično ulje A. U otopinu ulja kod određivanja kiselinskog broja nakon titracije s n/2 KOH doda se točno 20 ml n/2 KOH (alkoholne), stavi u tikvicu od 100 ml sa staklenom cijevi dužine 1 m i promjera 1 cm te zagrijava 1 sat u vodenoj kupelji. Nakon toga doda se 50 ml hladne vode i titrira ostatak KOH s n/2 H₂SO₄ uz fenolftalein.

20 ml n/2 KOH $f = 1,031 = 20,62$ ml n/2 KOH.

Za retitraciju potrošeno je 18 ml n/2 H₂SO₄ $f = 0,9930 = 18,78$ ml n/2 H₂SO₄.

Za osapunjenje je potrošeno 1,22 ml n/2 KOH.

Esterski broj je 16,9.

Broj osapunjenja = 4,5 + 16,9 = 21,4.

Eterično ulje B. Esterski broj 28,5.

Broj osapunjenja = 28,5 + 37,6 = 66,1.

Esterski broj pokazuje vrijednost mirisa ulja, budući da su oni glavni nosioci mirisa. Kod eteričnih ulja A iz rujevine imamo niski esterski broj,

tj. vrlo je malo esterski vezanih alkohola na kiseline. Budući da je kiselinski broj nizak, to je broj osapunjenja ulja nizak. Mirisi takva eteričnog ulja ne potječu dakle od estera nego od terpena. Eterično ulje B ima viši esterski broj, iako je prema ostalim eteričnim uljima dobiveni rezultat od 28,5 razmjerno nizak esterski broj. Visoki kiselinski broj odnosno broj osapunjenja upućuje na to, da je esterifikacija nastala kao sekundarni proces oksidacije i polimerizacije ulja. Ta istraživanja su u skladu s prijašnjim istraživanjima *Gildmeistera* i *Thiesa*, koji su dokazali, da u eteričnom ulju *Rhus cotinus* ima vrlo malo estera.

57. Slobodni alkoholi, aldehidi i ketoni — Free alcohols, aldehydes and ketons

U 2,0030 g ulja dodano je 2 g anhidrida octene kiseline te 2 g suhog Na-acetata i u dugačkoj staklenoj cijevi grije se 1 sat na vodenoj kupelji kod 100 °C. Zatim se ohladi, stavi 10 ml vode i grije dalje pola sata na vodenoj kupelji, da anhidrid prijeđe u octenu kiselinu. Ohlađena smjesa razrijedi se s 20 ml vode zasićene s NaCl, dobro protrese i ostavi da se odvoji. Ulje je tri puta ispirano zasićenim NaCl, dok voda nije pokazala neutralnu reakciju. Dobiveno ulje sušeno je bezvodnim Na₂SO₄. Tako pripremljeno ulje A i B dalje je određivano.

Eterično ulje A. Odvaga acetiliranog ulja 1,0138 g. Za osapunjenje neacetiliranog ulja trošeno je: za kiselinski broj 0,32 ml n/2 KOH, za esterski broj 1,22 ml n/2 KOH. Ukupno 1,54 ml n/2 KOH. Prema tome za 1,0138 g troši se 0,76 ml n/2 KOH. Za osapunjenje acetiliranog ulja utrošeno je 0,77 ml n/2 KOH. Razlika od 0,77 — 0,76 n/2 KOH potrošena je za osapunjenje estera iz slobodnih alkohola.

Prema formuli za izračunavanje % alkohola prema *Wagneru* (56) uz pretpostavku, da se radi o terpenskim alkoholima C₁₀H₁₈O npr. borneolu 1,7,7, trimetil biciklo (1,2,2,) heptanol (2), tada je postotak alkohola u ulju

$$\frac{a \times 7,4}{s - (a \times 0,021)} = \frac{0,01 \times 7,4}{1,0138 - (0,01 \times 0,021)} = 0,07\%$$

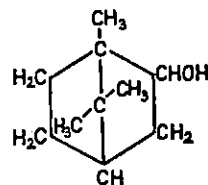
slobodnih alkohola.

a = ml n/2 KOH, s = grami eteričnog ulja.

Eterično ulje B

$$\frac{0,047 \times 7,4}{0,9850 - (0,47 \times 0,021)} = 3,56\% \text{ slobodnih alkohola}$$

Iz gornjih analiza vidi se, da u svježe destiliranom lišću ruja ima vrlo malo slobodnih alkohola, a u odstajalom razmjerno više. Postanak tih alkohola je u vezi s fermentativnim djelovanjem na lišću, oksidacijom eteričnih ulja u listu, a duljim stajanjem dolazi do esterifikacije sa slobodnim kiselinama iz lišća i ulja nastalih na sličan način kao i alkoholi.



Prema *Semmleru* i *Mayeru* male količine alkohola esterski vezanoga u navedenom ulju dolaze od micenola (*Gildmeister* 340) odnosno vezane su u micenol acetat, što je istraživanjima *Chavicala* dokazano ($n = 1,538$ i reakcija s FeCl_3 , zelena boja). Starenjem takva eteričnog ulja dolazi do polimerizacije mircena, koji se izdvaja kao talog, koji je dimircen, a miris postaje intenzivniji.

U eteričnom ulju *A* i *B* nisam dokazao ni aldehide ni ketone. Aldehide sam dokazivao prema propisima *Schimmel et Co.* bisulfit metodom, a ketone *Nesslerovim* reagensom po metodi *Bougaut i Gros* (*Wagner* 58).

58. Frakcionirana destilacija — Fractional distillation

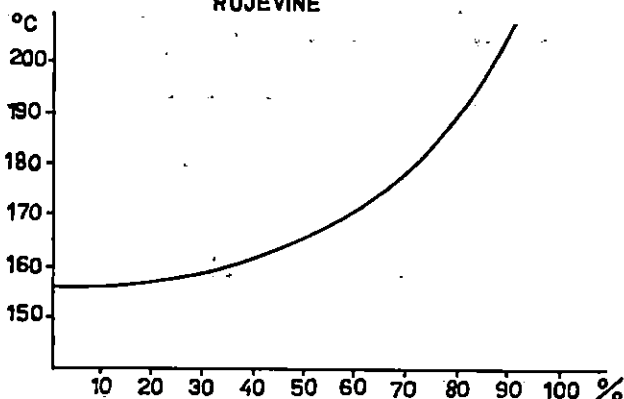
Zbog malih količina istraživanja su rađena samo na eteričnom ulju *A*. U maloj tikvici od 10 ml s dugačkim nastavkom i koničnim odvojkom (*Claisen*) obavljena je mikrodestilacija. U tikvicu, u koju su stavljene staklene perle, stavljeno je 4,5300 g eteričnih ulja. Nastavak tikvice spojen je okomitom cijevi u mikrobiretu, gdje su hvatane frakcije i odmah vagnane. Destilacija je počela kod 156 °C.

Prema frakcijama dobivena je slijedeća krivulja vrijenja:

	kod 156°	predestiliralo je	5%
	do 160°	„ „	30%
	do 178°	„ „	70%
	do 205°	„ „	90%

Dijagram br. 2

KRIVULJA VRIJENJA ETERIČNOG ULJA IZ LIŠĆA RUJEVINE



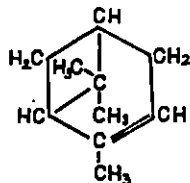
Dobivene četiri frakcije zasebno su ispitivane i sastoje se:

1) Destilata do 156 °C bilo je vrlo malo. To je bezbojna tekućina ugodna mirisa. U epruvetu u kojoj se nalazila ta frakcija, dodano je suhog plina HCl i destilat je prešao u kristalnu masu s talištem od 128—130 °C.

Prema ovoj reakciji, a i prema temperaturi destilacije trebao bi biti α -pinen, a kristali od bornih klorida.

α -pinen je 2,6,6, trimetil biciklo (1,1,3) hepten (2).

On je bezbojno ulje karakterističnog mirisa, koje polako polimerizira.

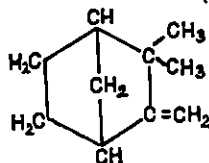


2) Destilat do 160 °C dao je blijedo-žuto vrlo mirisavo ulje. Prema frakciji odnosno temperaturama destilacije odgovara kamfenu i mircenu. Stajanjem na zraku ulje se zamutilo. Kamfen je 2,2 dimetil 3 metilen biciklo (1,2,2,) heptan, a dokazao sam ga pomoću *Bertram-Walbaum* reakcije s ledenom octenom kiselinom i H_2SO_4 .

Kod toga bi trebali nastati kristali izoborneola.

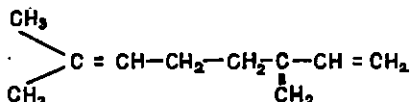
Reakcija je negativna, jer se kristali nisu pojavili. Tu reakciju smeta prisutnost α -pinena.

Zbog toga sam ovu frakciju ponovno zagrijavao do 160 °C u tikvici s visokim grlom i dobio čistu frakciju bez α -pinena. Ponovnom reakcijom po *Bertram-Walbaumu* nisam dobio kristale izoborneola.



Na drugu frakciju pokušana je reakcija plinovitim HCl i dobiveni su kristali s talištem 130—131 °C, što bi odgovaralo izobornil kloridu. Reakcija bromom po *Wallachu*⁵⁸ dala je kristale s talištem 91—92 °C, po kojoj bi reakciji mogli identificirati mircen.

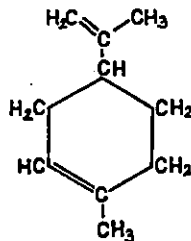
Mircen je 2 metil, 6 metilen oktadien 2,7



3) Frakcija do 178 °C sadržavala je žućkasto ulje, malo zamućeno, slabog mirisa. Reakcijom po *Wallachu* dobili smo kristale s talištem 110—111 °C. Prema nastalom tetrabromidu, a i po temperaturi frakcije glavni sastavni dio bio bi limonen.

Limonen je 1 metil, 4 metoetenil cikloheksen (1). Dokazivanje tetrabromida po *Wallachu* obavljeno je na slijedeći način:

Limonenskoj frakciji doda se oko 15 ml ledene octene kiseline, otopina se ohladi na +2 °C i tako dugo kaplje brom, dok se ne obojadiše s bromom (oko 6 kapi). Pri tome nastanu kristali, koji se ofiltriraju i prekrizaliziraju iz etil acetata. Kristali bi prema *Kleimu* morali imati talište 104—105 °C, dok su izolirani imali 110—111 °C.



4) Četvrtu frakciju, koja je ohlađivanjem prešla u blijedo-žutu masu konzistencije meda nisam dalje istraživao. U njoj su polimerizirani spojevi iz eteričnih ulja.

U destilacijskoj tikvici zaostalo je malo tamno-smeđe mase, koja se ohlađivanjem skrutnula.

59. Elementarna analiza — Elementary analysis

Elementarna analiza eteričnog ulja obavljena je samo kod ulja A, tj. dobivenog iz svježeg lišća. U *Marekovo*j peći spaljeno je eterično ulje. Učinjena su dva paralelna spaljivanja:

	I. spaljivanje	II. spaljivanje
odvaga ulja	0,2137 g	0,1987 g
odvaga CO ₂	0,6831 g	0,6411 g
količina ugljika	0,1861 g	0,1748 g
% ugljika	88,02%	87,97%
odvaga H ₂ O	0,2255 g	0,2088 g
količina vodika	0,0251 g	0,0232 g
% vodika	11,74%	11,67%

Eterično ulje sadrži prosječno: C ... 88,00%
H ... 11,71%

Budući da se kod eteričnih ulja iz ruja radi o smjesi spojeva u ulju, iz elementarne analize ne može se izračunati empirijska formula odnosno molekularna težina. Kvalitativnim reakcijama u eteričnom ulju nisam našao dušika (talenjem s natrijem i obaranjem s FeSO₄ i HCl). Prema elementarnoj analizi elementarni sastav je: C — 88,00, H — 11,71%, O — 0,29%.

Empirijska formula odgovarala bi sastavu: C₄₁H₆₃O.

Prema istraživanjima na eteričnim uljima iz rujevine može se izvesti slijedeći zaključak:

1. Dobivanje eteričnih ulja iz svježeg rujeva lišća zadovoljuje tehnološke uvjete za proizvodnju s obzirom na količine ulja u lišću.

2. Na osnovi fizikalnih konstanti i kemijskih reakcija razlikuju se eterična ulja iz svježega lišća od odležanoga te svježega crvenoga. Sušenjem i starenjem lišće gubi eterična ulja, što je u vezi s gubitkom vode tijekom sušenja.

3. Frakcioniranom destilacijom dokazan je α -pinen, mircen i limonen, a kamfen nije. Eterična ulja se sastoje iz terpena, a u svježem lišću nema skoro ništa slobodnih alkohola, kiselina i estera.

6. Ekstraktivne tvari u otapalima — Extractives in solvents

Ekstrakcija je rađena na Soxlet aparatu za različite vrste lišća i različito sušeno. Pokusi su pravljani s više vrsta otapala. Prema *Kleinu* I/585 nije još raščišćeno pitanje, koje je otapalo najpovoljnije za ekstrakciju biljnog materijala. Mnogi autori kao *Stass*, *Erdmenn*, *Otto*⁵⁹ i drugi govore samo o alkoholu kao otapalu. U tabeli 20 izneseni su rezultati topivosti u različitim organskim otapalima.

Ekstrakcija rujeva lišća u organskim otapalima

Tab. 20

Vrsta lišća	% vode u lišću	Ekstrakt u % iz:				
		eter	petrol eter	etanol 96%	kloroform	acetone
svježe zeleno	63,5	4,83	4,38	20,12	3,87	18,13
svježe zeleno osušeno	0	7,34	7,82	43,51	6,51	28,91
svježe crveno	54,8	1,03	2,20	20,79	1,12	23,06
svježe crveno osušeno	0	2,98	3,08	57,32	1,98	37,93
zeleno ubrano prije 6 mjeseci	11,8	3,50	3,95	45,61	3,02	35,96
zeleno ubrano prije 24 mjeseca	10,6	4,60	3,98	45,17	2,95	30,09

Eter, petroleter i kloroform daju niže rezultate. Alkohol i acetone dobro otapaju ekstraktivne tvari iz lišća. Razlog tome je topivost štavinih tvari (tanina) u alkoholu i acetone, dok se u ostalim istraživanim otapalima tanin malo topi.

Eterni, petrol-eterni i kloroformni ekstrakt veći je kod svježeg lišća, jer se otapa i klorofil, kojega nema toliko u crvenom i odležalom lišću. U alkoholnom i acetonskom ekstraktu pored tanina nalaze se i šećeri, voscovi, eterična ulja, fosfatidi itd. Alkoholni i acetonski ekstrakt najviši je kod osušenoga crvenog lišća, a najmanji kod osušenoga zelenog lišća.

Da bih dokazao, da se u alkoholu tope štavila i šećeri, obavio sam ovaj pokus:

21 g suhog lišća, koje je odležalo 6 mjeseci, a ubrano kao zeleno, sadržavalo je 10% vode. To lišće je ekstrahirano na Soxletu kroz 24 sata s 96%-tnim etanolom. Dobiveno je 9,8939 g isparnog ostatka tj. 47,11%. Dobiveni ekstrakt topi se u vodi kuhanjem na povratnom hladilu kod 100 °C, ohladi, profiltrira, talog se suši i važe. Težina taloga iznosila je 1,0071 g. Na težinu lišća iznosi to 6,03%. Otopina iza filtracije nadopuni se do 1000 ml i u njoj odredi tanin, šećer i organske kiseline.

61. Određivanje tanina — Tannin determination

A. Suha tvar. U 50 ml ima suhe tvari 0,4449 g, a u 1000 ml ima 8,8980 g. Na težinu lišća od 21 g ima 42,33% suhe tvari.

B. Neštavne tvari. Otopina se profiltrira kroz Procterovo zvono sa slabo kromiranim kožnim prahom. Od filtrata se uzme 50 ml i ispari do suha: U 50 ml isparenog ostatka ima 0,2107 g suhe tvari, a u 1000 ml 4,2140 g, a na 21 g suhog lišća ima 20,07% netaninskih tvari.

Tanina ima u otopini $42,33 - 20,07 = 22,26\%$ tanina.

62. Određivanje šećera — Determination of sugars

U originalnoj otopini nadopunjenoj na 1000 ml obore se sve nešećerne tvari bazičnim olovnim acetatom te se u bistroj otopini odrede reduktivni šećeri po metodi *Appelius*. Za određivanje slijepe probe utrošeno je:

10 ml CuSO_4	Za navedenu smjesu je utrošeno
10 ml Seignetove soli	25,31 ml n/10 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
30 ml vode	

Za određivanje analizirane otopine utrošeno je:

10 ml CuSO_4	Za tu smjesu utrošeno je
10 ml Seignetove soli	22,81 ml 1/10 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
10 ml analizirane otopine	
20 ml vode.	

Razlika utroška natrijeva tiosulfata je: 2,50 ml.

Prema tabeli (*Gnam* 137) za utrošenih 2,50 ml n/10 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ odgovara 7,85 mg glukoze = 0,00785 g glukoze u 10 ml, što odgovara 0,7850 g u 1000 ml, odnosno u 21 g lišća ima 3,74% slobodnih reduktivnih šećera, koji se tope u etanolu iz lišća.

Ukupni šećeri. 100 ml filtrata iza filtriranja kroz kožni prah dodano je 20 ml 20%-tne H_2SO_4 i kuhano 1 sat te ponovno nadopunjeno do 100 ml u odmjerne tikvici. Ukupni hidrolizat šećera određen je kao i kod reduktivnoga.

Za 10 ml otopine utrošena razlika od slijepe probe je 4,31 ml 1/10 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, što interpolacijom prema tabeli odgovara 13,6 mg glukoze = 0,0136 g glukoze u 10 ml = 1,36 g u 1000 ml, a to odgovara u 21 g lišća 6,48% ukupnih šećera.

63. Određivanje kiselina — Determination of acids

Otopina pokazuje slabo kiseli karakter. Titracijom 50 ml profiltrirane otopine kroz kožni prah s n/10 NaOH uz indikator metiloranž, trošeno je 1,75 ml n/10 NaOH, a za 1000 ml troši se 35 ml n/10 NaOH.

$35 \times 0,006 = 0,210$ g octene kiseline na 1000 ml otopine odnosno na 21 g lišća ima 1,00% kiseline kao octena kiselina.

Rekapitulacija obavljenih istraživanja na suho rujevo lišće s 10% vode je:

ukupni alkoholni (96%) ekstrakt	47,11%
netopivi dio u vodi od alkoholnog dijela	6,03%
topivi dio alkoholnog ekstrakta	41,08%
suha tvar topivog dijela u vodi	42,33%
štavne tvari (tanini)	22,26%
reduktivni šećeri	3,74%
ukupni šećeri	6,48%
organske kiseline	1,00%

Glavni dio topivih tvari u alkoholu su štavne tvari, kojih je količina uvećana i topivošću vode, koja se nalazi u alkoholu. O topivosti štavnihi tvari u alkoholu bit će govora kasnije kod istraživanja topivosti tanina iz ruja u organskim otapalima.

64. Eterni ekstrakt — Ethereal extract

Eterni ekstrakt sadrži otopljen klorofil, fosfatide, eterična ulja, voskove masti, glikozide, alkaloide i lipoidne. U tom ekstraktu nema ni taninskih ni šećernih tvari. Prema *Willstätteru* eterni ekstrakt ne sadrži sav klorofil. Najbolju topivost klorofila pokazuje 85%-tni etanol (*Willstätter* 47). Dokazivanje glikozida obavio sam prema *Kleinu* (581) I:

2 ml eterne otopine dodano je 3 ml 20%-tne alkoholne otopine α -naftola i pomiješano s koncentriranom H_2SO_4 . Pojavio se plavi do ljubičasti prsten, što je dokaz da ima otopljenih glikozida. *Mayerovim* reagensom (kalium merkuri jodid) dokazao sam da u otopini nisu prisutni alkaloidi.

Eterne otopine istraživao je *Fricke*⁶¹ i to na lišću bukve, hrasta i jasena, a prema radovima *Willstättera*.

Metodika rada navedenih istraživanja, primijenjena na rujevo lišće bila je slijedeća:

Šest mjeseci odstajalo rujevo lišće osušeno je kod 105 °C kroz 2 sata. 100 g takvog lišća ekstrahirano je u Soxlet aparatu kroz osam sati s eterom. Dobiveno je 4,02% suhog ekstrakta nalik na vosak s talištem, koje je variralo od 57,5° do 60 °C, a specifičnu težinu 0,9875, broj osapunjenja 80,4.

Dobiveni eterni ekstrakt otopljen je u malo etera cca 30 ml. Prema *Schulzeu* i *Wintersteinu* (*Physiologische Chemie*, 143/I—III, str. 279) iz te se otopine mogu izdvojiti fosfatidi i to taloženjem s mnogo acetona. Na ledu ohlađenoj eternoj otopini dodao sam postepeno 600 ml acetona, pa se stajanjem preko noći odvojio žuti talog, koji je filtriran i sušen u vakuumu. Kvalitativnom reakcijom (talenjem s vodom i topljenjem s HNO_3) daje izrazitu reakciju s amonijevim molibdatom.

Kvantitativna analiza dala je ove rezultate:

Odvaga taloga za analizu = 0,2389 g.

Taloženjem amonijevim molibdatom dobiveno je 0,0081 g $Mg_2P_2O_7$, što odgovara 2,16% P_2O_5 , odnosno 0,95% fosfora.

U istoj supstanci, izoliranoj iz acetona određen je i dušik. Iz 0,2107 g tvari određivan je dušik prema *Kjeldalu* te je dobiveno 0,49% N. Odnos P : N je u toj tvari 2 : 1, tj. drugačiji nego u fosfatidima, gdje je najmanji omjer P : N = 1 : 1. Nisam dalje istraživao, na što bi bio vezan višak fosfora u spomenutoj tvari.

II. ISTRAŽIVANJA VODENOG EKSTRAKTA LIŠĆA (TANINSKI EKSTRAKT) INVESTIGATION OF WATER EXTRACT OF LEAVES (TANNIN EXTRACT)

1. Sadržaj tanina u rujevu lišću — Tannin content in Sumach leaves

Količina tanina u rujevu lišću zavisi najviše o porijeklu lišća uzimajući još u obzir i dva važna faktora: pedološki uvjeti i insolacija. Osim tih prirodnih faktora svakako je važno doba branja i način sušenja, a što je zavisno o navikama i običajima naroda u kraju, gdje se bere. Uzevši u obzir sve navedeno, za industrijske svrhe po kvaliteti najbolje

je lišće iz Istre, Hrvatskog Primorja i Makedonije. Zatim dolazi lišće iz Dalmacije (okolica Sinja), a znatno je slabije lišće iz Bosne i Srbije. Kvalitetu rujeva lišća naše provenijencije opisao sam već u prijašnjim radovima o ruju.

Prema Paessleru⁶² boja i miris lišća zavise o postupku kod sušenja, a količina tanina o ovim uvjetima: 1. o mjestu sadnje, ekspoziciji, nadmorskoj visini i uopće o geografskom položaju, 2. o vrijednosti zemljišta, 3. o vremenskim prilikama, 4. o roku žetve i manipulaciji.

U mojim istraživanjima nisam se osvrtao na kvalitetu zemljišta, jer gornji uvjeti, koje daje Paessler⁶³ odnose se na kulture *Rhus coriaria*, a domaći ruj je samonikla biljka. Prema pokusima ing. Joševca (privatna obavijest) u 1936. god. u okolici Đurđenovca u vezi s kultiviranjem različitih vrsta rujeva uzgajan je *Rhus cotinus* na pjeskovitom i glinenom tlu sa slijedećim rezultatima:

Zavisnost kvalitete rujeva lišća o sastavu tla.

Tab. 21

Vrsta tla	Dio biljke	T %	NT %	Voda %	Crvena boja	TNT	Omj. broj
Glina	lišće	22,5	16,9	7,5	0,3	1,33	57,1
Glina	zelene grančice	5,6	9,3	7,0	0,5	0,60	37,6
Pjeskovito	lišće	22,5	19,3	7,0	0,3	1,16	54,8
Pjeskovito	zelene grančice	6,5	13,7	6,5	0,4	0,47	32,5
Vlažna glina	lišće	21,2	22,3	7,0	0,4	0,94	48,7
"	zelene grančice	7,3	12,1	6,0	2,0	0,60	37,6
"	odrvenjele grančice	6,8	10,6	4,0	0,5	0,64	39,1

Na osnovi spomenutih istraživanja vidi se, da *Rhus cotinus* nešto bolje uspijeva na glinenom tlu i to bolje na suhom glinenom nego na vlažnome.

Eitner je istraživao bosanski ruj s obzirom na maksimum tanina. Analizirao je lišće sa dvaju mjesta, ali bližu lokaciju nije naveo:

I. mjesto		II. mjesto	
Datum branja	% tanina	Datum branja	% tanina
15. VI.	20,9	23. VI.	19,0
13. VII.	22,5	7. VII.	23,0
2. VIII.	17,5	21. VII.	18,9
17. VIII.	17,3	4. VIII.	17,2
		18. VIII.	17,3
		9. IX.	16,8

Prema *Demirdžiću*, koji je radio analize bosanskog ruja iz visočkog kraja, maksimalne količine tanina u ruju su u kolovozu, ali prema gornjim podacima našao je *Eitner*, da su u srpnju. *Demirdžić*⁶⁴ je dao ove podatke za kretanje tanina u lišću. U travnju je lišće sadržavalo 14,7% tanina. Zeleno lišće u svibnju je sadržavalo 15,4% tanina, a u kolovozu 23,5%. Lišće je dakle sadržavalo u prosjeku oko 20% crvenoga.

Da bih pratio kretanje tanina u lišću tijekom vegetacije, analizirao sam lišće iz Maksimira. Analitički rezultati svedeni na 12% vode izneseni su u tabeli 22.

Sadržaj i kvaliteta tanina u lišću za vrijeme vegetacije

Tab. 22

Datum branja	Tanin %	Netanin %	Crvena boja	Boja lišća
23. IV.	13,5	18,6	1,8	svijetlo zelen
2. V.	12,8	16,7	1,2	svijetlo zelen
15. V.	15,6	18,5	1,7	svijetlo zelen
28. V.	15,8	18,8	1,5	svijetlo zelen
12. VI.	18,1	19,2	1,6	svijetlo zelen
28. VI.	17,2	18,3	1,8	svijetlo zelen
7. VII.	19,5	16,1	1,2	tamno zelen
18. VII.	20,6	15,8	1,1	tamno zelen
25. VII.	20,2	16,2	1,0	tamno zelen
1. VIII.	23,5	15,5	1,3	tamno zelen
20. VIII.	22,8	15,3	1,2	tamno zelen s oko 10% crvenoga
29. VIII.	23,2	16,2	1,0	tamno zelen s oko 10% crvenoga
2. IX.	24,5	14,3	1,3	tamno zelen s oko 10% crvenoga
18. IX.	24,1	16,3	1,6	50% crvenoga, 40% zelenoga i 10% žutog
30. IX.	24,2	18,5	1,5	50% crvenoga, 40% zelenoga i 10% žutog
5. X.	22,2	18,6	1,3	50% crvenoga, 40% zelenoga i 10% žutog
15. X.	23,1	18,4	1,8	80% crvenoga i 20% žutog
20. X.	23,2	18,5	1,9	80% crvenoga i 20% žutog
25. X.	22,1	20,0	2,7	potpuno crven
30. X.	20,2	18,5	2,9	potpuno crven
5. XI.	18,5	21,2	2,8	potpuno crven
15. XI.	19,2	21,0	3,1	smeđe-crveno, sa zemlje sabrano
25. XI.	19,3	22,0	3,0	smeđe-crveno, sa zemlje sabrano

Prema navedenim određivanjima vidi se da maksimalni sadržaj tanina u lišću počinje sredinom srpnja, po kvaliteti je sposobno za branje još do polovice listopada. Netanini se povećanjem tanina smanjuju, ali početkom listopada kad lišće počinje rujiti, počinju i oni rasti. Crvena boja zavisi o boji lišća. Stvaranjem crvenila u lišću i crvene boje u taninskim otopinama, određene na tintometru po *Lovibondu*, počinju se povećavati. Prema tome berba rujeva lišća može početi početkom srpnja i trajati do kraja listopada, a u južnijim krajevima i dalje, ukoliko dozvole vremenske prilike s obzirom na sušenje i spremanje lišća.

Da bih mogao ispitati utjecaj insolacije na kvalitetu i količinu tanina, analizirani su uzorci iz okolice Skrađa s različitih mjesta s obzirom na izloženost suncu:

	T %	NT %	C. B.	Voda %
Lišće okrenuto sjeveru i dosta zasjenjeno	23,5	18,8	2,0	12
Lišće okrenuto jugu — jako izloženo suncu	22,1	16,2	0,9	12

Prema navedenim analizama lišće izloženo suncu ima isti sadržaj (nešto malo niži) tanina, ali manje netanina i znatno niže crvene boje. Biljka, koja je više izložena suncu, daje kvalitativno bolji tanin, ali količina ostaje skoro ista.

Utjecaj svjetla na stvaranje tanina u biljkama istraživao je *Michel-Durand* (*Chem. Zentralblatt*, br. 18, str. 2930—1926 g.). U tami odrastao kesten sadrži manje tanina nego onaj koji je rastao na svjetlu. Razlika između tanina, topivoga u vodi kod osvijetljenog stabla i neosvijetljenoga veća je kod kore i drva, a negativna kod lišća. Lišće koje je raslo u tami ima više tanina od osvijetljenoga. Slične rezultate dobio je i kod hrasta, koji raste u tami i u svjetlu, samo su rezultati pokazivali manje razlike.

Prema vremenu branja i insolaciji mijenja se i boja lišća. U kasnijem stadiju vegetacije boja postaje crvena. Zavisnost količine i kvaliteta tanina u različnim nijansama boja lišća iznesena je u tabeli 23.

Odnos boje lišća i količine tanina

Tab. 23

Vrsta lišća	Voda %	Tanin %	Netanin %	Crvena boja	Omjerni broj
Tamno-zeleno	12,0	21,5	18,9	1,8	53,2
Svijetlo-zeleno	12,0	22,4	17,1	0,8	59,0
Crvenkasto- žuto-zelen	12,0	25,2	16,3	1,4	60,7
Tamno-crven	12,0	18,5	19,3	1,9	48,9
Crveno-smeđi	12,0	12,8	16,5	2,4	32,5

Najbolja kvaliteta lišća je svijetlo-zelena te lišće sa žuto-crvenim nijansama (početak rujenja). S obzirom na crvene boje najbolje je lišće svijetlo-zeleno.

Sva dosadašnja istraživanja odnose se na čisto lišće. Kada bi se lišće sabiralo samo, tj. bez peteljki i drvnih dijelova, kvaliteta lišća prema gornjim analizama potpuno bi odgovarala za proizvodnju najboljega taninskog ekstrakta. Međutim, kod praktičnoga rada u sabranom lišću dolazi znatna količina peteljki i grančica (zelenih i odrvenjelih), tj. lišće nije ventilirano.

Često lišće sadrži i mehaničkih nečistoća kao zemlje, slame, perja, a ponekad i željeznih predmeta. Na takve se nečistoće nisam uopće osvrtao, jer se s malo pažnje kod sabiranja mogu lako odstraniti. Daleko više utječe na kvalitetu sadržaj peteljki i grančica. U tabeli 24 dane su analize.

Analiza peteljki i grančica rujevine

Tab. 24

Vrsta i dio stabljike	Voda %	Tanin %	Netanin %	Crvena boja	Omjerni broj
Zelene peteljke	12,0	14,7	32,7	3,0	31,0
Zelene grančice	12,0	10,1	28,3	3,8	26,3
Drvene grančice Ø 1—5 mm	12,0	5,4	7,7	6,6	41,3
Drvene grančice Ø 5—10 mm	12,0	2,4	6,9	12,3	25,8

Vrlo niski omjerni brojevi i visoke crvene boje veoma štetno utječu na kvalitetu tanina u lišću. Iz izložene analize slijedi, da bi bezuvjetno bilo potrebno odstranjivanje svih ovih dijelova iz lišća. U tom problemu i leže i dosadašnje poteškoće kod industrijske prerade lišća na rujev tanin. Veoma lošu kvalitetu daju drveni dijelovi biljke. Analiza stabljike rujevine Ø 40 mm kod 12% vode dala je u kori, bijeli i srži rezultate, koji su izneseni u tabeli 25.

Paessler je primijetio na sicilijanskom sumahu, da se kod berbe može odrediti zrelost, tj. maksimum tanina u lišću prema mirisu eteričnih ulja i to tako, da se list tare među prstima pa se dobiva karakterističan miris

Analiza tanina u drvetu ruja

Tab. 25

Dio stabla	% dijela od čitavog stabla	Tanin %	Netanin %	Crvena boja	Omjerni broj
Kora	7,5	8,4	9,1	6,8	48,0
Bijel	8,9	2,1	3,1	1,0	40,4
Srž	83,6	2,4	6,8	17,5	26,1

po eteričnim uljima. Prema istraživanjima eteričnih ulja u rujevini (vidi tabelu 17) najviše ga ima na vrhu biljke u lišću, koje je svijetle žuto-zelene boje, a prema analizama na sadržaj tanina u biljci (vidi tabelu 23) vidi se, da baš takvo lišće ima i najviši sadržaj tanina. Ispitivanje odnosa eteričnog ulja i tanina u lišću dalo je rezultate u tabeli 26.

Odnos eteričnog ulja i tanina u rujevu lišću

Tab. 26

Lišće iz dijela stabla	Voda %	% eteričnih ulja		% tanina	
		kod orig. vlage	u suhoj tvari	kod orig. vlage	u suhoj tvari
S vrha zeleno	64,3	0,12	0,33	8,3	23,2
Iz sredine zeleno	61,3	0,12	0,30	9,4	24,3
S dna tamno-zeleno	64,0	0,11	0,30	7,8	21,5
Grmoliki rast zeleno	67,0	0,08	0,25	7,7	23,2
S vrha i sredine crveno	58,3	0,04	0,10	5,2	12,5
S vrha zeleno sušeno 48 s. u sobi	31,2	0,15	0,21	14,2	20,6
S vrha zeleno sušeno kod 105 °C	0	0,07	0,07	21,2	21,2
Zeleno, staro 1 godinu	10,2	0,10	0,11	17,4	19,4

Iz tabele se vidi, da postoji odnos eteričnih ulja i tanina u lišću. Kad lišće sadrži mnogo tanina, sadržaj eteričnih ulja je također razmjerno visok. Međutim, u početku vegetacije mlađe lišće sadrži eteričnih ulja,

Odnos eteričnih ulja i tanina tijekom vegetacije

Tab. 27

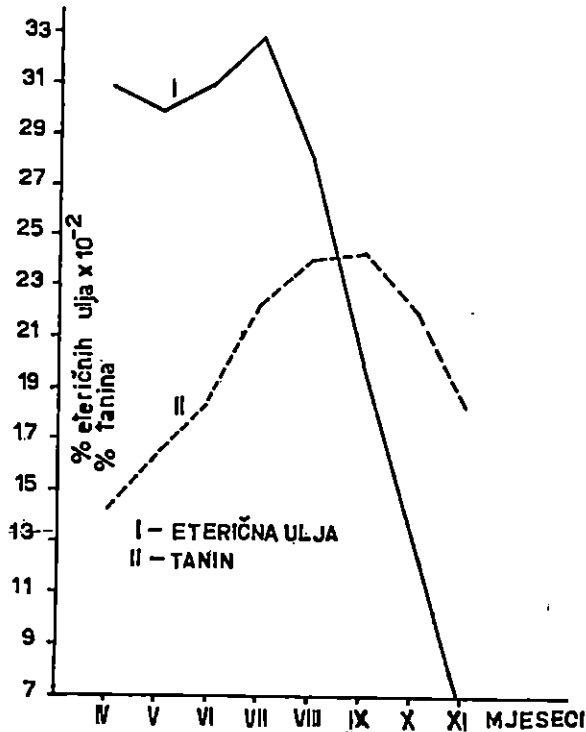
Vrijeme branja lišća	Voda %	U suhoj tvari ima u %	
		eteričnih ulja	tanina
travanj	64,5	0,31	14,2
svibanj	63,5	0,30	16,3
lipanj	64,2	0,31	18,5
srpanj	62,8	0,33	22,3
kolovoz	61,5	0,28	24,1
rujan	61,7	0,20	24,3
listopad	59,8	0,13	22,1
studeni	58,5	0,07	18,5

koja ostaju konstantno do kolovoza, ali je u lišću ipak razmjerno malo tanina. Analiza lišća na eterična ulja i tanin za vrijeme vegetacije pokazuje da nije pravilan tijek nastajanja eteričnih ulja i tanina u lišću. Taj odnos vidi se iz tabele 27.

Grafički prikazano kretanje eteričnih ulja i tanina vidi se u dijagramu:

Dijagram br.3

KRETANJE ETERIČNIH ULJA I TANINA U TOKU
JEDNE VEGETACIJE



Eterična ulja nastanu već u pupovima, kada je količina tanina još veoma mala. Tijekom vegetacije količina eteričnih ulja ostaje dosta konstantna (0,31 do 0,28%), no pri kraju stalno i naglo pada. Količina tanina u početku je niska, a tijekom vegetacije raste. Maksimum dostiže onda, kada su eterična ulja već u opadanju. Prema tome količina eteričnih ulja u lišću rujevine nije mjerilo za njegovu zrelost, tj. nije indikator za određivanje maksimalne količine tanina u lišću.

Daljnji važni faktor regulacije količine tanina u lišću je problem uskladištenja. U praksi je zapaženo, da lišće u blizini izvora svjetla (prozori, vrata, otvori) kao i lišće s površine gomile stajanjem gubi zelenu, žutu i crvenu boju. Ta je pojava u vezi s razgradnjom klorofila i flavon-

skih boja djelovanjem encima, a i s činjenicom, da lišće na površini ima i veći sadržaj vode, koja pomaže tu razgradnju. Pokusom sam utvrdio, da lišće osušeno na 12% vode gubi boju stajanjem na suncu kroz mjesec dana. U vlažnom stanju (cca 35—40% vode) gube se prirodne boje u hladu za 20—25 dana. Osušeni listovi gube boju u hladu na suhom kroz 10—12 mjeseci. Te poznate promjene boje lišća doveo sam u vezu s problemom umanjivanja količine tanina u takvom lišću, a i sa smanjivanjem kvalitete. U tu svrhu učinjeno je niz pokusa i to tako, da je lišće bilo izloženo svjetlosti sunca, u hladu te odležano u mraku. Svi pokusi učinjeni su na svijetlo-zelenom lišću, koje je bilo pred ruženjem, dakle s lišćem, koje je imalo maksimalno tanina. U tabeli br. 28 izneseni su rezultati tih određivanja.

Utjecaj svjetla na boju i količinu tanina u lišću

Tab. 28

Vrsta lišća	Voda %	Tanin %	Netanin %	Crvena boja	Omjerni broj	Boja lišća
Originalni list bez stajanja	12,0	22,3	16,5	1,0	57,5	svijetlo-zeleno
30 dana izložen sunčanom svjetlu	12,0	21,9	16,3	1,1	57,5	svijetlo-zeleno
45 dana izložen sunčanom svjetlu	12,0	20,5	17,3	1,6	54,2	žuto
60 dana izložen sunčanom svjetlu	12,0	21,2	18,0	1,5	54,2	žuto-zeleno
90 dana na svjetlu, ali u sjeni	12,0	22,5	16,2	1,0	58,1	žuto-smeđe
180 dana na svjetlu, ali u sjeni	12,0	21,9	15,5	1,0	58,6	žuto-zeleno
270 dana na svjetlu, ali u sjeni	12,0	22,3	16,3	1,0	57,8	žuto-smeđe
Lišće stajalo 90 dana u mraku	12,0	22,1	16,7	1,0	57,0	malo zeleno
						svijetlo-zeleno

Djelovanjem direktnog sunčanog svjetla boje lišća postaju više smeđe, a količina tanina se smanjuje, a netanini se povećavaju, odnosno smanjuje se omjerni broj.

Crvene boje po *Lovibondu* povećavaju se neznatno. Lišće izloženo indirektnom svjetlu nije se mijenjalo ni po boji ni po analitičkim podacima. Isto tako je bez promjene lišće, koje stoji u mraku.

Prema obavljenim istraživanjima lišće ruja ne smije dugo biti izloženo direktnom sunčanom svjetlu, jer dolazi do gubitka na taninu, a i do smanjivanja kvalitete tanina. Ta istraživanja su u skladu s istraživanjem, obavljenim kod sušenja lišća (vidi tabelu 7), gdje je utvrđeno, da sušenje svježeg lišća na direktnom sunčanom svjetlu uzrokuje velike gubitke tanina u lišću.

2. Kvalitativne reakcije na rujev tanin — Qualitative reactions of Sumach tannin

Iskuhivanjem rujeva lišća sistemom protustrujanja do 60 °C dobije se rijetka taninska otopina tamne crveno-smeđe boje, koja je zavisna o boji ubranog lišća te koja je u stanju da na zraku lako provrije. Gustoća dobivenih vodenih otopina kreće se od 2° do 4° Bé, što zavisi o količini i temperaturi ekstrakcijske vode kao i o sadržaju vode u samom lišću.

Istraživanja kvalitativnih reakcija istražena su na vodenoj otopini iz zeleno-žutog lišća sa 16,8% vode, koja je imala kod 18 °C gustoću 3,9° Bé, a analiza je:

tanina (T) %	4,3
netanina (NT) %	3,1
netopivo	0,1
voda (V) %	92,5
	100,0

Tako dobivena vodena otopina uparena je u vakuumu kod 26 mm Hg i temperature 35 °C na taninski ekstrakt od 28,7° Bé, na kojem su načinjena niže izvedena kvalitativna istraživanja. Analiza ekstrakta je:

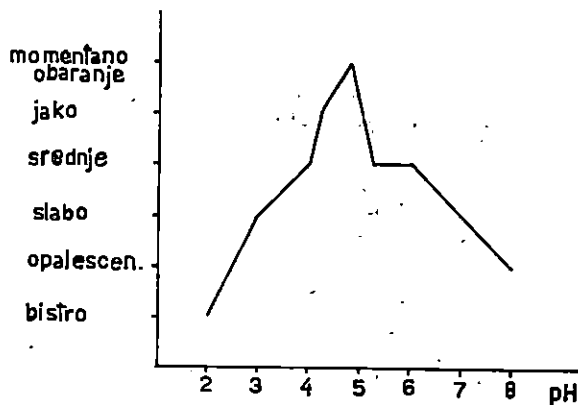
T %	31,3	crvena boja	2,2
NT %	26,0	žuta boja	6,9
Nt %	0,0	omjerni broj	54,6
V %	42,7	talog	1%

Za ispitivanja uzeta je analitička otopina gornjeg ekstrakta u težini od 12,1302 g na litru = 0,36% T.

21. Taloženje sa želatinom — Precipitation with gelatin

Na 3 ml 0,5%-tne otopine želatine doda se 3 ml analitičke otopine, kod čega dolazi do jasnog zamućenja. Do boljeg taloženja dolazi, ako oto-

Dijagram br.4
TALOŽENJE TANINA ŽELATINOM U
ODNOSU NA KISELOST



pina želatine sadrži 10% NaCl. Nakon 24 sata talog se obori, a otopina je potpuno bistra. *Thomas i Frieden*⁶⁵ utvrdili su da taloženje tanina sa želatinom zavisi o pH. Kod rujeva tanina maksimalno taloženje odnosno momentano obaranje nastane kod pH = 4,7. Rezultati obaranja vide se na dijagramu br. 4.

Smanjivanjem pH smanjuje se i moć koagulacije, jer kod niskih pH dolazi do sve veće hidrolize galotanina odnosno do stvaranja slobodne galne kiseline, koja ne pokazuje svojstva koagulacije bjelancevina.

22. Taloženje s metalnim solima — *Precipitation with metallic salts*

Rujev tanin vrlo dobro se obara solima olova, bakra i željeza.

a) *Olovne soli*. Bazični olovni acetat daje svijetlo-žuti gusti talog, topiv u octenoj kiselini. Bistra otopina (filtrat) pokazuje s NaOH tipične obojene reakcije, koje daju taninske otopine u kiselom, odnosno alkalnom području. Ta reakcija taloženja s olovnim solima primijenit će se u kasnijim radovima za izolaciju čistog tanina iz tehničkih otopina.

b) *Feri-amonijev sulfat*. Nastane zeleno-plavo obojenje. Ako se analitička otopina neutralizira s CaCO₃, tada s otopinom feri-amonijeva sulfata daje tamnu ljubičasto-plavu boju. Uz dodatak mineralnih kiselina nastane tamno-narančasta boja.

c) *Fero-amonijev sulfat*. Stajanjem daje smeđu boju. Uz dodatak NH₄OH nastaje crveno-smeđa boja.

d) *Bakreni sulfat*. Nastaje zeleno-žuto obojenje, a kuhanjem ispada gusti talog smeđe boje. Uz prisutnost natrijskog acetata nastaje odmah smeđi talog.

23. Reakcija s nitritima — *Reaction with nitrites*

U porculansku zdjelicu stavi se 50%-tna otopina svježe načinjene otopine NaNO₂ te nekoliko kapi n/10 HCl. Analitičkom otopinom rujeva tanina razvijaju se tamno-smeđe pare dušičnih oksida, no stajanjem nije nastala plava boja.

Pomoću nitrita prema *Procter-Paessleru*⁶⁶ može se dokazati vezana elago kiselina. U porculansku šalicu stavi se 1 ml vrlo razrijeđene otopine tanina, te nekoliko kristala NaNO₂ i 3—5 kapi n/10 HCl. U analiziranom ekstraktu nije nastala tipična crvena boja nego smeđa bez promjene nijanse, što je dokaz da u otopini nema vezane elago kiseline.

U ekstraktima, priređenima iz crvene boje lišća tom je metodom konstatirana prisutnost elago kiseline.

24. Reakcija s bromnom vodom — *Reaction with bromine water*

Reakcija s bromnom vodom kod istraživanog rujeva ekstrakta nije dala reakciju (talog). Ispitivanjem dekokta od crvenog lišća reakcija je pozitivna.

Istraživana analitička otopina se malo zakiseli octenom kiselinom i doda bromne vode. Nastali talog dokazuje prisutnost tanina pirokatehinskog tipa, dok u ispitivanom ekstraktu iz zeleno-žutog lišća istoga tipa tanina nema.

25. Reakcija na floroglucin — *Reaction to floroglucin*

Smrekova trešćica namočena u otopinu rujeva tanina i ovlažena koncentriranim HCl nije dala crvenu boju, što je dokaz da nema slobodnog floroglucina.

26. Reakcija na KCN — Reaction to KCN

5 ml analitičke otopine rujeva tanina stavi se u epruvetu s 2 ml 10%-tne otopine KCN. Nastala je ružičasta boja, koja stajanjem nestaje, ali se potresanjem opet pojavi. To se zove *Sidney-Youngova*⁶⁷ reakcija na slobodnu galnu kiselinu pokraj vezane, koja ne daje tu reakciju. Kod otopina rujeva tanina u svakoj fazi dobivanja pa i kod najsvježijih otopina može se navedenom reakcijom dokazati prisutnost slobodne galne kiseline. Postanak galne kiseline može se razjasniti tako, da je nastala razgradnjom galotanina utjecajem encima tanaze, odnosno u tijeku ekstrakcije iz lišća hidrolitičkim djelovanjem tople vode. Slobodna galna kiselina može se dokazati i u dekoktima dobivenim hladnom ekstrakcijom lišća.

27. Reakcija na konc. H_2SO_4 — Reaction to concentrated H_2SO_4

U epruvetu se stavi malo analitičke otopine rujeva tanina i odmah se izlije, a na to se odmah oprezno doda 2 ml konc. H_2SO_4 . Na vrhu kiseline nastane žuto-crveni prsten, koji uz oprezno dodavanje vode ostaje na graničnoj plohi. Nakon 24 sata prsten postane tamno-crven.

28. Reakcija s K-Na-tartaratom — Reaction with K-Na-tartrate

Otopina rujeva tanina ovim reagensom stajanjem se potpuno istaloži.

29. Reakcija s vapnenom vodom — Reaction with lime water

Analitička otopina daje zeleni talog, a na površini uhvati se tanka opalescirajuća kožica. Stajanjem zelena boja prelazi u smeđu. Tu su metodu ispitivali *Parker* i *Payne*,⁶⁸ a u novije vrijeme *Nemec*, da bi je upotrijebili za kvantitativno određivanje tanina. *Nemec*⁶⁹ je dokazao, da nastaju komponente, koje na zraku lako oksidiraju, a nastali Ca-tanat je djelomično topiv i u vodi. Prema tome metoda nije prikladna za kvantitativno određivanje tanina.

210. Reakcija na formaldehid+HCl — Reaction to formaldehyde+HCl

50 ml analitičke otopine rujeva tanina kuha se na povratnom hladilu pola sata s 5 ml konc. HCl i 10 ml 40%-tne otopine formaldehida. Kod toga je nastao talog, koji se nakon hlađenja odfiltrira. Na 100 ml filtrata doda se 1 ml 1%-tne otopine feri-amonijeva sulfata, kod čega se pojavila tamno-plava boja, koja je karakteristična za pirogalolne tanine. Tu je metodu detaljno istraživao *Styasni*,⁷⁰ ali nije uspio dati razjašnjenje reakcije. *Ponte* i *Gualdi*⁷⁰ primijenili su spomenutu reakciju za kvantitativno određivanje (i odjeljivanje) pirogalolnih štavila u smjesama s pirokatehinskim, *Lauffmann*⁷⁰ je na temelju te reakcije odnosno količine stvorenog taloga uveo tako zvani »formaldehidni taložni broj« tanina.

33. Molibdenski broj — Molybdenum number

32 g taninskog ekstrakta ruža od 25 °Bé/cca 4% čistog tanina/otopi se u 250 ml vode i profiltrira. 10 ml filtrata stavi se u čašu s 10 ml smjese od: 5 dijelova 10%-tnog NH₄-molibdata i 5 dijelova 15%-tne otopine NH₄Cl, dobro izmiješa i pusti stajati 2 sata, a onda se profiltrira u čašu. Zatim se suhom pipetom otpipetira 10 ml u tariranu porculansku zdjelicu, ispari i vagne. Ostatak filtrata i taloga kvantitativno se prenese u porculansku zdjelicu i odredi suha tvar. Razlika suhe tvari filtrata i taloga daje težinu taloga. Dalje je potrebno odrediti topive tvari u analitičkoj otopini. 10 ml filtrirane analitičke otopine ispari se do suha i vagne suha tvar. Zatim se uzme 125 ml filtrirane otopine tanina i razrijedi na 500 ml te odredi tanin odnosno netanin po filter metodi.

Suhi ostatak s talogom molibdata	0,9674 g
Suhi ostatak filtriranog dijela od molibdata	0,4543 g
Težina taloga, razlika gornjih dvaju određivanja	0,5131 g
Suhi ostatak od 10 ml filtrirane analit. otopine tanina	0,6936 g
Nađeni netanini × 0,8	0,2831 g
Stavne tvari u 10 ml analizirane otopine	0,4105 g

$$\frac{0,5131 \times 100}{0,4105} = 124,9 \text{ molibdenski broj}$$

34. Furfurolni broj — Furfurol number

U 50 ml bistre analitičke otopine doda se 20 ml bistre 7%-tne otopine furfurola i 20 ml 20%-tne HCl, zatim se kuha pola sata na povratnom hladilu. Nastali talog se vruće filtrira, od filtrata se uzme 30 ml, stavi u odvagnutu šalicu, osuši i važe suha tvar. U analitičkoj otopini se također odredi suha tvar iz 25 ml otopine. Konačno se odredi suha tvar od 25 ml analizirane otopine rujeva tanina + 20 ml furfurolnog reagensa bez kuhanja na povratnom hladilu.

Suha tvar filtrata nakon povratnog hladila	0,1074 g
Suhi ostatak od 25 ml analizirane otopine	0,1795 g
Suhi ostatak smjese analit. otopina + furfurol bez kuhanja	0,2076 g

$$\frac{100 (0,2076 - 1,5 \times 0,1074)}{0,1795} = 25,9 \text{ furfurolni broj}$$

35. Štavno kiselinski broj — Tannic acid number

Taj broj određuje broj mg KOH potrebnih za zasićenje 1 g čiste štavne tvari (1 filter gram = 1 fg). U analitičkoj otopini (0,4% T) u 25 ml odredi se titracijom uz fenolftalein broj ml potrošenog n/10 KOH. Nakon toga titrira se 25 ml analitičke otopine, kojoj je prethodno odstranjen tanin kroz kromirani kožni prah. Razlika tih titracija izražena u mg KOH na 1 g tanina je štavno kiselinski broj.

Potrošeno n/10 KOH za titraciju originalne analitičke otopine	6,20 ml
Potrošeno n/10 KOH za titraciju profiltrirane anal. otopine (bez T)	2,15 ml
Razlika	4,05 ml

Za 25 ml utrošeno je 4,05 ml KOH n/10

Za 100 ml utrošeno je 16,20 ml n/10 KOH = 0,4 g tanina

Za 1 g tanina troši se $16,2 \times 2,5 = 40,50$ ml n/10 KOH

$$40,50 \times 5,61 = 227 \text{ mg KOH.}$$

Štavno kiselinski broj je 227.

Štavno kiselinski broj u takvom obliku predložio je *Lauffmann*.⁷² Prema *Freudenbergu*⁷³ aciditet se određuje uz indikator lakmus titracijom na n/10 NaOH i to dodirnom metodom. Potrošak n/10 lužine zavisi o slobodnim karboksilnim grupama i količini slobodnih fenolnih grupa. Kod određivanja potroška lužine za titraciju rujeva tanina u analitičkim otopinama po metodi *Lauffmann* i *Freudenberg* uzeti su brojevi potroška lužine kod prve promjene boje. Nakon kraćeg stajanja lužina obavlja hidrolizu i troši se na neutralizaciju stvorenih slobodnih kiselina. Spomenutu pojavu uočio je *Lauffmann* kod rada s kineskim taninom.

4. Topivost u organskim otapalima — *Solubility in organic solvents*

Kod svih istraživanja rujeva tanina misli se uvijek na vodene otopine. Topivost u vodi je naročito važna za praktičnu upotrebu tanina u industriji.

Pored topivosti u vodi važna je i topivost u organskim otapalima, jer se takvim načinom dobiva čisti tanin iz tehničkoga. *Freudenberg* je izradio tako zvanu »etil acetatnu metodu«⁷⁴ za izolaciju čistog tanina. Prema navedenom autoru najbolje otapalo za tanine je piridin, ali on tvrdi, da se ne može dati jedinstvena metoda i jedinstveno otapalo za sve vrste tanina, već svaku vrstu tanina treba ispitati na topivost u organskim otapalima.

Prva istraživanja topivosti u organskim otapalima radio je *Dekker*,⁷⁵ zatim *Moeller*,⁷⁶ a *Picard*⁷⁷ je izradio metodu za dobivanje većih količina tanina iz kore i lišća, ako se navedene sirovine prije ekstrakcije s vodom ekstrahiraju eterom. *Powarin*⁷⁸ je obavljao pokuse boljeg proštavljenja kože taninom, otopljenim u organskim otapalima.

Kod topivosti u organskim otapalima važan faktor je prisutnost slobodnih karboksilnih grupa, koje sprečavaju topivost u većini otapala. Ako nisu prisutne, tada se može promiješati nekim otapalom, koje inače ne otapa tanin. Tako prema *Freudenbergu* promiješavanjem tanina etil acetatom, eterom ili eter-alkoholom iz vodenih otopina bez slobodnih karboksila dobiju se tri sloja, od kojih donji sadrži najviše tanina.

Topivost tanina u organskim otapalima najbolje su istražili *Stather*, *Lauffmann* i *Bau-Miau*.⁷⁹ Glavni razlog njihovih istraživanja bio je, da bi na temelju topivosti u organskim otapalima kvantitativno odredili količine tanina u smjesama (na primjer: koliko ima kestenova tanina u kvebračo ekstraktu).

Topivost rujeva tanina u organskim otapalima odredio sam po metodi, koju je dao *Stather* za sve tanine:

1 g potpuno osušenog rujeva tanina u prahu (sušen kod 105 °C do konstantne težine), smiješa se s 50 ml odgovarajućeg otapala. Smjesa se stavi na povratno hladilo i kuha 1/4 sata, a zatim ohladi na 18 °C, ofiltrira i alikvotni dio filtrata ispari, suši do konstantnosti i važe. Rezultati se daju u postocima topivoga tanina od odvagnute količine. Prema tom postupku ispitana je topivost rujeva tanina u destiliranoj vodi i u slijedećim otapalima:

voda	97,5%	butanol	48,5%
metanol	82,3%	amilni alkohol	36,3%
etanol	59,3%	metil acetat	8,6%

etil acetat	12,3%	ledena octena kis.	11,3%
butil acetat	3,3%	CS ₂	12,7%
amil acetat	3,8%	benzen	0,9%
glicerin	18,9%	toluol	1,8%
metilal	4,8%	ksilol	3,5%
dimetil acetal	2,1%	nitrobenzen	2,9%
eter	3,5%	anilin	3,7%
aceton	8,2%	petrol eter	6,3%
metil-etil keton	5,8%	kerozin (142 °C)	5,0%
triklor etilen	3,5%	piridin	90,8%
tetraklor metan	0,8%	kinolin	8,3%
kloroform	0,5%		

Gornji podaci odnose se na čisti ekstrakt dobiven iz vodenih otopina bez ikakvih dodavanja kemikalija. Topivost je zavisna o stupnju kiselosti. Povećanjem kiselosti topivost se smanjuje, a jedino se povećava, i to vrlo malo, u eteru i acetonu. Najbolja su otapala ona, koja sadrže hidroksilne grupe (metanol, etanol itd.).

Topivost u organskim otapalima često je kod nekih otapala zavisna o količini vode u otapalu. Pokazalo se, da neka otapala bolje otapaju rujev tanin, ako su u smjesi s vodom, nego što otapa samo otapalo ili sama voda. Ispitivanja su obavljena na smjesama voda metanol, voda etanol te voda aceton.

Postotak topivosti rujeva tanina u smjesi

I	II	I voda II metanol	I voda II etanol	I voda II aceton
100%	0%	97,5%	97,5%	97,5%
75%	25%	97,0%	98,8%	98,1%
50%	50%	91,0%	95,1%	83,5%
25%	75%	88,0%	83,7%	80,3%
0%	100%	82,3%	59,3%	8,3%

Vidi se, da smjesa etanola ili acetona s 25% vode bolje otapa rujev tanin nego čista voda, odnosno sam etanol ili aceton.

Kao otapalo za čisti rujev tanin dolaze u obzir samo alkoholi (alifatski zasićeni) i piridin. Ukoliko se želi uzeti drugo otapalo, potrebno je prije neutralizirati slobodne karboksilne grupe.

5. Djelovanje mikroorganizama — Action of microorganisms

Za taninski ekstrakt iz rujeva lišća karakteristično je, da ima visok sadržaj netanina, odnosno da je omjerni broj relativno nizak i da se kreće oko 50—60. Kod istraživanja biljnih štavila utvrđeno je, da štavna svojstva imaju spojevi s fenolnom jezgrom i da pokazuju koloidna svojstva s različitim stupnjevima disperziteta, dok su netanini najvećim dijelom ugljikohidratnog karaktera i kristaloidnih svojstava. Na osnovi navedenoga Choudary⁸⁰ je utvrdio, da svi produkti vrijenja tanina dolaze u ne-

taninima i oni su mjerilo za vrijenje svakog ekstrakta. U daljnjoj razgradnji potrebno je dakle, da taninske tvari prijeđu u netaninske da mogu provriti. U rujevu taninu visok sadržaj šećernih tvari omogućuje, da taninske otopine brzo i lako provriju.

Djelovanje mikroorganizama na taninske otopine proučavao je *Andreasch*⁸¹ i to djelovanje plijesni *Aspergillus niger* odnosno encima tanaze. Uslijed toga što se nastala galna kiselina adsorbirala na kožni prah, nisu rezultati odgovarali stvarnom stanju. *Freudenberg*⁸² je kod te razgradnje određivao galnu kiselinu direktno titracijom i dobio je povoljnije rezultate.

Daljnja istraživanja rađena su s kvascima. *Strecker*⁸³ je s čistim kulturama kvasca utvrdio povećanje na galnoj kiselini. *Tihhem*⁸⁴ pobija nalaze *Streckera* pa tvrdi, da razgradnja nije nastala od kvasca nego od plijesni. Kasnije je *Kelley*⁸⁵ opet utvrdio, da se ipak galotanin djelovanjem kvasca razgrađuje. Ta istraživanja nastavio je *Nierenstein*⁸⁶ i utvrdio, da kvaščeve kulture brzo hidroliziraju 4%-tnu otopinu tanina, zatim da samo svježije kulture kvasca obavljaju ovu hidrolizu. Konačno je ipak *Freudenberg*⁸⁷ utvrdio, da se tanin može djelomično hidrolizirati s kvascima, ali da je to u stvari samo rad encima tanaze. Tanaza djeluje samo na pirogalolne tanine i to na vezu između karboksila i hidroksila, tj. spada među esteraze. Djelovanjem tanaze taninska otopina postaje tamna, što *Freudenberg*⁸⁸ razjašnjava time, da je u tragovima prisutna i neka oksidaza. *Pottevin*⁸⁹ smatra, da su encimi tanaze uvijek prisutni u lišću sumaha (*R. coriaria*). Prema *Gnammu* tanazu je otkrio *Fernbach*,⁹⁰ a *Tieghem*⁹¹ je razradio njezino dobivanje iz galnih jabučica. *Freudenberg* i *Vollbrecht*⁹² izradili su metodiku za izolaciju tanaze i odredili standardne preparate s određenom »razgradnom vrijednošću«. Na osnovi tih otkrića *Calmette*⁹³ je postavio i tehnički postupak za dobivanje galne kiseline industrijskim putem iz biljaka, koje sadrže galnu kiselinu. Glavni nosilac encima tanaze je plijesan *Aspergillus niger*, ili kako su ga u početku zvali gallomyces. *Nicholson* i njegovi suradnici našli su, da u plijesni *Aspergillus niger* pored tanaze ima još i pirogalazu, koja rastvara galnu kiselinu na pirogalol i CO₂, tj. ona spada u dekarboksilaze.

Pitanjem djelovanja kvasca na tanine bavio se *Jakimov* i *Kojalović*,⁹⁴ koji su istraživali djelovanje pecarskog kvasca i kvasca piva. Kvasac piva više razgrađuje tanine, a manje prisutnu i nastalu glukozu. Nastali alkohol kod tih vrijenja osobito u otopinama koje služe u kožarskoj industriji, provrije dalje na octenu kiselinu. Prema *Doelgeru*⁹⁵ u taninskim otopinama normalno se nalaze slijedeće kiseline: octena, mliječna, maslačna, mravlja, valerijanska i oksalna. Prve tri su najviše zastupane. One se uvijek zajednički određuju kao hlapive kiseline, a izražavaju se kao octena kiselina, dok se nehlapive kiseline izražavaju kao mliječna kiselina. Postanak tih kiselina zavisi o specifičnim uvjetima odgovarajućih pH; temperature koncentracije, količine dušičnih tvari itd.

Na osnovi gornjih istraživanja ispitao sam ponašanje rujeva tanina (otopina i ekstrakt) na djelovanje kvasca (alkoholni kvasac — kvasac gornjeg vrijenja, *Saccharomycetes*), na djelovanje plijesni *Aspergillus niger* odnosno biljnih encima iz lišća i djelovanje tanaze, izolirane po *Freudenbergu* i *Vollbrechtu*.

51. Pokus s kvascem — Experiment with yeast

1. pokus

10 g rujeva tekućeg ekstrakta s 31,3% tanina i 26,0% netanina otopljeno je u 500 ml vodovodne vode, dodano je 0,1 g mliječne kiseline i 0,5 g amonijeva sulfata te 1 g kvasca. Navedena smjesa držana je 8 dana kod 20—22 °C. Nakon toga je filtrirana i otopina uparena u vakuumu kod 40 mm Hg na ekstrakt od 20,0 °Bé.

	Analiza prije fermentacije	Analiza poslije fermentacije	
	analit. otopina	ekstrakt od 20,0 °Bé	ekstrakt na 42,7% vode
tanin %	31,3	19,7	32,6
netanin %	26,0	13,7	22,7
netopivo %	0,0	1,2	2,0
voda	42,7	65,4	42,7
omjerni broj	54,6	59,0	—
crvena boja	2,2	1,2	—
žuta boja	6,9	3,7	—

Topivost ekstrakta vrlo je dobra.

2. pokus

2 kg rujeva lišća kvasi se s 2 litre destilirane vode od 30 °C. Destilirana voda sadrži 0,093% H₂SO₄ (1 ml konc. H₂SO₄ na dvije litre odnosno 100 ml vode troši 19,0 ml n/10 NaOH). U tu otopinu dodan je 1 g kvasca. Vrijeme fermentacije je 20 sati. Početna temperatura 30 °C, a završna 44 °C. Nakon toga ekstrahirano je lišće destiliranom vodom od 50—60 °C i uparena na ekstrakt (u vakuumu) od 24,2 °Bé, koji je imao analizu:

tanina	24,8%	crvena boja	0,6
netanina	13,1%	žuta boja	1,8
netopivo	0,2%	omjerni broj	65,4
voda	61,9%	pH	4,0

Iz ekstrakta se nije izlučio talog galne kiseline. Topivost ekstrakta u hladnoj vodi je dobra.

3. pokus

2 kg rujeva lišća kvasi se s dvije litre destilirane vode, kojoj je dodano 1 g Na-sulfita = 0,05%. Tome je dodan 1 g kvasca. Vrijeme fermentacije je 20 sati. Početna temperatura 30 °C, a na kraju 45 °C. Lišće je ekstrahirano destiliranom vodom od 50—60 °C. Nakon filtracije otopina je uparena u vakuumu kod 40 mm Hg na 32,0 °Bé, a ekstraktu je dodano 0,25 g ledene octene kiseline na 150 g ekstrakta (0,16% na ekstrakt) da se poveća aciditet.

tanina	26,9%	žuta boja	2,8
netanina	9,2%	omjerni broj	74,6
netopivo	0,2%	pH prije oct. kis.	4,51
voda	63,7%	pH poslije oct. kis.	4,25
crvena boja	0,7		

4. pokus

2 kg rujeva lišća kvasi se s 2 litre destilirane vode, koja sadrži 2 g Na-acetata (0,1%) i tome je dodan 1 g kvasca. Vrijeme fermentacije je 20 sati. Temperatura je u početku 30 °C, a na kraju 44 °C. Ekstrakcija je obavljena destiliranom vodom od 50—60 °C. Otopina je filtrirana i u vakuumu uparena na ekstrakt od 22,5 °Bé. Topivost ekstrakta u hladnoj vodi je dobra. Analiza ekstrakta je slijedeća:

tanina	24,9%	crvena boja	0,4
netanina	12,7%	žuta boja	1,6
netopivo	0,4%	omjerni broj	66,2
voda	62,0%	pH	4,1

5. pokus

2 kg rujeva lišća ekstrahira se destiliranom vodom kod 50—60 °C kroz 8 sati i dobiveno je cca 10 litara otopine od 2,8 °Bé. S tom otopinom učinjeni su ovi pokusi:

- A) 2,400 ml otopine ruja ugrije se na 30 °C i doda se
- 3 g vinske kiseline
 - 2 g amonijeva sulfata i
 - 12 ml otopine K-Al sulfat (23,4 g/l)

Ta otopina pusti se provreti 48 sati uz dodatak 1 g kvasca. Temperatura za vrijeme vrenja je 30—35 °C. Otopina se profiltrira na Bihnerov lijevak, upari se u vakuumu na 6 °Bé i ostavi, da se istaloži vinska kiselina kao kalijev kiseli tartarat. Filtrat se upari u vakuumu kod 40 mm Hg na 18,5 °Bé. Dao je ovu analizu:

tanina	18,1%	crvena boja	2,2
netanina	10,8%	žuta boja	8,2
netopivo	0,4%	omjerni broj	62,6
voda	70,7%	pH	4,2

Topivost ekstrakta u vodi je vrlo dobra.

- B) U 3000 ml otopine ugrijane na 30 °C dodano je
- 4,4 g vinske kiseline
 - 3,0 g amonijeva sulfata
 - 12 ml otopine K-Al sulfata

Ovoj otopini dodan je 1 g kvasca. Ostalo je sve učinjeno kao kod rada u pokusu A. Talog K-kiselog tartarata bio je veći nego kod pokusa A. Ekstrakt uparen na 19,2 °Bé dao je ovu analizu:

tanina	19,3%	crvena boja	2,3
netanina	11,2%	žuta boja	8,2
netopivo	0,4%	omjerni broj	63,3
voda	69,1%	pH	4,3

Topivost ekstrakta u vodi je dobra.

- C) U 2,400 ml otopine ugrijane na 30 °C dodano je
- 3,8 g vinske kiseline
 - 1,0 g amonijeva sulfata
 - 12 ml otopine K-Al sulfata

Spomenutoj otopini dodan je 1 g kvasca. Sve ostalo je rađeno kao kod pokusa A. Ekstrakt je uparen na 19,0 °Bé i dao je ovu analizu:

tanina	18,2%	crvena boja	2,2
netanina	12,5%	žuta boja	8,3
netopivo	1,1%	omjerni broj	59,3
voda	68,2%	pH	4,4

Topivost ekstrakta u vodi vrlo dobra. Stajanjem ekstrakta nije se pojavio talog K soli vinske kiseline.

52. Pokusi s plijesnima — Experiments with moulds

1. pokus

2 kg rujeva lišća moči se s 2000 ml vode od 35 °C, koja sadrži 1,0 g/l octene kiseline, tj. voda koja odgovara »bride« vodi u praksi. Močenje traje 30 sati kod temperature 30—33 °C. Na površini se stvori kožica od plijesni. Lišće se ekstrahira

hladnom vodom od 20 °C kroz 10 sati. Dobivena vodena otopina od 3 °Bé (malo je mutna) podijeli se na tri dijela i njom se načine tri pokusa:

A) Otopina se profiltrira i upari u vakuumu bez ikakvih dodataka na 6 °Bé, pusti stajati, dekantira, a gornji bistri sloj se upari u vakuumu na 21,5 °Bé.

B) Otopina se profiltrira, zagrije na 60 °C, doda 0,025% K-Al sulfata i pusti taložiti. Bistri dio se odijeli i upari u vakuumu na 6 °Bé, pusti stajati pa se bistri dio upari u vakuumu na 25,5 °Bé. U ekstraktu ima izlučeno malo Al-soli.

C) Otopina se profiltrira i zagrije na 60 °C, doda se 0,05% K-Al sulfata i 0,05% MgSO₄. Pusti se taložiti, bistri dio se odijeli i upari na 6 °Bé. Da se spriječi izlučivanje Al-tanata, doda se na 150 g ekstrakta 0,5 g (0,33%) vinske kiseline. Konačno se ekstrakt upari u vakuumu na 23,2 °Bé. Analiza ekstrakta iz ta tri pokusa dala je ove rezultate:

	A	B	C
tanina %	18,8	22,1	22,0
netanina %	15,9	23,8	17,5
netopivo	0,6	0,0	0,3
voda %	64,7	54,1	60,2
crvena boja	1,3	1,2	1,1
žuta boja	3,9	4,5	4,5
topivost u vodi	loša	vrlo dobra	dobra
omjerni broj	54,2	48,1	55,7

2. pokus

2,5 kg rujeva lišća stavi se močiti s 2.000 ml destilirane vode s 1,0 g/l octene kiseline kod 40 °C te pusti fermentirati kod temperature 30 °C, a završi kod 45 °C. Vrijeme fermentacije je 72 sata. Nakon 48 sati na površini se pojavi kožica od plijesni. Lišće se izluži destiliranom vodom od 18 °C kroz 8 sati. Dobivena vodena otopina od 3 °Bé istraživana je na pokus A i B.

A) Vodena taninska otopina zagrijana je na 50 °C i uparena na 6 °Bé, otaložena i uparena na 20,5 °Bé.

B) Vodena taninska otopina brzo je ohlađena na 10 °C, filtrirana i filtrat uparen na 6 °Bé, otaložena i ponovno uparena na 23 °Bé.

Analiza obadva pokusa dala je ove rezultate:

	A	B
tanina %	14,7	17,1
netanina %	17,6	19,7
netopivo %	0,1	0,1
voda %	67,6	63,1
crvena boja	1,6	1,4
žuta boja	6,0	6,1
topivost u vodi	dobra	dobra
omjerni broj	45,1	45,2

Hlađenje je dakle bez utjecaja na smanjenje netopivih tvari. Visoki sadržaj netanina dolazi od duljeg djelovanja (72 sata) plijesni na otopinu tanina razgrađujući ih na glukozu i galnu kiselinu.

3. pokus

2 kg rujeva lišća moči se s 2.000 ml destilirane vode (pH = 6,3) od 40 °C, temperatura ovlaženja lišća bila je 30 °C, a završna 50 °C. Lišće je izluženo destiliranom vodom kod 70 °C kroz 5 sati. Vodena otopina od 3,2 °Bé uparena je najprije u vakuumu na 6 °Bé, otaložena i ponovno uparena u vakuumu kod 40 mm Hg na 31 °Bé. Analiza spomenutog ekstrakta bila je:

tanina	31,8%	crvena boja	0,7
netanina	21,7%	žuta boja	2,6
netopivo	0,4%	omjerni broj	59,5
voda	46,1%	pH	4,1

Topivost ekstrakta je vrlo dobra. Ekstrakt dobiven iz *Rhus coriaria* na navedeni način morao bi imati oko 18% netanina odnosno omjerni broj oko 65.

4. pokus

2 kg rujeva lišća moči se s 2.000 ml destilirane vode (pH = 6,3) od 35 °C i pusti fermentirati kroz 25 sati. Početna je temperatura 30 °C, a na kraju 48 °C. Nakon toga ekstrahirano je lišće vodom od 90 °C preko noći (12 sati). Dobivena vodena otopina od 5 °Bé je svijetla i bistra, a onda uparena na 22 °Bé u vakuumu. Analiza toga ekstrakta bila je:

tanina %	23,9	crvena boja	0,6
netanina %	16,6	žuta boja	2,1
netopivo %	0,9	omjerni broj	59,0
voda %	58,6	pH	4,2

Topivost ekstrakta je vrlo dobra. Nakon stajanja od 24 sata izlučilo se oko 18% taloga, a u analitičkoj otopini pokazala se slaba opalescencija. U hladnoj vodi talog i ekstrakt potpuno su topivi. Nastali ekstrakt je razrijeđen na 6 °Bé i ostavljen stajati tri dana na sobnoj temperaturi. U otopini je nastalo 5% taloga. Bistru otopinu upario sam na 26 °Bé u vakuumu. Analiza ekstrakta bila je sljedeća:

tanina %	25,0	crvena boja	1,0
netanina %	21,9	žuta boja	3,0
netopivo %	0,0	omjerni broj	53,3
voda %	53,1	pH	4,0

Ekstrakt se vrlo dobro topi u hladnoj vodi. Iz toga ekstrakta stajanjem se ponovno odvoji talog, koji je vrlo dobro topiv u vodi. Talog se na Bihnerovu lijevku odvoji i posebno je analiziran. Analiza taložnog dijela i filtrata je sljedeća:

	taložni dio	filtrat
tanina %	39,4	18,6
netanina %	15,2	20,9
netopivo %	0,4	0,4
voda %	45,0	60,1
crvena boja	0,3	1,3
žuta boja	0,9	5,4
topivost u vodi	vrlo dobra	vrlo dobra
omjerni broj	72,2	47,1
pH	4,4	4,1

Ekstrakt, dobiven iz taložnog dijela uparen je u vakuumu kod 40 mm Hg na prah ekstrakt. Prema izgledu dobiven je vrlo lijep svijetložuti prah topiv u hladnoj vodi, ugodnog mirisa i higroskopan na zraku. Analiza toga ekstrakta bila je:

tanina %	70,1	crvena boja	0,25
netanina %	20,3	žuta boja	0,8
netopivo %	0,0	omjerni broj	77,8
voda %	9,6	pH	4,5
		pepeo	0,65%

Analitička otopina ima potpuno isti pH kao i deset puta razrijeđena. 1 fg toga ekstrakta troši 21,50 ml n/10 KOH, tj. znatno manje nego dobiveni tanin direktno ekstrakcijom bez fermentacije. Na taj način dobiva se oko 2,0% tanina u obliku tanina visoke koncentracije i visokoga omjernog broja.

5. pokus

2 kg rujeva lišća ovlaži se s 2.000 ml vode, koja sadrži 1 g/l octene kiseline, a ima temperaturu od 35 °C. Vrijeme fermentacije je 25 sati. Početna temperatura je 35°, a završna 48 °C. Nakon toga ekstrahira se vodom od 90 °C kroz 12 sati. Otopina koja ima 4,2 °Bé profiltrira se i upari na 6 °Bé, otaloži i ponovno u vakuumu upari na 25,5 °Bé. Analiza toga ekstrakta je sljedeća:

tanina %	20,3	crvena boja	1,2
netanina %	20,4	žuta boja	3,2
netopivo %	0,5	omjerni broj	49,9
voda %	58,8	pH	4,0

Uspoređujući dobivene rezultate s pokusom 4, vidi se kakvu važnu ulogu kod fermentativne ekstrakcije ima kiselost.

6. pokus

2 kg lišća ruja ovlaži se s 2.000 ml vode, koja sadrži 1 g/l octene kiseline, a ima temperaturu 90 °C. Bez fermentacije obavi se ekstrakcija kroz 12 sati. Dobivena vodena otopina ima 5,1 °Bé i upari se na 25,5 °Bé u vakuumu. Analiza ekstrakta je:

tanina %	19,6	crvena boja	2,0
netanina %	22,4	žuta boja	5,0
netopivo %	0,5	omjerni broj	46,7
voda %	57,5	pH	4,4

Topivost ekstrakta u hladnoj vodi dobra.

Iz pokusa 5 i 6 vidi se da navedeni ekstrakti imaju velik sadržaj netanina. Dok u pokusu 5) djeluje na njihovo nastajanje kiselost, u pokusu 6) djeluje visoka temperatura ekstrakcije i kiselost. Fermentirani ekstrakti imaju vrlo dobre rezultate u tintometarskim bojama. Normalno ekstrahirani ekstrakt ima boju oko 2,2, a fermentirani daje u prosjeku 1,2. Relativno kratko vrijeme ekstrakcije u tim pokusima, koji su u stvari močenje, djeluje da se prije i više ekstrahiraju netaninske tvari iz lišća. Iz istog razloga na navedenim temperaturama nisu tintometarske boje visoke. Kod normalnog izluživanja baterijskim sistemom protustrujanja pri navedenim temperaturama crvene boje bi narasle kod rujeva ekstrakta do 5 Lovibondovih jedinica.

7. pokus

2 kg rujeva lišća ovlaži se s 2000 ml vode od 40 °C, koja sadrži 1 g/l octene kiseline (bride-voda u praksi). Vodi je dodano 0,75% ksilola, da se smanji razvijanje mikroorganizama. Svrha ovog pokusa je, da se utvrdi, da li kod povišene temperature djeluju na stvaranje netanina iz tanina encimi iz lišća ili mikroorganizmi (odnosno encimi iz njih), nastali na vlažnom lišću. Temperatura ovlaženog lišća bila je stalno 32 °C, a fermentacija je trajala 29 sati. Izluženje je trajalo 1 sat, a temperatura vode bila je 90 °C. Vodena otopina od 3,1 °Bé profiltrirana je i uparena na 18,5 °Bé. Analiza je dala ove rezultate:

tanina %	16,3	crvena boja	1,5
netanina %	17,2	žuta boja	4,5
netopivo %	0,4	omjerni broj	48,7
voda %	66,1	pH	4,2

Topivost u hladnoj vodi je dobra.

8. pokus

2 kg rujeva lišća ovlaži se s 2000 ml vode od 30 °C, koja sadrži 1 g/l octene kiseline. Fermentacija je trajala 22 sata kod temperature od 30 °C. Lišće je ekstrahirano destiliranom vodom od 65—70 °C kroz 1 sat. Dobivena vodena otopina od 3,8 °Bé uparena je na ekstrakt od 23,5 °Bé u vakuumu. Analiza toga ekstrakta je:

tanina %	24,3	crvena boja	1,1
netanina %	15,5	žuta boja	3,8
netopivo %	0,5	omjerni broj	61,5
voda %	59,7	pH	3,8

Topivost ekstrakta u hladnoj vodi je vrlo dobra.

Niža temperatura ekstrakcije povoljno je utjecala na ekstrakciju. Nakon stajanja od 5 sati počeo je ispadati talog. Na 80 g navedenog ekstrakta dodano je 60 mg Na₂CO₃ (0,075% sode), zagrijano je na 60 °C kroz 30 minuta, kod toga se pH ekstrakta promijenio na 4,0, a talog nije više ispadao.

9. pokus

Ponovljeni su svi pokusi kao i u pokusu 8 kod temperature od 30 °C, a završeni kod 41 °C. Lišće je izluženo destiliranom vodom od 30—35 °C kroz 3 sata. Vodena otopina od 3,3 °Bé uparena je u vakuumu na ekstrakt od 28,3 °Bé. Analiza ekstrakta bila je:

tanina %	28,0	crvena boja	0,4
netanina %	19,4	žuta boja	1,7
netopivo %	0,0	omjerni broj	59,1
voda %	52,6	pH	4,4

Topivost ekstrakta u hladnoj vodi je vrlo dobra.

Iz ekstrakta, koji je imao razmjerno visoki pH duljim stajanjem (osam dana) ispao je vrlo malen talog. Dodavanjem 5 ml n/10 Na₂CO₃ spriječeno je daljnje ispadanje taloga, koji se nije pojavio ni stajanjem više od 3 mjeseca.

53. Pokusi s tanazom — Experiments with tannase

Djelovanjem tanaze na taninske otopine i izolacijom tanaze bavio se *Freudenberg*,⁹⁶ koji je dao metodiku za njezinu izolaciju iz mirobalana. U suradnji s *Vollbrechtom* izradio je i metodu kvantitativnog određivanja vrijednosti tanaze određivši tzv. »vrijednost cijepanja« tanaze. To je ona količina u mg preparata tanaze, koja je u stanju da kod 33 °C u 24 sata razgradi do polovice 1,082 g bezvodnog metil estera galne kiseline (što odgovara 1 g galne kiseline) u 200 ml vodene otopine. Oni su izolirali tanaze s vrijednošću cijepanja 35—86.

Prema postupku po *Freudenbergu* izolirao sam tanazu iz vodenih otopina rujeva ekstrakta na ovaj način:

600 g usitnjenog lišća ruja (s oko 10% vode) kuha se s vodovodnom vodom kroz 10 minuta, zatim se odijeli tekućina, a lišće 3—4 puta ispere s po 2 litre vode. U otopinu stavi se:

300 g (NH₄)₂SO₄
9 g K₂HPO₄
3 g MgSO₄

Otopina se nadopuni do cca 10 litara tekućine i stavi u plitke tave (posude), da visina otopine ne bude iznad 4 cm. U tu otopinu ucijepi se plijesan *Aspergillus niger*, koja se dobiva tako, da se posebno 100 g rujeva lišća moči s 100 ml vode u otvorenoj posudi više dana kod 25—35 °C, kod čega se razviju crni miceliji plijesni

Aspergillus. Nakon cijepjenja stavi se posuda u tamnu prostoriju kod 28—32°C, a nakon 4 dana plijesan se odvoji i ispere šest puta vodom i na kraju rukom iscijedi. Svježa plijesan stavi se u čašu s 1 litrom vode i 1 ml toluola te se načini gusta kaša, koja se pusti stajati kod 20°C kroz 24 sata uz češće miješanje. Za vrijeme prvih 8—10 sati mora se neutralizirati, tako da se kroz 2—3 sata polako i oprezno dodaje u obrocima po 10 ml hladno zasićena otopina Ba(OH)₂. Nakon 24 sata sve se profiltrira kroz sintrirani stakleni filter i dobro ispere vodom. Micelij se ponovno ispere i izmiješa s 500 ml vode i 0,5 ml toluola te ponovno nakon 2 sata ispere kroz sintrirani stakleni filter. Skupljeni filtrati upare se u vakuumu na 50—60 ml, profiltriraju na porozni stakleni sintrirani lončić i otopina zasiti s oko 300 ml 96%-tnog alkohola (etanol). Tanaze se stajanjem odvoje kao svijetle pahuljice, dobro se protresu i ofiltriraju. Preparat se ponovno otopi u 20—30 ml vode i 100—150 ml alkohola te opet istaloži. Taj se postupak ponavlja sve dotle, dok tanaze više ne reduciraju Fehlingovu otopinu. Nakon toga se isperu alkoholom pa eterom i suše u eksikatoru. Dobiveno je 2,1 g tanaze izgleda kao svijetlo sivi prah. *Freudenberg* navodi, da se iz mirobalana gornjim postupkom može dobiti 2,5—3,5 g s »vrijednosti cijepanja« 35.

Pokusi s tanazom

5 g ekstrakta ruja s 31,3% tanina otopi se u 1500 ml vode, koja sadrži 5 ml toluola. U tu otopinu metne se 0,5 g tanaze i sve se stavi na temperaturu od 33°C. Kontrola djelovanja tanaze obavljena je u razmacima od dva dana i to analizom i titracijom s n/40 NaOH. Za kontrolu titracije uzimano je uvijek 5 ml otopine. Prômatran je proces razgradnje tanina na glavnu kiselinu. Indikator za titraciju je lakmus papir, koji je svježije načinjen i intenzivno obojen. Titracija se mora obavljati kod punoga danjeg svijetla. Nakon 4 dana stajanja otopini je dodano ponovno 0,5 ml toluola, da se spriječi razvoj mikroorganizama. Djelovanje tanaze bilo je sljedeće:

	bez tanaze	2. dan	4. dan	6. dan	8. dan	10. dan
tanin %	31,3	30,2	24,7	18,4	19,7	18,7
netanin %	26,0	28,3	33,3	39,6	39,8	39,5
netopivo %	0,0	0,2	0,6	1,3	1,2	1,0
voda %	42,7	41,3	41,4	40,7	39,3	40,8
	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
ml n/40 NaOH za 5 ml otopine	0,35	0,40	0,78	1,05	1,00	1,03

Iz gornjih analiza vidi se, da je nakon šest dana preostalo odnosno oslabilo djelovanje tanaze. Otopina je uparena u vakuumu na 300 ml i ohlađena na 10°C. Nakon stajanja od 24 sata istaložena galna kiselina se ofiltrira i ispere hladnom vodom (što manje), a filtrat se izmučka s eterom. Talog i suhi ostatak iz etera se važu kao I. kristalizacija galne kiseline. Ostatak tekućeg dijela razrijedi se vodom na cca 700 ml, doda ponovno 0,5 g tanaze i ponovno ispita kao i prvi puta. Rezultati analize su:

	2. dan	4. dan	6. dan	8. dan	10. dan
tanina %	14,5	13,8	10,1	9,8	10,3
netanina %	43,6	44,3	47,7	47,7	46,8
netopivo %	1,0	0,9	1,8	2,2	2,0
voda %	40,9	41,0	40,4	40,3	40,9
	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
ml n/40 NaOH za 5 ml otopine	0,18	0,23	0,25	0,25	0,23

U pokus je ušlo 5 g tanin ekstrakta = 1,6650 g čistog tanina (fg). Na kraju pokusa ostalo je 0,5150 g čistog tanina. Jedan gram tanaze dakle hidrolizirao je dvostepenim djelovanjem kroz dvadeset dana 1,15 g čistog tanina (fg) iz rujeva ekstrakta ili 69,1% ukupnog tanina u ekstraktu.

Potrošak n/40 NaOH za prvi dio hidrolize je 1,05 ml, a za drugi dio 0,25 ml, tj. ukupno 1,30 ml n/40 NaOH za 5 ml hidrolizata. Teoretski treba za neutralizaciju 0,425 g čiste galne kiseline 100 ml n/40 NaOH. Da se neutralizira 1,30 ml n/40 NaOH, potrebno je dakle 0,005525 g galne kiseline, tj. toliko je bilo u 5 ml pokusne otopine. Iz navedenoga izlazi da je u 1.500 ml otopine nakon hidrolize bilo 1,6575 g galne kiseline. Teoretski može se dobiti iz upotrijebljenih 1,15 g čistog tanina samo 0,9493 g galne kiseline uz pretpostavku da je sav tanin iz ruja isključivo pentagalolil glukoza (što nije sasvim točno).

Hidrolizom pomoću tanaze određena je galna kiselina te kristalizacijom iz uparjene vodene otopine i iz etera kao i titracijom s CuSO_4 i $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Kristalizacija

I. kristalizacija (kod prve razgradnje)	0,7532 g
II. kristalizacija (kod druge razgradnje)	0,5138 g
Ukupno taloga kao galna kiselina	1,2670 g

Preračunavši na galnu kiselinu bez kristalne vode, dobije se 1,1350 g galne kiseline bez vode.

Titracija s CuSO_4 i $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

(ova metoda bit će razrađena u kasnijim radovima)

100 ml istraživane hidrolizirane otopine profiltrirano je kroz kožni prah u Procterovu zvonu i nadopunjeno na 200 ml ispiranjem s vodom. U 50 ml filtrata dodano je 5 ml otopine CuSO_4 i određena je galna kiselina.

Razlika potrošnje n/10 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ bila je 0,60 ml $0,60 \times 0,0150 \times 4 = 0,036$ g galne kiseline u 100 ml filtrata, koja je prošla kroz kožni prah. Adsorpcijski faktor kožnog praha je 0,9665.

$0,036 \times 0,9665 = 0,035$ g galne kiseline se adsorbiralo na kožni prah.

Ukupna galna kiselina = $0,036 + 0,035 = 0,071$ g galne kiseline u 100 ml otopine, odnosno u 1.500 ml ima 1,065 g galne kiseline.

Prema toj metodi određivanja iz upotrijebljenoga čistog tanina u taninskom rujevu ekstraktu dobiveno je hidrolizom 92,6% galne kiseline.

Kod titracije po *Freudenbergu*⁹⁷ s n/40 NaOH rezultati su najveći, jer se titriraju sve u ekstraktu prisutne kiseline. Izmučivanjem s eterom daju oko 7% veće rezultate nego određivanjem pomoću bakrenog sulfata i Na-tiosulfata, jer se sigurno u eteru tope i neki nepoznati spojevi ili iz ostatka nehidroliziranog tanina, ili spojevi nastali naknadno djelovanjem tanaze. Ti spojevi, odnosno neodređeni dijelovi u taninu, koje je *Freudenberg*⁹⁸ nazvao »Spaltsäure«, utvrđeni su kod skoro svih tanina galotaninskog tipa.

Iz prednjih pokusa vidi se, da na rujev taninski ekstrakt kvasac povoljno djeluje, tj. smanjuje netanine, a na tanin nema djelovanja. Djelovanje kvasca na vodene otopine iz lišća kao i na ekstrakte jednako djeluje. Dodatak $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, vinske kiseline i stipse loše djeluje na tintometarske boje.

Pokusi s plijesnima izvedeni su tako, da su se razvijale slobodno na vlažnom rujevu lišću uz različite uvjete regulirane pokusima. Radi bolje preglednosti svih odnosa u tabeli 29 izneseni su glavni uvjeti kod fermentacije:

Djelovanje plijesni na ekstrakt iz rujeva lišća

Tab. 29

Uvjeti kod ekstrakcije	Broj pokusa								
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.
Rujevo lišće u kg	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Voda za fermentaciju u ml	2000	2000	2000	2000	2000	2000	2000	2000	2000
Temperatura vode za ferment. u °C	35	40	40	35	35	90	40	30	30
Količina octene kiseline u vodi g/l	1	1	0	0	1	1	1	1	1
pH vode	0	0	6,3	6,3	0	0	0	0	0
Trajanje fermentacije u satima	30	72	21	25	25	0	29	22	38
Temp. za vrijeme ferment. u °C	30—33	30—45	30—50	30—48	35—48	0	32	30	30—41
Temperatura ekstrakcijske vode u °C	20	18	70	90	90	90	90	65—70	30—35
Vrijeme ekstrakcije u satima	10	8	5	12	12	12	1	1	3
Gustoća vodene otopine u °Bé	3,0	3,0	3,2	5,0	4,2	2,1	3,1	3,8	3,3
Otopina uparena na °Bé	21,5 25,5 23,2	20,5 23,0	31,0	22,0	25,5	25,6	18,5	23,5	28,3
Omjerni broj	54,2 48,1 55,7	45,1 45,2	59,5	59,0	49,9	46,7	48,7	61,5	59,1
Crvena boja	1,3 1,2 1,1	1,6 1,4	0,7	0,6	1,2	2,0	1,5	1,1	0,4

Kod stvaranja plijesni dolazi i do stvaranja kvasaca (divlji), koji smanjuju netanine. Djelovanje plijesni nije nepovoljno na tanine, jer se vjerojatno stvori razmjerno mala količina tanaze. Kontrola djelovanja plijesni obavljena je samo preko omjernog broja i tintometarskih boja.

Količina kiseline u vodama za fermentaciju i ekstrakciju djeluje nepovoljno na kvalitetu dobivenog tanina. Zato u praksi treba raditi s kondenznim vodama. Trajanje fermentacije ovlaženog lišća mora biti što kraće, a najpovoljnije je oko 30 sati kod temperature od 30—50 °C. Prema Pottevinu⁹⁹ *Aspergillus niger* najjače cijepa molekule tanina kod 67 °C. Fermentirano lišće treba ekstrahirati kod što viših temperatura, tj. između 70—90 °C i u što kraćem vremenu.

Pod tim uvjetima fermentacije i ekstrakcije rad s kiselim vodama je vrlo loš. Dodatak kemikalija u dobivene otopine fermentacijom ne djeluje dobro na kvalitetu. Postupak ekstrakcije rujeva lišća uz prethodnu

fermentaciju ispitao sam na poluindustrijskom postrojenju vrlo dobrim uspjehom, koji će se razraditi kasnije na industrijski način proizvodnje.

Djelovanje izoliranih tanaza vrlo je aktivno na otopinama iz rujeva lišća. Znatno veće količine galne kiseline dobivene razgradnjom encimatskim putem govore u prilog tome, da u ekstraktu pored pentagaloil glu-koze ima još galne kiseline vezane na šećere, vjerojatno kao digaloil glu-koza. Tanaze su u stanju da iz rujeva tanina kroz 20 dana smanje količinu tanina za 69,1%.

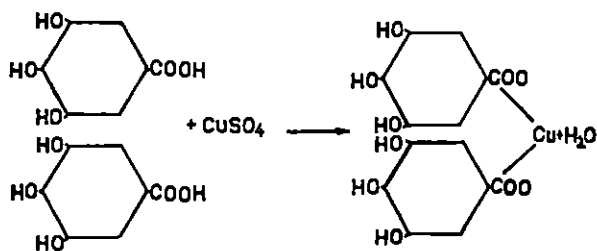
6. Određivanje galne kiseline — Determination of gallic acid

U našim je radovima već više puta bilo potrebno da se odredi galna kiselina kao npr. u otopini hidrolizata razređenog tanazom. Kod istraživanja oko hidrolize galoil glu-koze određuju se kvantitativno samo šećeri, a galna kiselina određena je kao suhi ostatak nakon ispiranja etil acetatom. Smatrao sam potrebnim, da nađem neku pogodniju metodu, koja bi bila točnija i brža od dosadašnjeg načina određivanja. Prema Freudenbergu galnu kiselinu određivao je *Gilson*¹⁰⁰ kvantitativno nakon hidrolize tanina ili hebulinske kiseline tako, da je hidrolizat kvantitativno ispirao eterom, a eterni suhi ostatak vagao kao galnu kiselinu. Istu metodu upotrebljava *Takino*¹⁰¹ kod određivanja galne kiseline u galnim jabučicama. Prije njega se istom metodom služio i *Scheele*,¹⁰² kad je iz galnih jabučica otkrio prvi puta galnu kiselinu. U radovima na sicilijanskom sumahu *Münz*¹⁰³ također određuje galnu kiselinu izmućkivanjem s eterom. Galnu kiselinu je *Löwenthal*¹⁰⁴ upotrijebio kod svoje metode za kvantitativno određivanje tanina s KMnO_4 određujući tzv. »galni broj«. Prema *Mitschelu*¹⁰⁵ galna se kiselina može odrediti kolorimetrijski na dva načina: osmium trioksidom ili ferosulfatom, u obadva slučaja kolorimetrijski. Po *Grasseru*¹⁰⁶ galna kiselina određuje se titracijom jodom uz prisutnost H_2SO_4 . *Celsi*¹⁰⁷ predlaže, da se galna kiselina određuje tako, da se suho destilira i pretvori u pirogaloil, koji se onda može po *Glücksmanu* dokazati kolorimetrijski ledenom octenom kiselinom, nekoliko kapi formalina i konc. HCl, kod čega se pojavi višnjevo crvena boja.

Traedwell i *Eppenberg*¹⁰⁸ određuju do 1% galne kiseline u nekoj otopini elektrometrijskom titracijom s n/100 NaOH. Za prijelaznu točku kod ovog određivanja uzeli su $\text{pH} = 9,3$ kao za čisti tanin, tj. konstanta disocijacije je 10^{-8} . *Wood*, *Sand*, *Law* i *Schweitzer*¹⁰⁹ predlažu za prijelaznu točku $\text{pH} = 7$. Upravo to i je nedostatak navedene metode, da dosad ova točka nije sigurno određena te da autori na spomenutim radovima nisu došli do jedinstvenih rezultata.

Da bih dobio jednostavniju, bržu i točniju metodu određivanja galne kiseline u taninu, postavio sam za princip taloženje galne kiseline s metalnim solima, od kojih sam uzeo kao najprikladniji bakreni sulfat.

*Freudenberg*¹¹⁰ spominje, da se reakcija između galne kiseline bakrenih soli ne odnosi točno stehiometrijski odnosno da nije poznato, kako se bakar veže na tanin. Ja sam uzeo kao pretpostavku, da se u razrijeđenim otopinama galna kiselina mora kvantitativno vezati na bakarni sulfat po formuli



Polazimo dakle od pretpostavke da se sav bakar veže na galnu kiselinu i da je disociiran u vodenim otopinama kao kation. Nedostatak izloženog načina određivanja bio bi u tome, što se s CuSO_4 talože sve ostale organske kiseline, koje nemaju štavna svojstva, a topive su u vodi i dolaze u nentaninima. Uzevši u obzir, da je njihova količina znatno niža od galne kiseline, na njih se nisam ni obazirao u daljnjim istraživanjima, odnosno sve te kiseline izražene su kao galna kiselina.

Metodu određivanja galne kiseline pomoću teških metala predložio je P. Nath Das-Gupta¹¹¹ primjenjujući titanove spojeve. U stvari, navedeni autor predlaže kod toga, da se odredi kolorimetrijski kvantitativno titan s galnom kiselinom. Spomenuti autor određuje na isti način i uranove spojeve, a u istom radu spominje, da je i taloženje s bakrenim solima galne kiseline kvantitativno.

Na temelju gornjih iskustava obavio sam pokuse na čistoj galnoj kiselini, a onda na hidroliziranim i nehidroliziranim preparatima.

Pokusni dio

Određivanje titra otopine CuSO_4 .

10 ml otopine čiste galne kiseline koncentracije 11,2870 g/l razrijedi se s 40 ml vode, doda 50 ml otopine želatine (1% -tne) i sve stavi u odmjernu tikvicu od 200 ml; zatim se doda 20 ml otopine Na-acetata 10%-tnog i 10 ml otopine CuSO_4 poznatog sadržaja (4–5% -tna otopina) te nadopuni na 200 ml. Sve se dobro izmiješa, da se dobro istaloži i pusti stajati kroz 1 sat, nakon čega se filtrira kroz suhi filter papir. U 50 ml filtrata, koji se zakiseli s 10 ml H_2SO_4 (1 : 10) odredi se pomoću KJ i $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ nepotrošena količina bakrenog sulfata. Iz potroška bakrenog sulfata i poznate količine galne kiseline može se odrediti titar otopine bakrenog sulfata.

10 ml otopine galne kiseline = 0,11287 g galne kiseline. Dodano je 10 ml otopine CuSO_4 i nadopunjeno na 200 ml. Uzeto je 50 ml filtrata te titrirano s n/10 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Potrošak tiosulfata je 5,00 ml, a za 200 ml otopine troši se 20,00 ml.

Za 10 ml CuSO_4 troši se 27,52 ml n/10 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Iz razlike potroška 27,52–20,00 = 7,52 ml n/10 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ potrošeno za nereagirani CuSO_4 .

$$\begin{array}{r} 27,52 \text{ ml n/10 } \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ troši se za 10 ml } \text{CuSO}_4 \\ 7,52 \text{ ml n/10 } \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ troši se za } x \text{ ml } \text{CuSO}_4 \\ \hline x = 2,73 \text{ ml } \text{CuSO}_4 \end{array}$$

10 ml galne kiseline = 0,11287 g galne kiseline = 2,73 ml CuSO_4 , $2,73 : 0,11287 = 1 : x$, $x = 0,0413 \text{ g}$

1 ml otopine $\text{CuSO}_4 = 0,0413 \text{ g galne kiseline}$

7,52 ml n/10 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ odgovara 0,11287 g galne kiseline, $7,52 : 0,11287 = 1 : x$, $x = 0,0150 \text{ g}$

1 ml razlike potroška n/10 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 0,0150 \text{ g galne kiseline}$

Koncentracija otopine CuSO_4 je:

$$27,52 \text{ ml} \times 0,006357 = 0,1749 \text{ g bakra}$$

$$63,57 : 159,63 = 0,1749 : x, \quad x = 0,4399 \text{ g CuSO}_4 \text{ u 10 ml, što odgovara 4,399\%-tnoj otopini bakrenog sulfata, odnosno } 63,57 : 249,71 = 0,1749 : x$$

$$x = 0,6870 \text{ g CuSO}_4 \times 5 \text{ H}_2\text{O u 10 ml otopine, odnosno } 68,70 \text{ g u litri otopljenoga bakrenog sulfata.}$$

S tako određenim faktorima obavijeni su pokusi određivanja galne kiseline uz različite koncentracije bakrenog sulfata i galne kiseline:

<i>1. pokus</i>	
1 ml galne kiseline + 5 ml CuSO_4 .	Teoretski = 0,0113 g Nađeno = 0,0114 g <hr/> +0,0001 g
Apsolutna pogreška +0,87%	
<i>2. pokus</i>	
2 ml galne kiseline + 5 ml CuSO_4 .	Teoretski = 0,0226 g Nađeno = 0,0230 g <hr/> +0,004 g
Apsolutna pogreška +1,77%	
<i>3. pokus</i>	
3 ml galne kiseline + 5 ml CuSO_4 .	Teoretski = 0,0339 g Nađeno = 0,0335 g <hr/> -0,0004 g
Apsolutna pogreška -1,19%	
<i>4. pokus</i>	
4 ml galne kiseline + 5 ml CuSO_4 .	Teoretski = 0,0452 g Nađeno = 0,0449 g <hr/> -0,0003 g
Apsolutna pogreška -0,66%	
<i>5. pokus</i>	
5 ml galne kiseline + 5 ml CuSO_4 .	Teoretski = 0,0565 g Nađeno = 0,0564 g <hr/> -0,0001 g
Apsolutna pogreška -0,18%	
<i>6. pokus</i>	
1 ml galne kiseline + 1 ml CuSO_4 .	Teoretski = 0,0113 g Nađeno = 0,0120 g <hr/> +0,0007 g
Apsolutna pogreška +6,19%	
<i>7. pokus</i>	
1 ml galne kiseline + 2 ml CuSO_4 .	Teoretski = 0,0226 g Nađeno = 0,0227 g <hr/> +0,0001 g
Apsolutna pogreška +6,19%	
<i>8. pokus</i>	
1 ml galne kiseline + 3 ml CuSO_4 .	Teoretski = 0,0339 g Nađeno = 0,0344 g <hr/> +0,0002 g
Apsolutna pogreška +3,54%	
<hr/> +0,0005 g	

9. pokus

1 ml galne kiseline + 4 ml CuSO_4 .

Apsolutna pogreška 0.

Teoretski = 0,0452 g
 Nađeno = 0,0450 g

10. pokus

2 ml galne kiseline + 2 ml CuSO_4 .

Apsolutna pogreška +0,44%

Teoretski = 0,0113 g
 Nađeno = 0,0120 g
 +0,0007 g

11. pokus

3 ml galne kiseline + 3 ml CuSO_4 .

Apsolutna pogreška +1,11%

Teoretski = 0,0113 g
 Nađeno = 0,0117 g
 +0,0004 g

4. pokus

4 ml galne kiseline + 4 ml CuSO_4 .

Apsolutna pogreška -0,18%

Teoretski = 0,0113 g
 Nađeno = 0,0113 g
 0 g

U tabeli 30 izneseni su pregledno rezultati navedenih ispitivanja:

Određivanje galne kiseline s CuSO_4

Tab. 30

ml galne kiseline	ml otopine CuSO_4	Teoretska količina galne kiseline u gr.	Nađena količina galne kiseline u gr.	Razlika teoretske i nađene u gr.	Razlika u % — apsolutna pogreška
1	5	0,0113	0,0114	+0,0001	+0,87
2	5	0,0226	0,0230	+0,0004	+1,77
3	5	0,0339	0,0335	-0,0004	-1,19
4	5	0,0452	0,0449	-0,0003	-0,66
5	5	0,0565	0,0564	-0,0001	-0,18
1	1	0,0113	0,0120	+0,0007	+6,19
1	2	0,0113	0,0120	+0,0007	+6,19
1	3	0,0113	0,0117	+0,0004	+3,54
1	4	0,0113	0,0113	0	0
2	2	0,0226	0,0227	+0,0001	+0,44
3	3	0,0339	0,0344	+0,0005	+1,11
4	4	0,0452	0,0450	+0,0002	-0,44

Iz naših istraživanja vidi se, da su u prosjeku nađeni rezultati viši od teoretskih. Nepovoljan je slučaj, ako je količina galne kiseline stalna, a mijenja se količina CuSO_4 . Ako je CuSO_4 u višku (4 ili 5 ml), rezultati

su opet zadovoljavajući, jer se približuju teoretskoj vrijednosti. Iz navedenih rezultata izlazi, da je potrebno da CuSO_4 uvijek bude u višku prema količini galne kiseline.

Na osnovi gornjih rezultata istraživanja na čistoj galnoj kiselini pokušao sam određivati galnu kiselinu u taninskim otopinama, u kojima se galna kiselina mogla dokazati *Sidney-Youngovom* reakcijom. Budući da i taninske tvari u ekstraktu reagiraju s bakrenim solima, potrebno je da se sve štavne tvari odstrane iz otopine, a u filtratu (u taninskoj analizi u netaninima) odredi galna kiselina. Prvi pokusi izvedeni su želatinom, ali se pokazalo da su rezultati jako varirali, jer taloženje želatinom nije kvantitativno, a zavisno je i o nizu čimbenika kao što su temperatura, pH, kvaliteta želatine itd. Daljnji radovi nastavljeni su odstranjivanjem štav-
nih tvari kožnim prahom za taninske analize. Galna kiselina ne taloži se sa želatinom, s Pb-acetatom ne daje talog (u kiselom). Kožni prah prema tome ne veže galnu kiselinu kao štavilo. *Freudenberg*¹¹² tvrdi, da se izvjesne male količine galne kiseline vežu ipak na kožni prah. *Gnammm*¹¹³ navodi, da galna kiselina ne štavi, da ne koagulira bjelančevine te da je veza galne kiseline i kožne tvari samo fizikalna. *Bennet*¹¹⁴ je ispitivao čistoću kožnog praha 0,6%-tnom otopinom galne kiseline. Odnos između adsorbirane i neadsorbirane količine galne kiseline na kožni prah nazvao je adsorpcijski koeficijent, koji po *Bennetu* mora biti 1,30 s tolerancijom + ili - 0,04. Utjecaj galne kiseline na štavljenje istraživao je *Grasser*¹¹⁵ i utvrdio je, da se adsorbira na kožu, ali da na štavljenje nema nikakav utjecaj. Adsorpcijski koeficijent ili faktor kožnog praha prema *Bennetu* zavisi o usitnjavanju kože odnosno o »relativnoj specifičnoj površini«. Na osnovi toga u ovim istraživanjima uzet je u obzir i adsorpcijski faktor kožnog praha, koji će pokazati, koliko je galne kiseline zadržano u Procterovu zvonu na kožnom prahu, a koliko je prešlo u otopinu na određivanje s CuSO_4 .

Pokusni dio

8 g kožnog praha tipa Lyon br. 6 stavljeno je u Procterovo zvonu i kroz njega propušteno kroz kapilarnu cijev 100 ml 0,6%-tne otopine galne kiseline. Kožni prah je ispran vodom i u filtratu je izmućkivanjem s eterom određena galna kiselina. Do-

biveno je 0,2507 g adsorpcijski faktor $\frac{0,6000 - 0,2507}{0,2507} = 1,3933$.

Određivanje galne kiseline u gornjem pokusu rađeno je i s CuSO_4 .

Kroz 8 g kožnog praha tipa Lyon br. 6 u Procterovu zvonu profiltrirana je na kapilaru 0,6%-tna otopina galne kiseline. Filtrat je ispran u tikvicu od 200 ml, dodano je 10 ml 10%-tne otopine Na-acetata + 5 ml otopine CuSO_4 poznatog titra na galnu kiselinu. U otopini je titracijom nađeno $0,0628 \times 4 = 0,2512$ g galne kiseline. $0,2512 \times 1,3933 = 0,3499$ g.

$$\begin{array}{r} 0,3499 \text{ g} \\ \hline 0,2512 \text{ g} \end{array}$$

0,6011 g galne kiseline je nađeno u otopini, odnosno pogreška je +0,18%.

Vežanje galne kiseline na kožu nije do danas potpuno razjašnjeno. *Pollak*¹¹⁵ misli, da galna kiselina kao adstringirajuća netaninska tvar igra važnu ulogu kao vezivo za kožu i povećava težinu učinjene kože. Prema *Wilsonu*¹¹⁶ ona smanjuje štavna svojstva tanina, a prema *Griffithu*¹¹⁷ galna kiselina se ipak veže na kožu, ali vrlo polako. *Freudenberg*¹¹⁸ pretpostavlja

moгуćnost, da galna kiselina utjecajem bjelančevina kože prelazi jednim dijelom u digalnu kiselinu, koja već pokazuje svojstva koagulacije bjelančevina, a time i vezanje na kožni prah.

Tijekom daljnjeg rada utvrdio sam, da se dobiju bolji rezultati, ako se radi sa slabo kromiranim kožnim prahom odnosno s nekromiranim. U tu svrhu radio sam s raznolikim kožnim prahom različitih provenijencija odnosno s onima, kojima se rade analize tanina u industriji. Iz tabele 31 vide se rezultati naših određivanja:

Adsorpcijski faktor kožnog praha

Tab. 31

Kožni prah tip	Teoret. količina galne kiseline u g	Galna kiselina dobivena iz etera u g		Adsorpcijski faktor	Galna kiselina određena s CuSO ₄ u g		% pogreška analize s CuSO ₄
		adsorbirano na kož. prah	otopljeno		adsorbirano na kož. prah	otopljeno	
Lyon br. 6	0,6000	0,3493	0,2507	1,3933	0,3499	0,2512	+0,18
Freiberg	0,6000	0,3382	0,2618	1,2918	0,3359	0,2600	-0,68
Merck	0,6000	0,3407	0,2593	1,3139	0,3483	0,2651	+0,57
Engleski »Shake«	0,6000	0,2949	0,3051	0,9665	0,2952	0,3055	+0,12

Najbolje rezultate dao je engleski kožni prah proizveden kod The Society of Leather Trades Chemists, zbog toga, što uopće nije kromiran i upotrebljava se za određivanje tanina metodom mućkanja. Pretpostavlja se, da se jedan dio galne kiseline veže na krom u kožnom prahu i zbog toga se dobivaju niži rezultati, što se dobro vidi kod tipa *Freiberg*, koji je najjače kromiran.

U daljnjim pokusima rađeno je s engleskim kožnim prahom. Istraživani su svježi dekolti dobiveni hladnom ekstrakcijom. Koncentracija otopine dekokta bila je 0,4%-tna tj. analitička otopina. Ta otopina (100 ml) profiltrirana je kroz Procterovo zvono s engleskim nekromiranim kožnim prahom (8 g). Filtrat je ispran vodom i nadopunjen do 200 ml. U 50 ml otopine dodano je 5 ml CuSO₄ i određena galna kiselina.

Za 50 ml otopine i 10 ml CuSO₄ trošeno je 27,38 ml n/10 Na₂S₂O₃

Za 10 ml otopine CuSO₄ troši se 27,50 ml n/10 Na₂S₂O₃

Razlika potrošnje je 0,12 ml n/10 Na₂S₂O₃

0,12 × 0,0150 × 4 = 0,0072 g galne kiseline u 100 ml filtrata kroz kožni prah. (0,0150 je vrijednost u g galne kiseline, koja odgovara 1 ml razlike potroška tiosulfata, vidi str. 72). Adsorpcijski faktor za taj kožni prah je 0,9665.

$$0,9665 \times 0,0072 = 0,0070 \text{ g vezane galne kiseline.}$$

0,0072 g

0,0070 g

0,0142 g galne kiseline bilo je u 100 ml filtrata, odnosno u istraživanoj otopini bilo je 0,01% galne kiseline. U 1000 ml ima 0,1420 g galne kiseline. Za analizu uzeto je 20 g rujeva lišća i prema tome u lišću ima 0,71% galne kiseline.

Na isti način određena je količina galne kiseline u otopinama dobivenim ekstrakcijom 20 g rujeva lišća s vodom kod 30°, 40°, 50°, 60°, 70° C i dobiveni su ovi rezultati:

lišće ekstrahirano kod	30 °C	sadrži	0,70%	galne	kiseline
"	40 °C	"	0,72%	"	"
"	50 °C	"	0,71%	"	"
"	60 °C	"	0,73%	"	"
"	70 °C	"	0,78%	"	"
"	80 °C	"	0,90%	"	"
"	90 °C	"	0,88%	"	"
"	100 °C	"	0,92%	"	"

Kod viših temperatura galna kiselina se povećava, jer dolazi do razgradnje molekule galotanina. Ta razgradnja nije velika, ali je dovoljna, da se kvaliteta tanina smanji. Pretpostavlja se na osnovi toga, da galna kiselina nije glavni razlog, zašto su dobivene otopine tanina ruja tamnije odnosno imaju više crvenih točkica po Lovibondu, ako su izlužene kod viših temperatura (kritična temperatura ekstrakcije je 63 °C).

Na temelju tih istraživanja obavljao sam ispitivanje sadržaja galne kiseline u različitim stadijima zrelosti lišća kao i kod ekstrakta ruja te sam dobio ove rezultate:

	Galna kiselina
Iscijeđeni sok iz svježeg lišća zeleno-žutoga	0,31%
Iscijeđeni sok iz svježeg lišća tamno-zelenoga	0,36%
Iscijeđeni sok iz svježeg lišća crvenoga	0,23%
Eterni ekstrakt svježega zeleno-žutog lišća	1,15%
Eterni ekstrakt svježega tamno-zelenog lišća	1,08%
Eterni ekstrakt svježega crvenog lišća	0,98%
Vodeni ekstrakt svježeg zeleno-žutog lišća	0,71%
Vodeni ekstrakt svježeg tamno-zelenog lišća	0,60%
Vodeni ekstrakt svježeg crvenog lišća	0,86%
Vodeni ekstrakt odležanog žuto-zelenog lišća sa 10% vode	1,32%
Ekstrakt od 25 °Bé (31,3% tanina)	2,81%

Prema tom načinu određivanja galne kiseline kontrolirana je razgradnja izoliranoga čistog tanina, identificiranog kao pentagalailglukoza dobivena iz rujeva tanina, izolirano pomoću etil acetata, o čemu će biti govora u slijedećem istraživanju.

7. Izolacija čistog tanina — Isolation of pure tannin

71. Razne metode izolacije — Various methods of isolation

Vodenom ekstrakcijom rujeva lišća dobiva se tehnički tanin, u kojega ekstraktu ima mnogo ekstraktivnih netaninskih tvari. Pretežni dio tih tvari je topiv u vodi te se u taninskoj analizi izražavaju kao netanini, drugi manji dio je netopiv i u analizi dolazi kao netopive tvari. Od ukupne suhe tvari u tehničkom taninu oko 50% je štavna tvar tj. tanin, a ostala polovica su netanini i netopive tvari. Netaninske tvari vrlo su važne kod procesa štavljenja, a naročito utječu na brzinu proštavljanja. Od tvari,

koje se nalaze u netaninima dolaze: tvari sa slobodnim karboksilnim grupama, šećeri, pektini, N-tvari i soli organskih kiselina. Ovi posljednji važni su kao puferi, koji reguliraju i održavaju pH taninske otopine. U netopivim tvarima ima nešto malo mehaničkih nečistoća, a pretežni je dio od razgradnih teško topivih tvari kao npr. galna kiselina, različni kondenzacijski spojevi i slično.

Pored navedenih tvari važnu ulogu igraju obojene tvari u ekstraktu. Pitanje obojenih tvari u svim taninskim ekstraktima nije riješeno. Činjenica je, da je tanin u živim stanicama, a i u stanicama sirovina, koje su davno prestale obavljati svoje biološke funkcije, bezbojan odnosno da ima boju, koja se ne ističe izvan stanice. Međutim, čim dođe u dodir s vodom, on se ekstrahira i prima smeđe-žutu boju, koja je karakteristična za razne tanine. Kod galotanina su vrlo važne tanaze, koje odmah razgrađuju u vodenim otopinama tanine na barem najmanje količine galne kiseline koja ima svojstvo, da stajanjem na zraku potamni.

Glavni zadatak izolacije čistog tanina je, da se dobije glavna tvar, koja se nalazi u ekstraktu, a koja pokazuje štavna svojstva. To se može postići samo tako, da se tanin otopi u odgovarajućem otapalu, u kojem se pratioci ne tope ili da se iz vodenih otopina tanin istaloži i na taj način odijeli od pratilaca.

Spomenuta je već kod topivosti tanina ruja u organskim otapalima *Freudenbergova* tvrdnja (str. 51), da se ne može dati jedinstveno otapalo ni jedinstveni postupak za izolaciju čistog tanina iz tehničkih otopina. U starijim radovima s navedenog područja radili su tako, da se tanin istaloži s Pb-acetatom, odijeli od tvari, koje se ne talože, ispere vodom i pomoću H_2S istaloži olovo, a vodena otopina upari i odredi kao čisti tanin. *E. Fischer* i *Freudenberg* u tzv. etil-acetat metodi prethodno neutraliziraju slobodne karboksilne grupe natrijevim bikarbonatom. Kasnije je *Freudenberg*¹²⁰ našao, da je bolje iskorištenje, ako se neutralizira talijevim karbonatom. *Löwe*¹²¹ pročišćuje sicilijanski sumah ekstrakt taloženjem NaCl otopinama, iz kojih ispire oboreni tanin vodom, a kasnije etil-acetatom. *Münz*¹²² neutralizira slobodne karboksilne grupe u sicilijanskom sumah ekstraktu praškastom sodom, a kasnije iz tako neutralizirane otopine također etil acetatom izvlači čisti tanin. Iskorištenje je dobio 7—8% od suhog lišća.

Na osnovi tih radova izolirao sam čisti tanin iz rujeva lišća na dva načina: neutralizacijom s KOH i s $NaHCO_3$, a u obadva slučaja izmućkan je tanin etilnim acetatom.

I. metoda

1 kg rujeva lišća s 10,3% vode izluži se s 4 litre vode kod 20°C uz dodatak nekoliko kapi $CHCl_3$, da se spriječi fermentacija. Lišće je prethodno sušeno 2 sata kod 105°C. Vrijeme izluživanja je 24 sata. Vodena otopina se ocijedi te se kroz daljnjih 24 sata izlužava s 4 litre vode. Dobivena otopina sadržavala je 3,2% B_e, neutralizira se s n/1 KOH uz jako miješanje sve dotle, dok otopina ne bude slabo kisela. Kontrola se obavlja pomoću lakmusa dodirnom metodom. Kod toga ispada blijedo-žuti sirasti talog, koji se pusti istaložiti, a zatim se dva puta dekantira destiliranom vodom. Nakon toga se talog rastvori s 2 n H_2SO_4 , pa ponovno istaloži s točno izračunatom količinom n/1 KOH te dekantira. Talog se skupi na lijevku i prenese u porculansku šalicu te rastvori s H_2SO_4 bez suviška. Iz te se otopine izmućka s etil acetatom u što više obroka (sve skupa oko 1000 ml). Otopina etilacetata opere se s nekoliko obroka vode i u vakuumu upari do ostatka vode. Ako se kod toga izluži

nešto elago kiseline; ona se ofiltrira. Elago kiselina nastala je oksidacijom u momentu, kada je n/1 KOH kapala u otopinu. Nakon toga se vodena otopina ekstrakta dobro izmučka s 200 ml etera, kod čega se stvore tri sloja. U najdonjem vodenom sloju nalazi se čisti tanin, koji se u vakuumu upari do suha i važe.

Dobiveno je 78 g svijetlo-žutog praha, koji je jako higroskopan. Iskorištenje na čistom taninu je 7,8%.

II. metoda

500 g rujeva lišća s 10,3% vode izluženo je s 2.000 ml 90%-tnog etanola kod 23°C, tako da je otopina alkohola polako prolazila kroz lišće i ponovno nadolijevana na lišće (perkolacija). Dobivena alkoholna otopina uparena je u vakuumu i dobiveni sirup otopljen je u 1.500 ml vode, kod 50°C uz jako miješanje otopine. Doda se nekoliko kapi kloroforma, naglo ohladi te pusti stajati. Kroz to vrijeme se iz otopine izluče otopljeni voskovi, eterična ulja, klorofil i ostale ekstraktivne tvari u alkoholu, koje se uklone filtracijom. Filtrat se zasiti koncentriranom otopinom NaHCO₃ do slabo kisele reakcije, tako da se sve tvari sa slobodnim -COOH grupama neutraliziraju. Neutralizirana se otopina izmučka s 1.000 ml etil acetata sa što više porcija (najviše svaki put s 100 ml). Etil acetat treba biti svježije destilirani i opran s Na₂CO₃. Etil acetatna otopina izmučka se 5 puta s po 20 ml vode, kod čega se ispiru otopljeni ostaci šećera i konačno upari u vakuumu do vodenaste otopine, tj. dok se ne odstrani etilni acetat. Koncentrirana vodena otopina tanina razrijedi se na otopinu otprilike 20 Bé, kod čega nema pojave taloženja elago kiseline. Ekstrakt se dva puta izmučka s 250 ml etera, kod čega se stvore tri sloja:

prvi gornji sloj sadrži boje, galnu kiselinu, miacetin, fizetin i tragove klorofila;

drugi srednji sloj sadrži otopljeno malo tanina i nešto boja;

treći donji sloj sadrži glavnu količinu čistoga izoliranog tanina.

Nakon izmučkivanja s eterom zaostala je sirupasta žuta masa slična medu, koja u vakuumu sušena preko P₂O₅ daje lomljivu masu. Kad se ta masa samelje, gotovo je bijele boje sa žutom nijansom. Masa pokazuje sve reakcije na tanin. Stajanjem na zraku postaje higroskopna.

Treći donji sloj iz etera uparen je u vakuumu, te je dobiven blijedo-žuti prah u težini od 41,2 g. Iskorištenje čistog tanina na lišće je 8,2%. Dobiveni čisti tanin lako se topi u hladnoj vodi, a isto tako i u alkoholu. Alkoholna otopina s FeCl₃ daje plavu boju. Upareni kruti ekstrakt sagorijeva bez ostatka pepela.

72. Elementarna analiza — Elementary analysis

Izolirani tanin prema prije navedenim postupcima istražen je na elementarni sastav spaljivanjem u *Marekovej* peći za određivanje ugljika i vodika. Tanin je prethodno sušen u vakuum eksikatoru iznad P₂O₅. Od svake analize izrađena su dva paralelna ispitivanja, da bi se dobila što veća točnost.

	I. postupak		II. postupak	
	I. analiza	II. analiza	I. analiza	II. analiza
Odvaga za analizu	0,2843 g	0,3204 g	0,2050 g	0,1970 g
Odvaga CO ₂	0,5458 g	0,6134 g	0,3929 g	0,3777 g
Izračunati C	0,1489 g	0,1674 g	0,1072 g	0,1030 g
% ugljika	52,35	52,25	52,27	52,28
Odvaga H ₂ O	0,0872 g	0,1005 g	0,0646 g	0,0606 g
Izračunati H	0,00969 g	0,01117 g	0,00716 g	0,00673 g
% vodika	3,41	3,48	3,49	3,42

U tabeli 32 iznesene su gornje vrijednosti i uspoređene s teoretskim vrijednostima.

*Elementarna analiza i teoretske vrijednosti
tanina iz rujeva ekstrakta*

Tab. 32

	Tanin izoliran				Srednja vrijed- nost analiza %	Teoretska količina % ugljika i vodika u pentagaloil glukozi	Teoretska količina % ugljika i vodika u glukozidu elago kiseline
	I. postupak		II. postupak				
	I. anal.	II. anal.	I. anal.	II. anal.			
% C	52,35	52,25	52,27	52,28	52,29	52,34	51,70
% H	3,41	3,48	3,49	3,42	3,45	3,40	3,50

Iz elementarne analize izlazi, da bi izolirani čisti tanin mogao biti ili pentagaloil glukoza, koju je *Freudenberg*¹²³ izolirao iz tzv. turskog tanina, a *Münz*¹²⁴ iz *Rhus coriaria*, ali bi mogao odgovarati i glukozidu elago kiseline, jer obadva spoja imadu vrlo sličan elementarni sastav.

Točka smekšavanja kod talenja izoliranog tanina je 170 °C, nakon čega počinje prelaziti u smeđu boju, a iznad 185 °C počinju se razvijati plinovi. Uspoređujući talište sa sintetskom pentagaloil glukozom, koju je sintetizirao *Emil Fischer*,¹²⁵ ona smekšava kod 150 °C, a raspada se uz razvijanje plinova kod 170 °C. Tanin izoliran iz *Acidum tannicum leviss. puriss.* tipa Merck ima gornje brojeve smekšanja i raspadanja za oko 70 °C više.

Okus izoliranog tanina je jako adstringirajući ali ne kiseo, po čemu je vrlo sličan *Fischerovu* sintetskom preparatu.

Optičkim istraživanjima kuta skretanja polariziranog svjetla vodene otopine izoliranog tanina dobio sam ove rezultate:

$$\alpha = +1,15^\circ \text{ kod } 20^\circ \text{C i natrijeva svjetla}$$

$$l = 2 \text{ dm, dužina polarizacijske cijevi}$$

$$d = 1,005, \text{ specifična težina kod } 20^\circ \text{C}$$

$$m = 0,0880 \text{ g težina upotrebljenoga čistog tanina}$$

$$n = 9,0651 \text{ g težina vodene otopine tanina}$$

$$[\alpha_D]^{20} = \frac{100 \times \alpha}{l \times p \times d} = \frac{100 \times 1,15}{2 \times 0,971 \times 1,005} = +60,05^\circ$$

$$p = \frac{m \times 100}{n} = \frac{0,0880 \times 100}{9,0651} = 0,971$$

Radi daljnjeg ispitivanja da li se kod izoliranog tanina radi o pentagaloil glukozi ili o glukozidu elago kiseline, podvrgao sam preparat najprije orijentacijskoj hidrolizi, a onda sam identificirao nastale produkte i hidrolizu odredio kvantitativno.

73. Hidroliza čistog tanina — Hydrolysis of pure tannin

Orijentacijska hidroliza čistog tanina

Da bih utvrdio, koji su spojevi u preparatu čistog tanina, obavljena je hidroliza kroz 36 sati s 5%-tnom otopinom H_2SO_4 . 10 g čistog tanina otopi se u 100 ml 5%-tne otopine H_2SO_4 te na povratnom hladilu i vodenoj kupelji kuha kroz 36 sati. Nakon hlađenja odstrani se višak sumporne kiseline s $PbCO_3$, ofiltrira, a onda s Pb -acetatom bazičnim odstrani višak nehidroliziranog tanina. Nakon filtracije istaloži se višak olova s H_2S , tekućina zagrije, da se istjera višak plina H_2S te kuha s aktivnim ugljenom sve dotle, dok filtrat ne daje reakciju s $FeCl_3$. Dobivena tekućina uparena je na volumen 30—40 ml i na njoj su isprobane reakcije na šećere.

1. Reakcija po Fehlingu jako pozitivna.

2. Reakcija na levulinsku kiselinu.¹²⁸ Tom se reakcijom dokazuju aldoheksoze, koje prelaze preko oksimetilfurfurola u levulinsku kiselinu, koja je γ -ketokiselina, koje se CH_3CO -grupa može dokazati po Liebenu. Otopina hidrolizata kuha se na povratnom hladilu s 20%-tnom HCl kroz 24 sata. Zatim se doda još toploj tekućini vodene otopine (10%-tne) $J + KJ$, koja sadrži upravo toliko $NaOH$ da nastane odbojadisanje otopine. Nakon stajanja od 1 sat pojavili su se sitni kristali i miris po jodoformu, što je dokaz da se radi o jednoj aldoheksozi.

3. Reakcija na sluznu kiselinu. Tom reakcijom može se odrediti, da li je šećer galaktoza ili se radi o glukozu. Oksidacijom galaktoze nastala bi sluzna kiselina, a oksidacijom glukozom nastane d-šećerna kiselina. Reakcija se izvodi prema *Kent-Tolensu*¹²⁷:

25 ml čistog hidrolizata kuha se na vodenoj kupelji s 60 ml NHO_3 (sp. tež. 1,15) na 1/3 volumena te pusti stajati kroz 24 sata. Nakon toga nastali kristali se ofiltriraju i isperu vodom. Nastala kiselina je s $NaOH$ davala teško topivu sol od šećerne kiseline, a sluzna kiselina nije nastala. U hidrolizatu nema galaktoze, nego se radi o glukozu, koja je dokazana reakcijom po *Van. der Haaru*.¹²⁸

30 ml otopine hidrolizata (mora sadržavati najmanje 0,5 g šećera u otopini) stavi se u vrelu vodenu kupelj u čaši, u kojoj je dodano 75 ml HNO_3 (1,15), dok ne nastane sirup uparivanjem na vrlo malen volumen. Nakon razrjeđivanja s vodom ponovno se doda HNO_3 i ponovno uparuje na mali volumen. Konačno se upari na mali volumen i pusti stajati preko noći. Zatim se neutralizira s K_2CO_3 , profiltrira, zakiseli octenom kiselinom i ponovno upari na visoku koncentraciju. Kristali se prekrystaliziraju iz vruće vode i neutraliziraju s 2 n NH_4OH . Nastala šećerna kiselina istaloži se s 1%-tnom otopinom $AgNO_3$ kao srebrena sol šećerne kiseline, opere na filteru i suši u mraku iznad konc. H_2SO_4 . S H_2SO_4 topljenjem prevede se natrag u šećernu kiselinu, iz koje se istaloži s $NaOH$ karakteristična Na -sol šećerne kiseline.

4. Stvaranje osazona¹²⁹

30 ml hidrolizirane otopine doda se 50 ml 50%-tne octene kiseline i 5 g fenil hidrazina te zagrijava kroz 2 sata na povratnom hladilu na vodenoj kupelji. Fenil hidrazina mora biti u višku, jer inače nastane bezbojni fenil hidrazin, dok s viškom fenil hidrazina nastaje žuti glukosazon. Nastali osazon se prekrystalizira iz etanola.

- I. kristalizacija dala je tališta:
192—193 °C, 190,5—191,5 °C, 194—195 °C.
- II. kristalizacija dala je tališta:
194—195 °C, 194,5—195 °C.
- III. kristalizacija dala je tališta:
196—197,5 °C, 203—204 °C, 199—201 °C.

Prema Kleinu čista glukoza i galaktoza imaju talište svojih osazona:

glukosazon	204—205 °C
galaktosazon oko	196 °C.

6. *Reakcija na ketoze po Selivanovu*¹³⁰

U 20 ml otopine hidrolizata doda se 30 ml 2 n HCl kojoj smjesi je dodano nešto malo rezorcina (10 mg na 10 ml). Zagrijava se kroz 10 minuta na vodenoj kupelji, kod čega u pozitivnom slučaju nastane crvena boja. Reakcija je ispala negativno, a to znači da nema u šećerima prisutnih ketoza.

5. *Reakcija na heksoze po Dische i Popperu*¹³¹

1 ml hidrolizata doda se 10 ml konc. HCl i 0,5 ml 0,5%-tne alkoholne otopine skatola, zagrijava 3 minute na vodenoj kupelji, kod čega se pojavila ljubičasta boja, što je dokaz da u otopini ima heksoza.

7. *Reakcija na pentoze*¹³²

Hidrolizirana otopina kuhana s koncentriranom solnom kiselinom i fluoroglučinom nije dala ljubičastu do tamno-plavu boju karakterističnu za prisutnost pentozu.

Na temelju spomenutih reakcija vidi se, da se u otopini nalazi samo glukoza. Nisko talište osazona više je odgovaralo galaktozanu, ali specifične reakcije po *Kent Tolensu* i *Van der Haaru* upućuju, da je prisutna samo glukoza.

Kod hidrolize čistog tanina iz ruja s H_2SO_4 ispada talog, koji je identificiran specifičnim reakcijama kao galna kiselina. Talog je prekrizaliziran iz metil acetata i na njegovoj vodenoj otopini obavljene su ove reakcije:

1) *Talište*. Dobiveni kristali talili su se kod 220—221 °C, a kod viših temperatura kristali su se raspadali otpuštajući CO_2 . Talište galne kiseline je 222 °C.

2) *Reakcija s $FeCl_3$* . Vodena otopina kristala daje tamno-plavu boju, koja s viškom reagensa prelazi u zelenu.

3) *Millonova reakcija*¹³³

Jednaki dijelovi žive i dimeće HNO_3 otope se i u tu se otopinu doda vode da se razrijedi. Ta otopina taloži iz vodenih otopina (s istraživanim kristalima) crveni talog, što je pozitivna reakcija na galnu kiselinu.

4) *Reakcija s konc. H_2SO_4* ¹³⁴

Vodena otopina kristala s koncentriranom H_2SO_4 oboji se kao rubin crvenom bojom, koja je karakteristična za galnu kiselinu.

5) *Reakcija s formaldehidom i solnom kiselinom*¹³⁵

Za razliku od pirogalola ta smjesa ne daje s galnom kiselinom crveno obojenje. Prema *Celsiju* ta se reakcija izvodi ovako: dobiveni kristali stave se u 1 ml ledene octene kiseline, a zatim se doda 2 ml formalina i 1 ml konc. solne kiseline te sve skupa zagrije. Kod toga je nastala višnjeva boja karakteristična za galnu kiselinu.

6) *Reakcija s KCN*

Otopina kristala s 1%-tnom otopinom KCN daje crvenu boju (*Sidney-Youngova* reakcija), koja stajanjem nestane, ali potresanjem se opet pojavi.

7) *Reakcija s pikrinskom kiselinom*

Otopina dobivenih kristala s amonijakalnom otopinom pikrinske kiseline daje crvenu boju, koja polako prelazi u zelenu.

8) *Reakcija s Fehlingovom otopinom*

Vodena otopina dobivenih kristala ne reducira Fehlingovu otopinu.

Prema tim reakcijama sigurno je, da su dobiveni kristali iz hidrolizata čistog tanina — galna kiselina.

Kvantitativna hidroliza s H_2SO_4

Princip rada. Određena količina čistog tanina otopi se u 100 ml 5%-tne H_2SO_4 i kuha kroz različito vrijeme, zavisno o istraživanju. Kod toga ispada talog galne kiseline, koja se ofiltrira i prekrystalizira iz etilnog acetata. U otopini zaostane hidrolizirana glukoza, koja se odredi kvantitativno.

Određivanje suhe tvari u čistom taninu

U dobivenom čistom taninu određena je suha tvar sušenjem kroz 4 sata kod $100^\circ C$ iznad P_2O_5 u vakuumu kod 20 mm Hg. Sušeno je 0,3890 g čistog tanina, a nakon sušenja bio je težak 0,3757 g. Iz spomenutoga proizlazi, da čisti tanin sadrži 96,58% suhe tvari i 3,42% vode.

Za hidrolizu treba kod svakog pokusa uzimati 10,36 g, što odgovara 10,0 g suhe tvari u izoliranom taninu.

Vrijeme hidrolize u pokusima variralo je u razmacima od 10 do 90 sati, u početku u razmacima od 5, a kasnije od 10 sati. *Freudenberg*¹⁰ je našao za tanin iz sicilijanskog sumaha, da je najveća hidroliza postignuta nakon 75 sati, kada je dobio 82,2% galne kiseline i 6% šećera.

Izvođenje hidrolize. 10,36 g taninske tvari otopljeno je u 100 ml 5%-tne otopine H_2SO_4 . U vodenoj kupelji kuha se kod $100^\circ C$ kroz određeno vrijeme (u svakom pokusu različito). Ako se tekućina za vrijeme kuhanja ispari, dodaje se destilirane vode, da otopina bude stalno oko 100 ml. Nakon izvršene hidrolize galna se kiselina ofiltrira, a zaostane smeđe obojena tekućina, kojoj se doda $Ba(OH)_2$, da se odstrani H_2SO_4 . Tekućina se zakuha uz dodatak $PbCO_3$ i Pb -acetata (bazičnog) te filtrira. Talog se dobro ispere vodom, a zatim se u filtrat uvodi H_2S , da se odstrani višak olova. Filtrat se polako grije, da se odstrani H_2S i octena kiselina; doda se aktivnog ugljena, kuha pola sata i filtrira, a zatim ohladi na sobnu temperaturu. Filtrat se nadopuni na 100 ml (ili ako je potrebno na 200 ml) i u alikvotnom dijelu odredi šećer. Otopina ne smije davati nikakvo obojenje s $FeCl_3$.

Reduktivne šećere dobivene hidrolizom odredio sam: metodom *Willstätter-Schudel*, po *Bertrandu*, po *Appelius-Schmidtu* i po *Schröderu*. Ukratko ću iznijeti metodiku rada pojedinih metoda:

1. Metoda *Willstätter-Schudel*

10 ml otopine šećera zasiti se s po prilici 1,5—4 puta potrebnom količinom otopine n/10 J. Zatim se uz dobro miješanje ukaplje potrebna količina n/10 NaOH te se pusti stajati oko 15 minuta, a zatim zakiseli s H_2SO_4 i titrira s $Na_2S_2O_3$ uz prisutnost škroba. 1 ml upotrebljenog n/10 J odgovara 9,005 mg heksoze. (Detaljnije vidi *Klein* — II-2 str. 815).

2. Metoda po *Bertrandu*

Za tu metodu potrebne su slijedeće otopine:

- I. 40 g kristalnog $CuSO_4$ u 1000 ml vode,
- II. 200 g Seignettove soli + 150 g NaOH otopljeno u 1000 ml vode,
- III. 50 g ferisulfata (ispitanog na prisutnost ferosoli) + 200 ml konc. H_2SO_4 . Sve otopljeno u 1000 ml vode,
- IV. $KMnO_4$ poznatog titra n/10 određenoga s NH_4 -oksalatom.

20 ml šećerne otopine koja sadrži 0,05—0,5% šećera doda se 20 ml otopine I. i 20 ml otopine II. Zagrijava se na otvorenom plameniku i poslije prvih mjehura zakuhanja pusti se kuhati točno 3 minute. Nastali bakarni oksidul pusti se istaložiti. Otopina mora biti plava od viška $CuSO_4$ te se filtrira na stakleni filter od sintrovanog stakla. Uz oprezno filtriranje treba paziti, da crveni talog bude što manje izložen zraku. Talog se ispire vodom, dok nema više alkalne reakcije. Talog se ispire (otopi) s 10—20 ml otopine III., kod čega nastane zelena tekućina. Nastala otopina se brzo titrira s otopinom IV. i kod toga zelena boja prelazi u ružičastu.

1 ml n/10 $KMnO_4$ odgovara 6,36 mg glukoze.

(Detaljnije vidi *Klein* — II-1, str. 783, gdje je i tabela)

3. Metoda po Appellius-Schmidtu

Spomenuta se metoda osniva na tome, da se suvišak Fehlingove otopine titrira s $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ nakon odjeljivanja bakra s ekvivalentnom otopinom joda. U *Erlenmeyero*vu posudu stavi se 20 ml (10 + 10 ml) *Fehlingove* otopine i toliko ml otopine šećera (kod slijepe probe vode), da otopine bude ukupno 50 ml. Istraživanu otopinu šećera treba tako razrijediti, da razlika između probe i slijepe probe kod titracije ne iznosi više od 10–12 ml n/10 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Otopina se grije 5 minuta do vrenja i ohladi (ne ispod 25 °C), doda se otopine KJ (3 g u 10 ml vode) i 10 ml 25%-tne H_2SO_4 te se titrira s n/10 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, dok boja otopine ne bude svijetlo-smeđa. Zatim se doda škroba i dalje titrira, dok boja ne bude mliječno-žuta. Iz razlike između slijepe probe i istraživanja otopine šećera izračuna se po tabeli količina šećera. (Vidi detaljnije o toj metodi u *Vagda* str. 140).

4. Metoda po Schröderu

U čašu od 200 ml stavi se 30 ml otopine CuSO_4 (69,3 g/l), 30 ml *Seignettove* soli (346 g soli i 250 g NaOH na litru) te 60 ml vode (kod upotrebe 25 ml šećerne otopine doda se samo 45 ml vode). Zatim se doda 25 ml šećerne otopine i točno poslije pola sata pusti se vreti. Odmah se bakreni oksidul filtrira na sintrirani stakleni lončić. Pere se vrućom vodom, pa alkoholom i na kraju eterom. Talog se grije, reducira u vodik i važe. Odgovarajuća količina glukoze nađe se prema količini Cu u tabeli. Ukupna količina alkalne otopine CuSO_4 s dodatkom šećerne otopine mora uvijek iznositi 145 ml. (Vidi detaljnije *Gnam* str. 133).

Galna kiselina u hidrolizatu određivana je direktnim vaganjem filtrirane količine izmučkane u etilacetatu, kao i metodom, koja je u tom radu razrađena s CuSO_4 i titracijom s $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Hidroliza 10 sati

Hidrolizirano 10 g suhe tvari čistog tanira	
Galna kiselina kao talog iz etil acetata	5,1866 g
Galna kiselina preračunata bez krist. vode	4,6900 g
Galna kiselina određena sa CuSO_4	4,7830 g
Glukoza po <i>Willstätter-Schudelu</i>	

U 10 ml otopine dodano je 20 ml n/10 J, koji je ekvivalentan s 21,36 ml n/10 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Za titraciju utrošeno je 17,02 ml. Razlika je - 4,34 ml n/10 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Potrošak joda je 4,34 ml: 1 ml n/10 J = 9,005 mg glukoze
4,34 ml n/10 J = 39,08 mg glukoze

U 10 ml otopine ima 0,0391 g
U 100 ml otopine ima 0,3910 g
Otopina sadrži 3,91% glukoze

Glukoza po Bertrandu

Za titraciju otopine oksidula potrošeno je 16,36 ml n/10 KMnO_4 $f \approx 1,100$, što odgovara 18,0 ml n/10 KMnO_4 . 1 ml n/10 KMnO_4 odgovara 6,36 mg bakra, a potrošenih 18,0 ml odgovara 114,5 mg bakra. Prema tabeli to odgovara 61 mg glukoze. U 20 ml otopine ima 0,0610 g glukoze, a u 100 ml otopine ima 0,3050 g.

U otopini ima 3,05% glukoze.

Glukoza po Appellius-Schmidtu

<i>Slijepa proba</i>	<i>Analiza sa šećernom otopinom</i>
10 ml CuSO_4 otopine	10 ml CuSO_4 otopine
10 ml <i>Seignett. soli</i>	10 ml <i>Seignett. soli</i>
30 ml vode	10 ml šećerne otopine
50 ml	20 ml vode
	50 ml

Za slijepu probu potrošeno je 25,20 ml, a za analizu 14,16 ml n/10 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Razlika utroška je 11,04 ml n/10 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, što prema tabeli odgovara 35,7 mg glukoze, odnosno u 100 ml ima 0,3570 g.

Otopina sadrži 3,57 g glukoze.

Glukoza po Schröderu

30 ml CuSO_4 otopine
 30 ml Seignet. soli
 25 ml šećerne otopine
 60 ml vode
 145 ml

Iz 25 ml analizirane šećerne otopine dobiveno je 221 g bakra, što prema tabeli odgovara 107,6 mg glukoze u 25 ml otopine. U 100 ml otopine ima 0,4304 g glukoze.

Otopina sadrži 4,30% glukoze.

Na isti način određena je galna kiselina i glukoza kod ostalih vremenskih hidroliza čistoga rujeva tanina.

Rezultati dobiveni tokom hidroliza izneseni su u tabeli 33.

*Hidroliza čistog tanina iz ruja s H_2SO_4
 kod različitog vremena hidrolize*

Tab. 33

Vrijeme hidrolize u satima	Galna kiselina u %			Glukoza u %				
	iz etil-acetata	odred. s CuSO_4	srednja vrijednost	Bertrand	Willstätter-Schudel	Appelius-Schmidt	Schröder	srednja vrijednost
10	46,90	47,83	47,37	3,05	3,91	3,57	4,30	3,71
15	47,60	47,93	47,77	3,25	4,17	3,97	4,39	3,95
25	52,85	49,17	51,01	4,70	4,32	4,42	5,02	4,62
30	62,60	60,99	61,80	6,10	5,58	5,95	6,26	5,97
40	70,40	71,35	70,88	8,40	9,84	8,92	10,42	9,39
50	74,10	74,16	74,13	13,60	12,44	11,90	12,04	12,50
60	76,12	75,85	75,99	15,60	14,27	14,28	14,30	14,61
70	78,42	78,52	78,50	16,80	17,16	16,60	17,22	16,95
80	78,63	79,13	78,88	17,00	17,20	17,00	17,20	17,10
90	79,52	79,06	79,29	17,40	17,81	17,85	17,38	17,61

Na osnovi naših istraživanja dolazi se do zaključka, da izolirani tanin iz rujeva lišća odgovara pentagaloil glukozi. Teoretski pentagaloil glukoza sadrži 82,55% galne kiseline i 17,45% glukoze, a u pokusu je nađeno 79,29% galne kiseline te 17,85% glukoze. Prisutnost elago kiseline nije dokazana. Tok hidrolize može se bolje pratiti, ako se usporedi nastala galna kiselina i glukoza prema teoretskoj količini, koju sadrži pentagaloil glukoza. Uzimajući količine galne kiseline i glukoze u pentagaloil glukozi, tijekom vremena hidroliziranja dobiju se vrijednosti iz tabele 34.

Hidrolize galne kiseline dakle je 96,1%, a kod glukoze 101,0%, što znači da je sva glukoza hidrolizirana, a jedan dio galne kiseline nije. Ako se te vrijednosti nanesu na dijagram, dobije se ova slika (v. Dij. br. 5).

Povećavanjem vremena hidrolize rujeva tanina obadviije komponente ne nalaze se u otopini u jednakim stehiometrijskim količinama prema odnosu, kako se nalaze u pentagaloilglukozi. Ta činjenica upućuje na to, da se tokom hidrolize jedan dio (u početku veći dio, a kasnije manji) glukoze veže u hidrolizatu na neku drugu komponentu, moguće na digalnu

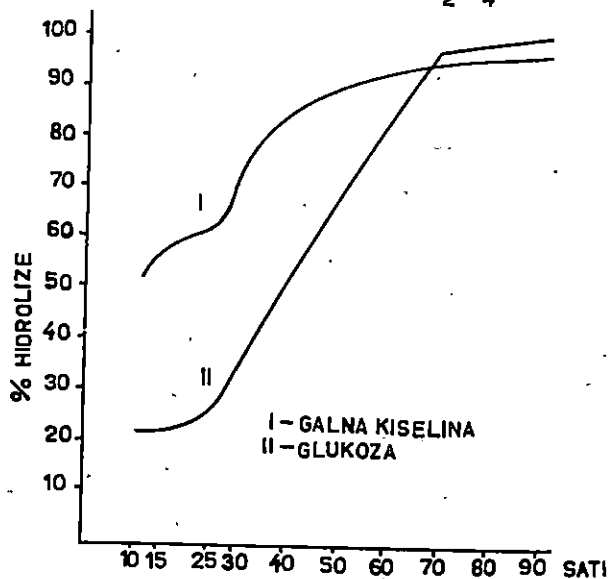
Postoci stvaranja galne kiseline i glukoze tijekom hidrolize

Tab. 34

Vrijeme hidrolize u satima	Srednja vrijednost galne kiseline %	% od ukupne teoret. galne kiseline	Srednja vrijednost glukoze %	% od ukupne teoretske glukoze
10	43,37	52,5	3,71	21,3
15	47,77	57,9	3,95	22,6
25	51,01	61,8	4,62	26,5
30	61,80	74,9	5,97	34,3
40	70,88	85,8	9,39	53,8
50	74,13	89,7	12,50	71,7
60	75,99	92,1	14,61	84,0
70	78,50	95,2	16,95	97,2
80	78,88	95,6	17,10	98,3
90	79,29	96,1	17,61	101,0

Dijagram br.5

HIDROLIZA ČISTOG TANINA S H_2SO_4



ili na niz galnih kiselina vezanih u meta položaju jedna na drugu, a koje se kasnije ipak hidroliziraju. Točka zajedničke hidrolize, kod koje ima galne kiseline i glukoze točno kao i u pentagaloil glukozi je oko 67 sati hidrolize. U tom je času 95% čistog tanina hidrolizirano.

Na osnovi takve hidrolize vidi se, da izolirana tvar iz rujeva tanina nije potpuno identična s pentagaloilglukozom.

Spomenutom izolacijom nije potpuno riješeno pitanje sastava rujeva tanina, jer izolirana tvar čini oko 1/3 tvari u rujevu taninu, koje imaju svojstvo štavljenja. To pitanje nije do danas riješeno ni kod jednoga prirodnog vegetabilnog štavila, jer su oni, kako to *Emil Fischer* pretpostavlja, »smjesa svih mogućih izomera kao i spojeva raznolikoga empirijskog sastava«. Pored čiste izolirane pentagaloilglukoze nalaze se u rujevu taninu i galolilni ostaci, koji se kondenziraju i stvaraju dugačke depsidne lance, koji su nastali djelovanjem encima, upotrijebljenih kiselina, organskih otapala itd.

Rujev tanin je dakle po konstituciji bliži tzv. kineskom taninu dobivenom iz galnih jabučica *Rhus semialata*, za razliku od tanina iz sicilijanskog sumaha, jer kod hidrolize daje znatno više galne kiseline od glukoze.

74. Acetiliranje izoliranog preparata — Acetylation of isolated preparation

Acetiliranje izolirane tvari slične pentagaloil glukozi obavljeno je po metodi *Fischer-Bergmann*¹³⁸ kod čega se acetiliraju sve -OH grupe galne kiseline.

7 g dobro osušenoga izoliranog čistog tanina stavi se u bocu s brušenim čepom sa 60 ml smjese piridina i anhidrida octene kiseline. Piridin treba biti dobro osušen, a anhidrid octene kiseline svježe destiliran. Ta se smjesa mučka na stroju za izmućkivanje 6 sati kod 25 °C, dok sve ne prijeđe u otopinu, što se dogodi nakon 5 sati mućkanja. Nakon toga pusti se stajati još tri dana kod sobne temperature. Tada se dodaje u suvišku razrijeđena (1 : 20) H₂SO₄, pri čemu se treba dodavati u kapima uz jako miješanje. Kod toga se izluči žuto žilavo ulje, koje nakon jednog sata postaje kruto. Tada se ofiltrira na porozni lončić, dobro opere i suši. Osušena tvar otopi se u 40 ml acetona. Ta otopina ne smije se obojadisati zeleno s FeCl₃. U acetonsku otopinu dodaje se 250 ml CH₃OH, koji je dobro ohlađen na ledu, kod čega se acetilirani produkt odijeli u bijelim pahuljicama. Nakon toga se ofiltrira te kod 100 °C i 18 mm Hg vakuuma suši i važe. Dobiveno je 10,5 grama produkta.

Iskorištenje prema literaturi je isto tj. 100%.

Acetilirani produkt je ispitan na topivost, talište, elementarnu analizu i osapunjenje.

1. Topivost

Acetilirani produkt je:

netopiv u: vodi, petrol-eteru, eteru, etanolu i metanolu;
teško topiv u: benzolu;
lako topiv u: acetonu, etil acetatu i octenoj kiselini.

2. Talište

Talište je 148—149 °C. Prijelaz u talinu je skoro momentan.

3. Elementarna analiza

Spaljivanjem acetiliranog produkta u Marekovoj peći dobiveni su ovi rezultati (rađena paralelno ista analiza):

	I. analiza	II. analiza
težina tvari za spaljivanje	0,1976 g	0,2243 g
odvaga CO ₂	0,3875 g	0,4445 g
izračunati C	0,1057 g	0,1212 g
% ugljika	53,49	54,05
odvaga H ₂ O	0,0727 g	0,0783 g
izračunati H	0,008077 g	0,008700 g
% vodika	4,08	3,88

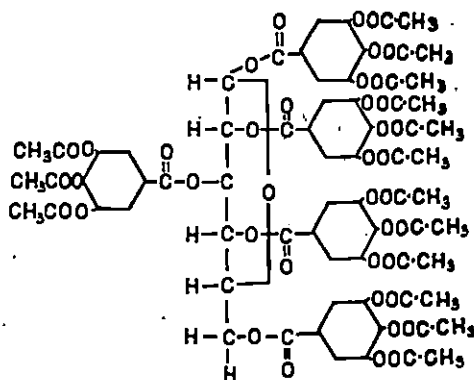
U tabeli 35 uspoređene su dobivene vrijednosti s teoretskom vrijednošću iz pentagaloil glukoze.

Elementarna analiza izoliranoga acetiliranog tanina

Tab. 35

	I. analiza	II. analiza	Srednja vrijednost	Teoretski u penta-galoil gluk.	Razlika
% C	53,49	54,05	53,77	54,27	-0,50
% H	4,08	3,88	3,98	3,95	+0,03

Prema tome acetilirani produkt kao derivat pentagaloil glukoze mogao bi imati ovu strukturnu formulu:



Jedna molekula penta (tri acetil) galoil glukoze sadrži teoretski: 56,37% grupe $-OOC.CH_3$, odnosno CH_3COOH ima 57,33%.

4. *Određivanje acetilnih grupa osapunjenjem s KOH*

Prema *Fischeru* i *Bergmannu*¹³⁹ acetilirani derivat osapuni se s n/1 KOH i nakon toga zakiseli fosfornom kiselinom, a nastala octena kiselina se oddestilira. Tako se dugo destilira, dok više ne prelazi kiseli destilat. Dobiveni destilat titrira se s n/10 KOH i izračuna količina octene kiseline.

Za analizu je upotrijebljeno 0,2226 g acetil. produkta. Za neutralizaciju destilata je potrošeno 19,40 ml n/10 KOH $f = 1,00$, što odgovara $19,4 \times 0,006 = 0,1164$ g octene kiseline u odvagi, odnosno u acetiliranom produktu ima 52,29% octene kiseline.

Dobiveni rezultati su preniski za vrijednosti, koje pripadaju penta-galoil glukozi. Zbog toga osapunjenje acetiliranog produkta napravljeno je i s alkoholnim Na-acetatom po *Fischeru*:

Acetilirani derivat se zagrijava s otopinom od 80 ml alkoholne otopine Na-acetata (5 g Na-acetata otopljeno u 80 ml etanola) te kuha 2 sata na povratnom hladilu. Nakon toga se alkohol i nastali etilni acetat oddestiliraju pa se sa suviškom n/10 KOH osapuni i titrira. Acetilirani derivat mora biti dobro osušen.

Za analizu upotrijebljeno je 0,5573 g acet. produkta. Dodano je 60 ml n/10 KOH za hidrolizu, koji se nakon toga filtrira s n/10 HCl. Potrošeno je 10,2 ml n/10 HCl

60,0 ml

10,2 ml

49,8 ml n/10 KOH \times 0,006 = 0,2988 g octene kiseline, odnosno u acetiliranom produktu ima 53,62% octene kiseline.

75. Metiliranje čistog izoliranog tanina — *Methylation of pure isolated tannin*

Metiliranje je obavljeno dimetil sulfatom po metodi *Kostanecki i Tambor*,¹⁴⁰ koju metodu je primijenio i za metiliranje tanina iz sicilijan-skog sumaha.

10 g čistog tanina iz ruža otopi se u 150 ml metanola i u struji vodika metilira. Otopina tanina u metanolu zagrije se na 50°C te ohladi na sobnu temperaturu. Zatim se pušta da kaplje u otopinu 150 ml otopine (1:1) dimetil sulfata i 150 ml 50%-tne otopine KOH. Otopinu kod toga treba dobro miješati. Na kraju se doda još 50 ml 50%-tne otopine KOH. Otopina se treba dobro ohladiti: Na kraju se aparatom za izmučkivanje mučka s eterom kroz najmanje 6 sati. Eter se ispari, a zaostalo svijetlo-žuto ulje razrijedi se vodom. Kod toga u vodenu otopinu prelazi i K_2SO_4 nastao kod metiliranja. Opreznim zakiseljivanjem odjeljuje se kristalna tvar trimetil galne kiseline. Filtriranjem dobivenog taloga na sintrirani stakleni lončić dobilo se 5,36 g preparata.

Talište nastalih kristala trimetil galne kiseline je 168—169°C. Trimetil galna kiselina dobivena sintetski ima talište 157—159°C.

Elementarna analiza trimetil galne kiseline dala je iz 0,1573 g supstance

C 55,88% prema teoretskom 54,05%

H 5,06% prema teoretskom 5,41%

Navedeni rezultati elementarne analize bolje odgovaraju penta acetil digaloil glukozi.

Rezultati istraživanja na izolaciji i hidrolizi čistog tanina iz rujeva ekstrakta mogli bi se svesti na ove zaključke:

1) Rujev tanin čišćen s etil acetatom daje tvar, koja je po hidrolizi vrlo slična pentagaloil glukozi.

2) Tijekom hidrolize razrijeđenom H_2SO_4 ne nastaju jednake količine galne kiseline i glukoze. Zbog veće količine nastale galne kiseline pretpostavlja se, da je prisutna meta digalna kiselina.

3) Acetilirani produkt sadrži u postocima manje ugljika nego penta (tri acetil) galoil glukoza. Isto tako ni hidrolizom dobivena količina octene kiseline ne odgovara pentagaloil glukozi. Iste rezultate daje i metilirani produkt.

4) Na osnovi spomenutih istraživanja došao sam do zaključka da je rujev tanin više sličan kineskom, nego turskom taninu.

8. Ekstrakcija rujeva lišća s vodom — Extraction of Sumach leaves by water

Poznato je, da kvaliteta i stupanj iskorištenja tanina iz boljih sirovina zavisi o uvjetima, pod kojima se obavlja ekstrakcija, a to su: temperatura vode za izluživanje, vrijeme ekstrakcije, broj difuzera baterije, pH vode za ekstrakciju te o dodanim kemikalijama u vodi za ekstrakciju. U tom pravcu istraživao sam, kako gornji uvjeti djeluju na ekstrakciju rujeva lišća. Za ispitivanja uzet je uzorak lišća, koje je imalo prosječnu analizu:

tanina %	21,7	O. B.	57,3
netanina %	16,2	c. b.	1,8
netopivo %	50,6	pH analit. otopine	4,2
voda %	11,5	pH analit. otopine razrijeđene 1 : 10 je	4,1

81. Utjecaj temperature vode kod ekstrakcije — Influence of water temperatures at extraction

Pokus je izveden tako, da je izluženje obavljeno u 6 staklenih čaša (difuzeri), a u svakoj je bilo 60 g rujeva lišća. Ukupno je u ekstrakciji bilo 360 g lišća, odnosno lišće je sadržavalo 78,12 filter grama tanina. U svaku čašu dodano je 180 g destilirane vode. Kod prebacivanja soka iz čaše u čašu tijekom ekstrakcije svaka čaša nadopunjena je ponovno do 180 ml tekućine. Vrijeme ekstrakcije u svakoj čaši bilo je dva sata. Pokus je izveden tako da je prebacivanje obavljeno kroz svih šest čaša. Nakon 12 sati dobiven je prvi sok, u tabelama označen s I, nakon 2 sata drugi sok II i tako dalje do VI. soka. Prva čaša je uvijek dobivala svježu destiliranu vodu određene temperature. Navedenim postupkom dobilo se izluženje slično radom difuzne baterije industrijskog tipa. Rezultati naših ispitivanja za različite temperature izneseni su u nižim tabelama.

Izluženje kod 20 °C

Tek. broj soka ekstrakcije	Tanin %	Netanin %	O. B.	c. b.	Napomena
I.	3,5	4,5	43,8	0,1	Iskorištenje tanina 47,0%
II.	5,5	5,0	52,4	0,1	
III.	7,3	6,8	51,7	0,2	
IV.	9,5	9,6	49,7	0,4	
V.	9,8	9,7	50,3	0,3	
VI.	10,2	9,6	51,5	0,3	

Izluženje kod 30 °C

Tek. broj soka ekstrakcije	Tanin %	Netanin %	O. B.	c. b.	Napomena
I.	4,1	4,6	47,3	0,1	Iskorištenje tanina 52,0%
II.	4,8	5,2	48,0	0,3	
III.	6,9	6,9	50,0	0,2	
IV.	7,8	8,2	48,7	0,3	
V.	10,5	8,8	53,1	0,4	
VI.	11,3	9,9	55,9	0,3	

Izluženje kod 40 °C

Tek. broj soka ekstrakcije	Tanin %	Netanin %	O. B.	c. b.	Napomena
I.	4,8	4,9	49,5	0,3	Iskorištenje tanina 56,7%
II.	5,8	5,7	50,4	0,2	
III.	7,9	8,2	49,0	0,6	
IV.	8,8	8,5	50,8	0,7	
V.	10,8	9,9	50,2	0,8	
VI.	12,3	10,1	55,0	0,7	

Izluženje kod 50 °C

Tek. broj soka ekstrakcije	Tanin %	Netanin %	O. B.	c. b.	Napomena
I.	4,5	5,2	46,8	0,7	Iskorištenje tanina 58,1%
II.	6,5	5,8	53,8	0,8	
III.	8,7	6,5	57,2	0,9	
IV.	9,5	7,8	54,8	1,1	
V.	10,8	8,3	56,5	1,3	
VI.	12,6	9,5	57,0	0,9	

Izluženje kod 60 °C

Tek. broj soka ekstrakcije	Tanin %	Netanin %	O. B.	c. b.	Napomena
I.	4,3	5,3	44,8	0,8	Iskorištenje tanina 70,3%
II.	5,9	5,6	51,3	0,7	
III.	8,6	7,5	53,4	1,3	
IV.	10,1	8,0	55,8	1,2	
V.	12,5	9,5	56,8	1,4	
VI.	15,3	10,3	59,7	1,6	

Izluženje kod 70 °C

Tek. broj soka ekstrakcije	Tanin %	Netanin %	O. B.	c. b.	Napomena
I.	4,2	5,9	42,0	1,5	Iskorištenje tanina 59,5%
II.	5,3	6,8	43,7	1,9	
III.	6,3	7,5	45,6	2,5	
IV.	7,5	9,3	44,6	2,4	
V.	8,3	10,0	45,3	2,7	
VI.	12,9	12,9	50,0	2,9	

Izluženje kod 80 °C

Tek. broj soka ekstrakcije	Tanin %	Netanin %	O. B.	c. b.	Napomena
I.	4,3	5,3	45,5	1,8	Iskorištenje tanina 49,7%
II.	5,2	6,9	42,9	1,9	
III.	6,8	7,7	46,7	2,3	
IV.	7,9	8,9	46,9	2,4	
V.	10,2	12,3	45,3	2,8	
VI.	10,8	12,8	45,7	2,9	

Izluženje kod 90 °C

Tek. broj soka ekstrakcije	Tanin %	Netanin %	O. B.	c. b.	Napomena
I.	3,6	4,8	42,8	2,3	Iskorištenje tanina 49,3%
II.	3,8	6,7	36,3	2,4	
III.	3,9	6,9	36,7	3,5	
IV.	4,8	8,3	36,6	3,9	
V.	6,5	9,5	40,6	3,2	
VI.	10,7	16,5	39,4	4,2	

Izluženje kod 98—100 °C

Tek. broj soka ekstrakcije	Tanin %	Netanin %	O. B.	c. b.	Napomena
I.	3,5	5,8	37,6	2,2	Iskorištenje tanina 45,1%
II.	3,6	6,3	36,4	2,5	
III.	4,9	7,5	39,4	3,2	
IV.	4,9	9,3	37,2	3,9	
V.	6,3	9,9	38,8	3,1	
VI.	9,2	13,2	41,3	4,2	

Iako je najveća količina tanina izlužena u prvoj čaši (tek. broj soka ekstrakcije I.) kod svih temperatura, ipak je omjerni broj u toj fazi ekstrakcije najniži, jer se u početku lakše ekstrahiraju netaninske tvari. Povišenjem temperature povećava se količina tanina (iskorištenje) i to do 60 °C, a kod daljnjeg povišenja temperature iskorištenje pada. To je u stvari samo prividno, jer ako se računa iskorištenje na bazi tanina u otopini, tada štavnihi tvari nema, jer su se razgradile i izgubile svojstva štavljenja. Međutim, ako se iskorištenje promatra kroz analizu izluženja lista, iskorištenje je više kod viših temperatura. Za praktičnu stranu toga problema dolazi u obzir samo iskorištenje na bazi ekstrahiranog tanina u otopini. Taj tijek ekstrakcije može se bolje pratiti preko omjernog broja, koji je najbolji kod temperature oko 60 °C, a dalje opet pada. Tintometarska crvena boja se povećanjem temperature povećava. Ta ispitivanja su u skladu s mojim prijašnjim radovima oko ekstrakcije ruja s obzirom na temperature ekstrahiranja (vidi *Kemija u industriji*, br. 8, 1953, str. 252).

Iz prednjih ispitivanja i prijašnjih iskustava i istraživanja slijedi, da se ekstrakcija ruža s obzirom na temperaturu izluživanja treba obaviti tako, da se prvo upotrijebi hladna ekstrakcija, da se odstrani što više netanina (te sokove posebno uparivati na ekstrakt), a zatim ekstrahirati ostatak lišća toplom vodom od cca 60 °C, pa ove sokove upariti posebno. Tako dobiveni taninski ekstrakt ima omjerni broj 55—60.

82. Utjecaj vremena izluživanja — Influence of leaching time

Pokus je izveden u dva stupnja, tj. kod niske temperature 20 °C i kod normalne temperature za ekstrakciju ruža 60 °C. Pokus je također izveden na seriji staklenih čaša s 360 g ruža i svim ostalim uvjetima kao kod pokusa pod a):

Pokus kod 20 °C

Vrijeme ekstrakcije 6 × 30 min. = 3 sati

Tek. broj soka ekstrakcije	Tanin %	Netanin %	O. B.	c. b.	Napomena
I.	1,8	3,0	37,5	0,1	Iskorištenje tanina 31,5%
II.	2,5	3,2	43,7	0,1	
III.	3,8	4,1	48,2	0,1	
IV.	5,7	5,5	50,9	0,1	
V.	6,3	5,8	52,1	0,2	
VI.	6,8	6,2	52,3	0,1	

Pokus kod 60 °C

Vrijeme ekstrakcije 6 × 60 min. = 6 sati

Tek. broj soka ekstrakcije	Tanin %	Netanin %	O. B.	c. b.	Napomena
I.	4,2	4,9	46,1	1,3	Iskorištenje tanina 59,0%
II.	5,8	5,9	49,5	1,4	
III.	6,3	6,6	48,7	1,9	
IV.	7,9	7,6	50,9	1,7	
V.	10,3	9,5	52,0	1,5	
VI.	12,8	10,3	55,4	1,6	

Pokus kod 60 °C

Vrijeme ekstrakcije 6 × 90 min. = 9 sati

Tek. broj soka ekstrakcije	Tanin %	Netanin %	O. B.	c. b.	Napomena
I.	4,6	5,5	45,5	1,2	Iskorištenje tanina 61,4%
II.	4,9	5,4	47,5	1,4	
III.	6,5	6,3	50,8	1,3	
IV.	8,8	7,9	52,6	0,9	
V.	10,5	9,5	52,5	1,4	
VI.	13,3	10,6	55,6	1,8	

Kod 20 °C povećanjem vremena ekstrakcije povećava se izluženje, naročito prvih sokova. Crvena boja se neznatno povećava, dok netanini ne pokazuju neku naročitu varijaciju, budući da se oni odmah izlužuju nakon najkraćeg dodira s vodom. Ekstrakcija kod 60 °C je znatno osjetljivija na duljinu trajanja ekstrakcije, osobito kod crvenih boja, koje se povećavaju s duljinom trajanja ekstrakcije.

Uglavnom vrijeme ekstrakcije nema velik utjecaj na kvalitetu tanina nego samo na iskorištenje.

83. Utjecaj dužine baterije difuzera — Influence of the length of diffuser battery

Kod toga istraživanja uvjeti rada bili su kao i kod pokusa izvedenih pod a) i b). Ispitivano je kod temperature 20 °C i 60 °C, dok je vrijeme ekstrahiranja bilo 2 sata u svakoj čaši.

Tek. broj soka ekstrakcije	Kod 20 °C				Kod 60 °C			
	T %	NT %	O. B.	c. b.	T %	NT %	O. B.	c. b.
I.	3,5	4,4	44,6	0,1	4,5	5,5	45,0	0,8
II.	5,5	5,3	50,9	0,2	6,3	6,6	48,8	0,7
III.	7,1	7,2	49,6	0,1	8,8	8,3	51,4	0,6
IV.	8,9	9,1	49,4	0,2	11,5	10,9	51,3	0,8
V.	9,6	9,8	49,4	0,3	14,2	11,3	55,5	1,2
VI.	10,3	9,7	51,5	0,2	17,3	13,5	56,2	1,6
VII.	10,7	10,9	49,6	0,4	18,1	14,3	57,2	1,8
VIII.	11,7	11,3	50,9	0,6	18,5	14,5	56,1	1,8
IX.	12,5	12,3	50,4	0,5	18,9	15,0	55,5	1,8
X.	14,3	13,6	51,3	0,6	18,9	15,5	55,0	1,8
XI.	14,4	13,8	51,1	0,7	18,9	15,6	54,8	1,8
XII.	14,4	14,0	50,7	0,8	19,5	15,5	56,7	1,9
XIII.	16,3	14,5	52,9	0,6	19,7	15,7	55,5	1,8
XIV.	16,8	15,2	52,8	0,7	20,3	15,6	56,5	2,0
XV.	17,7	15,5	53,5	0,9	20,3	15,7	56,4	2,3
XVI.	17,8	15,3	55,2	0,8	20,3	15,9	55,2	2,3
XVII.	18,5	15,8	54,3	0,9	21,0	15,9	58,5	2,4
XVIII.	19,6	15,9	55,2	0,8	21,0	16,0	58,4	2,5
XIX.	20,3	16,0	55,9	0,9	21,3	16,0	57,1	2,3
XX.	20,3	16,0	55,9	0,8	21,5	16,1	57,2	2,3

Iskorištenje kod 20 °C = tanina 93,5% netanina 98,7%

Iskorištenje kod 60 °C = tanina 98,0% netanina 99,4%

Iz prednjih pokusa vidi se, da je izluženje s obzirom na broj difuzera zavisno o temperaturi. Kod nižih temperatura potrebno je izlužavati u tri puta duljoj bateriji, da bi izluženje bilo jednako kao kod izluženja kod 60 °C. Za tehnološki dobro izluženje dovoljno bi bilo upotrijebiti ekstrakcijsku bateriju s devet difuzera kod dosad pronađene najbolje temperature izluženja 60 °C.

Ako se primijeni već prije predloženi princip izluživanja po *Jakimovu*, koji predviđa kombinaciju hladne i tople ekstrakcije, tada bi baterija morala imati najmanje dvanaest difuzera, da bi izluženje bilo zadovoljavajuće.

84. Utjecaj pH vode na ekstrakciju — Influence of water pH on extraction

Prirodni pH vodenih otopina rujeva lišća kreće se u uskim granicama oko pH 4. Detaljnija ispitivanja obavio sam istraživanjem vodenih otopina svježega i osušenog lišća i to u analitičkim otopinama (cca 20 g lišća na 1000 ml).

Vrsta lišća	svježe lišće s 55% vode	osušeno lišće s 12,5% vode
svijetlo-zeleno	pH 4,1—4,3	pH 3,9—4,2
tamno-zeleno	pH 4,1—4,3	pH 4,0—4,2
crveno lišće	pH 4,0—4,2	pH 3,8—4,1

Pokus je obavljen na bateriji od 6 difuzera kod 60°C i to samo s prvim sokovima, koji su dobiveni ekstrahiranjem kroz čitavu bateriju i to sa svijetlo-zelenim lišćem s 12,5% vode. Pokusi a) b) i c) izvedeni su kod prirodnih pH vodenih otopina rujeva lišća. Kod tih pokusa dodane su u destiliranu vodu standardne po *Mc Ilvainu* i to 21,008 g/1000 ml limunske kiseline i 35,62 g/1000 ml Na_2HPO_4 po *Sørensenu*. Sa tako puferiranom otopinom uvijek kod različitog pH izluživano je rujevo lišće prema prije opisanom načinu. Rezultati su izneseni u sljedećoj tabeli:

pH	Na_2HPO_4 ml	Limunske kiseline ml	Tanin %	Netanin %	O. B.	c. b.
2,2	0,40	19,60	2,8	7,3	27,7	1,1
2,4	1,24	18,76	3,0	6,5	31,5	0,9
2,6	2,18	17,82	3,2	6,5	33,0	0,9
2,8	3,17	16,83	3,5	6,2	36,1	0,8
3,0	4,11	15,89	4,1	6,2	39,7	0,7
3,2	4,94	15,06	4,1	6,0	40,6	0,8
3,4	5,70	14,30	4,2	5,6	42,7	0,6
3,6	6,44	13,56	4,2	5,5	43,3	0,7
3,8	7,10	12,90	4,4	5,6	44,0	0,8
4,0	7,71	12,29	4,4	5,5	44,5	0,8
4,2	8,28	11,72	4,4	5,5	44,5	0,8
4,4	8,82	11,18	4,3	5,3	44,8	0,7
4,6	9,35	10,65	4,2	5,3	42,8	0,8
4,8	9,86	10,14	4,5	5,3	45,9	1,3
5,0	10,30	9,70	4,4	5,2	45,7	1,5
5,2	10,72	9,28	4,3	5,3	44,8	2,3
5,4	11,15	8,85	4,5	5,4	45,4	2,5
5,6	11,60	8,40	4,0	5,5	42,2	2,2
5,8	12,09	7,91	3,5	5,8	38,5	2,6
6,0	12,63	7,37	3,8	5,7	40,0	2,8
6,2	13,22	6,78	3,9	6,0	39,4	2,9
6,4	13,85	6,15	3,8	6,2	38,0	3,0
6,6	14,55	5,45	3,9	6,7	36,8	3,2
6,8	15,45	4,55	3,7	6,5	36,4	3,0
7,0	16,47	3,53	3,5	6,3	36,5	3,2
7,2	17,39	2,61	3,6	6,5	36,2	3,4
7,4	18,17	1,83	3,3	6,3	34,4	3,5
7,6	18,73	1,27	3,5	6,3	35,7	3,4
7,8	19,15	0,85	3,7	6,6	35,9	3,8
8,0	19,45	0,55	3,6	6,5	35,6	3,8

Iz prednje tabele se vidi, da pH vode u području 3,4 do 4,6 nema osobito djelovanje. Ako je pH manji od 3,4, omjerni broj se smanjuje odnosno netanini se povećavaju zbog hidrolize galotanina. Neznatno se povećava i crvena boja, ali je još uvijek u granicama, koje zadovoljavaju dobru kvalitetu tanina ruja. Kod pH većih od 4,6 razgradnja tanina je manja, i istom kod pH 6,2 hidroliza je jednaka kiselim područjima. Crvena boja počinje naglo rasti, otopina po vanjskom izgledu postaje tamnija i prelazi u crno obojenu masu.

Na osnovi naših istraživanja zaključujem, da ekstrakciju rujeva lišća treba raditi s vodom, koje je pH u područjima 3,4—4,6, odnosno to u praksi odgovara »bride« vodi isparne stanice. Destilirana voda (u pogonu kondenzna voda) može se također primijeniti, jer tijekom ekstrakcije kiselih sokovi iz lišća smanjuju pH vode na oko 4.

Riječna ili bunarska voda ne odgovara za ekstrakciju ruja, nego je treba prethodno miješati s »bride« vodom ili dodavanjem kiselina smanjiti pH ispod 4,6.

Kod ekstrakcije s kondenznim vodama povoljno će na tijek ekstrakcije utjecati, ako se vodi doda nešto malo NaHSO_3 , koji će sniziti pH, a u isto vrijeme antibiotski djelovati na mikroorganizme i tako sačuvati galotanin od raspadanja. Granična količina NaHSO_3 prema mojim istraživanjima kreće se do 2% NaHSO_3 na ukupni tanin u lišću. Tako dobiveni taninski ekstrakt ruja je vrlo lijepe boje, svijetao i potpuno topiv u vodi te stabilan za transportiranje i u ljetno vrijeme.

Na osnovi pokusa izluživanja dolazi se do sljedećih zaključaka:

1) Optimalna temperatura izluženja ruja je 60 °C, kod nižih temperatura izlužuje se više netanina, a kod viših dolazi do hidrolitičke razgradnje tanina.

2) Vrijeme ekstrakcije ne utječe na kvalitetu nego samo na iskorisćenje tanina u lišću.

3) Dužina baterije zavisi o temperaturi izluživanja. Niža temperatura traži dužgačke baterije do 18 difuzera, a temperatura oko 60 °C postigne isti efekat sa 6 difuzera.

4) Voda za ekstrakciju mora biti malo kisela, a najpovoljnije djeluje voda s pH između 3,4—4,6. Dodatak do 2% NaHSO_3 povoljno utječe na kvalitetu tanina.

9. Pokusi štavljenja s rujevim taninom — Tanning experiments with Sumach tannin

Ruski autori mnogo su se bavili štavljenjem koža lišćem i ekstraktom vrste *Rhus cotinus*. Prema Smetkinu i Pisarenku,¹⁴² koji su kod štavljenja upotrebljavali ekstrakt s 15,05% tanina i omjernim brojem 48,2, štavljenje nije zadovoljilo. Zato su nastavili pokusna štavljenja smjesom ekstrakata i to 60% ruja, 25% vrbe i 15% hrastova ekstrakta. Štavljenje je trajalo 13 dana i dobiveni su znatno bolji rezultati.

Anfimov i Pisarenko¹⁴³ radili su opširnija istraživanja štavljenja rujevim ekstraktom, a naročito su istraživali, kod kojih je pH najbolje vezanje tanina na kožu. Oni su utvrdili da povećanjem pH nastane taloženje, koje počinje kod pH 6, a kod pH 8 je 75% ekstrakta prešlo u želatinasti talog. Najstabilnije štavne otopine su u području pH 4—5. Pokuse su izveli engleskim nekromiranim kožnim prahom (Standard Hide Powder) i utvrdili, da je najslabije štavljenje kod pH 8, dok je prema kiselom

području štavljenje sve bolje. Važna činjenica, koju su navedeni autori pronašli, jeste da jedanput povećani pH na 8 i natrag vraćeni pH s HCl na prirodni aciditet pH 4 ne vraća više tanin u otopinu, tj. veći dio tanina postaje ireverzibilan i ne štavi. To je važna činjenica kod rada s rujevim taninom, a vrijedi za različite pH za sva biljna štavila.

Ustjučenko i Kučmi¹⁴⁴ provodili su pokuse štavljenja tako, da su kožu do 50% uštavili kromom, a onda štavljenje dovršili rujevim taninom i to direktno lišćem vrste *Rhus cotinus*. Dobili su čvrste i elastične kože, kao da su štavljene čistim biljnim štavilima.

Buninovič¹⁴⁵ je radio pokuse s rujevim ekstraktom iz lišća, koje je sadržavalo 19,2% tanina i imalo je omjerni broj 55,1, ali je na žalost iz njega dobio slabi ekstrakt, koji je sadržavao 32,3% tanina, omjerni broj 40,0, a netopivih tvari 5,5%. S tim ekstraktom štavljenje je trajalo dvostruko dulje nego s kvebračom. Utvrdio je, da je optimalni pH štavljenja 6,2, a postigao ga je naftenskim kiselinama. Autor je utvrdio, da kože koje su štavljene samim rujevim ekstraktom daju na prerezu jedan bijeli sloj, koji iznosi 40—50% prerezne površine. Analiza kuhanja octenom kiselinom pokazala je, da taj bijeli sloj nije nastao od nepotpunog štavljenja. Međutim, on nije našao razloge spomenutoj pojavi.

Radovi autora s tog područja iz ostalih zemalja odnose se na radove sa sicilijanskim sumahom (*Eitner, Paessler, Lamb, Bravo*). Karakteristika je sicilijanskog sumaha (kao i svih ostalih varijeteta *Rhus coriaria*) da služi za izradu najfinijih koža (safijan, maroquin, korduan) dajući koži svijetlo-bijelu boju, stalnu na svjetlosti, koža je vrlo mekana i daje se lijepo bojadisati bojama za kožu.

Kod primjene domaćeg ruja u kožarstvu gornje karakteristike sumaha služe kao uzor i cilj, kojem se kožari žele približiti. Pokusnim štavljenjima kao i rezultatima iz prakse utvrđeno je, da domaći ruj nema sva ta svojstva, odnosno da ih nema u onom efektu kao sicilijanski sumah. Glavni prigovor kožara je u tome, da je učinjena koža tamnih nijansa i da boja učinjene kože nije stalna na svjetlu. Glavni razlog zašto je boja učinjene kože tamna je u tome, što je rujevo lišće onečišćeno malim količinama drvnih dijelova i peteljki, koje sadrže fustina (ramnozid fizetina), a on je žute boje. Stajanjem na zraku fustin mijenja boje i postaje tamniji, što se događa i na površini učinjene kože. Taj nedostatak može se donekle otkloniti, ako se lišće prije ekstrakcije pročisti na sortireru, kod čega se odstrane drvni dijelovi i peteljke. Ta pojava pokazala se i kod najboljih sicilijanskih sumaha i zato se i on kao najbolja vrsta stavlja u prodaju pod oznakom »dvostruko ventilirani«. To bi bezuvjetno trebalo učiniti i s našim domaćim rujevim lišćem. Spomenuti nedostatak našeg ruja može se popraviti, ako se obradi s NaHSO₃, sa sulfit celuloznim ekstraktima, s taniganima, hladnom ekstrakcijom itd.

Prema ocjeni, koju je dao za domaći rujev ekstrakt »Badische Anilin und Soda Fabrik, Ludwigshafen a/Rhein« pozitivno je da ekstrakt iz našega domaćeg ruja daje koži svijetlo-smeđu, a ne sivu boju, koja je u kožarstvu nepoželjna.

Pokusi štavljenja, koje sam izveo laboratorijski, imali su kao glavnu svrhu ispitivanje vanjskog izgleda i boje, a svi daljnji pokusi imali su zadatak samo da pokažu boju uštavljene kože. Pokusi su izvedeni prema

standardnim propisima¹⁴⁷ za ispitivanje kože i to na telećoj koži golici, koja je odvapnjena s NH_4Cl , a koje je pH bio 5. Koža je isprana destiliranom vodom, koja je sadržavala malo octene kiseline zbog održavanja pH. Koža je prije pokusa uvijek držana 2 sata u destiliranoj vodi. Kvadrati golice za ispitivanje vagali su oko 150 g. Pokusi su rađeni u staklenim posudama veličine $18 \times 14 \times 6$ cm, a koža je obješena u taninske otopine na niklenoj žici.

1. pokus

Početak štavljenja je s $0,5^\circ\text{Bé}$ otopinom čistog rujeva tanina, dobivenog bez odstranjivanja drvnih dijelova i peteljki. Svaki dan je pojačavana gustoća otopina za $0,5^\circ\text{Bé}$, tako da je kroz 12 dana postignuta koncentracija od 6°Bé . Nakon toga ostala je daljnjih 10 dana u otopini od 6°Bé . 23. dan ta je otopina razrijeđena na 2°Bé i u njoj je koža ostala još 1 dan. Nakon toga koža je iscijedena mješanim pločicama i lako premazana po licu rijetkim mineralnim uljem. Koža je zatim sušena 24 sata u mraku i istiještena među dvije mjedene pločice. Koža je svijetlo-smeđe boje bez sivih tonova, puna i čvrsta. Na presjeku je potpuno proštavljena i močnjem s 30% -tnom octenom kiselinom kroz pola sata nije pokazivala neštavljena prozirna mjesta. Uspoređujući je s golicom, dobio sam ove rezultate:

Vrsta kože	Debljina kože u mm	Težina kože u g	% bujanja	% bubrenja
golica	1,5	150	—	—
učinjena	2,5	176	190	117,3

2. pokus

Lišće ruja (bez drvnih dijelova i peteljki) ekstrahirano je u prva tri difuzera s vodom od 20°C , a u ostala tri s vodom od 60°C . Sve otopine pomiješane su i uparene u vakuumu najprije na tekući ekstrakt, a onda na kruti ekstrakt. Jakost svih pomiješanih otopina bila je 3°Bé .

a) Analiza ekstrahiranih sokova i uparenih na 10°Bé bila je:

	Sok od 3°Bé	Sok od 10°Bé
tanin %	3,1	12,1
netanin %	2,6	9,8
netopivo %	0,3	1,1
voda %	94,0	77,0
c. b.	0,7	0,8
O. B.	53,5	55,1
pH	4,2	4,2
Pokus štavljenja	Ø	Boja kože svijetla sa žutom nijansom. Koža puna, ali malo ukočena.

b) Dobiveni sok ekstrakcije je uparen na kruti ekstrakt sa slijedećom analizom:

tanina %	54,3	c. b.	1,8	Pokus štavljenja:
netanina %	39,8	O. B.	57,7	boja kože svijetla sa
netopivo %	1,6	pH	4,1	sivim tonom. Mekana i
voda %	4,3			čvrsta.

3. pokus

Ekstrahiranim sokovima iz pokusa 2 dodano je 5% NaHSO₃ (računano na čisti tanin). Isto tako dodavano je i ekstraktima kod pojačavanja štavinih otopina u pokusu. Boja uštavljenе kože je žuta s vrlo slabom nijansom sivoga. Koža je osrednje puna i mekana.

4. pokus

U rijetki taninski sok ruža od 5,3 °Bé dodano je u otopini od 7 °Bé pinotan (štavilo na bazi otpadne sulfite lužine) i to u slučaju:

a) 5% pinotana računano na ukupni tanin u ružu (na 1000 ml 4,2%-tne otopine tanina dodano je 2,1 g pinotana);

b) 20% pinotana na ukupni tanin u ružu (na 1000 ml 4,2%-tne otopine tanina dodano je 8,4 g pinotana).

U oba slučaja dobro su izmiješane smjese te zagrijavane kroz 6 sati na vodenoj kupelji do 60 °C uz miješanje. Dobivena bistra otopina upari se u vakuumu na kruti ekstrakt.

	Rujev sok od 5,3 °Bé	Pinotan 7 °Bé	a. smjesa	b. smjesa
tanin %	4,2	6,4	52,3	60,5
netanin %	4,0	5,2	42,2	32,9
netopivo %	0,2	0,0	0,0	1,0
voda %	91,6	88,4	5,5	5,6
c. b.	0,8	0,6	3,2	3,0
O. B.	51,2	55,1	55,5	64,8
pH	4,2	3,6	4,1	4,2
pepeo %	1,3	6,9	8,3	8,8

Uštavljena koža u slučaju a): koža svijetla sa žutim nijansama. Puna, mekana i čvrsta.

Uštavljena koža u slučaju b): koža svijetla sa sivom nijansom. Koža prazna i malo tvrda.

5. pokus

Smjesa rujeva i hrastova soka ispitana je za štavljenje sama, a onda uz dodatak NaHSO₃. Smjesa je grijana na vodenoj kupelji kroz 3 sata na 60 °C. Smjese su uparene u vakuumu na kruti ekstrakt.

a) U tom slučaju dodan je rujevu taninu od 3,2 °Bé tanin hrastova drva od 2,2 °Bé, tako da odnos tanina u smjesi bude 1 : 1. (U 1000 ml hrastova soka od 2,1% tanina dodano je 724 ml rujeva tanina s 2,9% tanina).

b) U navedenom slučaju uzeta je smjesa iz a) slučaja i u nju je dodano 5% NaHSO₃ računano na ukupni tanin. (U 1000 ml smjese dodano je 2,5 g NaHSO₃).

	Rujev sok od 3,2 °Bé	Hrast. sok od 2,2 °Bé	Pokus a	Pokus b
tanin %	2,9	2,1	70,3	68,7
netanin %	2,6	1,1	19,9	22,3
netopivo %	0,1	0,2	0,9	0,6
voda %	94,4	96,6	8,9	8,4
c. b.	1,3	6,9	9,5	3,0
O. B.	52,7	65,6	77,9	75,5
pH	4,2	3,8	4,2	4,1

Uštavljena koža u slučaju a: boja kože je tamno-smeđa s crvenkastom nijansom, slična kvebraču. Koža je puna i čvrsta.

Uštavljena koža u slučaju b: boja kože je znatno svjetlija, vrlo ugodna s neznatnom crvenkastom nijansom. Koža je čvrsta, ali malo tvrda.

6. pokus

Smjesa rujeva tanina od 3,2°Bé pomiješana je taninom pitomog kestena jakosti 3,3°Bé u omjeru tanina 1 : 1. (Izmiješano je 1000 ml kestenova tanina s 3,4% tanina te 853 ml rujeva tanina s 2,9% tanina). Smjesa navedenih tanina kuhana je dva sata na 60°C. Dobiveni sok uparen je u vakuumu na kruti ekstrakt. Takav tanin u krutom stanju, usitnjen u prah, vrlo je higroskopan. Ta se pojava pokazala kod svih smjesa, a naročito kod kestena i hrasta.

	Rujev sok od 3,2°Bé	Kestenov sok od 3,3°Bé	Uparena smjesa na kruti ekstrakt
tanin ‰	2,9	3,4	72,3
netanin ‰	2,6	1,0	15,9
netopivo ‰	0,1	0,1	0,2
voda ‰	94,4	95,5	11,6
c. b.	1,3	4,3	4,0
O. B.	52,7	77,3	81,9
pH	4,2	3,5	3,8

Uštavljena koža je svijetle boje sa žutom nijansom, puna, čvrsta i mekana.

7. pokus

Rujevo lišće ekstrahirano je u kombinaciji hladne i tople ekstrakcije, kako je to provedeno u pokusu br. 2. Dobiveni sok od 3,0°Bé uparen je u vakuumu na 6,0°Bé te ohlađen na 20°C. Na 1000 ml spomenutog ekstrakta dodano je 320 g NaCl, sve se dobro izmučka i pusti stajati oko 2 sata. Kod toga je ispao talog tanina, koji je ofiltriran, isparen s vodom i uparen u vakuumu do suha. Dobiveni ekstrakt je žuto-smeđe boje, higroskopan.

	Rujev tanin od 3°Bé	Isoljeni kruti tanin ruja
tanin ‰	3,1	60,1
netanin ‰	2,6	31,5
netopivo ‰	0,3	4,3
voda ‰	94,0	4,1
c. b.	0,7	1,8
O. B.	53,5	65,6
pH	4,2	4,3
pepeo ‰	0,9	13,5

Uštavljena koža je svijetlo-žute boje, mekana i čvrsta.

Iz navedenih pokusa štavljenja pomoću rujeva tanina vidi se da kvaliteta i boja kože ovise o čistoći lišća, koje se prerađuje. Peteljke i grančice daju tamne boje kože, koje se mijenjaju na zraku i svjetlu. Kod čistog lišća dobre rezultate daje kombinirana ekstrakcija, a još bolje ispljavanje tanina, kod čega se dobije vrlo svijetla boja kože. Svjetlije boje kože daju i tekući ekstrakti, koji, upareni na krute ekstrakte, pokazuju

sive nijanse, a takva boja nije jako poželjna u kožarstvu, jer izgleda kao da je koža izbljedadela. Boja učinjene kože može se poboljšati i dodatkom NaHSO_3 , kao i dodavanjem pinotana. Velike količine pinotana u rujevu ekstraktu daju sivu nijansu, a koža postaje prazna i tvrda.

Miješanje rujeva tanina s hrastovim i kestenovim dalo je dobre rezultate. Kod miješanja sa samim hrastovim taninom dobiva se tamna boja kože, ali ako se toj mješavini doda NaHSO_3 , boja kože postaje znatno svjetlija, ali više nije toliko gipka kao u ostalim pokusima. Miješanje kestenovim taninom dalo je vrlo dobre rezultate u pogledu boje, čvrstoće i vanjskog izgleda. Smatram, da bi — ako se u kožarstvu iz bilo kojih razloga ne bi domaći ruj prihvatio kao samostalno štavilo, što bi bilo neopravdano — kombinacija štavljenja s kestenovim taninom bila najbolja za izradu gornjih koža. Pokuše s đonskom kožom nisam radio, ali bi ih bilo zanimljivo provesti. Prema ruskim autorima to ne bi išlo, no upoznavši se iz literature kakvim su ekstraktima iz ruja spomenuti autori radili, može se smatrati, da bi primjenom metoda, kojima mi raspoložemo kod industrijske prerade za dobivanje kvalitetnoga rujeva tanina navedeni pokusi štavljenja doveli do dobrih rezultata. Nedostatak sirovina domaćeg porijekla i orijentacija kožarstva na primjenu domaćih biljnih štavila, a sve u vezi s oslobađanjem od uvoza, zahtijevat će od stručnjaka navedenog područja nauke i prakse, da se takvi pokusi obavljaju intenzivnije ne samo na domaćem ruju nego i na svim domaćim biljnim sirovinama kao što su: šiške, kora vrbe, kora jele itd.

Vrijedno je spomenuti još i pokuse za pročišćivanje i koncentriranje tanina isoljavanjem, koje je prvi predložio *Stiasny*. Detaljne pokuse na isoljavanju ruja obavljao sam u jednom prijašnjem radu (*Kemija u industriji*, br. 8—9/1953, str. 254). Uštavljena koža izoliranim rujevim taninom je vrlo svijetle boje, mekana i čvrsta.

Uspoređujući domaći ruj s *Rhus coriaria* i *Rhus typhina*, zaključujem da se domaći ruj (*Rhus cotinus*) po štavnim svojstvima nalazi po sredini, ali da se više približuje vrsti *Rhus coriaria*.

Iz izvedenih pokusa može se zaključiti, da se domaći ruj, odnosno dobiveni taninski ekstrakt može upotrijebiti za praktične kožarske svrhe te da se njime može postići dobro uštavljena koža, lijepe boje i dobre kvalitete.

10. Zaključci — Conclusions

Prema provedenim istraživanjima u ovom radu na lišću i taninu iz domaćeg ruja došao sam do slijedećih zaključaka:

I. 1. Domaći ruj kao sirovina za proizvodnju tanina nije do sada znanstveno istražen. Budući da sam 1946. god. prvi počeo industrijskim načinom prerađivati lišće na taninske ekstrakte, ovim sam radom htio detaljnije ispitati njegova kemijska i tehnološka svojstva. Dosadašnja literaturna obrada je nedostatna i nepotpuna, većina autora ne navodi vrstu ruja i to znatno otežava razjašnjenje i primjenu iznesenih radova.

2. Svojstva domaćeg ruja kao sredstva za štavljenje i bojenje tkanina poznata su narodu kraja gdje se nalaze rujeva staništa. Prema iskustvu

lišća ima tri vrste: svijetlo zeleno, tamno zeleno i crveno (oruženo). Za kvalitativnu preradu dolaze u obzir samo obadvije zelene vrste, a crvena se ne prerađuje.

3. Količina vode u lišću tijekom vegetacije — na rastućoj biljci — najveća je kod lišća s grmolikog stabla, i to do mjeseca kolovoza sadržaj vode je oko 63%, a u rujnu, kada lišće počinje rudjeti, smanjuje se na oko 59%. Način i brzina sušenja važni su za pravilno sakupljanje lišća. Direktnim sušenjem na suncu gubi lišće na eteričnim uljima i taninu. Za praktične svrhe najpovoljnije je sušenje kod temperature 35 °C, a najbolji efekt se postiže sušenjem u vakuumu.

4. Mineralne tvari u zelenom lišću kreću se u prosjeku oko 5,10%, a kod crvenog lišća oko 6,5%. Starenjem lišća povećava se količina pepela kao i sastav mineralnih tvari. Kalij i fosfor se smanjuju, a povećava se kalcij i željezo. Količina željeza tijekom razvitka lista povećava se oko 4 puta. Od ukupnih mineralnih tvari u lišću u tijeku ekstrakcije izluži se 11,9% te prelazi u otopinu (tanin). Najviše se izluže fosfor, kalij i željezo. Izluživanje željeza je važno za kvalitetu taninskog ekstrakta.

5. Dušične tvari smanjuju se starenjem lista, tako da ih u crvenom lišću ima za 50% manje nego u zelenom. U drvu ruja se tijekom godine ne mijenjaju dušične tvari. U vodene otopine najviše se izlužuje dušičnih tvari kod žuto zelenog lišća i to 27,5%, a najmanje kod tamno zelenog i to oko 8,8% od ukupnog dušika.

6. Eterična ulja u lišću domaćeg ruja kreću se u granicama od 0,04 do 0,33%, što ovisi o berbi, sušenju i zrelosti lišća. Iz analitičkih podataka ulja vidi se, da su to uglavnom terpeni i ugljikovodici, a da ima vrlo malo estera. Eterično ulje sadrži najviše pinena, limonena i mircena. Svježe lišće moglo bi se prerađivati za dobivanje eteričnog ulja, ali se zbog male količine ulja ne bi isplatila proizvodnja, dok se kod sušenja lišća gubi oko 5% eteričnog ulja. Kod ekstrakcije vodom u svrhu dobivanja tanina najveći dio ulja se predestilira i prelazi u otopinu dajući rujevu taninu ugodan aromatski miris.

7. Ekstrahiranjem lišća u organskim otapalima najviše se dekokta dobije s 96%-tnim alkoholom i acetonom, a znatno manje u eteru, petrol-eteru i kloroformu. U alkoholu se tope štavne tvari i šećeri iz lišća. Eterni ekstrakt sadrži otopljen klorofil, eterična ulja; voskove, masti, glikozide, alkaloide, fosfatide i lipoide. U eternom ekstraktu našao sam 0,95% fosfora i 0,49% dušika, što čini odnos 2 : 1, koji je veći nego što je odnos P i N u fosfatidima (1 : 1).

Iz navedenih istraživanja na lišću zaključujem, da je doba branja i sušenja neobično važno za maksimalnu količinu tanina, a prema tome i za sakupljanje u svrhu industrijske prerade. Lišće mora biti svijetlo zelene boje, ugodnog aromatskog mirisa, brano u ranijim mjesecima ljeta sa sunčanih strana, da bi sadržavalo što manje mineralnih tvari (naročito željeznih soli), a što više tanina.

II. 1. Sadržaj tanina u rujevu lišću ovisi o porijeklu lišća, dobi branja i načinu sušenja. Najbolje je lišće, koje je više izloženo mediteranskoj klimi (Istra, Hrv. Primorje, Dalmacija). Prema *Paessleru* boja i miris ovise o geografskom položaju, vrsti zemljišta, vremenskim prilikama i dobi

branja. Domaći ruj najbolje uspijeva na suhom glinenom tlu. Najviše tanina sadrži sredinom srpnja, kada daje i najbolji (po kvaliteti) tanin. Drvni dijelovi sadrže malo tanina, a svojim visokim crvenim bojama i omjernim brojevima kvare kvalitetu tanina iz čistog lišća. Tijekom vegetacije postoji ovisnost između sadržaja tanina i eteričnih ulja. Za domaći ruj maksimum količine ulja je prije nego što u njemu ima maksimum tanina. U doba branja lišća sadržaj eteričnih ulja je već u znatnom opadanju. Pravilno uskladištenje ubranog ruja je također važan faktor. Stajanjem lišća na suncu gubi se oko 12% tanina kroz mjesec dana. Ako je lišće uskladišteno mokro, gubi zelenu boju i počinje dobivati smeđe crnu boju (nakupine plijesni *Aspergillus*). Ako suho lišće stoji preko godinu dana, njegova se boja također počinje mijenjati na tamno zelenu do smeđe nijansiranu, a sadržaj tanina se neznatno mijenja.

2. Crveno i zeleno lišće različito pokazuje neke kvalitativne reakcije (vodenih dekokta). Reakcijom s nitritima kod crvenog lišća pokazuje prisutnost elago kiseline, dok u istom lišću reakcija s Br-vodom pokazuje prisutnost pirokatehinskih štavila. U zelenom lišću spomenute dvije reakcije nisu pozitivne. U svim otopinama tanina dokazana je slobodna galna kiselina reakcijom s KCN. Reakcija s formaldehidom + HCl dokazuje, da rujev tanin pripada grupi pirogalolnih štavila, a to potvrđuje i reakcija s heksametilentetraaminom. Na osnovi navedenih reakcija pretpostavio sam, da crvena boja ruja nije bila već prije prisutna u lišću npr. kao ksantofil niti da se ona pojavljuje nestankom klorofila, već da je nastala iz katehina, a ovaj opet iz galotanina u doba, kada list prestaje asimilirati. Nestali katehin je osnovna tvar za izgradnju crvene boje — slično kao katehinsko crvenilo kod kvebrača.

Alkoholni broj i etil acetatni broj je skoro jednak kao kod *Rhus coriaria*, a molibdenski i kiselinsko štavni broj niži je nego kod *R. coriaria*.

Tanini iz domaćeg ruja najbolje se tope u vodi, piridinu i metanolu, srednje u etanolu i amilnom alkoholu, a u ostalim se otapalima znatno manje tope. Slobodne karboksilne grupe sprečavaju topivost, pa se njihovim odstranjivanjem povećava topivost u organskim otapalima. Najbolja otapala su ona, koja sadrže hidroksilne grupe.

3. Otopine tanina ruja mogu lako provreti. Djelovanje mikroorganizama je u dva smjera: prvo da djeluju na netanine, a drugo da hidroliziraju galotanine. Djelovanje kvasca na tanine nije sasvim razjašnjeno. Mišljenje *Freudenberga* je, da kod toga ipak djeluju tanaze, a ne kvasac. Utvrdio sam da kvasac povoljno djeluje na taninske otopine smanjujući netanine, a na tanin nema djelovanja. Dodatak $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, vinske kiseline i stipse djeluju loše na kvalitetu, jer povećavaju crvene boje.

Ako namočeno rujevo lišće stoji u vodi kod 35 °C, stvara se na površini sloj plijesni *Aspergillus niger*. Rad navedenih plijesni ovisi o količini kiseline u vodi, o vremenu fermentacije (oko 30 sati) i temperaturi, koja je najpovoljnija između 30 i 50 °C. Dodatak kemikalija djeluje nepovoljno na kvalitetu tanina. Duljim djelovanjem plijesni dolazi do razgradnje, a kraće djelovanje djeluje povoljno, jer ne povećava crvene boje, ali se znatno smanjuju netanini. Vrlo dobre rezultate dao je pokus 4, gdje je izvršena ekstrakcija kod 90 °C, pa je stajanjem kroz 72 sata ispao talog, koji je imao O. B. = 72,2, te sam iz njega izolirao ekstrakt sa 70,1% ta-

nina i. O. B. = 77,8. U pokusu 7 utvrdio sam, da se kod povišene temperature ekstrakcije djelovanjem encima iz lišća stvaraju netanini iz tanina, kako je to pretpostavio *Pottevin*. Djelovanje *Aspergillus niger*a na cijepanje tanina najjače je kod 67 °C, pa prema tome ekstrakciju lišća treba provesti kroz što kraće vrijeme kod temperature između 70 i 90 °C. Postoje mogućnosti primjene spomenutog postupka industrijskim putem, te je to u tijeku ispitivanja.

Djelovanje izoliranih tanaza je vrlo aktivno i one su u stanju, da kroz 20 dana smanje količinu tanina za 69,1%.

4. Metode određivanja galne kiseline nisu pouzdane i zato sam ispitao metodu taloženja s bakrenim sulfatom. Rezultati su nešto viši od teoretskih. Potrebno je, da bakrenog sulfata bude uvijek u suvišku prema galnoj kiselini. Kod rada s taninskim otopinama upotrijebio sam adsorpcijski koeficijent ili faktor kožnog praha prema *Bennetu* te obavio korekciju vezane galne kiseline na kožni prah. Najbolje rezultate daje nekromirani kožni prah. Povećavajući temperaturu ekstrakcije od 30 do 100 °C, povećava se i sadržaj slobodne galne kiseline od 0,70 do 0,82%, na osnovi čega sam zaključio, da galna kiselina nije razlog povećanju crvenih boja djelovanjem temperature kod ekstrakcije. Svježi sok rujeva lišća sadrži 0,31% galne kiseline, a eterni ekstrakt zelenog lišća ima je oko 1,15%. Ekstrakt od 25 °Bé sadrži do 2,81% slobodne galne kiseline.

5. Izolacijom čistog tanina s etil acetatom daje tvar koja je vrlo slična pentagaloil glukozu, ali hidrolizom navedene tvari dobije se veća količina galne kiseline, što dovodi do pretpostavke, da je prisutna digalna kiselina (depsid). Acetiliranjem nastane spoj, koji u elementarnoj analizi daje manji postotak ugljika, nego što bi to odgovaralo teoretski penta/triacetil/galoil glukozu. Isto potvrđuje i metilirani produkt. Na osnovi tih istraživanja zaključujem da rujev tanin po konstituciji više odgovara »kineskom« taninu galnih jabučica (*Rhus semialata*) nego taninu iz *Rhus coriaria*.

6. Na ekstrakciju rujeva lišća s vodom najviše utječu temperatura i pH ekstrakcijske vode, vrijeme izluživanja i dužina baterije. Najpovoljnija temperatura vode je 60 °C, koja treba imati pH između 3,4 i 4,6. Što je dulje vrijeme ekstrakcije, bolje je iskorišćenje, dok na kvalitetu nema naročito djelovanje. Kod temperature ekstrakcije od 60 °C dovoljno je šest difuzera, dok ekstrakcija kombiniranom hladnom i toplom ekstrakcijom zahtijeva, da se radi s devet difuzera.

7. Pokusnim štavljenjem utvrdio sam, da se ekstraktom iz čistog lišća može načiniti dobra i svijetla koža. Prisutnošću drvnih dijelova u lišću nastaju ekstrakti, koji daju koži boju promjenljivu na svijetlu i zraku. Boja uštavljene kože može se znatno popraviti dodavanjem pinotana, NaHSO₃, a naročito dobre rezultate daju kombinacije štavljenja kestenovim ekstraktima kao i isoljavanje rujeva tanina.

Na temelju navedenih istraživanja zaključujem, da je list biljke *Rhus cotinus* u svakom slučaju korisna i upotrebljiva sirovina za taninsku industriju. Taninski ekstrakt iz spomenutog lišća oplemenjen različnim metodama je dobro štavilo, koje je sposobno, da se s uspjehom upotrijebi za dobivanje svijetlih i čvrstih koža.

LITERATURA — REFERENCES

1. Anić M., Šumarski priručnik, I. dio, str. 532.
2. Wehmer G., Die Pflanzenstoffe, II. Band, str. 708—714, Verlag Gustav Fischer Jena 1931.
1. Anić M., Šumarski priručnik, I. dio, str. 532.
3. Lokoschkin N., Sumach und Skumpia, *Westnik d. russ. Lederindustrie*, Nr. 2—3, str. 110—114, i Nr. 5, str. 254—9, 1930.
4. Botschek J., Sumach und Skumpia, *Westnik d. Lederind., u. d. Lederh.*, Nr. 2, 91—95, 1931. Prema recenziji iz: *Collegium*, 746, str. 527, 1932.
5. Hollub L., Erforschung neuer ungarischer Gerbmittel, *Collegium*, str. 338, 1937.
6. Wiesner J., Die Rohstoffe des Pflanzenreiches, III. Band, str. 532, 1921.
7. Keh M. und Korohoda S., Vegetabilische Gerbstoffe im Licht der Entwicklung neuen Zweiges der Landwirtschaft. Prema recenziji u: *Collegium*, 1939, str. 153.
8. Vidi br. 1, str. 533.
9. Demirdžić S., Ruž. Separat iz: *Glasnika društva hemičara NR BiH*, br. 1, 1952.
10. Gnam H., Die Gerbstoffe und Gerbmittel, str. 185, 1933.
11. Ugrenović A., Upotreba drveta i sporednih produkata šume, str. 257, Zagreb 1948.
12. Vidi br. 6, str. 531.
13. Paessler J., Sumach. Separat iz: *Lederzeitung*, 1920.
14. Urbani M., Tresliva ili štavila, *Kožarski vjesnik*, br. 4, 1942, str. 83.
15. Eitner R., Sumach Gerber, 1921, str. 128, 144.
16. Vidi br. 6, str. 537.
17. Vidi br. 10, str. 186.
18. Petrović D., Iskorišćavanje treslovine i kore u Južnoj Srbiji, *Šum. List*, br. 10, str. 600, 1933.
19. Prema *Z. angew. Chem.*: Nr. 8, 1932., 108—217, Nr. 12, 1932. str. 217.
20. Kostanecki S. und Tambor N., Über die Konstitution des Fisetins, *Berl. Ber.*, 1895, str. 2302.
21. Vidi br. 10, str. 190.
22. Vidi br. 21 (odnosno br. 10, str. 190).
23. Vidi br. 6, str. 538.
24. Dekker J., Die Gerbstoffe, str. 409, Berlin 1917.
25. Smaić V. - Wladika N., Über die Gerbmateriale in den Jahren 1914—1918, *Collegium*, 1921, str. 236.
26. Vidi br. 13, str. 10.
27. Vidi br. 15, str. 128, 144.
28. Vidi br. 10, str. 186.
29. Vidi br. 13, str. 12.
30. Sarnavka R., Biljna štavila i štavljena koža, *Šum. List*, br. 2, 1943, str. 41.
31. Mesjeninov V., Gerbstoffpflanzen des Nordkaukasus und Möglichkeit ihrer Ausnutzung in der Lederindustrie, *Westnik*, Nr. 4, 6, 1929.
32. Vidi br. 11, str. 258, 259.
33. Vidi br. 6, str. 538.
34. Privatna obavijest.
35. Münz W., Über den Gerbstoff der Edelkastanie und des sicilianischen Sumachs, *Collegium*, 1929, str. 499.
36. Prema W. Münzu izašlo u: *Z. angew. Chem.* 12, 128 (1873).
37. Fischer E., Untersuchungen über Depside und Gerbstoffe, Berlin 1919.
38. Vidi br. 24, str. 280.
39. Freudenberg K., Die Chemie der natürlichen Gerbstoffe, str. 4, Berlin 1920.
40. Vidi br. 24, str. 284.
41. Diels O., Organiska kemija, str. 349, Beograd 1947.
42. Freudenberg K., Tannin-Cellulose-Lignin, str. 5, Berlin 1933.
43. Pollak S., Beiträge zur Gerbstoffversorgung. Separat aus: *Bulletin of the Imperial Institute*, str. 51.
44. Klein G., Allgemeine Methoden der Pflanzenanalyse, I. Band, str. 563.
45. Gäumann E., Der Stoffhaushalt der Buche (*Fagus silvatica* L.) im Laufe eines Jahres, *Ber. schweiz. bot. Ges.*, 44 (1935).
46. Prema podacima iz knjige: *Becker-Dillingen: Die Ernährung des Waldes*, Berlin 1939, str. 506.
47. Vidi br. 4, str. 460.

48. Vidi br. 46, str. 525.
49. Vidi br. 43, str. 53.
50. Vidi br. 13, str. 13.
51. Prema izvornom izvještaju, koji se nalazi u laboratoriju Tvornice tanina Sisak.
52. Vidi br. 46, str. 515.
53. Fricke K., Beiträge zur Kenntnis der Bestandteile einiger Laubholzblätter, *Hoppe-Seylers Zeitschrift für physiologische Chemie*, Band 143—6, 1925, str. 272.
54. Vidi br. 46, str. 541.
55. *Gildmeister E.*, Die ätherischen Öle, Leipzig 1916.
56. *Rechenberg C.*, Theorie der Gewinnung und Trennung der ätherischen Öle, Leipzig, 1910.
57. *Wagner A.*, Die ätherischen Öle, Leipzig 1925.
58. *Wallach O.*, Terpene und Camphor, Leipzig 1914.
59. Vidi br. 44, str. 585.
60. *Willstätter R.* und *Stoll F.*, Untersuchungen über Chlorophyll, Berlin 1913.
61. Vidi br. 53.
62. Vidi br. 13, str. 4.
63. Vidi br. 27, str. 128.
64. Vidi br. 9, str. 38.
65. *Thomas A.* - *Frieden A.*, Die Gerbstoff-Gelatine Reaktion, *Ind. Eng. Chem.*, 15, 839, 1923. Prema recenziji iz: *Collegium*, 1925, str. 340.
66. *Freudenberg K.*, Tannin-Cellulose-Lignin, Berlin 1933, str. 14.
67. *Freudenberg K.*, Die Chemie der natürlichen Gerbstoffe, Berlin 1920, str. 19.
68. *Parker S.* - *Payne R.*, *Collegium*, 1904, str. 261.
69. *Nemec V.*, Die Fällung der natürlichen Gerbstoffe mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$, *Collegium*, 1940., str. 89.
70. Vidi br. 10, str. 45, 46, 62.
71. *Hough J.*, Le Cuir technique, 1931, str. 320.
72. *Collegium*, 1920, str. 129.
73. Vidi br. 67, str. 30.
74. *Fischer E.*, Untersuchungen über Depside und Gerbstoffe, Berlin 1919, str. 269.
75. Vidi br. 24, str. 336.
76. *Moeller W.*, Veredlungsmöglichkeit einheimischer Gerbstoffe, *Ledertechn. Rundschau*, 1934, 13, 27, 220.
77. *Picard F.*, Verfahren zur Gewinnung von vegetabilischen Gerbstoffen. Prema *Chem. Zbl.*, 1927/1-1651, i prema recenziji iz: *Collegium*, 1928, str. 329.
78. *Powarnin G.*, Die wahre Durchgerbungszahl, *Collegium*, 1923, str. 222.
79. *Stather F.* - *Lauffmann R.* - *Bau Miao T.*, Über die Löslichkeit pflanzlicher Gerbextrakte in organischen Lösungsmitteln und Gemischen dieser mit Wasser und die gerbende Wirkung solcher Gerbextraktlösungen, *Collegium*, 1936, str. 66.
80. *Choundary S. K.*, Die Gärung der Gerbbrühen, *J. Soc. Leather Trades Chemists*, 9, 111 (1925). Prema recenziji iz: *Collegium*, 1926, str. 145.
81. Vidi br. 80 citati u primjedbi ispod teksta.
82. *Freudenberg K.* - *Vollbrecht E.*, Zur Kenntnis der Tannase, *Collegium*, 1921, str. 471.
83. *Liebig's Ann. Chem.*, 90, 328 (1854), prema *Collegium*, 1932, str. 2.
84. *Liebig's Ann. Chem.*, 90, prema *Collegium*, 1932, str. 2.
85. Prema *Collegium*, 1932, str. 2.
86. *Ber. dtsh. chem. Ges.*, 47, 895 (1914), prema *Collegium*, 1922, str. 2.
87. Vidi br. 66, str. 20.
88. Vidi br. 67, str. 50.
89. Vidi br. 67, str. 50.
90. Vidi br. 10, str. 157.
91. Vidi br. 67, str. 48.
92. Vidi br. 81, str. 478, ili kod *Euler F.*, Chemie der Enzyme, München-Wiesbaden 1922.
93. Vidi br. 67, str. 51.
94. *Jakimoff P.* - *Kojalović N.*, Über das Schimmeln und Sauerwerden von Gerbbrühen und Rohgerbstoffen, *Collegium*, 1932, str. 1.
95. *Doelger M.*, Die Wirkung von Mikroorganismen auf vegetabilische Gerbmaterialeien, *J. Amer. Leather Chemists Ass.*, 31, 531 (1936), 32, 265 (1937). Prema recenziji u: *Collegium*, 1937, str. 359, 361.

96. Vidi br. 81, str. 477.
97. Vidi br. 67, str. 30.
98. Vidi br. 66, str. 32.
99. Vidi br. 81, str. 473.
100. Vidi br. 67, str. 81.
101. *Takino Y.*, Studien zur Herstellung von verschiedenen Präparaten aus Gall-äpfeln, *J. pharmac. Soc., Japan*, 49, 1—3. Prema: *Chem. Zbl.*, 1929, I, 2116.
102. *Grasser G.*, Handbuch für gerbereichemische Laboratorien, str. 231, Leipzig 1922. O istom vidi: *Collegium*, 1932, str. 10.
103. *Münz W.*, Über den Gerbstoff der Edelkastanie und sicilianischen Sumachs, *Collegium*, 1929, str. 499.
104. Gerbereichemisches Taschenbuch (*Vagda*), IV. izdanje, str. 128, Leipzig 1938.
105. *Klein G.*, II. Band, I. Teil, str. 490.
106. Vidi br. 102, str. 370.
107. *Celsi S. A.*, Erkennung der Gallussäure, *Revista Centro Estudiantes Farmacia Bioquimica*, 16, 642, 50. *Chem. Zbl.* 1928, I, 2850. Prema recenziji u: *Collegium*, 1929, str. 183 (samo bilješka).
108. *Treadwell M. - Eppenbergh H.*, Versuch zu einer massanalytischen Gehaltsbestimmung von Eiweisslösungen, *Helv. chim. Acta*, 11, 1053—62 (1928).
109. *Schweitzer H.*, Über elektrometrische Bestimmungen in Gerbstofflösungen, *Collegium*, 1933, str. 149.
110. Vidi br. 66, str. 13.
111. *Z. angew. Chem.*, br. 83, 1931, str. 212.
112. Vidi br. 67, str. 26.
113. Vidi br. 66, str. 153.
114. *Bennett H.*, Über die Vereinheitlichung von Hautpulver II, *J. Soc. Leather Trades Chemists*, 355 (1926). Prema: *Chem. Zbl.* 1927, I, 3238, str. 802.
115. *Grasser G.*, Gerbwirkung und Blößenquellung, *Collegium*, 1921, str. 1.
116. *Pollak L.*, Filter- und Schüttelmetode, *Z. Leder- und Gerbereichemie*, 2, 96 (1922). Prema recenziji iz: *Collegium*, 1925, str. 434.
117. Vidi br. 116.
118. Vidi br. 116.
119. Vidi br. 66, str. 12; br. 67, str. 22.
120. Vidi br. 67, str. 33.
121. Vidi br. 67, str. 104.
122. Vidi br. 103, str. 509.
123. Vidi br. 67, str. 90.
124. Vidi br. 66, str. 36.
125. Vidi br. 37, str. 349.
126. Vidi br. 44, Band II/2, str. 281.
127. Vidi br. 44, Band II/2, str. 830.
128. Vidi br. 44, Band II/2, str. 828.
129. Vidi br. 44, Band II/2, str. 801.
130. Vidi br. 44, Band II/2, str. 814.
131. Vidi br. 44, Band II/2, str. 811.
132. Vidi br. 44, Band II/2, str. 808.
133. Vidi br. 44, Band II/2, str. 489.
134. Vidi br. 44, Band II/2, str. 489.
135. Vidi br. 44, Band II/2, str. 480.
136. Vidi br. 66, str. 37.
137. Vidi br. 74, str. 59.
138. Vidi br. 74, str. 366.
139. Vidi br. 74, str. 357.
140. Vidi br. 102, str. 511.
141. *Jakimov P. A.*, Verfahren zur Herstellung von Gerbextrakt, DRP. 282140. *Collegium*, 1929, str. 656.
142. *Smetkin A. - Pisarenko A.*, Die Gerbung von Oberleder mit kaukasischen Gerbstoffen, *Westnik d. Lederind. u. d. Lederh.*, Nr. 1, 57—58 (1929). Prema recenziji iz: *Collegium*, 1930, str. 609.
143. *Anfimov A. N. - Pisarenko A. P.*, Die Ermittlung optimaler Verhältnisse bei der Gerbung mit Auszügen von *Rhus cotinus* L. und *Carpinus duinensis* Scop. bei verschiedenen pH-Werten, *Collegium*, 1930, str. 419.

144. Ustjučenko W. - Kučni N., Die kombinierte (Chrom-Sumach)Gerbung von Saffian, *Westnik d. Lederind. u. d. Lederh.*, Nr. 8, 377—78 (1928). Prema recenziji iz: *Collegium*, 1929, str. 663.
145. Buninović A., Die kaukasische Scumpia (*Rhus cotinus*) als Gerbstoff für Oberleder. Iz: *Westnik d. Lederind. u. d. Lederh.*, Nr. 6, 372 (1929).
146. Citirano prema dopisu, koji se nalazi u laboratoriju u Tvornici tanina Sisak.
147. Prema ing. Vedrišu; vidi časopis *Koža i obuća*, br. 3, 1954, str. 111.

Pored gore navedene literature, koja je u radu direktno citirana, služio sam se i slijedećom literaturom:

1. Pavlovitsch P., Die Gerbextrakte, Wien 1928.
2. Paessler L., Allgemeines über die pflanzlichen Gerbmittel Freiberg i/Sa 1925.
3. Gnam H., Priručnik za kožarstvo, Beograd 1949.
4. Howes F. N., Vegetable tanning materials, London 1953.
5. Grassmann F. - Hübner H., Chromatographische und elektroforetische Prüfung von Farbstoffgemischen, *Das Leder*, br. 3, 1954, str. 49.
6. Schmidt O., Ellago-Gerbmittel, *Das Leder*, br. 6, 1954, str. 129.
7. Grasser G., Synthetische Gerbstoffe, Berlin 1920.
8. Niarenstein M., Chemie der Gerbstoffe, Stuttgart 1910.
9. Trier G., Chemie der Pflanzstoffe, Berlin 1924.
10. Jettmar J., Leder-Erzeugung, Berlin 1901.
11. Krönlein H., Die Lederfabrikation, Leipzig 1930.
12. Procter H. R., Taschenbuch für Gerbereichemiker und Lederfabrikanten, Dresden-Leipzig 1921.
13. Tannin from Waste Bark, No. 39 *Forestry-Chemistry-Industry*, New-York 1952.
14. Wise L., Wood chemistry, New-York 1952.
15. Guillemonat A., Le bois matière première de la chimie moderne, Paris 1950.
16. Wolf H. — Berlin, Die natürlichen Harze, Stuttgart 1928.
17. Bericht der Schimmel et Co., Über ätherische Öle. Riechstoffe, Leipzig 1928.
18. Simon O., Laboratoriumsbuch für die Industrie der Riechstoffe, Halle 1920.
19. Fischer E., Wachse, Dresden-Leipzig 1934.
20. Sieber R., Über das Harz der Nadelhölzer und die Entharzung von Zellstoffen, Berlin 1925.
21. Czapek F., Biochemie der Pflanzen, Jena 1920.
22. Rosenthaler L., Grundzüge der chemischen Pflanzenuntersuchung, Berlin 1928.
23. Euler H., Chemie der Enzyme, München-Wiesbaden 1922.
24. Berto C. - Grassmann F., Biochemisches Praktikum, Berlin-Leipzig 1936.
25. Hügglund E., Holzchemie, Leipzig 1939.
26. Kušan F., Ljekovito bilje, Zagreb 1938.
27. Bergmann O. - Grassmann F., Handbuch der Gerbereichemie und Lederfabrikation, II. Band: Die Gerbung, Wien 1931.
28. Putnam R. C. - Bowles C., Die Chemie der vegetabilischen Gerbstoffe, *J. Amer. Leather Chemists Ass.*, br. 48, 1953, str. 343—48.
29. Lollar R. M., Die organische Chemie der pflanzlichen Gerbstoffe im Rückblick eines halben Jahrhunderts, *J. Amer. Leather Chemists Ass.*, br. 48, 1953, str. 656—73.
30. *Collegium*, Zeitschrift des Internationalen Vereines der Leder-Industrie-Chemiker, Darmstadt.
31. *Der Gerber*, Fachblatt für alle Zweige der Lederindustrie, Teplitz-Schönau.
32. *Ledertechnische Rundschau*, Berlin.
33. *Le Cuir technique*, Paris.
34. *Zeitschrift für analytische Chemie*, München.
35. *Lederzeitung*, Wien.
36. *Zeitschrift für angewandte Chemie*, Berlin.
37. *Liebigs Annalen der Chemie*, Berlin.
38. *Journal of the Society of the Leather Trades Chemists*, London.
39. *Journal of the Society of Chemical Industry*, London.
40. *Kolloidzeitschrift*, Dresden-Leipzig.
41. *Journal of the American Leather Chemists Association*, New York.
42. *Industrial and Engineering Chemistry*, Washington.
43. *Helvetica Chimica Acta*, Basel-Genf.

44. *Halle aux Cuirs*, Paris.
45. *Chemical Abstracts*, Washington.
46. *Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft*, Berlin.
47. *Das Leder*, Berlin
48. *Lederzeitung*, Wien.
49. *Šumarski list*, Zagreb.
50. *Kožarski vjesnik*, Zagreb.
51. *Vjesnik za kožu i tekstil*, Zagreb.
52. *Koža i obuća*, Zagreb.

Summary

According to investigations carried out in this work — on the leaves and tannin from the domestic Sumach, the author came to the following conclusions:

1. Domestic Sumach (*Rhus cotinus* L.), as a raw material for the production of tannin, has not been scientifically investigated as yet. In 1946, as the first to begin processing in an industrial manner the leaves of Sumach into tannin extracts, the author intended with this work to examine in detail the chemical and technological properties of domestic Sumach. The past treatment in the literature has been deficient and incomplete, while the majority of authors do not indicate the species of Sumach concerned, which renders interpretation and application of the reported works rather difficult.

2. The properties of domestic Sumach as a medium for tanning and dyeing of textiles are known to the population of those regions where its habitats are found. According to experience, its leaves occur in three types: light green, dark green and red (reddened). For quality processing only both the green types come into consideration, while the red type is not processed.

3. The amount of water in the leaves during the growing season — on the growing plant — was highest in leaves from a shrub-like stem, where until August it was about 63%, while in September, when the leaves begin to redden it was about 59%. The manner and speed of drying are important for a proper collection of leaves. Through direct drying in the sun the leaves lose largely their essential oils and tannin. For practical purposes the most favourable drying was at 35 °C, while the best efficiency was achieved by drying in a vacuum.

4. The mineral content in green-coloured leaves averaged 5.1%, in red leaves 6.5%. The ash content and the composition of mineral substances increased with the ageing of leaves. The potassium and phosphorus contents decreased, while calcium and iron increased. During the development of leaves their iron content increased by about 4 times. From the total mineral content in the leaves during extraction ca. 11.9% was leached and passed over into solution (tannin). Phosphorus, potassium and iron leached out most. The leaching-out of iron is of importance for the quality of the tannin extract.

5. During the ageing of leaves the nitrogen substances decreased, so that in the red leaves they were by 50% lower than in the green-coloured leaves. In the wood of Sumach the content of nitrogen substances did not

change during the year. The nitrogen substances were leached out into aqueous solution mostly from yellow-green leaves — 27.5%, and least from dark green leaves — about 8.8% of total nitrogen.

6. The essential oils in the leaves of domestic Sumach fluctuated within the limits of 0.04 and 0.33%, depending on the collecting, drying and ripeness of leaves. From the analytical data of oils it was visible that their constituents were in the main terpenes and hydrocarbons, while there were very small quantities of esthers. The essential oil contained mostly pinene, limonene and myrcene. Fresh leaves can be processed for obtaining essential oil, but small quantities would not be worth while producing, while during the drying process of leaves these lost about 5% of their essential oils. When extracting tannin by using water, the major part of oil distilled over and passed into a solution, bestowing upon the tannin of Sumach an agreeable aromatic smell.

7. When extracting the leaves in organic solvents greatest decoction was obtained with 96% alcohol and acetone, and considerably less in ether, petroleum ether and chloroform. Tanstuffs and sugars from leaves dissolved in alcohol. The ethereous extract contained dissolved chlorophyll, essential oils, waxes, fats, glucosides, alkaloids, phosphatides and lipoids. In the ethereous extract the author found 0.95% phosphorus and 0.49% nitrogen giving a 2 : 1 ratio, which is higher than the P/N ratio in phosphatides (1 : 1).

From the aforementioned investigations on leaves the author concludes that the season of gathering and drying leaves is extraordinarily important for the maximum tannin quantity, and thus also for collecting for industrial processing. The leaves must be light green in colour, of aromatic smell, collected in the early summer months from sun-exposed aspects in order to contain least mineral substances (especially Fe-salts) and as much tannin as possible.

II. 1. The tannin content in Sumach leaves depends on the origin of leaves, season of collecting and method of drying. The best leaves come from localities more exposed to the Mediterranean climate (Istria, Croatian Coast, Dalmatia). According to *Paessler*, the colour and smell of leaves depend on the geographical position, soil type, weather conditions and the season of gathering. Domestic Sumach thrives best on dry clayey soils. *Rhus cotinus* contained most tannin in mid-July, when also the best tannin was obtained. The woody parts contain small amounts of tannin and their bright red colours and ratio numbers degrade the quality of tannin from the very leaves. During the growing period there exist interrelationships between the tannin and essential oils contents. As to domestic Sumach, the maximum oil content was found prior to the occurrence of the tannin maximum in it. During the season of collecting leaves, the essential oils content was already in considerable decline. A proper storage of the collected Sumach is also an important factor. On being exposed to the sun, the leaves lost about 12% of their tannin content during a month's time. When the leaves were stored wet, they lost their green colour and began obtaining a brown-black colour (clusters of *Aspergillus* moulds). When the leaves were left stored over one year, their colour also began to turn dark green or a brown shade, while the tannin content changed insignificantly.

2. The red and green leaves showed certain reactions differently (water decoctions). The reaction with nitrites in red leaves showed the presence of ellagic acid, while in the same leaves the reaction with bromine water disclosed the presence of pyrocatechol tannins. In green-coloured leaves these two reactions were not positive. Through reaction with KCN, free gallic acid was established in all tannin solutions. The reaction with formaldehyde + HCl proved that the Sumach tannin belongs to the pyrogallol tannin group, which was also confirmed through reaction with hexamethylene-tetraamine. On the basis of these reactions the author assumed that the red colour of Sumach had not been present earlier in the leaves, for instance in the form of xanthophyll, or that it would have appeared with the disappearance of chlorophyll, but that it was formed from catechin, and the latter in turn from gallotannin at a time when the leaves ceased to assimilate. The vanished catechin represents the basic substance for the building up of the red colour — similarly as catechin red in Quebracho.

The alcohol and ethyl acetate numbers almost equalled those in *Rhus coriaria*, while the molybdenum and acid tannic numbers were lower than those in *R. coriaria*.

Tannins from domestic Sumach dissolve best in water, pyridine and methanol, moderately in ethanol, and considerably less in other solvents. Free carboxyl groups prevent the solubility, and by their removal the solubility in organic solvents is increased. The best solvents were those containing hydroxyl groups.

3. Solutions of Sumach tannin can easily ferment thoroughly. The activity of microorganisms runs in two directions: first they act on non-tanning substances, and, second, they hydrolyze gallotannins. The action of yeasts on tannins is not fully clarified. *Freudenberg's* opinion is that in this case tannases act, and not yeast. The author established that the yeast acts favourably on tannin solutions diminishing non-tannins, but has no effect on tannins. An addition of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, tartaric acid and alum, acted badly on the quality, for they increased the red colours.

When keeping Sumach leaves soaked in water at 35 °C there was formed on their surface a layer of the mould *Aspergillus niger*. The activity of these moulds depends on the quantity of acids in water, on the fermentation time (about 30 hours), and on the most favourable temperature between 30 and 50 °C. Additions of chemicals had a detrimental effect on the tannin quality. Through a protracted activity of moulds there occurs a degradation, while a short action acts favourably, because it does not increase the red colour, but tannins decrease considerably. Very good results were achieved through experiment No. 4, where the extraction was carried out at 90 °C, and by allowing it to stand for 72 hours there formed a precipitate which had O.B. (ratio number) = 72.2, and from which an extract with 70.1% tannin and O.B. (ratio number) = 77.8 was isolated. In experiment No. 7 it was established that at the raised temperature of extraction non-tannins were formed from tannins through the action of enzymes from leaves, as it was assumed by *Pottevin*. The action of *Aspergillus niger* to split tannin was strongest at 67 °C, and therefore the extraction of leaves must be performed in as short a time as possible at a temperature between 70—90 °C. There exist

possibilities to apply this procedure industrially, which is under consideration.

The action of isolated tannases was very intensive; they were capable to reduce the tannin content during 20 days by 69.1%.

4. The methods of determination of gallic acid were not reliable, and therefore the author examined the precipitation method with copper sulphate. The results were slightly higher than in theory. Copper sulphate ought always to be in excess of gallic acid. When working with tannin solutions, the author applied *Bennet's* absorption coefficient or the leather powder factor, and he performed a correction of gallic acid bound to leather powder. The best results were received by nonchromed leather powder. By increasing the extraction temperature from 30 to 100°C, also the content of free gallic acid increased from 0.70 to 0.82%, on the basis of which the author concluded that gallic acid was not the cause of the red colour being increased through the action of the temperature during the extraction. Fresh sap of Sumach leaves contained 0.31% gallic acid, while the ethereous extract of green-coloured leaves had ca. 1.15%. Extract of 25 Bé contained up to 2.8% free gallic acid.

5. Through isolation of pure tannin with ethyl acetate a substance strongly resembling pentagalloyl glucose was obtained, but through a hydrolysis of this substance a large quantity of gallic acid was obtained, which opened the way to the assumption that digallic acid (a depside) was present. Acetylation yielded a compound which, in elementary analysis, yielded a smaller percentage of carbon than it would theoretically correspond to penta (triacetyl) galloyl glucose. The same was also corroborated by the methylated product. On the basis of these investigations the author concludes that according to its constitution Sumach tannin corresponds more to the "Chinese" tannin from Gall Sumach (*Rhus semialata*) than to tannin from Sicilian Sumach (*Rhus coriaria*).

6. Extraction of Sumach leaves by water was most influenced by the temperature and pH of the extraction water, by the duration of extraction and length of the battery. The most favourable water temperature was 60°C, while the water pH ought to be between 3.4 and 4.6. Longer extraction times give better yields, while the quality was not especially affected. At an extraction temperature of 60°C, six diffusers were sufficient, while extraction with combined cold and warm extraction required the application of nine diffusers.

7. Through experimental tanning the author established that with a pure leaf extract it was possible to produce good and bright leather, while the presence of woody particles in leaves yielded extracts producing a leather with its colour ready to change under the influence of light and air. The colour of tanned leather can, according to the author, be considerably improved by adding pinotan, NaHSO₃, and he achieved outstanding results by a combination of tanning with Chestnut extracts and salting out of Sumach tannin.

On the basis of which investigations the author concludes that the leaf of *Rhus cotinus* is in all respects a useful and usable raw material for the tanning industry. The tannin extract from these leaves, improved by various methods, represents a good tanning material capable of being used for obtaining bright and tough varieties of leather.

Prof. dr DUŠAN KLEPAC

**ISTRAŽIVANJA O DEBLJINI I VOLUMENU
JELOVE KORE U RAZLIČITIM
FITOCENOZAMA**

**RECHERCHES SUR L'ÉPAISSEUR ET
SUR LE VOLUME DE L'ÉCORCE CHEZ LE SAPIN
DANS LES ASSOCIATIONS DIFFÉRENTES.**

UDK 634.0.523 : 634.0.182.3

Sadržaj — Sommaire

Problem i cilj istraživanja — *But de la recherche*

Metoda rada — *Méthode de travail*

a) Meyerova metoda — *Méthode Meyer*

b) Vlastita metoda — *Méthode de l'auteur*

Područje istraživanja — *Région de recherches*

Materijal — *Matériaux*

Rezultati — *Résultats*

Verifikacija rezultata — *Vérification des résultats*

Promatranje dobivenih rezultata — *Discussion des résultats obtenus*

Zaključak — *Conclusion*

Literatura — *Bibliographie*

Résumé

PROBLEM I CILJ ISTRAŽIVANJA — BUT DE LA RECHERCHE

U nekim svojim radovima bavio sam se istraživanjima, koja su, pored ostalog, imala svrhu da se utvrdi, kako jela prirašćuje u različitim biljnim zajednicama. Rezultati koje sam dobio na tom području ponukali su me, da nastavim sličnim istraživanjima s obzirom na neke druge elemente, koji još nisu dovoljno proučeni.

Za vrijeme istraživanja prirasta služio sam se metodom bušenja pomoću *Presslerova* svrdla. Nakon analize izvrtaka dobio sam, naravno, samo prirast drveta. *Prirast kore* ostao je *nepoznat*, koju je trebalo riješiti. U prvo vrijeme prirast kore nisam uzeo u obzir, jer sam pretpostavljao da ne doseže velike iznose, pa sam ga zanemario na račun koeficijenta sigurnosti. No, ako je prirast kore neznatan, poznavanje debljine kore i njezina volumena ipak je vrlo važno, bilo da se radi o kori kao otpatku ili o kori kao sirovini. Nije svejedno da li od ukupnoga godišnjeg etata u SFRJ od okruglo 20,000.000 m³ otpada na koru 10, 15 ili više postotaka.

Ova je studija predana za tisak 20. X. 1965.

Jasno je da postotak kore zavisi o vrsti drveća, o fitocenozi u kojoj dotična vrsta dolazi, o bonitetu itd. Zato sam naumio obratiti veću pažnju tom pitanju, utoliko više što mi nije poznato, da li se u našoj literaturi netko sistematski bavio spomenutim problemom.

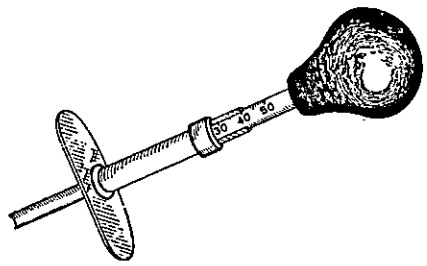
U ovoj studiji ograničio sam se samo na jelu u različitim biljnim zajednicama, te ova istraživanja teže u prvom redu cilju, da se utvrdi *debljina i volumen jelove kore u različitim fitocenzama*. U drugom redu svrha je ovoga rada, da se ispita i utvrdi *metoda rada* za utvrđivanje debljine i volumena kore.

METODA RADA — MÉTHODE DE TRAVAIL

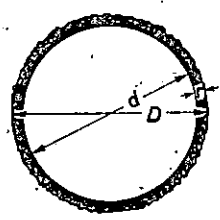
a) *Meyerova metoda — Méthode Meyer*

Švicarac H. A. Meyer istraživao je debljinu i volumen kore za neke američke vrste drveća. On je izradio posebnu metodu rada, koja se sastoji u tome, da se na temelju debljine kore u prsnoj visini izračuna volumen kore cijelog stabla.

Najprije se na velikom broju stabala u osnovnom stanju izmjeri debljina kore (r) pomoću specijalnoga švedskog instrumenta »Swedish bark gauge« (vidi Sl. 1.). Zatim se pomoću jednadžbi (2) i (3) izračunaju faktori kore (k) i (K).



Sl. - Fig. 1.



Sl. - Fig. 2.

$$D - d = r \dots \dots \dots (1)$$

(D) označuje prsni promjer stabla s korom, a (d) prsni promjer istog stabla bez kore.

Odnos između (D) i (d) izrazio je Meyer pravcem, koji prolazi ishodištem koordinatnog sistema.

$$d = k \cdot D \dots \dots \dots (2)$$

$$D = \frac{1}{k} \cdot d = K \cdot d \dots \dots \dots (3)$$

Obračun faktora (k) i (K) za veći broj stabala, tj. za sastojinu ili cijelu šumu obavlja se po teoriji najmanjih kvadrata.

Ako označimo s (V) totalnu drvenu masu stabla s korom, a s (v) tu masu bez kore, onda postotni udjel kore (p) u totalnoj drvenoj masi iznosi:

$$p = \frac{V - v}{V} \cdot 100 \quad \dots \quad (4)$$

Meyer je pretpostavio, da je oblični broj stabla s korom jednak obličnom broju stabla bez kore. Na temelju te pretpostavke izveo je iz jednadžbe (2) i (4) formulu (5) za postotni udio kore u totalnoj drvenoj masi stabla.

$$p = \frac{D^2 \frac{\pi}{4} hf - d^2 \frac{\pi}{4} hf}{D^2 \frac{\pi}{4} hf} \cdot 100 \quad \dots \quad (4a)$$

$$p = \frac{D^2 - d^2}{D^2} \cdot 100 = \frac{D^2 - D^2 \cdot k^2}{D^2} \cdot 100 \quad \dots \quad (4b)$$

$$p = (1 - k^2) 100 \quad \dots \quad (5)$$

Jednadžbu (3), odnosno faktor (K), upotrebljava Meyer za izračunavanje debljinskog prirasta kore. Ako godišnji debljinski prirast drveta iznosi (Z), onda se godišnji debljinski prirast kore (P kore) može odrediti po formuli (6).

$$P_{\text{kore}} = Z (K - 1) \quad \dots \quad (6)$$

b) Vlastita metoda — Methode de l'auteur

Sastoji se također u tome, da se na velikom broju stabala u osnovnom stanju izmjeri debljina kore pomoću spomenutoga švedskog instrumenta. Mjesto jednadžbi (2) i (3) služimo se jednadžbama (7) i (8). Pomoću njih izračunavamo faktore kore (k) i (K), koji će nam poslužiti za izračunavanje postotnog udjela kore i njezina prirasta po Meyerovim formulama (5) i (6).

$$r = a \cdot D + b \quad \dots \quad (7)$$

$$D - d = a \cdot D + b \quad \dots \quad (7a)$$

$$-d = a \cdot D - D + b \quad \dots \quad (7b)$$

$$\frac{d}{D} = 1 - a - \frac{b}{D} \quad \dots \quad (8)$$

Razlika između *Meyerove* i moje metode sastoji se u tome, što se po *Meyerovoj* metodi dobivaju *prosječni* podaci za koru bez obzira na debljinu stabla. Po mojoj metodi dobivamo podatke o kori za različite prsne promjere stabla.

Pri našim istraživanjima primijenili smo jednu i drugu metodu. Nakon toga smo verificirali dobivene rezultate *trećom metodom*, i to tako da smo volumen kore direktno izmjerili. Metodom sekcioniranja najprije smo utvrdili drvnu masu posječenih stabala s korom, a potom bez kore.

PODRUČJE ISTRAŽIVANJA — RÉGION DE RECHERCHES

Istraživanja smo obavili na području šuma Gorskog Kotara u šumarijama: Zalesina, Crni Lug, Delnice i Nacionalni park Risnjak. Obuhvaćene su tri fitocenoze gdje dolazi jela: *šuma jele i rebrače*, *Abieto-Blechnetum* (Horv.), *šuma jele i bukve*, *Fagetum-Abietosum* (Horv.) te *šuma jele i milave*, *Calamagrosteto-Abietum* (Horv.).

MATERIJAL — MATÉRIAUX

U svakoj je fitocenozi izabrano više tipičnih ploha, gdje smo pomoću švedskog instrumenta mjerili debljinu kore na jelovim stablima.

U fitocenozi *jele i rebrače* izmjerili smo debljinu jelove kore na 2.480 stabala ovako:

<i>Pokusna ploha</i>	<i>Šumarija</i>	<i>Broj mjerenja</i>
Sove	Crni Lug	341
Kender	Delnice	510
Belevine (VII, 1, d)	Zalesina	244
Jasle I. (VI, 3, f)	Zalesina	348
Jasle II. (VI, 3, c)	Zalesina	504
Tuški Laz (VII, 4, b)	Zalesina	533
	Ukupno:	2480

U fitocenozi *jele i bukve* izmjerili smo debljinu jelove kore na 1925 stabala:

<i>Pokusna ploha</i>	<i>Šumarija</i>	<i>Broj mjerenja</i>
Javornik	Delnice	423
Ruhač	Crni Lug	395
Crna Sušica (III, 6, 2)	Zalesina	565
Kupjački vrh (III, 2, f)	Zalesina	542
	Ukupno:	1925

U fitocenozi *jele i milave* izmjerili smo debljinu jelove kore na 908 stabala:

Pokusna ploha	Šumarija	Broj mjerenja
Javorov Kal	Nac. park. Risnjak	513
Tisje (III, b)	Zalesina	395
	Ukupno:	908

U svemu je obavljeno 5313 mjerenja na 5313 jelovih stabala.

REZULTATI — RESULTATS

a) Debljina jelove kore — Épaisseur de l'écorce pour le sapin

Izmjerene podatke o debljini jelove kore (r) izravnali smo po teoriji najmanjih kvadrata i dobili ove jednadžbe:

U šumi jele i rebrače:

za pok. plohu Sove	$r = 0'0378. D + 0'682$	(9)
za pok. plohu Kender	$r = 0'0397. D + 0'401$	(10)
za pok. plohu Belevine	$r = 0'0474. D + 0'419$	(11)
za pok. plohu Jasle I.	$r = 0'0336. D + 0'340$	(12)
za pok. plohu Jasle II.	$r = 0'0382. D + 0'348$	(13)
za pok. plohu Tuški Laz	$r = 0'0499. D + 0'179$	(14)
za svih 6 ploha kumulativno	$r = 0'0404. D + 0'412$	(15)

U šumi jele i bukve:

za pok. plohu Javornik	$r = 0'0406. D + 0'740$	(16)
za pok. plohu Ruhač	$r = 0'0595. D + 0'282$	(17)
za pok. plohu Crna Sušica	$r = 0'0439. D + 0'455$	(18)
za pok. plohu Kupjački Vrh	$r = 0'0470. D + 0'520$	(19)
za sve 4 plohe kumulativno	$r = 0'0455. D + 0'532$	(20)

U šumi jele i milave:

za pok. plohu Javorov Kal	$r = 0'0523. D + 0'681$	(21)
za pok. plohu Tisje	$r = 0'0716. D + 0'209$	(22)
za obje plohe kumulativno	$r = 0'0568. D + 0'540$	(23)

Prosječno za jelu $r = 0'0423. D + 0'555$ (24)

Jednadžbe (9) do (23) definiraju dvostruku debljinu jelove kore (r) u prsnoj visini stabla. (D) označuje prsni promjer jele s korom.

Rezultati o dvostrukoj debljini jelove kore svrstani su u tabelama (1) i (2), a predloženi su grafički na slikama (3a), (3b) i (4).

b) Prvi faktor kore — Premier facteur de l'écorce $\left(k = \frac{d}{D}\right)$

Faktor kore (k), tj. kvocijent $\left(\frac{d}{D}\right)$ izračunali smo na dva načina:

prvo po vlastitoj metodi, tj. iz jednadžbi (9) do (24); drugo po Meyerovoj metodi.

PROSJEČNA DVOSTRUKA DEBLJINA JELOVE KORE U FITOCENOZAMA													
DOUBLE L'ÉPAISSEUR DE L'ÉCORCE POUR LE SAPIN DANS L'ASSOCIATION:													
JELE I REBRAČE - <i>Abies-Blechnetum</i> (Horvat)						JELE I BUKVE - <i>Pagetum-Abietosum</i> (Horv)				MILAVE I JELE CILJANAGROBLETU- <i>Abietum</i> (Horvat)			
PROSNI PROMJER	ŠUMSKI PREDJEL - MASSIF:												
	SOVE (1)	KENDER (2)	BELEVINE (3)	JASLE I. (4)	JASLE II. (5)	TUŠKI LAZ (6)	JAVORNIK (7)	RUHAČ (8)	CRNA SUSICA (9)	KUPJAČKI VRH (10)	JAVOROV KAL (11)	TISJE (12)	PROSNI PROMJER
CENTIMETARA													
10	1 060	0 798	0 893	0 676	0 730	0 678	1 146	0 877	0 294	0 990	1 204	0 925	10
15	1 219	0 997	1 130	0 844	0 921	0 927	1 349	1 175	1 114	1 225	1 466	1 283	15
20	1 438	1 195	1 367	1 012	1 112	1 177	1 552	1 472	1 393	1 460	1 727	1 641	20
25	1 627	1 394	1 604	1 180	1 303	1 426	1 755	1 770	1 553	1 695	1 989	1 999	25
30	1 816	1 592	1 844	1 348	1 494	1 676	1 958	2 067	1 772	1 930	2 250	2 357	30
35	2 005	1 791	2 079	1 516	1 685	1 925	2 161	2 365	1 992	2 465	2 512	2 715	35
40	2 194	1 989	2 315	1 684	1 876	2 175	2 364	2 662	2 211	2 400	2 773	3 073	40
45	2 383	2 188	2 552	1 852	2 067	2 424	2 567	2 960	2 431	2 635	3 035	3 431	45
50	2 572	2 366	2 789	2 020	2 258	2 674	2 770	3 257	2 650	2 870	3 296	3 789	50
55	2 761	2 585	3 026	2 188	2 449	2 923	2 973	3 555	2 870	3 105	3 559	4 147	55
60	2 950	2 783	3 263	2 356	2 640	3 173	3 176	3 852	3 089	3 340	3 819	4 505	60
65	3 139	2 982	3 500	2 524	2 831	3 422	3 379	4 150	3 309	3 575	4 081	4 863	65
70	3 328	3 180	3 737	2 692	3 022	3 672	3 582	4 447	3 528	3 810	4 342	5 227	70
75	3 517	3 379	3 974		3 213	3 921	3 785		3 718	4 045	4 604		75
80	3 706	3 577			3 404	4 171	3 988		3 967	4 280	4 865		80
85	3 895	3 776			3 595		4 191		4 187	4 515	5 127		85
90		3 974			3 786						5 388		90
95		4 173			3 977								95

U šumi jele i rebrače: po vlastitoj metodi: po Meyerovoj metodi:

$$\text{za pok. plohu Sove} \dots k = 0,9622 - \frac{0,682}{D} \text{ (9a); } k = 0,946 \pm 0,00211$$

$$\text{za pok. plohu Kender} \dots k = 0,9603 - \frac{0,401}{D} \text{ (10a); } k = 0,949 \pm 0,00185$$

$$\text{za pok. plohu Belevine} \dots k = 0,9526 - \frac{0,419}{D} \text{ (11a); } k = 0,939 \pm 0,00304$$

$$\text{za pok. plohu Jasle I.} \dots k = 0,9664 - \frac{0,340}{D} \text{ (12a); } k = 0,955 \pm 0,00199$$

$$\text{za pok. plohu Jasle II.} \dots k = 0,9618 - \frac{0,348}{D} \text{ (13a); } k = 0,953 \pm 0,00099$$

$$\text{za pok. plohu Tuški Laz} \dots k = 0,9501 - \frac{0,179}{D} \text{ (14a); } k = 0,944 \pm 0,00780$$

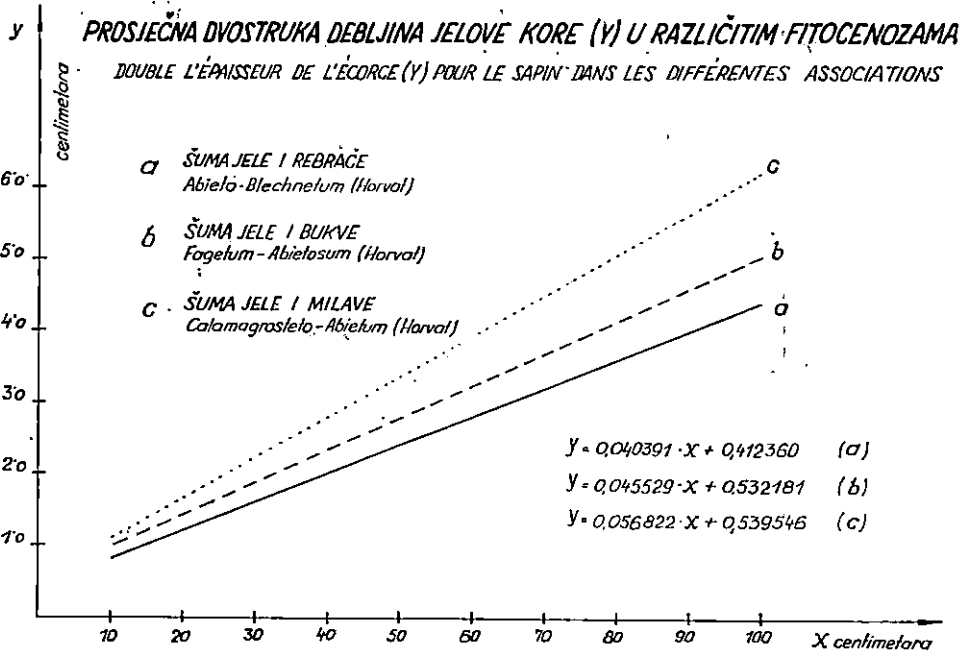
$$\text{za svih 6 ploha kumulativno} \dots k = 0,9596 - \frac{0,412}{D} \text{ (15a); } k_1 = 0,948 \pm 0,00456$$

TABELA - Tab. 2

**PROSJEČNA DVOSTRUKA DEBLJINA JELOVE KORE
(Y) U RAZLIČITIM FITOCENOZAMA**

DOUBLE L'ÉPAISSEUR DE L'ÉGORCE (Y) POUR LE SAPIN
DANS LES DIFFÉRENTES ASSOCIATIONS

PRŠNI PROMJER	ŠUMA JELE I REBRAČE <i>Abieto-Blechnelum</i> (Horvat) (a)	ŠUMA JELE I BUKVE <i>Fagetum-Abietasum</i> (Horvat) (b)	ŠUMA JELE I MILAVE <i>Calamagrosteto- Abietum</i> (Horvat) (c)	PRŠNI PROMJER
x	y			x
centimetara				
10	0,816	0,987	1,108	10
15	1,018	1,215	1,392	15
20	1,220	1,443	1,676	20
25	1,422	1,670	1,960	25
30	1,624	1,900	2,244	30
35	1,826	2,126	2,528	35
40	2,028	2,353	2,812	40
45	2,229	2,581	3,097	45
50	2,432	2,809	3,381	50
55	2,634	3,036	3,665	55
60	2,836	3,264	3,949	60
65	3,038	3,492	4,233	65
70	3,240	3,719	4,517	70
75	3,442	3,947	4,801	75
80	3,644	4,175	5,085	80
85	3,846	4,402	5,369	85
90	4,048	4,630	5,654	90
95	4,250	4,857	5,938	95
100	4,451	5,085	6,222	100



Sl-Fig. 4.

c) Drugi faktor kore — Second facteur de l'écorce $\left(K = \frac{1}{k} = \frac{D}{d} \right)$

Faktor (K), tj. recipročna vrijednost prvog faktora (k) definiran je jednačbama (9a) do (24a).

Prosječna vrijednost faktora (K) izračunana po Meyerovoj metodi iznosi ovako: -

U šumi jele i rebrače:

za pok. plohu Sove	K = 1'057 ± 0'00376
za pok. plohu Kender	K = 1'053 ± 0'00235
za pok. plohu Belevine	K = 1'065 ± 0'00342
za pok. plohu Jasle I.	K = 1'047 ± 0'00308
za pok. plohu Jasle II.	K = 1'049 ± 0'00286
za pok. plohu Tuški Laz	K = 1'059 ± 0'00295
za svih 6 ploha kumulativno	K ₁ = 1'054 ± 0'00116

U šumi jele i bukve:

za pok. plohu Gornji Javornik	K = 1'063 ± 0'00255
za pok. plohu Ruhač	K = 1'074 ± 0'00666
za pok. plohu Crna Sušica	K = 1'060 ± 0'00175
za pok. plohu Kupjački Vrh	K = 1'064 ± 0'00523
za sve 4 plohe kumulativno	K ₂ = 1'064 ± 0'00201

U šumi jele i milave:

za pok. plohu Javorov Kal $K = 1'078 \pm 0'00329$
 za pok. plohu Tisje $K = 1'086 \pm 0'00151$
 za obje plohe kumulativno $K_3 = 1'081 \pm 0'00193$
 Prosječno za jelu $K_4 = 1'061 \pm 0'00118$

d) Postotni udio kore u totalnoj drvenoj masi za jelova stabla
 Pourcentage de l'écorce chez les sapins

Postotni udio jelove kore u totalnoj drvenoj masi stabla izračunali smo po formuli (5) najprije na temelju formula (9a) do (24a), a zatim na osnovi prosječnog faktora kore (k), izračunanoga po Meyerovoj metodi.

Rezultati, koji su dobiveni na prvi način, svrstani su u tabelama (3) i (4) te prikazani grafički na slici 5.

TABELA-Tab.3

PROCENTUALNO UČEŠĆE KORE U TOTALNOJ DRVENOJ MASI JELE LA PROPORTION DU VOLUME EN ÉCORCE CHEZ LES SAPINS													
PRVNI PROMJER	ŠUMA JELE I REBRAČE Abieto - Blechnetum (Hrvat)						ŠUMA JELE I BUKVE Fagetum - Abiesofum (Hrvat)				ŠUMA JELE I MILAVE Cofornogastebo- Abietum (Hrvat)		PRVNI PROMJER
	SOVE (1)	KENDER (2)	BELEVINE (3)	JASLE I. (4)	JASLE II. (5)	TUŠKI LAZ (6)	JAVORNIK (7)	RUNAČ (8)	CRNA SLUŠICA (9)	KUPAČKI VRH (10)	JAVOROV KAL (11)	TISJE (12)	
cm	o/o											cm	
10	20,1	15,3	17,1	13,1	14,1	13,1	24,6	16,8	17,1	18,8	22,6	17,6	10
15	16,0	12,8	14,5	10,9	11,9	12,0	17,2	15,0	14,3	15,7	18,6	16,4	15
20	13,9	11,6	13,2	9,9	10,8	11,4	14,9	14,2	12,9	14,1	16,5	15,7	20
25	12,6	10,8	12,4	9,2	10,2	11,1	13,5	13,7	12,0	13,1	15,3	15,4	25
30	11,7	10,3	11,9	8,8	9,7	10,9	12,6	13,3	11,5	12,5	14,4	15,1	30
35	11,1	10,0	11,5	8,5	9,4	10,7	12,0	13,1	11,1	11,9	13,8	14,9	35
40	10,7	9,7	11,2	8,2	9,2	10,6	11,5	12,9	10,7	11,6	13,4	14,8	40
45	10,3	9,5	11,0	8,1	9,0	10,5	11,1	12,7	10,5	11,4	13,0	14,7	45
50	10,0	9,3	10,8	7,9	8,8	10,4	10,8	12,6	10,3	11,2	12,7	14,6	50
55	9,8	9,2	10,7	7,8	8,7	10,3	10,5	12,5	10,2	11,0	12,5	14,5	55
60	9,6	9,1	10,6	7,7	8,6	10,3	10,3	12,4	10,0	10,8	12,3	14,5	60
65	9,4	9,0	10,5	7,6	8,5	10,3	10,1	12,4	9,9	10,7	12,2	14,4	65
70	9,3	8,9	10,4	7,5	8,4	10,2	10,0	12,3	9,8	10,6	12,0	14,4	70
75	9,2	8,8	10,3	7,5	8,4	10,2	9,8	12,3	9,7	10,5	11,9	14,3	75
80	9,1	8,7	10,3	7,4	8,3	10,2	9,7	12,2	9,7	10,4	11,8	14,3	80
85	9,0	8,7	10,2	7,4	8,3	10,1	9,6	12,2	9,6	10,3	11,7	14,3	85
90	8,9	8,6	10,1	7,3	8,2	10,1	9,5	12,1	9,6	10,3	11,6	14,2	90
95	8,8	8,6	10,1	7,3	8,2	10,1	9,4	12,1	9,5	10,2	11,5	14,2	95
100	8,7	8,6	10,0	7,3	8,2	10,1	9,4	12,1	9,5	10,2	11,5	14,2	100

Rezultati, dobiveni na drugi način, glase:

U šumi jele i rebrače:

za pokusnu plohu Sove $p = 10,5\%$
 za pokusnu plohu Kender $p = 9,9\%$
 za pokusnu plohu Belevine $p = 11,8\%$
 za pokusnu plohu Jasle I. $p = 8,8\%$
 za pokusnu plohu Jasle II. $p = 9,2\%$
 za pokusnu plohu Tuški Laz $p = 10,9\%$
 za svih 6 ploha kumulativno $p_1 = 10,1\%$

TABELA - Tab. 4

PROCENTUALNO UČEŠĆE KORE (p) U TOTALNOJ DRVNOJ MASI JELE ZA RAZLIČITE FITOCENOZE LA PROPORTION DU VOLUME EN ÉCORCE CHEZ LE SAPIN DANS LES DIFFÉRENTES ASSOCIATIONS				
PROSVI PROMJER	ŠUME JELE I REBRAČE <i>Abieto- Blechnetum (Horvat)</i> (a)	ŠUME JELE I BUKVE <i>Fogetum Abietosum (Horvat)</i> (b)	ŠUME JELE I MILAVE <i>Calamagrosteto- Abietum (Horvat)</i> (c)	PROSVI PROMJER
cm	%			cm
10	15,6	18,8	20,9	10
15	13,1	15,5	17,7	15
20	11,8	13,9	16,0	20
25	11,1	12,9	15,1	25
30	10,5	12,2	14,4	30
35	10,2	11,8	13,9	35
40	9,9	11,4	13,6	40
45	9,7	11,1	13,3	45
50	9,5	10,9	13,1	50
55	9,3	10,7	12,9	55
60	9,2	10,6	12,7	60
65	9,1	10,4	12,6	65
70	9,0	10,3	12,5	70
75	9,0	10,2	12,4	75
80	8,9	10,2	12,3	80
85	8,8	10,1	12,2	85
90	8,8	10,0	12,2	90
95	8,7	10,0	12,1	95
100	8,7	9,9	12,1	100

U šumi jele i bukve:

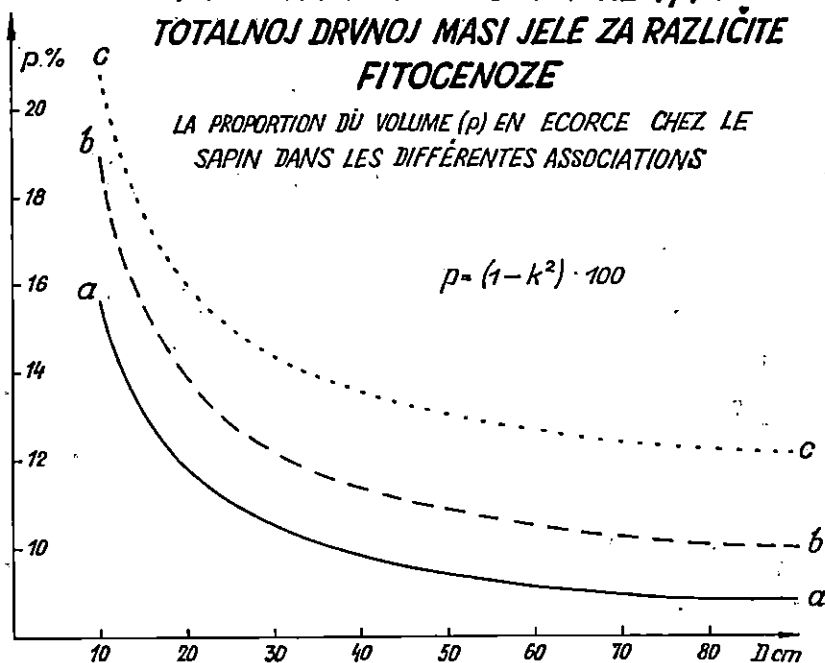
za pokusnu plohu Gornji Javornik	p = 11,5%
za pokusnu plohu Ruhač	p = 13,3%
za pokusnu plohu Crna Sušica	p = 10,9%
za pokusnu plohu Kupjački Vrh	p = 11,8%
za sve 4 plohe kumulativno	p ₂ = 11,6%

U šumi jele i milave:

za pokusnu plohu Javorov Kal	p = 14,1%
za pokusnu plohu Tisje	p = 15,4%
za obje plohe kumulativno	p ₃ = 14,4%
Prosječno za jelu	p ₄ = 11,3%

**PROCENTUALNO UČEŠĆE KORE (p) U
TOTALNOJ DRVNOJ MASI JELE ZA RAZLIČITE
FITOCENOZE**

LA PROPORTION DU VOLUME (p) EN ECORCE CHEZ LE
SAPIN DANS LES DIFFÉRENTES ASSOCIATIONS



- a** ŠUMA JELE I REBRAČE - ABIETO-BLECHNETUM (Horv.)..... $k=0,9596-\frac{0,412}{D}$
b ŠUMA JELE I BUKVE - FAGETUM-ABIETOSUM (Horv.)... $k=0,9545-\frac{0,532}{D}$
c ŠUMA JELE I MILAVE - CALAMAGROSTETO-ABIETUM (Horv.)... $k=0,9432-\frac{0,540}{D}$

Sl.-Fig. 5.

VERIFIKACIJA REZULTATA — VÉRIFICATION DES RÉSULTATS

Za verifikaciju dobivenih rezultata izabrali smo pokusnu plohu Tuški Laz u fakultetskoj šumariji Zalesina. U toj smo plohi posjekli 16 jelovih stabala različitih prsnih promjera (D).

U tabeli (5) navedeni su podaci za 16 jelovih stabala s ovim oznakama: D = prsni promjer stabla s korom, d = prsni promjer bez kore, H = visina stabla do 7 cm debljine, M = drvena masa stabla s korom do 7 cm debljine, m = drvena masa stabla bez kore do 7 cm debljine, F = oblični broj stabla s korom, f = oblični broj stabla bez kore, p = postotak kore.

Drvne mase (M) i (m) utvrdili smo po istoj metodi: kubiciranjem sek-cija uz upotrebu milimetarske Fluryjeve promjerke.

Tab. 5

Broj stabla Nombre de tige	D	H	M	F	d	H	m	f	p
	cm	m	m ³		cm	m	m ³		%
1	56,1	29,0	3'379	0'488	53,7	29,0	2'948	0'465	12,8
2	44,1	28,6	2'075	0'511	41,9	28,6	1'869	0'509	9,9
3	47,4	30,4	2'503	0'499	45,5	30,4	2'253	0'488	10,0
4	63,4	31,3	3'801	0'407	61,4	31,3	3'389	0'387	10,9
5	33,6	26,0	1'273	0'598	32,0	26,0	1'122	0'581	11,9
6	42,9	28,0	1'857	0'494	39,5	28,0	1'635	0'513	12,0
7	19,3	12,2	0'205	0'651	18,2	12,2	0'184	0'659	10,0
8	43,0	29,7	2'061	0'512	41,3	29,7	1'901	0'512	7,8
9	74,9	36,95	7'442	0'472	71,8	36,95	6'637	0'459	9,3
10	15,4	13,3	0'124	0'646	14,6	13,3	0'111	0'645	11,1
11	63,2	32,85	4'600	0'463	60,5	32,85	4'021	0'442	12,6
12	28,7	18,7	0'506	0'532	27,6	18,7	0'458	0'521	9,5
13	86,4	34,35	8'492	0'434	82,5	34,35	7'728	0'433	9,0
14	76,8	35,6	7'557	0'486	73,8	35,6	6'840	0'476	9,5
15	22,4	12,5	0'300	0'739	21,4	12,5	0'227	0'612	9,2
16	69,1	35,3	5'366	0'409	65,9	35,3	4'813	0'403	10,3
	786,7		51'541		751,6		46'136		10,5

Iz tabele (5) vidimo, da ukupna drvena masa s korom iznosi 51,541 m³, a drvena masa bez kore 46,136 m³, iz čega proizlazi, da na koru otpada 5,405 m³ ili 10,5% od ukupne drvene mase. Taj se rezultat slaže s rezultatom, koji smo dobili i po *vlastitoj* i po *Meyerovoj* metodi na temelju 533 mjerenja kore u prsnoj visini stabla na pokusnoj plohi Tuški Laz.

Podaci u tabeli (5) daju nam uvid u to, kako se kreću *oblični brojevi stabala s korom i bez kore*. Samo u dva slučaja (za šesto i sedmo stablo) oblični broj stabla bez kore veći je od obličnog broja stabla s korom. Kod svih je ostalih stabala oblični broj stabla bez kore *manji* od obličnog broja stabla s korom. Ako uzmemo u obzir svih 16 stabala proizlazi, da *prosječni oblični broj stabala bez kore* iznosi 0,454; za stabla s korom taj je iznos 0,464. Iz *pređašnjega slijedi*, da formula (5) daje *preniske rezultate za postotni udio kore*. To se jasno vidi, ako obavimo obračun postotka kore po *Meyerovoj* metodi samo za tih 16 stabala, tj. na temelju 16 mjerenja. U tom slučaju dobivamo, da spomenuti postotak iznosi samo 9%.

Negativne pogreške, koje nastaju upotrebom formule (5), djelomično se kompenziraju s pozitivnom pogreškom, koju može prouzrokovati švedski instrument za mjerenje kore, ako zađe u novi god.

PROMATRANJE DOBIVENIH REZULTATA

DISCUSSION DES RÉSULTATS OBTENUS

Usporedimo li rezultate koje smo dobili po objema metodama, vidimo da se prilično podudaraju. Prva metoda daje prosječne rezultate bez obzira na debljinu stabla, a druga metoda daje rezultate za različite prsne promjere stabala.

Debljina kore kao i njezin postotni udio (p) u ukupnoj drvnoj masi stabla zavisi o različitim faktorima. To su u prvom redu *debljina stabla* (tj. prsni promjer), zatim *ekološke prilike* i *sastojinski odnosi*.

Što su stabla deblja, imaju veću koru. Odnos između debljine kore i prsnog promjera stabla jest *linearan*.

Iz rezultata u tabeli 3 i grafikona na slici 4 vidimo da postotni udjel kore (p) u ukupnoj drvnoj masi stabla pada s porastom prsnog promjera; što je prsni promjer stabla manji, postotak kore je veći, i obratno.

Da bismo ispitali utjecaj ekoloških prilika na debljinu i volumen jelove kore, naša smo istraživanja osnivali na biljnim zajednicama, u kojima jela dolazi. Došli smo do sličnog zaključka kao i pri istraživanju debljinskog prirasta jele. U fitocenozi jele i rebrače debljina je jelove kore *najmanja*; u fitocenozi jele i bukve je *veća*, a u fitocenozi jele i milave *najveća*. To se vidi iz tabele 4 te iz slike 4. Dobiveni su rezultati u skladu s našim očekivanjima. Na najlošijim stojbinama, to će reći u fitocenozi jele i milave kora je u svom apsolutnom i relativnom iznosu najdeblja. Na najboljim stojbinama, tj. u fitocenozi jele i rebrače ona je najtanja. No, pri tome valja istaknuti da to vrijedi u *prosjeku* za veliki broj sastojina. U pojedinačnim slučajima može se dogoditi, da jela na silikatu ima deblju koru od jele, koja raste u susjednoj fitocenozi na vapnencu. Na primjer jelova stabla na silikatu u 3. pokusnoj plohi Belevine imaju deblju koru od jelovih stabala na vapnencu u 9. pokusnoj plohi Crna Sušica. Na slici 3 pravac 3 je strmiji od pravca 9. No, ako kumuliramo sve pravce, odmah je uočljivo, da je pravac koji odgovara prosjeku položiti na silikatu nego na vapnencu, što znači da je *prosječna* debljina kore na silikatu *tanja* od one na vapnencu.

Zašto je na pokusnoj plohi Belevine jelova kora deblja nego na plohi Crna Sušica? Pored ekoloških faktora na debljinu jelove kore utječu i drugi faktori kao npr. struktura sastojine, gustoća sastojine, tj. temeljnica, način gospodarenja itd. Na pokusnoj plohi Belevine temeljnica je manja; sastojina je rjeđa; stabla su na taj način jače izložena vanjskim utjecajima, pa su razvila deblju koru.

Rezultati za pokusne plohe Jasle I i Jasle II (vidi tabelu 1 i 3) različno se međusobno razlikuju, premda se radi o istoj fitocenozi i istom bonitetu. No, pokusna ploha Jasle I.* predstavlja sastojinu, koja je više jednodobna nego preborna, a nalazi se u vrlo zaštićenom položaju, za razliku od pokusne plohe Jasle II., koja obuhvaća cijeli odsjek VI, 3, c te ima izrazitu prebornu strukturu s manjom temeljnicom.

Iz tih primjera vidimo, da sastojinski čimbenici jako utječu na debljinu kore. U gušćim sastojinama kora je tanja nego u rjeđima; u prebornim šumama kora je deblja nego u jednodobnima. Utjecaj sastojinskih čimbenika gdjekad je tako jak, da može potpuno maskirati djelovanje ekoloških prilika. Pokusne plohe Belevine i Crna Sušica to vrlo dobro ilustriraju.

A sada ispitajmo, da li su prosječne razlike u debljini jelove kore *signifikantne* s obzirom na tri fitocenoze, u kojima smo obavljali ispiti-

* Opis te plohe nalazi se u *Šumarskom listu* br. 1 od 1955. u mom članku »*Vrijeme prijelaza*«.

vanja. U tu ćemo svrhu razmotriti faktore kore (K), koje smo dobili kao prosječne vrijednosti za pojedine fitocenoze.

Za šumu jele i rebrače . . . $K_1 = 1'054 \pm \sigma_1$; $\sigma_1 = \pm 0'001165$
 Za šumu jele i bukve . . . $K_2 = 1'064 \pm \sigma_2$; $\sigma_2 = \pm 0'002006$
 Za šumu jele i milave . . . $K_3 = 1'081 \pm \sigma_3$; $\sigma_3 = \pm 0'001934$

Dalje navedeni račun pokazuje, da su razlike $(K_2 - K_1)$ i $(K_3 - K_2)$ *signifikantne*, jer je zadovoljen zahtjev da je:

$$K_2 - K_1 > 2 \sqrt{\sigma_1^2 + \sigma_2^2}$$

$$K_3 - K_2 > 2 \sqrt{\sigma_2^2 + \sigma_3^2}$$

Pošto smo razmotrili naše rezultate i kritički se na njih osvrnuli, sada ćemo ih usporediti s rezultatima ostalih istraživača.

Mi smo izračunali da *volumen jelove kore*, izražen u postocima od ukupne drvene mase, iznosi *prosječno 11%*. Najniži podatak dobili smo na pokusnoj plohi Jasle I. (8,8%), a najviši na pokusnoj plohi Tisje (15,4%).

Prema *Fluryju* postotak jelove kore kreće se u granicama od 8,3% do 12,3%.

Što se tiče prvog faktora kore (k), mi smo izračunali da za jelu iznosi *prosječno 0'942*. Taj nam faktor služi za reduciranje vremena prijelaza, dobivenih pomoću *Presslerova* svrdla, na ispravnu vrijednost. Izračunani faktor ($k = 0'942$) kaže nam, da vrijeme prijelaza treba smanjiti za 5,8%, ako želimo uzeti u obzir koru.

U jednoj instrukciji za uređivanje šuma u Savoji (*Aménagement Savoyards*, Chambéry, 1950) našao sam prijedlog, da se vremena prijelaza, izmjerena *Presslerovim* svrdlom, smanje za 6% na račun prirasta kore. Prema tome vidimo, da se i za naše prilike može uzeti da na debljinski prirast kore otpada *prosječno 6%*, kako smo to bili dosada a priori uzeli prema *Schaefferu*. (Vidi o tome detaljnije u mome članku »*Vrijeme prijelaza*«, *Šumarski list* br. 1 od 1953.)

Rezultati o drugom faktoru kore (K) daju nam direktan uvid u prirast kore. Faktorom (K) treba pomnožiti debljinski prirast, koji smo izračunali pomoću *Presslerova* svrdla, da bismo dobili ispravne vrijednosti. Mi smo izračunali, da taj faktor iznosi za jelu *prosječno 1'061*, što će reći da od ukupnoga debljinskog prirasta jele otpada 6,1% na prirast kore.

Zanimljivo je spomenuti, da su u Njemačkoj *Loetsch* i *Vanselow* došli do istog rezultata na temelju *Fluryjevih* podataka o debljini jelove kore.

Loetsch operira faktorom (K) u iznosu od 1,063 za jelu.

ZAKLJUČAK — CONCLUSION

1. Najtanju koru ima jela u fitocenozi jele i rebrače. Za tu fitocenozu faktori kore u istraživanim sastojinama *prosječno* iznose: $k = 0'948 \pm \pm 0'004561$; $K = 1'054 \pm 0'001165$.

Za tu fitocenozu postotak jelove kore iznosi *prosječno* oko 10,1% od ukupne drvene mase.

Najdeblju koru ima jela u fitocenozi jele i milave, gdje faktori kore u istraživanim sastojinama iznose prosječno: $k = 0'925 \pm 0'002184$; $K = 1'081 \pm 0,001934$.

U toj fitocenozi postotak jelove kore iznosi prosječno oko 14,4% od ukupne drvene mase.

U fitocenozi jele i bukve jelova je kora u *prosijeku* deblja od kore u šumi jele i rebrače, a tanja od kore u šumi jele i milave. Za fitocenozu jele i bukve faktori kore u istraživanim sastojinama iznose u prosjeku: $k = 0'940 \pm 0'004501$; $K = 1'064 \pm 0'002006$.

Za tu fitocenozu postotak jelove kore iznosi prosječno oko 11,6% od ukupne drvene mase.

2. Volumen jelove kore, izražen u postocima od ukupne drvene mase, iznosi prosječno 11% uzimajući u obzir sve sastojine, u kojima su obavljena istraživanja.

3. Faktor kore (k) iznosi za jelu prosječno $0'942 \pm 0'00291$ uzevši u obzir sve sastojine, u kojima su obavljena istraživanja.

4. Drugi faktor kore (K) iznosi za jelu prosječno $1'061 \pm 0'00118$, što znači da na debljinski prirast jelove kore otpada prosječno oko 6% od ukupnoga debljinskog prirasta jele.

5. Oblični broj jele bez kore manji je od obličnog broja jele s korom. To je razlog da *Meyerova* formula (5) za postotak kore daje nešto niže rezultate.

6. Pomoću švedskog instrumenta »Swedish bark gauge« mogu se dobiti previsoki rezultati za debljinu kore, ako nož tog instrumenta uđe u novi (najmlađi) god.

7. Negativne i pozitivne sistematske pogreške, koje su navedene pod (5) i (6) mogu se donekle kompenzirati.

LITERATURA — BIBLIOGRAPHIE

1. *Anonymus*, Aménagements Savoyards 17^e Circoncription, Chambéry 1950.
2. *Chamberlain B., Meyer H. A.*, Bark Volume in Cordwood, *Tappi* 1950.
3. *Bruce D., Schumacher F.*, Forest Mensuration, New York 1942.
4. *Flury Ph.*, Untersuchungen aus dem geplenterten Buchen-Niederwald, *MSV*, 1931, Bd. XVII., S. 33—74.
5. *Huffel G.*, Économie forestière, tome deuxième, Paris 1919.
6. *Klepac D.*, Vrijeme prijelaza, *Šumarski list*, Zagreb 1953.
7. *Klepac D.*, Istraživanja debljinskog prirasta jele u najraširenijim fitocenzama Gorskog Kotara, *Glasnik za šumske pokuse*, br. 12, Zagreb 1956.
8. *Loetsch F.*, Massenzuwachsermittlung durch Bohrspanproben unter Anwendung mathematisch-statistischer Methoden, *Zeitschrift für Weltforstwirtschaft*, 16/3, 1953.
9. *Meyer H. A.*, Methods of forest growth determination, Agricultural Experiment Station, State College, Pennsylvania 1942.
10. *Meyer H. A.*, Bark Volume Determination in Trees, *Journal of Forestry*, 1946.
11. *Schaeffer L.*, Cours d'aménagement, Nancy 1952.
12. *Schiffel A.*, Stärke und Inhalt der Weissföhrenrinde, *Centralblatt für das gesamte Forstwesen*, 1907, str. 102.

Primjedba: Navedena je istraživanja materijalno omogućio Rektorat Sveučilišta u Zagrebu, na čemu mu ovdje zahvaljujem. Zahvaljujem i Šumskom gospodarstvu Poljoprivredno-šumarskog fakulteta u Zagrebu, koje mi je izašlo u susret na terenu prilikom spomenutih istraživanja.

Apsolventima šumarstva *Mirku Ščetincu, Miljenku Komorčecu i Radovanu Križancu*, koji su mi pomagali u tom poslu, također lijepa hvala.

Résumé

1. L'écorce la plus mince se trouve chez le sapin dans l'association du sapin à blechnum (*Abieto-Blechnetum* Horvat). Pour ce groupement les facteurs de l'écorce dans les peuplements étudiés s'élèvent en moyenne à: $k = 0,948 \pm 0,004561$; $K = 1,054 \pm 0,001165$.

Pour ce groupement le pourcentage de l'écorce chez le sapin s'élève en moyenne à 10,1% de volume total.

L'écorce la plus épaisse se trouve chez le sapin dans l'association du sapin à calamagrostis (*Calamagrosteto-Abietum* Horvat), où les facteurs de l'écorce dans les peuplements étudiés s'élèvent en moyenne à: $k = 0,925 \pm 0,002184$; $K = 1,081 \pm 0,001934$.

Dans ce groupement le pourcentage de l'écorce chez le sapin s'élève en moyenne à 14,4% de volume total.

Dans l'association du hêtre à sapin (*Fagetum abietetosum* Horvat) l'écorce du sapin est en moyenne plus épaisse que l'écorce dans la sapinière à blechnum, et elle est plus mince que l'écorce dans la sapinière à calamagrostis. Pour la hêtraie à sapin les facteurs de l'écorce du sapin dans les peuplements étudiés s'élèvent en moyenne à: $k = 0,940 \pm 0,004501$; $K = 1,064 \pm 0,002006$.

Pour ce groupement le pourcentage de l'écorce chez le sapin s'élève en moyenne à 11,6% de volume total.

2. Le volume de l'écorce exprimé en pourcentage du volume total s'élève en moyenne à 11% tenant compte de tous les peuplements, où les recherches ont été effectuées.

3. Le facteur de l'écorce (k) pour le sapin s'élève en moyenne à $0,942 \pm 0,00291$ tenant compte de tous les peuplements, où les recherches ont été effectuées.

4. Le second facteur de l'écorce (K) pour le sapin s'élève en moyenne à $1,061 \pm 0,00118$, c'est-à-dire, que l'accroissement en diamètre de l'écorce du sapin participe en moyenne avec 6% à l'accroissement total en diamètre du sapin.

5. Le coefficient de forme pour le sapin sans écorce est moindre que le coefficient de forme pour le sapin avec écorce. C'est la raison pour laquelle la formule Meyer (5) pour le pourcentage de l'écorce donne des résultats un peu plus inférieurs.

6. A l'aide de l'instrument suédois »Swedish bark-gauge« (phléomètre suédois) on peut obtenir des résultats trop élevés pour l'épaisseur de l'écorce, si la lame de cet instrument pénètre le cerne nouveau (le plus jeune cerne).

7. Les erreurs systématiques négatives et positives mentionnées sous (5) et (6) se compensent dans une certaine mesure.

Prof. dr BORIVOJ EMROVIĆ

KONSTRUKCIJA JEDNOULAZNIH TABLICA — TARIFA

(Tarife za jelu na silikatnoj podlozi)

CONSTRUCTION OF SINGLE-ENTRY VOLUME TABLES — TARIFFS

(Tariffs for Silver Fir on silicate parent rock)

UDK 634.0.524.315 : 634.0.174.7 *Abies alba* Mill.

Sadržaj — Contents

1. Uvod — *Introduction*
2. Teoretska postavka — *Theoretical formulation*
3. Material — *Material*
4. Konstrukcija tarifa — *Construction of tariffs*
 - 4.1 Određivanje veličine konstante B — *Determining the magnitude of constant B*
 - 4.2 Konstrukcija funkcionalnog papira — *Construction of functional paper*
 - 4.3 Određivanje reducirane mase modelnih stabala — *Determining the reduced volume of the model trees*
 - 4.4 Određivanje veličine parametra — *Determining the magnitude of parameter*
 - 4.5 Meyerova korektura — *Meyer's correction*
 - 4.6 Konstrukcije tarifnih nizova — *Constructions of tariff sequences*
 - 4.7 Određivanje veličine parametra — *Determining the magnitude of parameter*
 - 4.8 Izbor tarife — *Choice of tariff*
5. Konstrukcija tarifa grafičkim načinom bez upotrebe funkcionalnog papira — *Constructing tariffs graphically without using functional paper*
 - 5.1 Obrazloženje — *Explanation*
 - 5.2 Drvnogromadne linije — *Volume lines*
 - 5.3 Tarifni nizovi — *Tariff sequences*
 - 5.4 Izbor tarifnog niza — *Choice of tariff sequence*
6. Zaključne napomene — *Conclusive notes*
 - Literatura — *References*
 - Summary
 - Tabele — *Tables*
 - Grafikoni — *Graphs*

Ovaj je rad predan za tisak 30. VIII. 1957.

1. UVOD — INTRODUCTION

U članku »O upotrebi standardnih visinskih krivulja, Šum. list broj 2/53« opisao sam način konstrukcije standardnih visinskih krivulja uz pomoć funkcije

$$h = -\alpha + \beta \cdot \log d = \beta \cdot \log \frac{d}{B} \quad [1]$$

(gdje je $B = 10^{\alpha/\beta}$)

U članku »O konstrukciji lokalnih jednoulaznih drvnogromadnih tablica (tarifa), Šum. list broj 4—5/53«, opisao sam upotrebu tih standardnih visinskih krivulja za izradu tarifa na bazi dvoulaznih drvnogromadnih tablica.

Kombinacijom funkcije [1] sa *Schumacher-Hallovim* logaritamskim izrazom za volumen stabla dobiva se jednačba, pomoću koje se može konstruirati specijalni funkcionalni papir, na kojem drvnogromadna linija (tarifna linija) ima oblik pravca. Način konstrukcije takva papira opisan je u članku »O konstrukciji jednoulaznih tablica — tarifa — pomoću logaritamskog papira, Šum. list broj 8/54«.

Ovaj rad je sinteza ideja izloženih u naprijed spomenutim člancima, a svrha mu je da prikaže novu metodu konstrukcije tarifa na bazi izmjere: 1) jedne karakteristične sastojinske visinske krivulje i 2) modelnih stabala oborenih i izmjerenih na čitavom području, za koje se tarife izrađuju, i to na način, koji se lako može u praksi primijeniti, tj. uz upotrebu grafičkih metoda i jednostavnih računskih postupaka. Računsko izjednačenje po metodi najmanjih kvadrata može se iskoristiti kao kontrola grafičkog rada, kako će to biti provedeno u ovom prikazu, no ta kontrola ne će biti u praksi neophodno potrebna, iako je korisna, i to ne samo kao kontrola, već i radi toga, što se kod računskog izjednačivanja dobiva i standardna devijacija oko linije izjednačenja. Čitav posao mogao bi se obaviti i čisto računskim putem, tj. izjednačenjem volumena izmjerenih modelnih stabala po metodi najmanjih kvadrata uz upotrebu neke funkcije izjednačenja, npr. *Schumacher-Hallove* funkcije, a tako dobivene dvoulazne tablice mogle bi se dalje upotrijebiti kao baza za konstrukcije tarifa na način opisan u *Šum. listu* br. 4—5/53. No, za računsko izjednačenje dvoulaznih tablica potreban je ipak uvježbani laborantski kadar, jer je rad kod izjednačivanja vrlo osjetljiv s obzirom na eventualne griješke u računanju. Tom, čisto računskom poslu nedostaje očiglednost grafičke metode tako, da se griješke u računu mogu — unatoč oprezu i kontroli — i ne otkriti, pa bi kod konstrukcije samih dvoulaznih tablica bilo potrebno, da se za kontrolu radi i grafički.

U ovom radu bit će prikazana grafička konstrukcija tarifa, a računski način bit će proveden kao kontrola, no upotrijebit će se ipak rezultati računskog načina, jer su, dakako, točniji.

2. TEORETSKA POSTAVKA — THEORETICAL FORMULATION

Drvena masa stabla (odnosno debla ili krupnog drva) zavisi o različitim faktorima. Najutjecajni su faktori prsni promjer i visina. Daljnji važni faktori jesu: uzgojni tip sastojine, položaj stabla u sastojini (etaža), starost itd. Stablo iz jednodobne šume razlikovat će se po volumenu od stabla istih dimenzija (istog prsnog promjera i visine) iz preborne šume. Također se može uzeti kao vjerojatan i utjecaj stupnja prorjeđivanja, pa će stablo iz sastojine — koja je dulje vremena jako prorjeđivana — imati vjerojatno drugačiju — manju — drvenu masu od stabla istih dimenzija iz guste sastojine.* Položaj stabla u sastojini utječe očito na punodrvnost. Podstojno stablo punodrvnije je od dominantnog stabla istih dimenzija.

Praktički, međutim, dolaze u obzir samo dva osnovna faktora, tj. prsni promjer i visina, a ostali se faktori donekle uzimaju u obzir time, što se za svaku vrstu drveća i određeni tip uzgoja i gospodarenja nastoje izraditi posebne tablice.

Najpraktičnija funkcija, koja opisuje zavisnost funkcije drvene mase stabla o prsnom promjeru i visini, jest *Schumacher-Hallov* logaritamski izraz:

$$\log M = a + b \cdot \log d + c \cdot \log h \quad [2]$$

Ako se sad u taj izraz uvrsti umjesto h desna strana jednadžbe [1], izlazi:

$$\begin{aligned} \log M &= a + b \cdot \log d + c \cdot \log \left(\beta \cdot \log \frac{d}{B} \right) \\ &= a + b \cdot \log d + c \cdot \log \beta + c \cdot \log \log \frac{d}{B} \\ &= a + c \cdot \log \beta + b \left[\log d + \frac{c}{b} \cdot \log \log \frac{d}{B} \right] \end{aligned} \quad [3]$$

odnosno uz pretpostavku, da je:

$$\frac{c}{b} \sim \frac{1}{2},$$

što približno odgovara stvarnosti, jer se veličina parametra c kreće oko 1, a veličina parametra b oko 2. Prema tome:

$$\log M = a + c \cdot \log \beta + b \left[\log d + \frac{1}{2} \log \log \frac{d}{B} \right] \quad [4]$$

Kod određenog tipa uzgoja parametri a , b i c su konstantni, a parametar β zavisi o visinskoj klasi sastojine — o bonitetu sastojine. Prema tome, kod određenog boniteta

$$a + c \cdot \log \beta = A,$$

* Primjedba: Vjerojatno radi toga, što ima vrlo malo istraživanja u tom smjeru, a rezultati nisu baš uvjerljivi. Vidi *Henriksen*.⁷

tj. također konstanta, pa jednadžba [4] predstavlja jednadžbu pravca u koordinatnom sistemu (tj. na funkcionalnom papiru), kod kojeg je

$$y = \log M$$

$$x = \log d + \frac{1}{2} \cdot \log \log \frac{d}{B} \quad [5]$$

Pomoću jednadžbi [5] može se sada konstruirati specijalni logaritamski papir. Prethodno je, dakako, potrebno odrediti prosječni iznos konstante B.

Na takvu su papiru drvnogromadne linije paralelni pravci, kojih položaj zavisi o veličini parametra β , tj. o bonitetu sastojine, jer samo iznos parametra β utječe na ukupnu vrijednost aditivne konstante A u jednadžbi pravca [4]. Za jedan određeni prsni promjer npr. $d = 45$ cm drvena masa zavisi o β -iznosu, tj. o bonitetu sastojine, pa će kod jednoga određenog boniteta iznositi:

$$\log M_{45,1} = a + c \cdot \log \beta_1 + b \left[\log 45 + \log \log \frac{45}{B} \right]$$

a kod drugog nekog boniteta

$$\log M_{45,2} = a + c \cdot \log \beta_2 + b \left[\log 45 + \log \log \frac{45}{B} \right].$$

Razlika logaritama iznosi:

$$\log M_{45,1} - \log M_{45,2} = c (\log \beta_1 - \log \beta_2), \quad [6]$$

a iz toga slijedi

$$M_{45,1} : M_{45,2} = \beta_1^c : \beta_2^c. \quad [7]$$

Logaritmiranjem jednadžbe [1] izlazi:

$$\log h = \log \beta + \log \log \frac{d}{B}. \quad [8]$$

Za neki određeni prsni promjer npr. $d = 45$ cm bit će

$$\log h_{45} = \log \beta + \log \log \frac{45}{B} \quad [9]$$

Oдавde se može izračunati iznos parametra β , pa će za jedan bonitet biti

$$\log \beta_1 = \log h_{45,1} - \log \log \frac{45}{B},$$

a za neki drugi bonitet

$$\log \beta_2 = \log h_{45,2} - \log \log \frac{45}{B}.$$

Razlika logaritama iznosi:

$$\log \beta_1 - \log \beta_2 = \log h_{45,1} - \log h_{45,2}, \quad [10]$$

a iz toga slijedi

$$\beta_1 : \beta_2 = h_{45,1} : h_{45,2} \quad [11]$$

odnosno

$$\beta_1^c : \beta_2^c = h_{45,1}^c : h_{45,2}^c, \quad [12]$$

što uvrštavanjem u jednadžbu [7] daje

$$M_{45,1} : M_{45,2} = h_{45,1}^c : h_{45,2}^c. \quad [13]$$

Iz prednjeg izvoda vidi se, međutim, da bi rezultat bio isti i u slučaju, da je izabran bilo koji promjer, a ne baš $d = 45$ cm tako, da se može pisati

$$M_{d_0,1} : M_{d_0,2} = h_{d_0,1}^c : h_{d_0,2}^c, \quad [14]$$

tj. drvene mase stabala, koja pripadaju različitim bonitetima, a imaju isti prsni promjer, odnose se kao c -te potencije visina pripadnih tom prsnom promjeru na standardnim visinskim krivuljama dotičnih boniteta.

Dakle, za tarifne linije vrijedi isti odnos kao i kod *Schumacher-Hallove* formule, što je i razumljivo, ako se uzme u obzir, da je jednadžba [4] izašla iz jednadžbe [2]. Antilogaritmiranjem jednadžbe [2] izlazi

$$M = 10^a \cdot d^b \cdot h^c, \quad [15]$$

a iz toga slijedi, da se kod istog prsnog promjera — drvene mase odnose kao c -te potencije visina

$$\frac{M_1}{M_2} = \frac{10^a d_0^b h_1^c}{10^a d_0^b h_2^c} = \frac{h_1^c}{h_2^c}. \quad [16]$$

Prema tome, ako je poznat iznos parametra c , onda se taj omjer može iskoristiti za odabiranje broja tarife na način, kako će to biti pokazano na primjeru, tj. na tarifama za jelu na silikatnoj podlozi u Šumariji Zalesina (vidi točka 4.8).

3. MATERIJAL — MATERIAL

3.1 Tijekom 1954. godine na području Šumarije Zalesina oboreno je i izmjereno 268 modelnih stabala jele sa silikatne podloge. Distribucija tih modelnih stabala po debljinsko-visinskim klasama vidljiva je iz ove tabele 1.

Pod drvnom masom razumijeva se volumen debla s korom (granjevina nije uzeta u obzir). Visina panja jednaka je $1/3$ prsnog promjera. Visina stabla mjerena je od tla, a na nagnutom terenu s gornje strane kao i prsna visina.

4.3 *Određivanje reducirane mase modelnih stabala — Determining the reduced volume of the model trees*

Modelna stabla obarana su u sastojinama različitih boniteta, pa se stabla istog prsnog promjera mogu jako razlikovati po visini. Ni unutar jedne sastojine nemaju sva stabla istog prsnog promjera jednake visine. Sastojinska visinska krivulja ne prikazuje funkcionalni odnos, već statistički odnos. Standardna devijacija visina oko visinske krivulje iznosi kod jele u Zalesini $\sigma_h = 1,5-2$ m, a kad bi se uzela visinska primjerna stabla ne samo iz jedne sastojine, već iz različitih sastojina s različitim bonitetima, onda bi to rasipanje bilo dakako još veće, a dosljedno tome rasipanje bi drvnih masa bilo također veće. Zbog toga je dobro da se — za konstrukciju temeljne tarifne linije — drvene mase modelnih stabala najprije reduciraju, ukoliko im se visine razlikuju od visine, pripadne odnosnom prsnom promjeru na temeljnoj visinskoj krivulji. Redukcija se obavlja prema jednadžbi

$$m_r = \left(\frac{h_t}{h} \right)^c m, \quad [19]$$

gdje je m_r = reducirana masa,

m = izmjerena masa,

h = izmjerena visina,

h_t = visina na temeljnoj visinskoj krivulji, koja pripada istom prsnom promjeru, kakav ima i modelno stablo,

c = parametar, kojega se vrijednost kreće oko 1, pa kako nije još poznat, jer će se njegov iznos izračunavati u kasnijoj fazi rada, to je najbolje da se pretpostavi i da se uzme = 1.

Izabrana i izjednačena temeljna visinska krivulja nacrtana se na milimetarski papir u dosta velikom mjerilu (promjeri: 2 cm = 1 cm, visine: 1 m = 1 cm) tako, da se svakom promjeru može očitati pripadna visina na točnost od 5 do 10 cm.

Računski posao može se obaviti logaritmarom sistema Ritz, te se nakon očitavanja vrijednosti m_r može na log skali odmah očitati i $\log m_r$ na 3 decimale točno, što je dovoljno točno za daljnji rad.

Posao se može prikladno i pregledno organizirati tako, da se svi podaci pripadni jednom stablu pišu na karton veličine 9×13 cm, pa se za svako stablo piše

d = prsni promjer u centimetrima,

h = totalna visina u metrima,

m = drvena masa debla u kubnim metrima,

h_t = visina po temeljnoj visinskoj krivulji,

m_r = reducirana masa,

$\log m_r$

$\log h$

$\log h_t$

$$x = \log d + \frac{1}{2} \log \log \frac{d}{6,5}$$

itd.

Takvi se kartoni onda mogu po volji slagati i razvrstati u grupe prema potrebi.

4.4 Određivanje veličine parametra — Determining the magnitude of parameter

Reducirane drvene mase modelnih stabala nanose se na funkcionalni papir — i to za svako stablo posebno. U tako nastali sistem točaka treba sada uklopiti pravac izjednačenja. Da bi to izjednačenje bilo lakše i sigurnije, korisno je formirati nekoliko (6 do 8) debljinskih klasa i za svaku klasu treba izračunati

$$\xi = \frac{1}{n} \sum x_i \log m_{\xi} = \frac{1}{n} \sum \log m_i \quad [20]$$

(x - iznosi čitaju se s grafikona 2, a s istog grafikona očita se i promjer d_{ξ} , koji odgovara vrijednosti $x = \xi$. Isto tako potrebno je antilogaritmirati $\log m_{\xi}$, da se dobije m_{ξ} , jer su skale na funkcionalnom papiru obrojčane s d i m). Također je korisno izračunati koordinate težišta svih podataka, tj.

$$\xi_0 = \frac{\sum \sum x_i \log m_{\xi_i}}{\sum n} = \frac{1}{\sum n} \sum \sum \log m_i \quad [21]$$

jer kroz točku d_{ξ_0} i m_{ξ_0} mora prolaziti pravac izjednačenja, i to tako, da i ostale točke (težišta pojedinih grupa) leže na tom pravcu ili što bliže njemu.

Pošto je položen pravac izjednačenja, može se pristupiti izračunavanju nagiba tog pravca, tj. utvrđivanju iznosa parametra b . Kako su na koordinatnim osima različita mjerila (različite logaritamske jedinice), to i ta mjerila treba uzeti u obzir. Na pravcu se odaberu dvije točke — međusobno dosta udaljene — pa se konstruira pravokutni trokut, iz kojeg se onda izračuna

$$b = \operatorname{tg} \alpha = \frac{\text{suprotna kateta: } 10 \text{ cm}}{\text{priležeća kateta: } 18 \text{ cm}} \quad [22]$$

Na takav način izračunat je nagib pravca (b - iznos) grafički

$$b = 1,863,$$

što se vrlo dobro podudara s b - iznosom, koji je dobiven izjednačenjem po formuli *Schumacher-Hallovj*.

$$\log M = a + b \cdot \log d + c \cdot \log h \quad [23]$$

$$\begin{aligned} a &= -4,1595 \\ b &= +1,8677 \quad \sigma_b = 0,0304 \\ c &= +0,9827 \quad \sigma_c = 0,0451 \\ \sigma &= 0,0379 \quad (= 3,7\%) \end{aligned}$$

Grafički rezultat kontroliran je i računski po formuli:

$$\log M = A + b \cdot x \quad [24]$$

$$x = \log d + \frac{1}{2} \log \log \frac{d}{6,5}$$

$$A = -2,6320$$

$$b = +1,8718 \quad \sigma_b = 0,0088$$

$$\sigma = 0,0393 \quad (= 9,1\%)$$

Računski iznos parametra $b = +1,8718$ također se dobro slaže sa grafički utvrđenim b -iznosom, a i s b -iznosom po *Schumacher-Hallov*oj formuli. Isto tako i standardne devijacije oko pravca [24] i oko ravnine [23] dobro se podudaraju. Treba primijetiti, da je σ_b po formuli [24] cca. 4 puta manji od σ_b po formuli [23], tj. b -iznos je po formuli [24] točnije utvrđen.

Međutim, ipak je standardna devijacija po formuli [24] nešto veća ($9,1\% > 8,7\%$). Razlog tomu može biti u činjenici, što je funkcionalni papir (grafikon 3) konstruiran na pretpostavci, da je omjer parametara $\%_b = 1/2$, a po formuli [23] izlazi $\%_b = 0,523$. Nadalje pretpostavljeno je, da je sastojinska visinska krivulja dana jednadžbom [1], a kod redukcije drvnih masa modelnih stabala uzeta je i izabrana kao karakteristična visinska krivulja jedna empirička krivulja, koja je logaritamskoj visinskoj krivulji samo približno slična.

Na grafikonu 3 vidi se, da sredine grupa (maleni neispunjeni kružići) ne leže na pravcu izjednačenja, već su dvije sredine grupa ($d =$ cca. 40—52 cm) iznad pravca, a posljednje dvije sredine ($d > 62$ cm) leže ispod pravca. Spoje li se sredine grupa od $d =$ cca 35 cm pa naviše, dobit će se glatka prema dolje konkavna krivulja. Glatkoća te krivulje ukazuje na eventualnu zakonitost, tj. stabla s prsnim promjerom $d > 50$ cm vjerojatno su u većini slučajeva nadrasla stabla, pa im se oblični broj mijenja s prsnim promjerom drukčije nego ostalim stablima. Prema tome ni formula ne bi potpuno odgovarala u konkretnom slučaju. Međutim, poznate tarife kao npr. *Alganove*, *Schaefferove* i *Tarif unique du contrôle* ne pokazuju tu konkavnost tarifnih linija na specijalnom logaritamskom papiru (vidi *Emrović*⁴ grafikon 2). Osim toga kod materijala iz Zalesine ima relativno malo debelih stabala (26 komada s prsnim promjerom $d > 60$ cm), tako da ta pojava može biti i slučajna, no potrebno je svakako nastaviti istraživanje obaranjem debelih modelnih stabala.

Računsko izjednačenje po formuli

$$\log M = A + b_1 \cdot x + b_2 \cdot x^2 \quad [25]$$

dalo je rezultat

$$A = -2,8586 \quad \sigma = 0,0381 \quad (= 8,8\%)$$

$$b_1 = +2,2148$$

$$b_2 = -0,1244 \quad \sigma_{b_2} = 0,0292,$$

pa kako je

$$|b_2| = 0,1244 > 2,58 \sigma_{b_2} = 0,0754, \quad [26]$$

to je parametar b_2 signifikantno različit od nule, te bi pravac bio statistički nedopušten.* Ipak, iz praktičkih razloga, a djelomično i zbog toga, što poznate tarife — kako je već spomenuto — ne pokazuju konkavnost na tom istom funkcionalnom papiru, možemo se odlučiti da zadržimo pravac kao oblik tarifne linije — barem privremeno.

4.5 Meyerova korektura — Meyer's correction

Grafičko izjednačenje na funkcionalnom papiru — a isto tako i računsko izjednačenje — provedeno je zapravo tako, da su izjednačeni logaritmi, a ne njihovi numerusi (izjednačenje je provedeno uz uvjet, da je suma kvadrata razlika logaritama minimum, a zapravo bi trebalo biti minimum za kvadrate razlika njihovih numerusa — vidi *Emrović*⁶). Logaritamsko izjednačenje daje preniski rezultat, pa da bi se tako nastalo odstupanje — koje ima karakter sistematske griješke kod drvnogromadnih tablica — otklonilo, potrebno je provesti *Meyerovu* korekturu (vidi *Emrović*,⁶ str. 74—75 i 77—80), tj. jednadžbi [22] treba na desnoj strani dodati još jedan korekcijski faktor

$$\begin{aligned} \log k &= \sigma^2 \cdot \frac{1}{2} \ln 10 = 1,1513 \sigma^2 \\ &= 0,0018, \end{aligned} \quad [27]$$

tako da bi parametar A u jednadžbi [24] iznosio

$$A = -2,6302$$

Tom korekturom povećane su mase temeljne tarifne linije za 0,41%.

Kod čisto grafičkog načina — dakle kad nije poznat σ^2 -iznos — korektura se može ili zanemariti ili približno odrediti tako, da se pomoću pravca izjednačenja očitaju izjednačeni M - iznosi modelnih stabala, pa da se izjednačeni iznosi usporede s neizjednačenim m - iznosima. Za svako stablo trebalo bi izračunati razliku izjednačene i neizjednačene mase i postotni iznos te razlike

$$\Delta \% = \frac{m - M}{M} \cdot 100 \quad [28]$$

a aritmetička sredina svih tih Δ % dala bi korekturu u %, pa bi za taj postotak trebalo povećati očitavanja s temeljnog tarifnog pravca. To bi, dakako, dalo previše posla, pa je praktičnije — iako manje točno — grupirati

* O metodici ispitivanja linearnosti funkcije pisao sam u svojoj disertaciji te sam se tamo odlučio za metodu dodatnog parametra — s razloga praktičnosti i ekonomičnosti.

stabla u stepene (npr. po 5 cm širine s obzirom na prsni promjer) te tu istu proceduru provesti za te stepene, a kao rezultat uzeti složenu aritmetiku sredinu s brojem stabala kao težinom.

U našem primjeru provedeno je to na ovaj način: koordinate težišta svih stabala (vidi izraze [21]) iznose

$$\xi_0 = 1,4422, \log m_{\xi_0} = 0,0671$$

čemu odgovara

$$d_{\xi_0} = 32,99 \text{ cm}, m_{\xi_0} = 1,167 \text{ m}^3$$

Tom točkom prolazi pravac izjednačenja s nagibom $b = 1,87$. Pomoću pomične dvostruke skale (a o konstrukciji i upotrebi dvostruke skale vidi iduću točku) na kojoj su dovedene u koincidenciju oznake

$$d = 32,99 \text{ i } m = 1,167 \text{ m}^3,$$

očitanje su izjednačene vrijednosti drvnih masa svih 268 modelnih stabala. Izjednačene i neizjednačene mase razvrstane su u grupe od po 5 cm s obzirom na prsni promjer, i na opisani već način izračunaju se razlike u postotnom iznosu (vidi tabela 3). Složena sredina postotaka iznosi plus 0,69%, što približno odgovara korekturi izračunatoj po *Meyerovoj* metodi (+0,41%)*. **

4.6 Konstrukcije tarifnih nizova — *Constructions of tariff sequences*

Drvnogromadne linije, koje na funkcionalnom papiru (grafikon 3) predočuju tarifne nizove, jesu, kako je već spomenuto, paralelni pravci s jednadžbom [24]. Prema tome bilo grafički, tj. polaganjem paralelnih pravaca na funkcionalnom papiru, ili računski uz pomoć jednadžbe [24], tj. mijenjajući veličinu konstante A , može se izraditi proizvoljan broj tarifnih nizova.

Kod nas je dosada bilo uobičajeno, da jednoulazne tablice imaju samo 5 nizova, tj. 5 bonitetnih razreda (npr. *Šuričeve* tablice). *Spiecker*,¹³ a također i *Stoffels*¹⁴ upotrebljavaju velik broj nizova (50—60), međutim sasvim je dostatno, da broj nizova bude 15—20. Radi mogućnosti usporedbe s *Alganovim* i *Schaefferovim* tarifama mogu se nizovi definirati tako, da drvena masa stabla s prsnim promjerom $d = 45 \text{ cm}$ iznosi 0,9, 1,0, 1,1, ... 2,9, 3,0 m³ kao kod *Alganovih* tarifa.

Prema tome bi kod grafičkog rada trebalo na funkcionalnom papiru kroz točke

$$d = 45 \text{ cm i } M = 0,9, 1,0, \dots 2,9, 3,0 \text{ m}^3$$

* Primjedba: Iz tabele 3 vidljivo je, da korekturom nije postignuto $\Sigma m = \Sigma M$, jer je već i nekorigirana suma izjednačenih vrijednosti veća od sume neizjednačenih vrijednosti, a korekturom bi je trebalo još više povećati (za 0,69%). Uzroci te pojave leže u različitim težinama m -iznosa.

** Primjedba: Iz tabele 3 također je vidljivo, da pravac nije dopušten, te da je pravac samo aproksimacija linije izjednačenja.

Tab. 3

d cm	n	Σm	ΣM	$\Delta =$ $\Sigma m - \Sigma M$	$\Delta \% =$ $\frac{\Sigma m - \Sigma M}{\Sigma M} \cdot 100$
10—15	16	1,8084	1,8165	-0,0081	- 0,446
15—20	38	8,763	8,889	-0,126	- 1,417
20—25	21	9,796	9,544	+0,252	+ 2,640
25—30	23	17,307	17,292	+0,015	+ 0,087
30—35	30	34,825	34,326	+0,499	+ 1,454
35—40	31	51,737	50,633	+1,104	+ 2,180
40—45	28	62,235	60,186	+2,049	+ 3,404
45—50	17	47,919	45,929	+1,990	+ 4,333
50—55	24	86,928	84,672	+2,256	+ 2,664
55—60	14	61,465	61,930	-0,465	- 0,751
60—65	13	67,692	69,410	-1,718	- 2,475
65—70	6	34,204	36,570	-2,366	- 6,470
70—75	4	27,530	29,620	-2,090	- 7,056
75—80	—	—	—	—	—
80—85	2	16,355	18,940	-2,585	-13,648
85—90	—	—	—	—	—
90—95	—	—	—	—	—
95—100	1	11,520	14,200	-2,680	-18,873
Σ	268	540,084	543,957	-3,873	

položiti pravce paralelne s temeljnim tarifnim pravcem, te sa svakoga takvog pravca očitati drvene mase pripadne pojedinim prsnim promjerima.

Računski postupak tekao bi pomoću jednadžbe [24] uz pretpostavku, da je parametar A promjenljiv,

$$\log M = A + 1,87 x \quad [29]$$

pa bi za $d = 45$ cm bilo

$$\log M_{45} = A + 1,87 \cdot 1,6155, \quad [30]$$

jer je prsnom promjeru $d = 45$ cm pripadni

$$x = \log 45 + \frac{1}{2} \log \log \frac{45}{6,5} = 1,6155,$$

što se može očitati s dvostruke skale na grafikonu 2.

Iz [30] slijedi:

$$A = \log M_{45} - 3,02, \quad [31]$$

pa ako se uvrsti redom

$$M_{45,1} = 1,0 \text{ m}^3, M_{45,2} = 1,1 \text{ m}^3 \text{ itd.}$$

dobit će se iznosi

$$A_2, A_3, A_4, \dots A_{21}$$

koji s jednadžbom [24] daju 20 tarifnih pravaca.

Računski je postupak dosta opsežan (npr. za 20 tarifa po 80 do 100 podataka treba obaviti cca. 1500 do 2000 računskih operacija množenja, zbrajanja i antilogaritmiranja), a čisto grafički način očitavanja s funkcionalnog papira je netočan i nepouzdan. Ekonomičan, a ipak dovoljno točan je ovaj postupak:

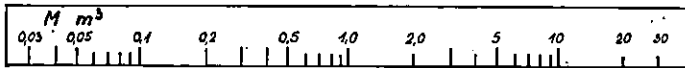
od nešto čvršćeg papira za crtanje (kartona) izrežu se dvije trake dužine 150 cm i širine 6 do 10 cm. Na donjem rubu jedne trake nanese se obična logaritamska skala jedinice 50 cm (što se može precrtati s 50 cm logaritmara ili se može — budući da su 50 cm logaritmari rijetki — skala konstruirati nanošenjem podataka iz logaritamskih tablica pomoću mjerila 1 : 200). Skala se počinje nanositi od lijevog kraja s 0,3—0,1—1,0—10—25.

Na gornjem rubu druge trake nanosi se skala

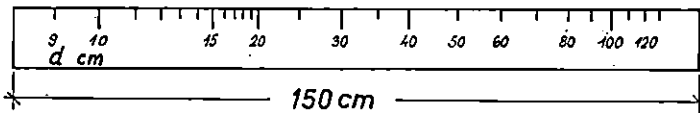
$$\xi = 1,87 \cdot 50 \text{ cm} \left(\log d + \frac{1}{2} \cdot \log \log \frac{d}{6,5} \right) = 93,5 \text{ cm} \cdot x$$

x - iznosi čitaju se s grafikona 2, množe s 93,5 cm i nanesene crtice obilježe pripadnim d - iznosima

Gornja traka - Upper scale



Donja traka - Lower scale



Na taj način konstruiran je jednostavni specijalni logaritmar — zapravo pomična dvostruka (dupla) skala s jednadžbom

$$50 \text{ cm} \cdot \log M = 50 \text{ cm} \cdot A + 50 \text{ cm} \cdot b \left(\log d + \frac{1}{2} \cdot \log \log \frac{d}{6,5} \right).$$

Priljube li se te dvije skale tako, da koincidira $d = 45 \text{ cm}$ na donjoj skali s $M = 1,5 \text{ m}^3$ na gornjoj skali, pa ako se sada trake fiksiraju čavličima ili utezima u tom položaju, mogu se odmah očitati pripadni parovi d i M za taj tarifni niz. Za svaki niz potrebno je ponovno premještanje i fiksiranje skale. Čitati se može na 3 do 4 znamenke, što je dovoljno točno.

4.7 Određivanje veličine parametra — Determining the magnitude of parameter

Iz jednadžbe

$$M = 10^a \cdot d^b \cdot h^c \quad [32]$$

koja nastaje antilogaritmiranjem *Schumacher-Hallove* izraza [2] izlazi, da se drvene mase stabala jednake visine, a različitih prsnih promjera, odnose kao

$$\begin{aligned} M_{d_1} : M_{d_2} &= 10^a \cdot d_1^b \cdot h^c : 10^a \cdot d_2^b \cdot h^c \\ &= d_1^b : d_2^b, \end{aligned} \quad [33]$$

odnosno

$$M_{d_1} = \left(\frac{d_1}{d_2} \right)^b \cdot M_{d_2} \quad [34]$$

Pomoću te formule mogu se drvene mase izmjerenih modelnih stabala reducirati na neki određeni prsni promjer, npr. $d = 45$ cm.

$$M_{45} = 45^b \cdot \frac{1}{d_2^b} \cdot M_{d_2} \quad [35]$$

Na tom stadiju postupka veličina parametra b je već poznata, a izraz d^b može se računati pomoću logaritmara sistema »Darmstadt« s dovoljnom točnosti.

Za reducirane mase jednadžba [32] glasi

$$M_{45} = 10^a \cdot 45^b \cdot h^c, \quad [36]$$

a kako je b određena i poznata veličina, može se uzeti da je

$$10^a \cdot 45^b = K, \quad [37]$$

pa jednadžba [36] glasi

$$M_{45} = K \cdot h^c, \quad [38]$$

odnosno u logaritamskom obliku

$$\log M_{45} = \log K + c \cdot \log h, \quad [39]$$

a to je jednadžba pravca na log log papiru.

Prema tome, ako se na grafikon nanese logaritmi — na neki određeni promjer ($d = 45$ cm) reduciranih — masa, kao funkcija logaritma visine, nanoseni će se podaci dati dobro izjednačiti pomoću pravca (a da bi to izjednačenje bilo lakše i pouzdanije, svrsishodno je ukupan materijal podijeliti na klase, te za svaku klasu izračunati koordinate težišta a isto tako i koordinate težišta cjelokupnog materijala) (vidi grafikon 4).

Grafičkim načinom određeni nagib pravca iznosi

$$c = 1,003.$$

Računsko izjednačenje po jednadžbi [39] daje rezultat

$$\begin{aligned} K &= -1,1372 \\ c &= +1,0280 \end{aligned} \quad \begin{aligned} \sigma_c &= 0,0182 \\ \sigma &= 0,0406 \end{aligned}$$

Iznos

$$c = +1,0280$$

razlikuje se od c -iznosa, koji se dobio izjednačenjem po *Schumacher-Hallov*oj formuli (vidi jednadžba [23])

$$c = +0,9827, \sigma_c = 0,0451).$$

Ta razlika nastala je zbog toga, što je kod izjednačenja po *Schumacher-Hallov*oj formuli upotrijebljeno samo 214 modelnih stabala, tj. upotrijebljena su samo stabla s prsnim promjerom većim od 20 cm. Ako se izjednače po formuli [39] samo reducirane mase (M_{45}) tih 214 stabala, onda će iznos parametra c biti

$$c = +0,9849, \sigma_c = 0,0290,$$

tj. skoro potpuno jednak c -iznosu dobivenom po *Schumacher-Hallov*oj formuli [23].

Međutim, iznosi

$$c_1 = +1,0280 \text{ i } c_2 = +0,9849$$

ne razlikuju se signifikantno, jer je

$$\begin{aligned} \Delta_c &= c_1 - c_2 = 0,0431 \\ \sigma_{\Delta} &= \sqrt{\sigma_{c_1}^2 + \sigma_{c_2}^2} = 0,0343, \end{aligned}$$

pa je prema tome

$$\Delta_c < 1,96 \sigma_{\Delta}$$

Zbog toga može se uzeti, da je veličina parametra c u prosjeku

$$c = 1$$

kako je i bilo u početku pretpostavljeno.

4.8 Izbor tarife — Choice of tariff

Prema jednadžbi [4] logaritama drvene mase linearna je funkcija varijabile

$$x = \log d + \frac{1}{2} \log \log \frac{d}{B}.$$

Parametar

$$A = a + c \cdot \log \beta$$

zavisi o visinskoj klasi — bonitetu — sastojine, jer su a i c konstante, a samo β zavisi o bonitetu.

Jednadžba [1]:

$$h = \beta \cdot \log \frac{d}{B} \quad [1]$$

prikazuje snop visinskih krivulja tzv. standardiziranih visinskih krivulja (vidi *Emrović*⁴). Svaki par vrijednosti d_0 i h_0 određuje i jedan β -iznos (jer je B empirički određena konstanta), a taj β -iznos određuje opet jednu od standardiziranih visinskih krivulja. U sastojini izmjeri se prsni promjer i visina srednjeg stabla (npr. srednje plošnog, centralnog plošnog ili *Weiseova* srednjeg stabla, a može se upotrijebiti i približno od oka određeni srednji promjer, jer kod toga nije potrebna nikakva točnost): To se radi tako, da se izmjere promjeri 15 do 25 stabala približno srednjeg promjera, te se iz tih izmjerenih podataka izračunaju aritmetška sredina promjera i aritmetška sredina visina, pa se te aritmetške sredine upotrijebe kao d_0 i h_0 kod uvrštavanja u jednadžbu [1] i izračunavanja β -iznosa.

Za tu računsku operaciju izračunavanja β -iznosa uvrštavanjem vrijednosti d_0 i h_0 u jednadžbu [1] može se konstruirati nomogram, jer logaritmiranjem jednadžbe [1] izlazi

$$\log h = \log \beta + \log \log \frac{d}{B} \quad [40]$$

odnosno

$$\log \beta = \log h - \log \log \frac{d}{B} \quad [41]$$

a za tu jednadžbu može se konstruirati nomogram s tri paralelna pravca.

Funkcionalni papir (vidi točka 4.2) konstruiran je na temelju pretpostavke, da je drvena masa određena jednadžbom [2], tj. *Schumacher-Hallovom* formulom za drvenu masu stabla i da je standardna visinska krivulja dana jednadžbom [1], gdje je iznos parametra B određen empirički (tj. kod jele u Zalesini prosječno $B = 6,5$).

Međutim, za konstrukciju drvnogromadne linije upotrijebljena je empirička visinska krivulja, za koju se pretpostavlja, da se ne razlikuje

mного od teoretske krivulje dane jednadžbom [1], pa su drvene mase reducirane s obzirom na visine po toj empiričkoj visinskoj krivulji. Za takvu empiričku visinsku krivulju može se postaviti opća jednadžba

$$h = \varphi (d) \quad [42]$$

a za ostale standardizirane visinske krivulje razlika bi bila samo u jednoj multiplikativnoj konstanti β , tj. jednadžba snopa standardnih visinskih krivulja imala bi jednadžbu

$$h = \beta \cdot \varphi (d) \quad [43]$$

Logaritmiranjem izlazi

$$\log h = \log \beta + \log \varphi (d) \quad [44]$$

odnosno

$$\log \beta = \log h - \log \varphi (d), \quad [45]$$

a za tu jednadžbu može se također konstruirati nomogram s tri paralelna pravca. Postupak je ovaj: najprije se nacrtava obična logaritamska h -skala u prikladnom mjerilu — i to samo na jednu stranu nosioca skale (koji je dakako pravac). Na drugoj strani nosioca crta se sada $\log \varphi (d)$ -skala, i to tako da se s grafikona temeljne visinske krivulje — koja je nacrtana na milimetarskom papiru u dosta velikom mjerilu, kako je već opisano u točki 4.3 — čitaju redom visine pripadne pojedinim prsnim promjerima, i svakoj takvoj visini na logaritamskoj h -skali na drugoj strani nosioca nacrtava se crtica s oznakom dotičnoga prsnog promjera. Tako — posve grafički — konstruirana $\log \varphi (d)$ -skala precrtava se sada na traku papira, a s te trake na svoj nosilac i to u obrnutom smjeru, jer u jednadžbi [45] uz $\log \varphi (d)$ stoji oznaka *minus*. Nosioci $\log h$ i $\log \varphi (d)$ -skala jesu paralelni pravci, a moduli (mjerila) obiju skala su jednaki, pa će prema tome nosilac $\log \beta$ -skale biti također paralelni pravac, i to točno u sredini između $\log h$ -skale i $\log \varphi (d)$ -skale.

Na taj pravac trebalo bi sada nanijeti $\log \beta$ -skalu. No, nas ne zanima iznos β parametra, već broj tarife koji on određuje tako, da je preporučljivo β -skalu odmah obrojčati brojevima tarifa, koje dotični β -iznosi određuju. To se, međutim, može postići i direktno grafičkim putem bez prethodno određenih β -iznosa. Prema jednadžbi [14] drvene mase stabala nekoga određenog prsnog promjera odnose se kao c -te potencije visina, koje pripadaju dotičnom prsnom promjeru na standardnim visinskim krivuljama. Neka je $M_{45,0}$ drvena masa stabla s prsnim promjerom $d = 45$ cm, izračunata na temelju jednadžbe [24] i uvećana s 0,41%, tj. korigirana Meyerovom korekturom (vidi [27]), dakle

$$\log M_{45,0} = -2,6302 + 1,8718 \left(\log 45 + \frac{1}{2} \log \log \frac{45}{6,5} \right).$$

Tom 45 centimetarskom stablu pripada visina na temeljnoj visinskoj krivulji

$$h_{45,0} = 31,30 \text{ m.}$$

Visina 45 centimetarskog stabla na standardnoj visinskoj krivulji, koja pripada nekom drugom tarifnom nizu iznositi će prema jednadžbi [14]

$$h_{45,x}^c = M_{45,x} \cdot \frac{h_{45,0}^c}{M_{45,0}} \quad [46]$$

gdje je $c = 1$, kako je to utvrđeno u točki 4.7. Pomoću jednadžbe [46] mogu se sada izračunati visine stabala s prsnim promjerom $d = 45$ cm, koja pripadaju različitim tarifnim nizovima. Potrebno je samo u jednadžbu [46] redom uvrštavati

$$M_{45,x} = 0,9, 1,0, 1,1, \dots 2,7, 2,8 \text{ m}^3$$

i izračunati pripadne $h_{45,x}$ - iznose.

S tim, na taj način izračunatim $h_{45,x}$ iznosima može se sada konstruirati β - skala tako, da odmah bude obročena brojevima pripadnih tarifa. Treba samo spojiti pravcem točku na d - skali, gdje je $d = 45$ cm s pojedinim točkama $h_{45,x}$ na h - skali, pa tamo gdje te spojnice sijeku nosilac β - skale, nacrtati crticu i obilježiti je odnosnim brojem tarife. Kod upotrebe tog nomograma treba samo spojiti pravcem za očitavanje točke d_0 i h_0 na dotičnim skalama i očitati broj tarife, koje je crtica najbliža pravcu za očitavanje. Zbog toga je bolje i praktičnije konstruirati β - skalu tako, da pojedinoj tarifi ne odgovara samo jedna točka, već dužina, i to dužina, koja je omeđena β - iznosima pripadnim graničnim tarifnim nizovima, tj. nizovima, koji imaju

$$M_{45,x} = 0,95, 1,05, 1,15, 1,25, \text{ itd. m}^3$$

tarifa: No 1 No 2 No 3

Kad je u nekoj sastojini određen neki približno srednji promjer d_0 i izmjerena pripadna mu visina h_0 , onda se na d - skali pronađe točka d_0 , a na h - skali h_0 , te dvije točke spoje pravcem (napeti crni konac) i pročitati se broj tarife, koje dužinu taj pravac siječe.

5. KONSTRUKCIJA TARIFA GRAFIČKIM NAČINOM BEZ UPOTREBE FUNKCIONALNOG PAPIRA — CONSTRUCTING TARIFFS GRAPHICALLY WITHOUT USING FUNCTIONAL PAPER

5.1 Obrazloženje — Explanation

U točki 4 opisani se način temelji na pretpostavci, da se drvena masa stabla ponaša po *Schumacher-Hallov*oj formuli [2], a sastojinska visinska krivulja po formuli [1]. No, te dvije pretpostavke ne moraju biti uvijek točne, iako se većina poznatih standardnih tarifa dobro slaže s tim pretpostavkama (vidi *Emrović*⁵). Međutim, na grafikonu 3 vidi se, da materijal jele na silikatu u Zalesini pokazuje odstupanje od tih pretpostavki, tj. temeljna drvnogromadna linija nije pravac na funkcionalnom papiru,

već blaga krivulja konkavna prema apscisnoj osi, što je već spomenuto u točki 4.4. Razlozi tome mogu biti nepodudaranje sastojinske visinske krivulje s hipotezom i nepodudaranje drvene mase stabla s hipotezom [2], naročito kod stabala debljih od 50 cm. Možda su stabla s prsnim promjerom većim od 50 cm većinom nadrasla stabla pa im se oblični broj razlikuje (tj. manji je) od ostalih stabala glavne etaže. No, možda je to posljedica relativno malog broja modelnih stabala s prsnim promjerom većim od 50 cm, što će biti provjereno naknadnim promjermama.

Ako je to karakteristika tog tipa uzgoja, tj. ako je karakteristično, da drvnogromadna linija nije pravac na funkcionalnom papiru (a za jelu na silikatnoj podlozi u Zalesini se to — barem privremeno, tj. dok se obaranjem daljih modelnih stabala ne dokaže protivno — može pretpostaviti), onda se čitav, u točki 4 opisani postupak može provesti potpuno grafičkim načinom bez upotrebe funkcionalnog papira.

5.2 Drvnogromadne linije — Volume lines

Pretpostavimo, da je snop drvnogromadnih linija dan jednadžbom

$$M = K_0 \cdot \psi (d) \quad [47]$$

slično, kako je to bilo pretpostavljeno za snop standardnih visinskih krivulja (vidi [43]). Parametar K zavisi o bonitetu (o visinskoj klasi) i samo se on mijenja tako, da se dvije drvnogromadne linije, koje pripadaju različitim tarifnim nizovima, razlikuju samo za jedan multiplikativni faktor k , tj.

$$K_2 = K_1 \cdot k$$

Taj princip iskorišten je već kod švicarske »*Tarif unique du contrôle*«, koja daje volumene u silvama, a ako želimo dobiti volumen u kubnim metrima, moramo u dotičnoj sastojini odrediti odnos između volumena u kubnim metrima i volumena u silvama, tj. moramo oboriti i promjeriti nekoliko konkretnih primjernih stabala približno srednjega prsnog promjera i izračunati faktor

$$k = \frac{\text{volumen u kubnim metrima}}{\text{volumen u silvama}} \quad [48]$$

i tim faktorom množiti volumen dobiven po tarifi. Na taj način dobio bi se volumen u kubnim metrima u toj sastojini, a za drugu neku sastojinu bit će i taj korekcijski faktor drugačiji.

$$\begin{aligned} M &= k_1 \cdot M_0 = k_1 \cdot K_0 \cdot \psi (d) \\ &= K_1 \cdot \psi (d) \end{aligned} \quad [49]$$

Statistička zavisnost

$$M_0 = K_0 \cdot \psi (d) \quad [50]$$

može se utvrditi grafički na običnom milimetarskom papiru i na uobičajeni način.

Međutim, da bi se mogao iskoristiti način računanja tarifnih nizova pomoću pomičnih dvostrukih skala, kako je to opisano u točki 46, bolje je i praktičnije raditi odmah s logaritmima.

Postupak je ovaj:

Najprije se izračunaju reducirane mase (m_0), tj. drvena masa svakoga pojedinog modelnog stabla reducira se na visinu, koja pripada prsnom promjeru dotičnoga modelnog stabla na temeljnoj visinskoj krivulji (na način, kako je to prikazano u točki 4.3).

Na karton svakoga pojedinog modelnog stabla napiše se — uz ostale podatke — i m_0 , $\log m_0$ i $\log d$, i to na 3 decimale, jer veća točnost nije potrebna (logaritmirati se može pomoću logaritmara sistema »Ritz« veličine 25 cm). Na običnom milimetarskom papiru nanose se sada logaritmi pojedinih parova kao koordinate točaka, i to u dovoljno velikom mjerilu npr. tako, da na apscisnoj osi bude logaritamska jedinica 50 cm, a na ordinatnoj osi 25 cm. Dobiveni sistem točaka treba grafički izjednačiti glatkom krivuljom. Za lakše i točnije izjednačenje može se preporučiti ovaj postupak: kartoni s podacima za svako stablo — poredaju se tako, da je na vrhu složaja najtanje stablo, a na dnu najdeblje. Od vrha odbroji se 10 kartica te se pomoću njihovih podataka izračunaju aritmetičke sredine

$$\log d_I = \frac{\sum_{1}^{10} \log d}{10} ; \log m_I = \frac{\sum_{1}^{10} \log m_0}{10}$$

Nakon toga odbroji se 10 idućih kartica i formiraju sredine

$$\log d_{II} = \frac{\sum_{11}^{20} \log d}{10} ; \log m_{II} = \frac{\sum_{11}^{20} \log m_0}{10} \quad \text{itd.}$$

Sada se iz tih podataka računaju

$$\log d_{I+II+III} = \frac{\log d_I + \log d_{II} + \log d_{III}}{3}$$

$$\log m_{I+II+III} = \frac{\log m_I + \log m_{II} + \log m_{III}}{3},$$

pa se ti podaci uzmu kao koordinate točke. Iduće točke imaju koordinate:

$$\log d_{II+III+IV} \text{ i } \log m_{II+III+IV}$$

$$\log d_{III+IV+V} \text{ i } \log m_{III+IV+V}$$

itd.

To je tzv. »Gleitender Dreimonatsdurchschnitt-Prinzip« i po tom principu dobivaju se točke, koje leže gotovo na glatkoj krivulji, jer je svaki par koordinata izračunat na bazi 30 podataka. Kad se nanese te točke, onda je grafičko izjednačenje mnogo lakše i sigurnije. Dakako, ipak treba ispraviti eventualne nepravilnosti u promjeni nagiba krivulje, jer krivulja mora zaista biti glatka i pravilna, a nema nikakva razloga, da bude drugačije.

Takva je logaritamska drvnogromadna linija blago zakrivljena i prema apscisnoj osi konkavna. S te krivulje čita se sada svakom promjeru pripadna masa. To se može raditi tako, da se svakom promjeru

$d = 10, 11, 12 \dots 19, 20, 22, 24, \dots 38, 40, 45, 50, 55, 60, \dots 90, 95,$
100 cm

pročita iz logaritmičkih tablica pripadni logaritam, pronade to očitavanje na apscisnoj osi, očita s krivulje pripadni logaritam mase i antilogaritmiraju. Taj posao dosta je mučan, a čini se na prvi pogled da je i suvišan, jer bi se isto to moglo postići i direktnim grafičkim izjednačenjem drvnogromadne linije, kod koje bi na apscisnoj osi bili prsni promjeri (ne logaritmi promjera), a na ordinati drvne mase. Međutim, taj mučni logaritamski put nije suvišan, jer je rad pomoću logaritama točniji i lakši zbog toga, što su varijance logaritama drvnih masa jednake, pa svaka točka ima i jednaku težinu, a kod samih drvnih masa nije tako.

5.3 Tarifni nizovi — Tariff sequences

Od nešto debljega crtaćeg papira izreže se traka 10 do 12 cm široka i 150 cm dugačka. Ta traka papira pričvrsti se čavličima na stol. Po sredini trake povuče se pravac po mogućnosti što preciznije (a točnost pravca može se kontrolirati napetim koncem). Na gornjoj strani pravca nacrtaju se obična logaritamska skala s jedinicom od 50 cm na isti način kao u točki 4.6. Potrebno je nanijeti gotove 3 jedinice, i to tako da se počne s »očitavanjem 3« prve jedinice i završi s »očitavanjem 2,5« četvrte jedinice, jer se drvna masa može kretati od 0,03 do 25 m³. Na drugu stranu pravca crta se sada log $\psi(d)$ - skala, i to tako da promjeru $d = 10$ cm na temeljnoj gromadnoj liniji pripadnu masu potražimo na gornjoj log M - skali pa na tom mjestu nacrtamo s donje strane pravca crticu i obrojčamo tu crticu s 10. Na isti način postupa se i s ostalim promjerima, za koje je očitana masa s drvnogromadne linije. Ostale vrijednosti mogu se dobiti interpolacijom, i to okularno ili uz pomoć logaritamskog papira, jer je d - skala približno logaritamska skala, pa interpolacija ne može biti linearna već logaritamska.

Na taj način dobivena je dvostruka logaritamska skala, koja prikazuje jednadžbu [50].

Sada treba traku papira prerezati uzduž pravca i tako nastale dvije skale treba opet spojiti, no sada na taj način, da koincidiraju vrijednosti $d = 45$ cm i $M = 0,9$ m³, i u tom položaju fiksirati. S tako nastale dvo-

struke skale mogu se odmah očitati drvene mase za potrebne prsne promjere, te je time dobiven tarifni niz No 1. Nakon toga namjeste se skale tako, da koincidiraju točke $d = 45$ cm i $M = 1,0$ m³, čime je dobiven tarifni niz No 2 itd.

5.4 Izbor tarifnog niza — Choice of tariff sequence

Kod specijalnoga funkcionalnog papira polazne pretpostavke bile su:

$$\log M = a + b \cdot \log d + c \cdot \log h \quad [2]$$

$$h = -\alpha + \beta \cdot \log d$$

$$= \beta \cdot \log \frac{d}{B} \quad [1]$$

a ovdje se može uzeti, da je

$$\log M = a + \log F(d) + c \cdot \log h \quad [51]$$

$$h = \beta \cdot \varphi(d), \quad [43]$$

a iz toga slijedi analogno kao kod specijalnoga funkcionalnog papira

$$\begin{aligned} \log M &= a + \log F(d) + c \cdot \log [\beta \cdot \varphi(d)] \\ &= a + \log F(d) + c \cdot \log \beta + c \cdot \log \varphi(d) \\ &= A + \log \psi(d), \end{aligned} \quad [52]$$

gdje je

$$A = a + c \cdot \log \beta \quad [53]$$

kao i prije, a

$$\log \psi(d) = \log F(d) + c \cdot \log \varphi(d), \quad [54]$$

tj. temeljna logaritamska drvnogromadna linija određena direktno grafičkim putem (vidi grafikon 5). Iz [53] slijedi i sasvim sličan postupak kao i u točki 4.8, tj. konstrukcija nomograma s

$$\log \beta = \log h - \log \varphi(d) \quad [45]$$

i obročanje β -skale brojevima tarifa.

Na grafikonu 5 nacrtana je i izjednačena temeljna logaritamska drvnogromadna linija na prije opisani način (samo je taj grafikon u originalu crtan u većem mjerilu). Tu krivulju potrebno je još korigirati, jer je izjednačenje — iako grafičko — provedeno pomoću logaritama. Korekcija se provodi na ovaj način. Prsnom promjeru $d = 45$ cm odgovara logaritam $\log 45 = 1,653$. Toj apscisi odgovara ordinata temeljne drvnogromadne linije $\log M = +0,404$, iz čega slijedi antilogaritmiranjem $M_{45,0} = 2,535$. Trake papira treba sada namjestiti i fiksirati tako, da na

Tab. 4

d cm	n	Σm_0	ΣM	$\Delta =$ $\Sigma m - \Sigma M$	$\Delta \% =$ $\frac{\Sigma m - \Sigma M}{\Sigma M} \cdot 100$
10—15	16	1,8084	1,752	+0,056	+3,201
15—20	38	8,763	8,685	+0,078	+0,902
20—25	21	9,796	9,521	+0,275	+2,889
25—30	23	17,307	17,385	-0,078	-0,447
30—35	30	34,825	34,690	+0,135	+0,390
35—40	31	51,737	51,839	-0,102	-0,196
40—45	26	62,235	61,941	+0,294	+0,475
45—50	17	47,919	47,300	+0,619	+1,308
50—55	24	86,928	85,898	+1,030	+1,199
55—60	14	61,465	61,519	-0,054	-0,087
60—65	13	67,692	66,858	+0,833	+1,247
65—70	6	34,204	34,457	-0,253	-0,734
70—75	4	27,530	26,862	+0,667	+2,484
75—80	—	—	—	—	—
80—85	2	16,355	16,293	+0,062	+0,381
85—90	—	—	—	—	—
90—95	—	—	—	—	—
95—100	1	11,520	11,107	+0,413	+3,715
Σ	268	540,084	536,107	+3,977	

skalama koincidiraju vrijednosti $d = 45$ cm i $M = 2,535$, pa se s tako nastale dvostruke skale očitaju izjednačene drvene mase za svako modelno stablo prema njegovu prsnom promjeru. Faktične (reducirane) mase i očitane izjednačene mase usporede se, i to tako, da se formiraju debljinski stepeni širine 5 cm — na sličan način kao u tabeli 2, te se izračuna složena sredina postotka, koja iznosi +0,86% (vidi tabela 3). Za taj postotak treba podići cijelu temeljnu drvnogromadnu liniju, pa će volumen stabla s prsnim promjerom $d = 45$ cm biti

$$M_{45,0} = 2,535 \times 1,0086 = 2,557 \text{ m}^3,$$

a kako je

$$h_{45,0} = 31,30 \text{ m},$$

te će prema [46] biti, jer je iznos parametra $c = 1$

$$h_{45,x} = M_{45,x} \cdot \frac{h_{45,0}}{M_{45,0}}$$

$$h_{45,x} = 12,241 \cdot M_{45,x}.$$

[55]

Za $M_{45,x}$ treba sada svrsishodno uvrštavati vrijednosti pripadne graničnim tarifnim nizovima i izračunati po formuli [55] pripadne visine (vidi tabela 5).

Tab. 5

Tarife No	$M_{45,x}$	$h_{45,x}$	Tarife No	$M_{45,x}$	$h_{45,x}$
3	1,05	12,85	13	2,05	25,09
	1,15	14,08		14	2,15
4	1,25	15,30	15		2,25
	1,35	16,53		16	2,35
6	1,45	17,75	17		2,45
	1,55	18,97		18	2,55
8	1,65	20,20	19		2,65
	1,75	21,42		20	2,75
10	1,85	22,65	21		2,85
	1,95	23,87		22	2,95
12	2,05	25,09	3,05		37,33

Nomogram za jednadžbu [45] crta se na način koji je opisan u točki 4.8. Pošto je nacrtana d -skala i h -skala i nosilac β -skale, spajaju se točke $d = 45$ cm na d -skali redom s visinama iz treće kolone tabele 5, a presječnice tih linija s β -skalom određuju granice za pojedine tarifne nizove.

Npr. spojnice

$$d = 45 \text{ cm i } h = 27,54 \text{ m}$$

$$d = 45 \text{ cm i } h = 28,77 \text{ m}$$

presijecaju nosilac β -skale u dvije točke. Te dvije točke ograničuju na nosiocu β -skale jednu dužinu. Ako sada kod upotrebe nomograma na d -skali pronađemo točku, koja ima očitavanje d_0 , a na h -skali h_0 (a d_0 i h_0 su u nekoj sastojini određeni približno srednji promjer i pripadna mu visina), pa ako spojnica tih dviju točaka, tj. pravac za očitavanje siječe nosilac β -skale između dviju prije spomenutih točaka, tj. ako siječe dužinu, koju na β -skali ograničuju te dvije točke, onda treba za tu sastojinu primijeniti tarifu. No 15.

6. ZAKJUČNE NAPOMENE — CONCLUSIVE NOTES

6.1 Opisane metode konstrukcije jednoulaznih tablica — tarifa — prikladne su za praksu, jer su skoro u cijelosti grafičke. Te metode posjeduju sva dobra svojstva grafičkog rada, a u prvom redu očiglednost i mogućnost okularne kontrole, što je kod čisto računskih metoda nemoguće. Istodobno te metode nemaju loša svojstva običnoga grafičkog rada, jer je subjektivni utjecaj sveden na najmanju mjeru.

Upotrijebljena grafička tehnika — anamorfoza krivulja i upotreba dvostrukih (pomičnih) skala i nomograma — ne iskorišćuje se u našem šumarstvu u dovoljnoj mjeri (a ne iskorišćuje se ni u ostalim europskim zemljama). Anamorfozirane krivulje uveo je u šumarstvo Bruce^{1,2} kod konstrukcije prirasno-prihodnih tablica. Skale i nomogrami upotrebljavaju se u velikom opsegu u svim ostalim tehničkim disciplinama (građevinarstvu, elektrotehnici itd.) pa bi bilo korisno, da ih i naša operativa prihvati.

6.2 Tarife su tabelirane tako, da se u njima mogu pronaći podaci za sredine debljinskih stepena širine 2 cm i za debljinske stepene širine 5 cm, i to sa sredinama stepena

$$d = 15, 20, 25, 30, 35, 40 \text{ itd.}$$

i sa sredinama

$$d = 12.5, 17.5, 22.5, 27.5 \text{ itd.}$$

Drvena masa iskazana je u stotinkama kubnog metra, a za mase veće od 5 m³ — u desetinkama kubnog metra. Veći broj decimala ionako ne bi imao nikakav smisao — bila bi to lažna točnost. Tarife su numerirane prema *Algan-Schaefferovim* tarifama, tj. tarifa nosi isti broj kao i *Alganova* tarifa, ako su im mase stabla s prsnim promjerom $d = 45$ cm jednake.

6.3 O griješcima nije govoreno. Potrebno će biti istražiti, kakva se griješka može očekivati kod upotrebe tarifa i koji su joj uzroci. Tim istraživanjem dobila bi se i neka predodžba o potrebnom broju modela za sastav tarifa, kao i o potrebnom broju izmjerenih visina za izbor broja tarifa. Za ta istraživanja potreban je, međutim, veći broj izmjera, nego što je upotrijebljeno u ovom radu, pa će se to obaviti, kad se sakupi dovoljno materijala.

6.4 Kod upotrebe tarifa za računanje prirasta metodom izvrtaka potrebno je znati »nagib« tarifne linije kod svakoga određenog promjera. Nagib, tj. prirast ordinate drvnogromadne linije za jediničnu promjenu prsnog promjera određuje se metodom diferencija (*Meyer*,¹¹ *Loetsch*¹⁰), koja je zapravo najprimitivniji oblik tabelarne diferencijacije.

Taj »nagib« tarifne linije također je tabeliran, i to u kubnim metrima za jedan-centimetarsku promjenu prsnog promjera. Podaci su dobiveni na taj način, da je u konceptu tarife očitavana masa za svaki prsni promjer

$$d = 9.5, 10.0, 10.5, 11.0 \dots 99.0, 99.5, 100.0 \text{ cm,}$$

i to za svaki broj tarife. Nagib je računat tako, da je za svaki tabelirani promjer d računata diferencija

$$M_{d+0.5 \text{ cm}} - M_{d-0.5 \text{ cm}}$$

a također su računate i diferencije

$$M_{d+5\text{ cm}} - M_{d-5\text{ cm}}$$

i podijeljeno s 10. Tako dobivene diferencije nanošene su na milimetarski papir i grafički izjednačene — za svaki tarifni niz. (Izjednačenje je bilo potrebno zbog toga, jer naneseni podaci nisu ležali točno na liniji, što je i razumljivo, ako se uzme u obzir, da su tarifni nizovi dobiveni grafički).

Izjednačene linije diferencija imaju oblik rastegnutog slova »S« — slično kao kod krivulja rasta — a to znači, da se te tarifne linije razlikuju od *Algan-Schaefferovih* tarifnih linija, koje su parabole, pa bi im linije diferencija morale biti pravci.

6.5 Pomoću izvrtaka utvrđuje se prirast prsnog promjera bez kore, a da bi se mogao utvrditi prirast promjera s korom, potrebno je odrediti odnos između promjera s korom (d_2) i promjera bez kore (d_1). Izjednačenjem 268 podataka dobivena je jednadžba

$$\begin{aligned} d_2 &= 0,4364 + 1,0306 d_1 & [56] \\ (d_2 &= a + b \cdot d_1) \\ a &= +0,4364 & \sigma_a = 0,0384 \\ b &= +1,0306 & \sigma_b = 0,0010 \\ & & \sigma = 0,2543, \end{aligned}$$

što pokazuje, da je kod tanjih stabala relativna debljina kore veća, no ako se ta činjenica zanemari, pa ako se podaci izjednače pomoću pravca, koji ide ishodištem, onda izlazi

$$\begin{aligned} d_2 &= K \cdot d_1 \\ d_2 &= 1,043 d_1, & [57] \end{aligned}$$

a to je podatak, koji je dobio i *Klepac*⁹. Prema jednadžbi [56] korekcijski faktor iznosio bi, tj. zavisio bi o promjeru bez kore d_1 , te bi za pojedine d_1 - iznose bio

$$\begin{aligned} d_2 &= \left(\frac{0,4364}{d_1} + 1,0306 \right) d_1 \\ &= K_1 \cdot d_1 & [58] \end{aligned}$$

d_1	10	20	30	40	50	100
K_1	1,074	1,052	1,045	1,042	1,038	1,035

to bi K - iznos prema jednadžbi [57] odgovarao stablima s prsnim promjerom $d = 30$ do 40 cm.

⁹ Primjedba: Terenski i laborantski radovi obavljani su na trošak Šumskog gospodarstva Polj.-šumarškog fakulteta u Zagrebu. Izmjeru modela na terenu obavio je Drago Babunović, stud. šumarstva, a laborantske poslove obrade i izrade tarifa: ing. Stanko Badjun, ing. Nada Furlan i studenti šumarstva Mirjana Fištrović, Anka Franjić, Drago Babunović, Juraj Gašparović i Radojica Pejić.

LITERATURA — REFERENCES

1. Bruce D., Anamorphosis and Its Use in Forest Graphics, *Journal of Forestry*, 1923. Citirano po Meyer-Chapman, Forest Mensuration.
2. Bruce D., A Method of Preparing Timber Yield Tables, *J. Agric. Res.*, 1926.
3. Emrović B., O upotrebi standardnih visinskih krivulja, (Über den Gebrauch von Standardhöhenkurven), *Šum. List*, 2, 1953.
4. Emrović B., O konstrukciji lokalnih jednoulaznih tablica (tarifa), (On the preparation of Volume Tables based on D.B.H. only ("Tariffs"), *Šum. List*, 4—5, 1953.
5. Emrović B., O konstrukciji jednoulaznih tablica — tarifa — pomoću logaritamskog papira, *Šum. List*, 8, 1954.
6. Emrović B., O izjednačenju pomoću funkcija, koje se logaritmiranjem daju svesti na linearni oblik, (On the adjustment by means of functions that can be reduced to linear forms by logarithmic treatment with special regard to their use in the preparation of tree volume tables), *Glasnik za šumske pokuse*, knj. 11, 1953.
7. Henriksen H. A., Die Holzmasse der Buche, *Det Forstl. Forsogsvaesen i Danmark*, Bd. 21, H. 2, 1953.
8. Klepac D., Vrijeme prelaza, (Temps de passage, Einwachszeit), *Šum. List*, 1, 1953.
9. Klepac D., Komparativna istraživanja debljinskog, visinskog i volumnog prirasta u fitocenozni jele i rebrače, (Recherches comparatives sur l'accroissement du diamètre, de la hauteur et du volume dans l'association d'«Abieto-Blechnetum»), *Šum. list*, 2/3, 1954.
10. Loetsch F., Das Tariffdifferenzverfahren zur Massenzuwachsermittlung, *Schweiz. Z. Forstw.*, 3/4, 5/6, 1954.
11. Meyer H. A., Accuracy of Forest Growth Determination Based on the Measurement of Increment Cores, *Bulletin* 547, Pennsylvania State College, School of Agriculture, (3), 1952.
12. Schumacher-Hall, Logarithmic Expression of Timber-tree Volume, *J. Agric. Res.*, Vol. 47, 1953.
13. Spiecker M., Einheitsmassenkurven zur Ermittlung von Vorrat und Zuwachs von Waldbeständen, Freiburg. *Dissertation* 1948. Citirano po Prodan M., Messung der Waldbestände.
14. Stoffels A., Le cubage des peuplements de pins sylvestres avec la méthode des tarifs, Boshouwproefstation T. N. O., *Korte mededelingen*, Nr. 14, 1953.

Summary

1. Described are methods for the construction of single-entry volume tables — tariffs suitable for practice, because they are almost entirely graphical. These methods possess all the good qualities of graphical work, and in the first place a clearness and possibility of visual control, which in purely numerical methods is impossible. At the same time these methods are not affected by the poor qualities of ordinary graphical work, because one's own influence is reduced to a minimal degree.

The applied graphical technique — i. e. the anamorphosis of curves and use of double (gliding) scales and nomograms — is not used in the forestry of this country in a sufficient manner (nor is it the case in other European countries). The anamorphosed curves were introduced into forestry by Bruce^{1,2} in the construction of yield tables. Scales and nomograms are used to a great extent in all other engineering disciplines (civil engineering, electrical engineering, etc.), and it would be useful that they also be accepted by the forestry practice of this country.

2. The tariffs are so tabulated that in them can be found data for the means of diameter classes of 2 cm. - width and for diameter classes of 5 cm. - width — with the means of diameter classes being $d = 15, 20, 25, 30, 35, 40$, etc., and with the means of diameter classes $d = 12.5, 17.5, 22.5, 27.5$, etc. respectively.

The volume is expressed in hundredths of cubic metre, and for the volumes exceeding 5 cu. m. — in tenths of cubic metre. A greater number of decimals would make no sense anyway — it would spell an apparent accuracy. Tariffs are numbered according to the *Algan-Schaeffer* tariffs, i. e. a tariff bears the same number as the *Algan* tariff if their stem volumes for the diameter b. h. $d = 45$ cm. are identical.

3. The errors are not discussed. It will be necessary to investigate what error may be expected in the use of tariffs, and which are its causes. Through such investigations we would also obtain an idea about the necessary number of measured heights when choosing the number of the respective tariff. However, for such investigations a greater number of measurements are needed than were used in the present work, which will be done when a sufficient number of material have been collected.

4. When using tariffs for the calculation of increment by the increment core method, it is necessary to know the "slope" of the tariff line in each specified diameter. The slope, i. e. the increment of ordinate of the volume line for the unit change of diameter b. h. is determined by the difference method (*Meyer*,¹¹ *Loetsch*¹⁰), which actually is the most primitive form of tabular differentiation.

This "slope" of the tariff line is also tabulated — in cu. m. for 1 cm. - change of the diameter b. h. Data were obtained in the manner that in the first copy of the tariff was read the volume for each diameter b. h., i. e. $d = 9.5, 10.0, 10.5, 11.0, \dots 99.0, 99.5, 100.0$ — for each number of the tariff. The slope was so computed that for each tabulated diameter d was calculated the difference $M_{d+0.5 \text{ cm}} - M_{d-0.5 \text{ cm}}$, as well as the differences $M_{d+5 \text{ cm}} - M_{d-5 \text{ cm}}$, and divided through 10. The thus obtained differences were plotted on millimetre paper and smoothed graphically — for each tariff sequence. (The smoothing was needed for that reason, because the plotted data did not lie precisely in the line, which is also understandable if we take into consideration that the tariff sequences were obtained graphically).

The smoothed lines of differences have the form of expanded letter "S" — similarly as in the growth curve — which means that these tariff lines differ from the *Algan-Schaeffer* tariff lines that are parabolae, why their lines of differences should be straight lines.

5. The increment of diameter b. h. inside bark is determined by means of increment cores, but in order to be able to establish the increment of diameter b. h. outside bark, it is necessary to determine the relation between the diameter outside bark (d_2) and diameter inside bark (d_1). Through smoothing 268 data there was obtained the equation

$$\begin{aligned}
 d_2 &= 0,4364 + 1,0306 d_1 & (56) \\
 (d_2 &= a + b d_1) \\
 a &= +0,4364 & \sigma_a = 0,0384 \\
 b &= +1,0306 & \sigma_b = 0,0010 \\
 & & \sigma = 0,2543,
 \end{aligned}$$

which exhibits that in thinner stems the relative bark thickness is greater, but if this fact is neglected and if data are smoothed by means of a straight line going through the origin, then it follows:

$$\begin{aligned}
 d_2 &= K \cdot d_1 \\
 d_2 &= 1,043 d_1, & (57)
 \end{aligned}$$

which is a result that was also obtained by *Klepac*⁹. According to the equation (56) the correction factor would amount to — i. e. it would depend on the diameter inside bark d_1 and for individual d_1 -amounts it would be —

$$\begin{aligned}
 d_2 &= \left(\frac{0,4364}{d_1} + 1,0306 \right) d_1 \\
 d_2 &= K_1 \cdot d_1 & (58)
 \end{aligned}$$

d_1	10	20	30	40	60	100
K_1	1,074	1,052	1,045	1,042	1,038	1,035

and the K-amount according to the equation (57) would correspond to stems with diameter $d = 30$ to 40 cm.

Forest Enterprise of the Agri-
cultural and Forestry Faculty,
Zagreb-For. Dist. of Zalesina

d	No 15	No 16	No 17	No 18
10	0,03	0,012	0,03	0,013
12	0,06	0,017	0,07	0,018
12,5	0,07	0,018	0,07	0,019
14	0,10	0,022	0,11	0,023
15	0,13	0,025	0,13	0,027
16	0,15	0,028	0,16	0,029
17,5	0,20	0,033	0,21	0,034
18	0,22	0,034	0,23	0,036
20	0,29	0,040	0,30	0,042
22	0,38	0,048	0,38	0,047
22,5	0,40	0,047	0,42	0,049
24	0,48	0,051	0,50	0,054
25	0,53	0,055	0,55	0,057
26	0,59	0,058	0,61	0,060
27,5	0,65	0,063	0,71	0,065
28	0,74	0,064	0,74	0,067
30	0,85	0,071	0,88	0,074
32	0,99	0,078	1,03	0,082
32,5	1,03	0,080	1,08	0,084
34	1,16	0,085	1,21	0,089
35	1,25	0,089	1,30	0,093
36	1,34	0,093	1,40	0,096
37,5	1,48	0,097	1,55	0,101
38	1,53	0,099	1,60	0,103
40	1,74	0,105	1,81	0,109
42	1,95	0,111	2,03	0,115
42,5	2,01	0,112	2,09	0,117
44	2,18	0,116	2,27	0,121
45	2,30	0,118	2,40	0,124
46	2,42	0,121	2,53	0,126
47,5	2,61	0,123	2,72	0,128
48	2,67	0,124	2,78	0,129
50	2,93	0,127	3,05	0,133
52	3,18	0,130	3,32	0,136
52,5	3,25	0,131	3,39	0,137
54	3,45	0,133	3,60	0,139
55	3,58	0,134	3,73	0,140
56	3,71	0,136	3,87	0,141
57,5	3,93	0,137	4,09	0,143
58	4,00	0,138	4,18	0,144
60	4,27	0,140	4,45	0,146
62	4,55	0,142	4,74	0,148
62,5	4,62	0,143	4,82	0,149
64	4,83	0,144	5,04	0,151
65	4,98	0,145	5,2	0,152
66	5,1	0,146	5,4	0,153
67,5	5,3	0,147	5,6	0,154
68	5,4	0,148	5,6	0,155
70	5,7	0,149	6,0	0,156
72	6,0	0,151	6,2	0,158
72,5	6,1	0,151	6,3	0,158
74	6,3	0,153	6,6	0,159
75	6,5	0,153	6,7	0,160
76	6,6	0,154	6,9	0,161
77,5	6,8	0,155	7,1	0,162
78	6,9	0,156	7,2	0,163
80	7,2	0,157	7,6	0,164
82	7,6	0,159	7,9	0,165
82,5	7,6	0,159	8,0	0,166
84	7,9	0,160	8,2	0,167
85	8,0	0,160	8,4	0,167
86	8,2	0,161	8,6	0,168
87,5	8,4	0,162	8,7	0,169
88	8,5	0,162	8,9	0,169
90	8,8	0,163	9,2	0,170
92	9,2	0,164	9,6	0,171
92,5	9,2	0,164	9,6	0,171
94	9,5	0,165	9,9	0,172
95	9,7	0,166	10,1	0,172
96	9,8	0,166	10,2	0,173
97,5	10,1	0,166	10,5	0,174
98	10,2	0,166	10,6	0,174
100	10,5	0,167	11,0	0,174

No 19	No 20	No 21	No 22	d				
0,03	0,014	0,04	0,015	0,04	0,016	0,04	0,016	10
0,07	0,020	0,08	0,021	0,08	0,022	0,08	0,022	12
0,08	0,021	0,09	0,022	0,09	0,023	0,09	0,024	12,5
0,12	0,026	0,14	0,027	0,13	0,028	0,13	0,028	14
0,15	0,030	0,15	0,031	0,16	0,032	0,16	0,033	15
0,18	0,033	0,19	0,034	0,19	0,036	0,20	0,038	16
0,23	0,038	0,24	0,039	0,25	0,041	0,26	0,043	17,5
0,25	0,040	0,26	0,041	0,27	0,043	0,28	0,045	18
0,34	0,047	0,35	0,048	0,37	0,050	0,38	0,052	20
0,44	0,054	0,46	0,056	0,48	0,058	0,49	0,060	22
0,47	0,056	0,49	0,058	0,51	0,060	0,52	0,062	22,5
0,56	0,061	0,58	0,064	0,60	0,066	0,62	0,068	24
0,62	0,065	0,64	0,068	0,67	0,071	0,69	0,072	25
0,69	0,069	0,71	0,072	0,74	0,074	0,77	0,077	26
0,80	0,075	0,82	0,078	0,85	0,081	0,88	0,083	27,5
0,83	0,077	0,86	0,080	0,89	0,083	0,93	0,086	28
0,99	0,085	1,03	0,088	1,06	0,091	1,10	0,095	30
1,16	0,092	1,21	0,096	1,25	0,100	1,29	0,103	32
1,21	0,094	1,26	0,098	1,30	0,102	1,35	0,105	32,5
1,36	0,100	1,40	0,104	1,46	0,108	1,50	0,112	34
1,46	0,105	1,52	0,108	1,57	0,112	1,62	0,117	35
1,57	0,108	1,63	0,112	1,68	0,116	1,75	0,121	36
1,74	0,114	1,81	0,118	1,87	0,122	1,94	0,127	37,5
1,80	0,116	1,87	0,120	1,93	0,124	2,00	0,129	38
2,04	0,123	2,11	0,127	2,18	0,132	2,27	0,136	40
2,29	0,130	2,37	0,134	2,46	0,138	2,55	0,144	42
2,35	0,131	2,44	0,135	2,53	0,140	2,62	0,145	42,5
2,56	0,135	2,65	0,140	2,74	0,144	2,84	0,150	44
2,70	0,138	2,80	0,143	2,90	0,147	3,00	0,153	45
2,84	0,140	2,95	0,145	3,05	0,150	3,16	0,156	46
3,06	0,144	3,17	0,149	3,28	0,153	3,40	0,160	47,5
3,13	0,145	3,24	0,150	3,36	0,155	3,48	0,161	48
3,43	0,149	3,56	0,154	3,68	0,160	3,82	0,166	50
3,74	0,153	3,88	0,158	4,01	0,164	4,16	0,169	52
3,82	0,154	3,94	0,159	4,09	0,165	4,25	0,171	52,5
4,05	0,156	4,19	0,162	4,34	0,168	4,50	0,174	54
4,20	0,158	4,35	0,164	4,51	0,169	4,67	0,175	55
4,36	0,159	4,51	0,165	4,68	0,171	4,85	0,177	56
4,61	0,161	4,78	0,168	4,94	0,173	5,1	0,180	57,5
4,69	0,162	4,86	0,169	5,04	0,174	5,2	0,181	58
5,0	0,165	5,2	0,171	5,4	0,177	5,6	0,183	60
5,3	0,167	5,5	0,174	5,7	0,180	5,9	0,187	62
5,4	0,168	5,6	0,175	5,8	0,181	6,0	0,187	62,5
5,7	0,170	5,9	0,177	6,1	0,182	6,3	0,189	64
5,8	0,171	6,1	0,178	6,3	0,184	6,5	0,191	65
6,0	0,172	6,2	0,179	6,5	0,185	6,7	0,192	66
6,3	0,174	6,5	0,180	6,7	0,187	7,0	0,194	67,5
6,4	0,174	6,6	0,181	6,8	0,187	7,1	0,194	68
6,7	0,176	6,9	0,183	7,2	0,189	7,5	0,197	70
7,0	0,178	7,3	0,185	7,5	0,191	7,8	0,199	72
7,1	0,178	7,4	0,185	7,6	0,192	7,9	0,199	72,5
7,4	0,179	7,7	0,187	7,9	0,193	8,2	0,201	74
7,6	0,181	7,8	0,188	8,1	0,194	8,4	0,202	75
7,8	0,182	8,0	0,189	8,3	0,196	8,6	0,203	76
8,0	0,183	8,3	0,190	8,6	0,197	8,9	0,204	77,5
8,1	0,184	8,4	0,190	8,7	0,197	9,0	0,205	78
8,5	0,185	8,8	0,192	9,1	0,199	9,4	0,207	80
8,9	0,187	9,2	0,194	9,5	0,201	9,9	0,208	82
9,0	0,187	9,3	0,194	9,6	0,201	10,0	0,208	82,5
9,2	0,188	9,6	0,195	9,9	0,202	10,3	0,209	84
9,4	0,189	9,8	0,196	10,1	0,203	10,5	0,209	85
9,6	0,189	10,0	0,196	10,3	0,204	10,7	0,210	86
9,9	0,190	10,3	0,197	10,6	0,204	11,0	0,211	87,5
10,0	0,191	10,4	0,197	10,7	0,205	11,1	0,212	88
10,4	0,192	10,7	0,198	11,1	0,206	11,5	0,213	90
10,8	0,193	11,2	0,199	11,6	0,207	12,0	0,214	92
10,9	0,193	11,3	0,199	11,7	0,207	12,1	0,214	92,5
11,2	0,194	11,6	0,200	12,0	0,208	12,4	0,215	94
11,4	0,194	11,8	0,201	12,2	0,208	12,6	0,215	95
11,5	0,194	11,9	0,201	12,4	0,209	12,8	0,216	96
11,8	0,195	12,3	0,202	12,7	0,209	13,2	0,216	97,5
11,9	0,196	12,4	0,202	12,8	0,209	13,3	0,216	98
12,3	0,196	12,8	0,203	13,2	0,210	13,7	0,217	100

ŠUMSKO GOSPODARSTVO
POLJ. - ŠUM. FAKULTETA U
ZAGREBU - ŠUM. ZALESINA

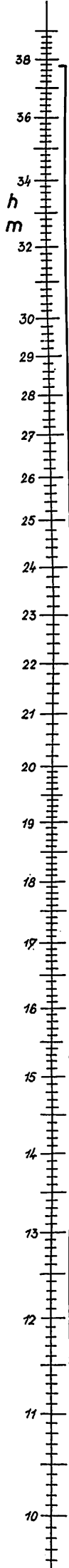
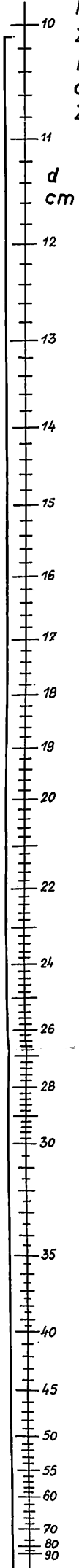
Forest Enterprise of the Agri-
cultural and Forestry Faculty,
Zagreb-For. Dist. of Zalesina

TARIFE ZA JELU
na silikatnoj podlozi

TARIFFS FOR SILVER FIR
on silicate parent rock

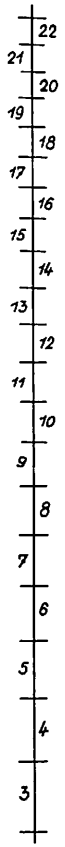
IZRAĐENO U
ZAVODU ZA DENDROMETRIJU

IV 1955.
Prepared in the Institute for
Forest Mensuration, April 1955.



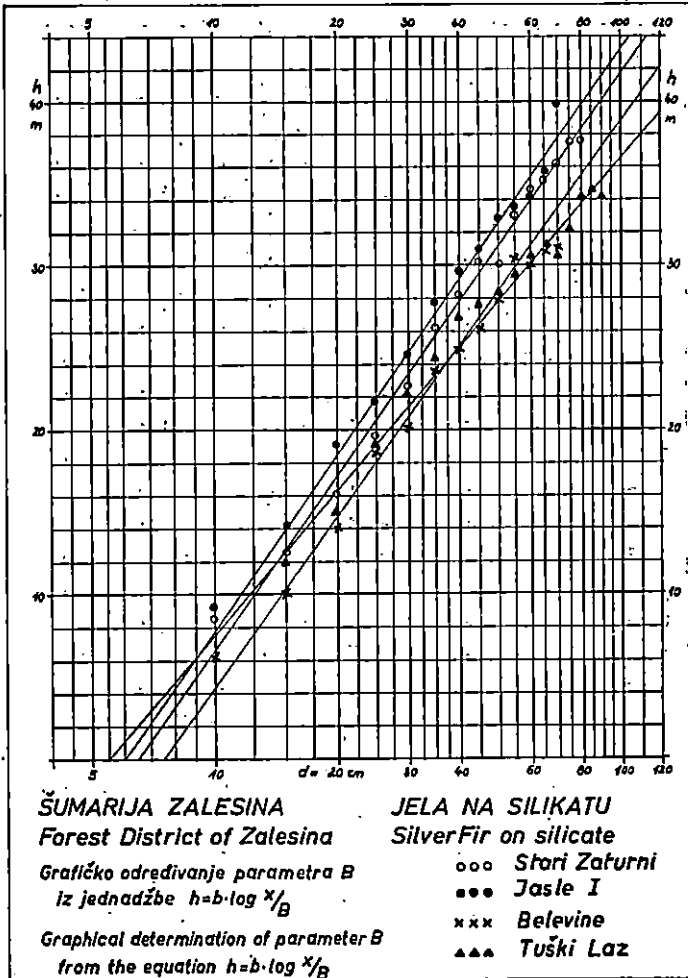
d	No 7	No 8	No 9	No 10
10	0,02	0,008	0,02	0,008
12	0,04	0,011	0,04	0,012
12,5	0,05	0,012	0,05	0,013
14	0,07	0,015	0,07	0,016
15	0,08	0,016	0,09	0,017
16	0,10	0,019	0,11	0,020
17,5	0,13	0,022	0,14	0,023
18	0,14	0,023	0,15	0,024
20	0,19	0,027	0,20	0,028
22	0,25	0,031	0,26	0,032
22,5	0,26	0,032	0,28	0,033
24	0,31	0,035	0,33	0,037
25	0,35	0,037	0,37	0,039
26	0,38	0,039	0,41	0,041
27,5	0,44	0,042	0,47	0,044
28	0,46	0,043	0,49	0,046
30	0,55	0,047	0,59	0,050
32	0,65	0,052	0,69	0,055
32,5	0,67	0,053	0,72	0,056
34	0,75	0,056	0,80	0,060
35	0,81	0,058	0,87	0,062
36	0,87	0,061	0,93	0,064
37,5	0,98	0,064	1,03	0,067
38	1,00	0,065	1,07	0,069
40	1,15	0,069	1,21	0,073
42	1,27	0,073	1,36	0,077
42,5	1,31	0,073	1,39	0,078
44	1,42	0,078	1,52	0,080
45	1,50	0,077	1,60	0,082
46	1,58	0,079	1,68	0,083
47,5	1,70	0,081	1,81	0,086
48	1,74	0,082	1,86	0,086
50	1,91	0,083	2,04	0,088
52	2,08	0,086	2,21	0,091
52,5	2,12	0,086	2,26	0,091
54	2,25	0,087	2,40	0,093
55	2,33	0,088	2,49	0,094
56	2,42	0,089	2,59	0,095
57,5	2,56	0,090	2,73	0,096
58	2,61	0,091	2,79	0,096
60	2,78	0,092	2,97	0,097
62	2,97	0,093	3,17	0,099
62,5	3,01	0,094	3,22	0,099
64	3,15	0,095	3,36	0,101
65	3,25	0,095	3,46	0,101
66	3,34	0,096	3,57	0,102
67,5	3,48	0,097	3,71	0,103
68	3,53	0,097	3,82	0,103
70	3,73	0,097	3,97	0,104
72	3,91	0,098	4,18	0,105
72,5	3,95	0,098	4,23	0,105
74	4,11	0,099	4,38	0,106
75	4,21	0,099	4,49	0,106
76	4,31	0,100	4,59	0,107
77,5	4,46	0,101	4,76	0,107
78	4,51	0,101	4,80	0,108
80	4,72	0,102	5,00	0,108
82	4,93	0,103	5,3	0,109
82,5	4,98	0,103	5,3	0,109
84	5,1	0,104	5,5	0,110
85	5,2	0,104	5,6	0,110
86	5,3	0,104	5,7	0,111
87,5	5,5	0,104	5,9	0,112
88	5,5	0,105	5,9	0,112
90	5,8	0,105	6,1	0,113
92	6,0	0,106	6,4	0,113
92,5	6,0	0,106	6,4	0,113
94	6,2	0,107	6,6	0,114
95	6,3	0,107	6,7	0,114
96	6,4	0,108	6,8	0,114
97,5	6,6	0,108	7,0	0,115
98	6,6	0,108	7,1	0,115
100	6,8	0,108	7,3	0,116

No 11	No 12	No 13	No 14	d				
0,03	0,010	0,03	0,011	0,03	0,011	0,03	0,012	10
0,05	0,014	0,05	0,015	0,06	0,015	0,06	0,016	12
0,06	0,015	0,06	0,016	0,07	0,016	0,07	0,017	12,5
0,08	0,018	0,09	0,020	0,09	0,021	0,10	0,022	14
0,10	0,020	0,11	0,022	0,12	0,023	0,12	0,024	15
0,13	0,023	0,13	0,025	0,14	0,026	0,15	0,027	16
0,16	0,027	0,17	0,029	0,18	0,030	0,19	0,032	17,5
0,18	0,028	0,19	0,030	0,20	0,031	0,21	0,033	18
0,25	0,033	0,25	0,035	0,27	0,036	0,28	0,039	20
0,31	0,038	0,33	0,040	0,35	0,042	0,36	0,044	22
0,33	0,039	0,35	0,041	0,37	0,043	0,38	0,045	22,5
0,39	0,043	0,41	0,045	0,44	0,047	0,46	0,049	24
0,44	0,046	0,46	0,048	0,48	0,050	0,51	0,053	25
0,48	0,048	0,51	0,051	0,54	0,053	0,56	0,056	26
0,56	0,052	0,58	0,055	0,62	0,057	0,65	0,060	27,5
0,59	0,053	0,62	0,056	0,65	0,059	0,68	0,062	28
0,70	0,059	0,73	0,062	0,77	0,065	0,81	0,068	30
0,81	0,065	0,86	0,068	0,91	0,072	0,95	0,075	32
0,85	0,066	0,90	0,070	0,94	0,073	0,99	0,076	32,5
0,96	0,071	1,05	0,075	1,06	0,078	1,11	0,082	34
1,03	0,074	1,08	0,078	1,14	0,081	1,19	0,085	35
1,10	0,077	1,16	0,080	1,22	0,084	1,28	0,088	36
1,23	0,080	1,28	0,085	1,36	0,089	1,42	0,093	37,5
1,27	0,082	1,33	0,087	1,40	0,090	1,46	0,095	38
1,44	0,087	1,51	0,092	1,59	0,096	1,66	0,101	40
1,67	0,091	1,70	0,096	1,78	0,101	1,87	0,106	42
1,67	0,092	1,75	0,097	1,83	0,102	1,92	0,107	42,5
1,80	0,095	1,90	0,101	1,99	0,105	2,08	0,111	44
1,90	0,098	2,00	0,102	2,10	0,108	2,20	0,113	45
2,00	0,099	2,11	0,104	2,21	0,110	2,32	0,115	46
2,15	0,101	2,27	0,107	2,38	0,112	2,49	0,118	47,5
2,20	0,102	2,32	0,108	2,44	0,113	2,55	0,119	48
2,42	0,105	2,55	0,111	2,67	0,116	2,80	0,122	50
2,63	0,108	2,77	0,114	2,91	0,119	3,05	0,125	52
2,69	0,108	2,83	0,116	2,97	0,120	3,11	0,126	52,5
2,85	0,110	3,00	0,116	3,15	0,122	3,30	0,127	54
2,96	0,111	3,12	0,117	3,27	0,123	3,42	0,128	55
3,07	0,112	3,23	0,118	3,39	0,124	3,55	0,130	56
3,25	0,113	3,42	0,120	3,59	0,125	3,75	0,132	57,5
3,31	0,114	3,48	0,120	3,65	0,126	3,83	0,132	58
3,52	0,116	3,71	0,122	3,90	0,128	4,08	0,134	60
3,75	0,118	3,96	0,124	4,16	0,130	4,36	0,136	62
3,82	0,118	4,02	0,124	4,23	0,131	4,42	0,137	62,5
3,99	0,119	4,20	0,125	4,41	0,132	4,62	0,138	64
4,11	0,120	4,33	0,126	4,54	0,133	4,76	0,139	65
4,24	0,121	4,47	0,127	4,68	0,133	4,91	0,140	66
4,42	0,122	4,65	0,128	4,88	0,134	5,1	0,141	67,5
4,48	0,122	4,71	0,128	4,95	0,135	5,2	0,141	68
4,72	0,123	4,98	0,130	5,2	0,136	5,5	0,143	70
4,96	0,124	5,2	0,131	5,5	0,137	5,7	0,144	72
5,0	0,125	5,3	0,131	5,6	0,138	5,8	0,145	72,5
5,2	0,126	5,5	0,132	5,8	0,139	6,0	0,146	74
5,3	0,126	5,6	0,133	5,9	0,140	6,2	0,147	75
5,5	0,127	5,7	0,134	6,0	0,140	6,3	0,147	76
5,7	0,128	6,0	0,135	6,2	0,141	6,5	0,148	77,5
5,7	0,128	6,0	0,135	6,3	0,142	6,6	0,149	78
6,0	0,129	6,3	0,136	6,5	0,143	6,9	0,150	80
6,2	0,130	6,6	0,137	6,9	0,144	7,2	0,152	82
6,3	0,131	6,8	0,137	7,0	0,145	7,3	0,152	82,5
6,5	0,131	6,8	0,138	7,2	0,146	7,5	0,153	84
6,6	0,132	7,0	0,139	7,3	0,146	7,7	0,153	85
6,8	0,132	7,1	0,139	7,5	0,147	7,9	0,154	86
7,0	0,133	7,3	0,140	7,7	0,148	8,1	0,155	87,5
7,0	0,133	7,4	0,140	7,8	0,148	8,1	0,155	88
7,3	0,134	7,7	0,141	8,1	0,149	8,4	0,156	90
7,6	0,135	8,0	0,142	8,4	0,150	8,8	0,157	92
7,6	0,135	8,0	0,142	8,5	0,150	8,8	0,157	92,5
7,8	0,136	8,3	0,143	8,7	0,150	9,1	0,158	94
8,0	0,136	8,4	0,143	8,8	0,151	9,2	0,158	95
8,1	0,136	8,5	0,144	9,0	0,151	9,4	0,159	96
8,3	0,137	8,8	0,144	9,2	0,152	9,6	0,159	97,5
8,4	0,137	8,8	0,144	9,3	0,152	9,7	0,159	98
8,7	0,138	9,1	0,145	9,6	0,152	10,1	0,160	100

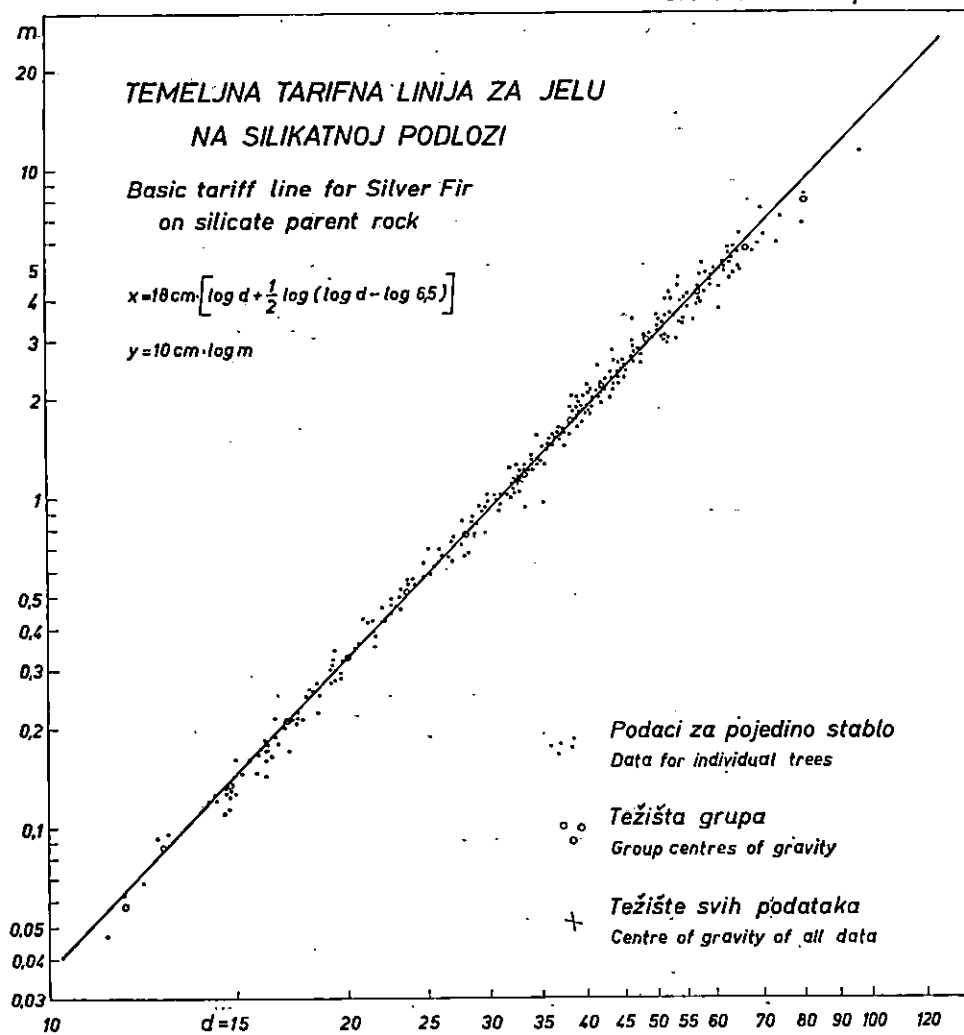


GRAFIKONI — GRAPHS

GRAFIKON - Graph 1



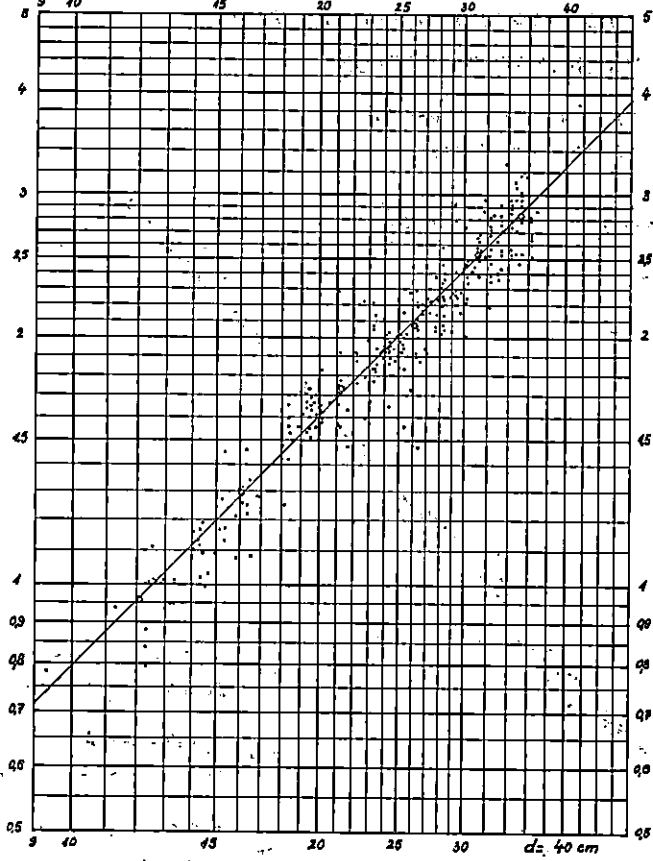
GRAFIKON - Graph 3



ŠUMARIJA ZALESINA
Forest District of Zalesina

JELA NA SILIKATU
Fir on silicate

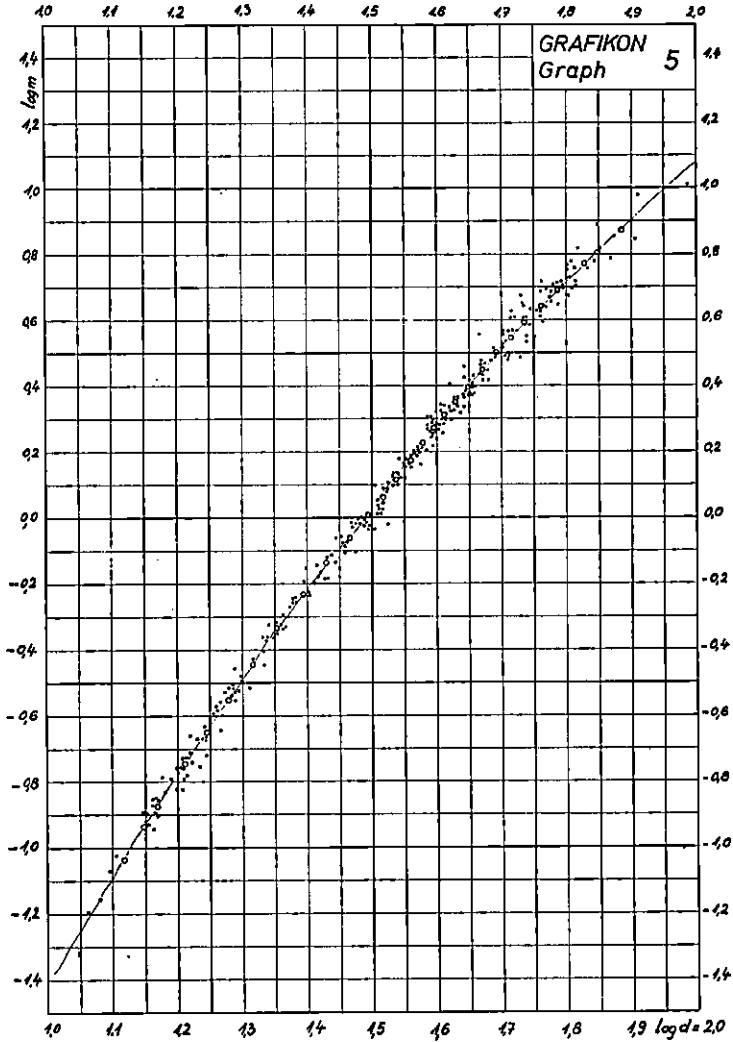
GRAFIKON 4
Graph



Drvena masa reducirana na pp d=45cm kao funkcija visine stabla
Volume reduced to d.b.h. d=45cm. as a function of tree height

ŠUMARIJA ZALÉSINA
Forest District of Zalesina

JELA NA SILIKATNOM TLU
Silver Fir on silicate parent rock



Odnos između logaritma drvne mase i logaritma prsnog promjera

Relationship between logarithm of volume and logarithm of diameter b.h.

Prof. dr JURAJ KRPAN

ISTRAŽIVANJE PRIRODNOG SUŠENJA PILJENE BUKOVINE

INVESTIGATION ON AIR SEASONING OF BEECH SAWN TIMBER

UDK 634.0.847.1 : 634.0.832.181 : 634.0.176.1 *Fagus sylvatica*

Glavna mana prirodnog sušenja je u tome što je dugotrajno. Ono nije ni dovoljno istraženo, jer su istraživanja prirodnog sušenja skupa zbog dugog trajanja. Sredstva, uložena u drvo, na koja se moraju plaćati kamate, nisu dugo raspoloživa. Bez poznavanja prirodnog sušenja drva ne mogu se poduzimati ni mjere za smanjenje troškova sušenja.

Spomenuta su istraživanja poduzeta u Varaždinskoj tvornici stolaca »Florijan Bobić« s ciljem da se utvrdi:

1. sadržaj vode u bukovoj piljenoj građi u vrijeme piljenja;
2. krivulje sušenja na slobodnom prostoru i u otvorenim natkritim sušama;
3. razdioba vode po debljini dasaka na kraju sušenja;
4. brzina sušenja.

Daske su slagane za prirodno sušenje odmah nakon piljenja. Sadržaj vode dasaka utvrđen je odmah nakon što su ispiljene. To je sadržaj vode na početku sušenja. U veljači i travnju određivan je svaki radni dan sadržaj vode, obično na 20 proba, koje su izrađene prilikom izrade dasaka na pilani. Dužina proba odgovarala je širini dasaka, debljina debljini dasaka, a širina im je bila oko 25 mm. Kod tih veličina proba smanjen je utjecaj gubitka vode od izrade do vaganja. Probe su vagane, čim su izrađene. Gubitak vode od izrade do vaganja proba manje utječe kod velikih, nego kod malenih proba. Početni sadržaj vode određen je u veljači na 472, a u travnju na 478 proba. Sadržaj vode određen je u odnosu na apsolutno suho drvo sušenjem u sušioniku kod $103 \pm 2^\circ\text{C}$ do konstantne težine.

Iz proba, izrađenih u veljači formiran je jedan, a iz proba izrađenih u travnju drugi kolektiv. Za oba kolektiva utvrđene su granice, aritmetičke sredine i standardne devijacije. Varijante su razvrstane u razrede, nacrtani su histogrami i normalne krivulje početnih sadržaja vode.

Za određivanje krivulja sušenja, razdiobe vode i brzine sušenja uzeto je 36 komada probnih dasaka, debelih 25, 38 i 50 mm. One su složene u 12 probnih složaja, dugih 9 m, širokih 2 i 4 m. U sredini širokih složaja

Ovaj je rad predan za tisak 13. I. 1961.

nalazio se prazan prostor. Jedna polovina složaja se nalazila na slobodnom prostoru na stovarištu piljene građe, a druga pod krovom u otvorenim sušama, isto tako na stovarištu piljene građe. Pregled složaja prikazan je u tablici 1.

Tab. 1

Debljina probnih dasaka Thickness of sample boards	Broj složaja — Number of stacks				Ukupno Total
	na slobodnom prostoru in the yard		u natkritom prostoru in open shed		
	Širina složaja — Stack width				
mm	2 m	4 m	2 m	4 m	
25	1	1	1	1	4
38	1	1	1	1	4
50	1	1	1	1	4
Svega Total	3	3	3	3	12

U svaki složaj složene su 3 probne daske i to po jedna u donjoj, u srednjoj i u gornjoj trećini visine složaja.

Probne daske su vagnute prilikom slaganja u složaj 29. II. 1960. Vaganja su ponovljena 29. III. 1960., 29. IV. 1960., 29. VII. 1960., 21. IX. 1960. i na kraju sušenja. Sušenje je dovršeno za jedan dio probnih dasaka 8. X. 1960., a za drugi 1. XI. 1960.

Po završenom sušenju ispiljeni su iz srednjih dijelova nekih probnih dasaka odresci, koji su u vreći od polivinila odmah dopremljeni u Zavod za mehaničku preradu drva Šumarskog fakulteta u Zagrebu. Iz srednjih dijelova odrezaka ispiljene su tanke lamele, koje su odmah vagnute na 0,01 g točno, sušene u sušioniku kod $103 \pm 2^\circ\text{C}$ do konstantne težine i ponovno vagnute. Iz dobivenih podataka izračunani su sadržaji vode pojedinih lamela i na taj način određena razdioba vode po presjeku probnih dasaka na kraju sušenja. Razdioba vode (gradijent vlage) prikazana je grafički na slikama 5 do 9.

Težina apsolutno suhih probnih dasaka, iz kojih su izrađivane lamele na kraju sušenja, izračunana je pomoću težine dobivene vaganjem i aritmetičke sredine sadržaja vode svih lamela dotične probne daske. Težina u apsolutno suhom stanju ostalih probnih dasaka računana je iz srednjega početnog sadržaja vode i težine probnih dasaka na početku sušenja.

Mjerenje proba za određivanje početnog sadržaja vode i vaganja probnih dasaka obavljeno je u spomenutoj tvornici po uputama autora, a pod nadzorom ing. Zlatka Kopreka.

Neke daske se nisu mogle izvući iz složaja, pa su manje puta vagane, nego što je prije navedeno.

Rezultati istraživanja prikazani su na slikama 1—9 i u tablicama 2 i 3.

Proizvodnost rada i ekonomičnost kod sezone smolarenja od 5,5 mjeseci — Labour productivity and economy in resin-tapping season of 5 ½ months

Tab. 2

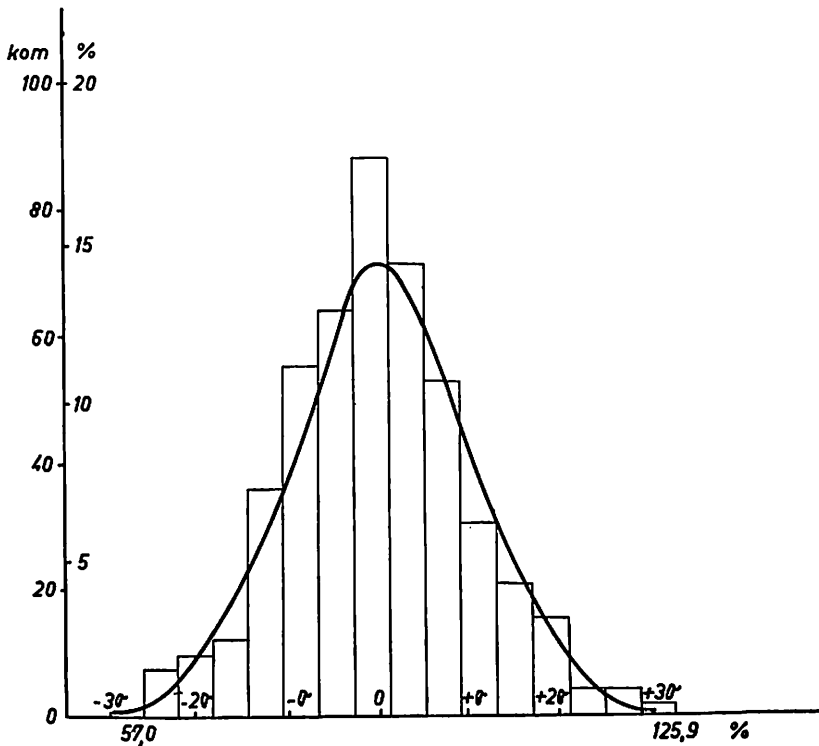
Tek. broj Run- ning No.	Opći troškovi — General expenses	Zarezivanje apšotom — Cutting faces with tapping axe										Zarezivanje raskleom Cutting faces with barking iron						
		Godina smolarenja — Resin-tapping year																
		I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.	X.	XI.	VII.	VIII.	IX.	X.	XI.	
1.	Prinos smole po bjeljenici — Resin yield per face	385	562	549	649	636	726	864	828	652	832	766	807	882	720			
2.	Q/T	11,072	16,558	16,610	19,874	19,473	21,921	25,282	23,230	17,819	25,428	21,159	20,013	19,419	15,052			
3.	Dnevna proizvodnja smole po radniku Resin output per man-day	4,98	7,45	7,47	8,94	8,76	9,86	11,38	10,45	8,02	11,44	9,52	9,01	8,74	6,77			
4.	Tz/Q (Potrebno vrijeme za proizvodnju 1 kg smole) Tz/Q (Time required per 1 kg. of resin output)	90,32	60,40	60,20	50,32	51,35	45,62	39,55	43,05	56,12	39,33	47,26	49,97	51,49	66,44			
5.	Troškovi direktnog rada — Costs of direct work	158,23	105,77	105,49	88,14	89,95	79,92	69,24	75,41	98,25	68,88	82,77	87,46	90,16	116,40			
6.	Šumska taksa — Stumpage price	11,92	8,17	8,36	7,07	7,22	6,32	5,31	5,54	7,04	5,52	5,99	5,69	5,20	6,37			
7.	Pomoćni materijal — Auxiliary materials	4,75	3,26	3,33	2,82	2,88	2,52	2,12	2,21	2,81	2,20	2,39	2,27	2,07	2,54			
8.	Troškovi transporta — Transport costs	10,15	10,15	10,15	10,15	10,15	10,15	10,15	10,15	10,15	10,15	10,15	10,15	10,15	10,15			
9.	I. Opći troškovi proporcionalno razdijeljeni General expenses proportionally distributed	72,31	48,33	48,21	40,28	41,10	36,52	31,64	34,46	44,90	31,48	37,82	39,97	41,20	53,19			
10.	II. Opći troškovi jednolično razdijeljeni General expenses evenly distributed	41,95	41,95	41,95	41,95	41,95	41,95	41,95	41,95	41,95	41,95	41,95	41,95	41,95	41,95			
11.	I. Puna cijena koštanja — Full cost price	257,36	175,68	175,54	148,46	151,30	135,43	118,46	127,77	163,15	118,23	139,12	145,54	148,78	188,65			
12.	II. Puna cijena koštanja — Full cost price	227,00	169,30	169,28	150,13	152,15	140,86	128,77	135,26	160,20	128,70	143,25	147,52	149,53	177,41			
13.	Stupanj ekonomičnosti: 1. varijanta Degree of economy: Variant 1	0,637	0,934	0,934	1,105	1,084	1,211	1,384	1,284	1,005	1,387	1,179	1,127	1,102	0,869			
	Originalni podaci — Original data	0,650	0,848	1,007	1,125	1,204	1,243	1,241	1,200	1,118	1,392	1,180	1,142	1,100	0,876			
14.	Stupanj ekonomičnosti: 2. varijanta Degree of economy: Variant 2	0,722	0,969	0,969	1,092	1,078	1,164	1,274	1,212	1,024	1,274	1,145	1,112	1,097	0,924			
	Originalni podaci — Original data	0,743	0,891	1,009	1,096	1,155	1,184	1,183	1,153	1,093	1,275	1,139	1,120	1,091	0,925			

Vrijednost 1 kg smole — Value of 1 kg. resin = 164 Din.

*Godišnji utrošak vremena po bjeljenici (1/100 minuta) kod sezone smolarenja od 5,5 mjeseci
Annual expenditure of time per face (1/100 minutes) in resin-tapping season of 5½ months*

Tab. 1

Tek. broj Run-ning No.	Radna operacija — Operation	Zarezivanje apšotom — Cutting faces with tapping axe											Zarezivanje raskleom Cutting faces with barking iron				
		Godina smolarenja — Resin-tapping year											Zarezivanje raskleom Cutting faces with barking iron				
		I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.	X.	XI.	Zarezivanje raskleom Cutting faces with barking iron				
Visina slivnika od tla — Height of gutter above ground, m.																	
		0,2	0,5	0,8	1,1	1,4	1,7	2,0	2,3	2,6	2,0	2,5	3,0	3,6	4,1		
1.	Raznošenje lončića Distribution of cups	T. n 0,4	12,8 0,4	12,8 0,4	12,8 0,4	12,8 0,4	12,8 0,4	12,8 0,4	12,8 0,4	12,8 0,3	12,8 0,4	12,8 0,4	12,8 0,3	12,8 0,3	12,8 0,3		
2.	Orumenjavanje stabala Reddening of stems	T. n 5,8	181,9 5,4	163,2 5,1	162,8 5,0	162,8 5,0	166,8 5,0	173,8 5,1	183,2 5,1	193,9 5,3	173,8 5,3	190,3 5,2	208,0 5,1	224,0 4,9	227,2 4,7		
3.	Otvaranje bjeljenica i postavljanje pribora — First cutting of faces and setting up of equipment	T. n 4,9	169,1 4,9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
4.	Premiještanje pribora Raising of equipment	T. n %	—	188,4 5,7	177,0 5,4	174,9 5,3	181,9 5,4	196,9 5,8	213,8 6,0	234,4 6,4	196,9 6,0	227,3 6,2	265,3 6,5	312,3 6,8	345,7 7,2		
5.	Zarezivanje bjeljenica Cutting of faces	T. n %	46,0 50	44,3 50	43,4 50	42,9 50	43,3 50	44,2 50	45,4 50	46,6 50	49,7 42	55,5 42	62,9 42	71,9 42	76,2 42		
6.	Izliavanje vode kod zarezivanja Pouring water out of cups at face cutting	T. n %	2300,0 7,9	2215,0 13,4	2170,0 13,4	2145,0 105,9	2145,0 105,4	2165,0 112,6	2210,0 4,3	2330,0 5,3	2087,4 3,8	2331,0 4,6	2641,8 4,5	3019,8 4,9	3200,4 4,7		
7.	Sakup smole — Collection of resin	T. n %	102,2 5,5	98,2 5,5	97,1 5,5	97,8 5,5	98,6 5,5	100,5 5,5	101,6 5,5	103,2 5,5	105,2 5,5	106,6 5,5	109,8 5,5	113,3 5,5	114,8 5,5		
8.	Struganje struška Removing the scrape	T. n %	562,1 16,2	540,1 15,9	534,0 16,2	537,9 16,4	542,3 16,5	552,7 16,6	558,8 16,4	578,6 15,8	558,3 17,1	575,3 15,9	603,9 15,0	623,1 13,7	631,4 13,2		
9.	Skidanje pribora Removal of equipment	T. n %	113,1 3,0	114,9 3,4	112,8 3,4	111,8 3,4	110,3 3,4	108,6 3,3	107,1 3,1	106,7 3,0	107,1 2,9	106,5 3,0	107,7 2,7	115,3 2,5	126,9 2,7		
10.	Ukupno utrošeno vrijeme po jednoj bjeljenici Total time spent per one face	T. n %	12,0 0,3	12,0 0,3	12,0 0,4	12,0 0,4	12,0 0,4	12,0 0,4	12,0 0,4	12,0 0,3	12,0 0,3	12,0 0,3	12,0 0,3	12,0 0,3	12,0 0,3		
11.	Prinos smole po bjeljenici (Q), grama Resin yield per face (Q), grams	Tg	3477,3	3394,2	3305,2	3265,6	3266,0	3311,9	3417,5	3564,4	3659,1	3272,0	4032,3	4541,9	4763,5		
			385	562	549	649	636	726	864	828	652	832	766	882	720		



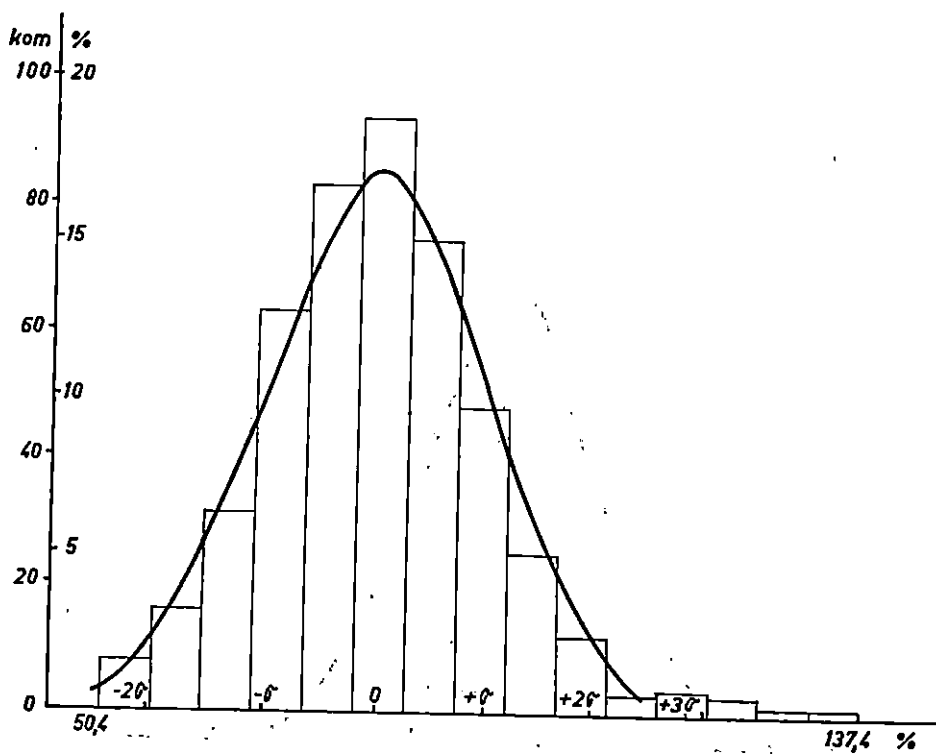
Sl.- Fig. 1. Histogram i normalna krivulja početnog sadržaja vode u veljači - Histogram and normal curve of initial water content in February.

Početni sadržaj vode u daskama iznosio je:

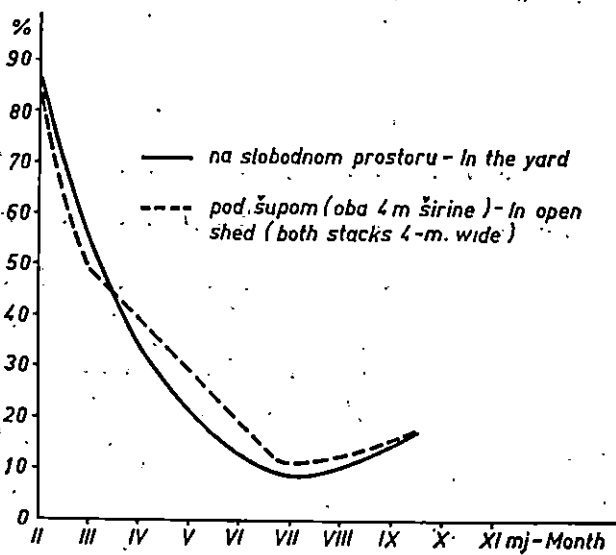
u veljači	57,7	87,5 ± 11,8	124,8%
u travnju	50,4	81,4 ± 12,7	136,9%

Razlika između aritmetičkih sredina početnog sadržaja vode u veljači i u travnju je, mimo očekivanja, relativno mala. Histogrami i normalne krivulje početnog sadržaja vode u veljači prikazani su na slici 1 (širina razreda 4,5%), a u travnju na slici 2 (širina razreda 5,8%).

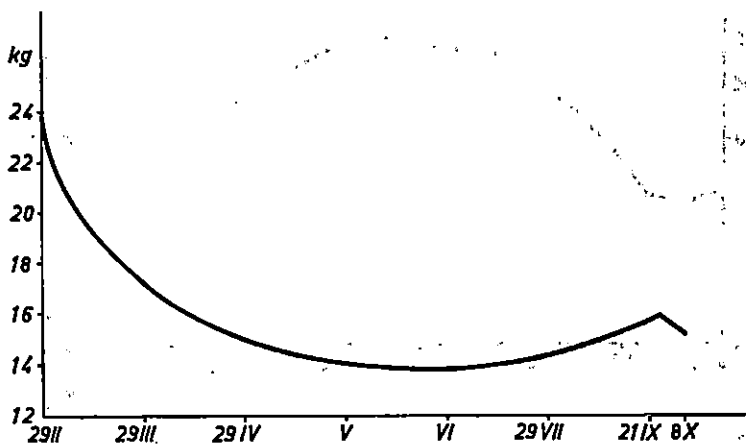
Krivulja sušenja (krivulje vlaga - vrijeme) na slobodnom prostoru i pod krovom ne pokazuju velikih razlika, što se vidi iz sl. 3, na kojoj su nacrtane krivulje sušenja probnih dasaka debelih 50 mm. Najniži sadržaj vode dosegnut je krajem srpnja. To pokazuju i težine, dobivene vaganjem svih probnih dasaka npr. slika 4. Iz navedenoga proizlazi, da se drvo složeno krajem veljače prirodno osuši za 5 mjeseci. Tanje daske se vjerojatno osuše i prije, ali kako probne daske nisu vagane u svibnju i lipnju, treba naknadno utvrditi, kad one dosežu najmanji sadržaj vode.



Sl.- Fig. 2. Histogram i normalna krivulja početnog sadržaja vode u travnju - Histogram and normal curve of initial water content in April.



Sl.- Fig. 3. Krivulje sušenja probnih dasaka (50 mm) na slobodnom prostoru i pod krovom. - Drying curves of sample boards (50 mm.) in the yard and in open sheds.



Sl. - Fig. 4. Težine dobivene vaganjem probnih dasaka. (Broj 10: srednji složaj širok 4 m). - Weights obtained through weighing sample boards (Number 10: middle stack 4-m. wide).

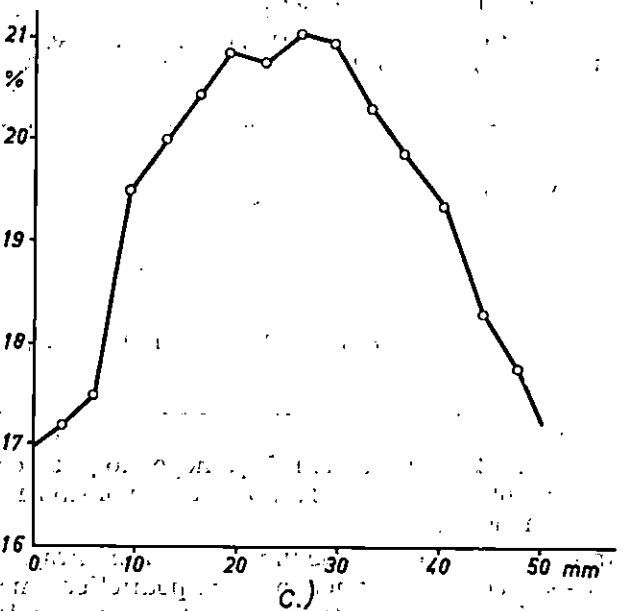
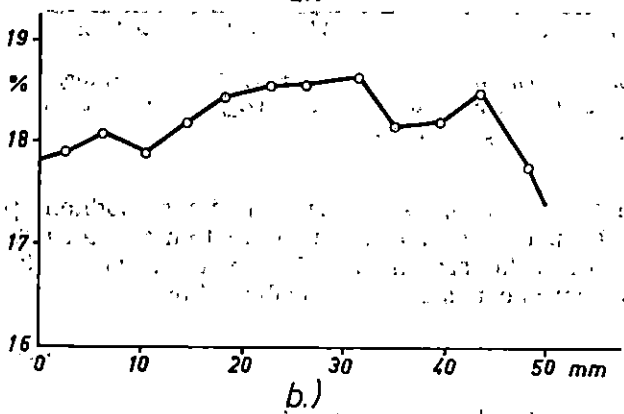
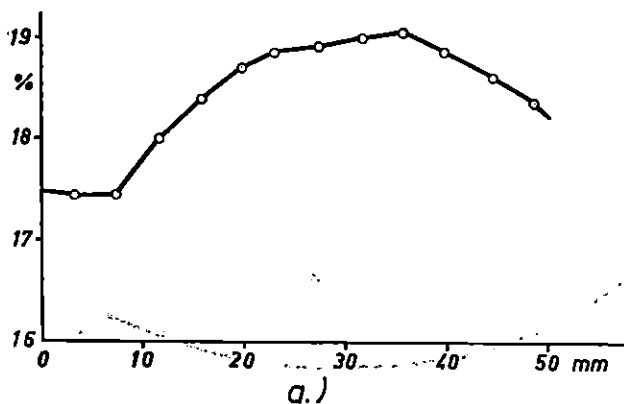
Iz tablice 2 se vidi da se prirodno sušenje na slobodnom prostoru mnogo ne razlikuje od prirodnog sušenja u natkritom prostoru. U tablici 2 uspoređene su aritmetičke sredine sadržaja vode u % od 3 probne daske debele 50 mm, sušene u složajima širokim 4 m.

Tab. 2

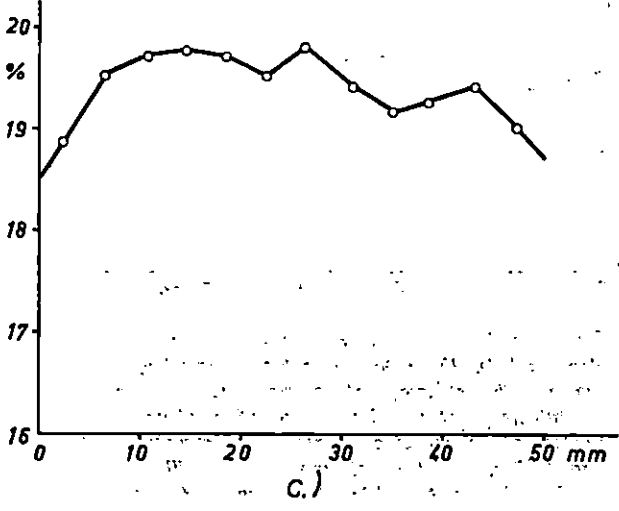
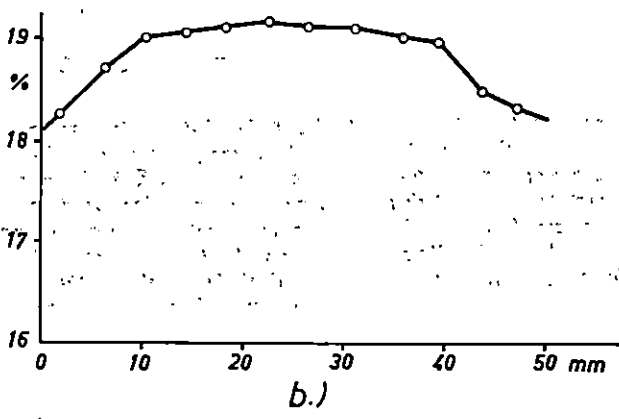
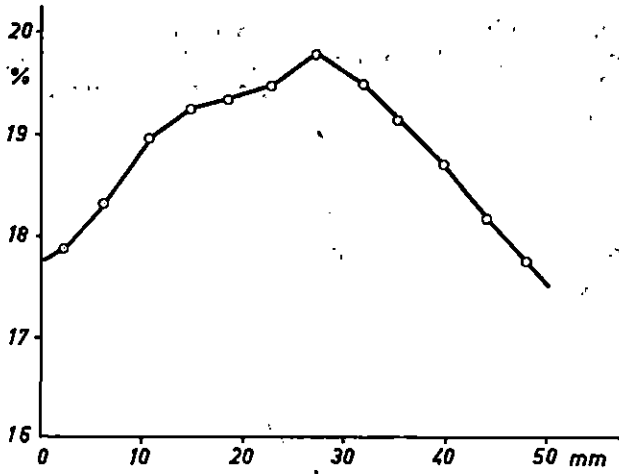
Položaj složaja Location of stack	Sadržaj vode u % — Moisture content in %					
	29. II. 1960.	29. III. 1960.	29. IV. 1960.	29. VII. 1960.	21. IX. 1960.	8. X. 1960.
	%					
na slobodnom prostoru In the open air	88,4	54,5	34,6	8,8	14,0	18,5
pod krovom Under roof	88,3	49,6	35,9	10,8	15,9	18,7

Sadržaj vode u tab. 2 na 29. VII. 1960. niži je nego što je za očekivati po dijagramu ravnoteže za okolna mjesta, za koja su raspoloživi meteorološki podaci za duži vremenski period.

Razdioba vode (gradijent vlage) u probnim daskama na kraju sušenja prikazana je na sl. 5—9. Voda je jednoličnije raspodijeljena na kraju prirodnog sušenja u srednjim i gornjim trećinama složaja po debljini da-

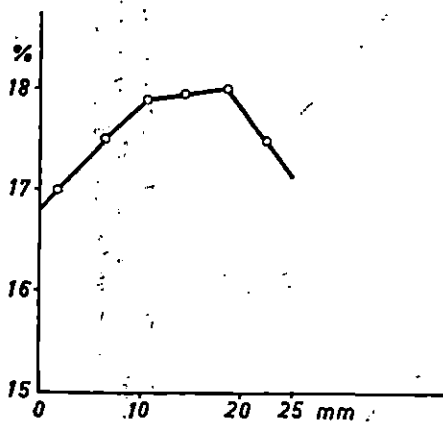


Sl. - Fig. 5: Razdioba vode na kraju sušenja u probnim daskama debljine 50 mm u 4 m širokom složaju na slobodnom prostoru: a.) u donjoj, b.) u srednjoj i c.) u gornjoj trećini visine složaja - Distribution of moisture content at the end of air seasoning within sample boards 50 mm. thick in 4-m. wide stack in the open air: a.) in the lower third, b.) in the middle third, and c.) in the upper third of the stack height.

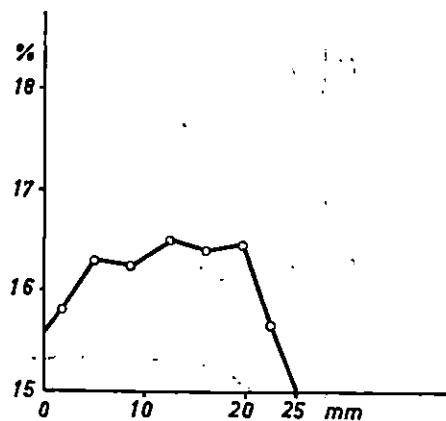


Sl. - Fig. 6. Razdioba vode na kraju sušenja u probnim daskama debljine 50 mm: u 4-m širokom složaju u natkritom prostoru: a) u donjoj, b) u srednjoj i c) u gornjoj trećini visine složaja - Distribution of moisture content at the end of air seasoning within sample boards 50 mm. thick in 4-m. wide stack in open shed: a) in the lower third, b.) in the middle third, and c) in the upper third of the stack height.

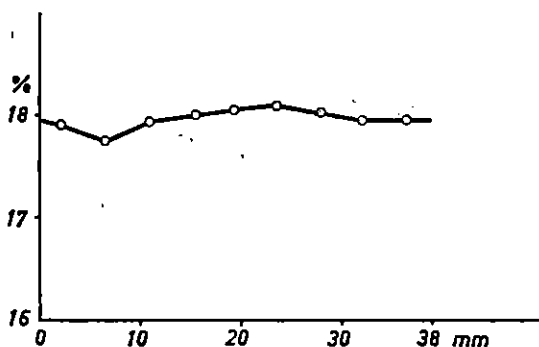
saka, debelih 50 mm, sušenih pod krovom, nego po debljini jednako debelih dasaka, sušenih na slobodnom prostoru. Voda je bila jednolično raspodijeljena i po debljini daske, debele 38 mm, koja se sušila u složaju na slobodnom prostoru.



Sl.- Fig. 7. Razdioba vode u probnoj dasci, debeloj 25mm, koja se nalazila u srednjoj trećini složaja, širokoga 4 m i složenoga na slobodnom prostoru - Distribution of moisture content in sample board 25 mm. thick which was in the middle third of the height of the stack 4-m. wide and piled in the yard.



Sl.- Fig. 8. Razdioba vode u probnoj dasci, debeloj 25mm, koja se nalazila u srednjoj trećini visine složaja, širokoga 2 m i složenoga u natkritom prostoru - Distribution of moisture content in sample board 25mm. thick which was in the middle third of the height of the stack 2-m. wide and piled in open shed.



Sl.- Fig. 9. Razdioba vode na kraju sušenja u probnoj dasci, debeloj 38mm, koja se nalazila u srednjoj trećini visine složaja, širokoga 4 m i složenoga na slobodnom prostoru - Distribution of moisture content at the end of air seasoning in sample board 38mm. thick which was in the middle third of the height of the stack 4-m. wide and piled in open shed.

Brzina sušenja dasaka iskazana je u tablici 3 i to za prvih 150 dana (5 mjeseci) i za cijelo trajanje sušenja, koje je kod dasaka sušenih do 8. X. 1960. iznosilo 221 dan, a kod dasaka sušenih do 1. XI. 1960. 245 dana. Kako nisu nađene veće razlike između brzina sušenja na slobodnom i u natkritom prostoru, to su u tablici 3 iskazane aritmetičke sredine sušenja na slobodnom i u natkritom prostoru, za složaje široke 2 i 4 m.

Srednja brzina sušenja bukovih dasaka, debelih 25, 38 i 50 mm za 150 dana (5 mjeseci) sušenja, u kom je vremenu postignut najniži sadržaj vode, iznosi 0,45% na dan (24 sata) ili 0,0187% na sat. U tom razdoblju iznosio je srednji gubitak vode po jedinici površine prosječno 0,057 kg/m² na dan (24 sata) ili 0,00237 kg/m² na sat (Tab. 3).

Tab. 3

Debljina probnih dasaka Thickness of sample boards	Brzina sušenja — Air-seasoning rate			
	za prvih 150 dana (5 mjeseci) During the first 150 days (5 months)		za 221 odnosno 245 dana Within 221 or 245 days respectively	
mm	kg/m ² dan kg./sq. m. per day	%/dan %/day	kg/m ² dan kg./sq. m. per day	%/dan %/day
25	0,049	0,47	0,031	0,30
38	0,054	0,44	0,035	0,28
50	0,069	0,45	0,040	0,24
Prosjek Average	0,057	0,45	0,035	0,27

Iz naših istraživanja može se zaključiti:

1. srednji sadržaj vode bukovine u vrijeme piljenja iznosio je u veljači 87,5, a u travnju 81,4%;
2. nisu nađene veće razlike između krivulja sušenja dasaka, debelih 50 mm na slobodnom prostoru i u natkritim otvorenim sušama;
3. bukove daske, debele 50 mm, složene na prirodno sušenje na koncu veljače, osuše se za 5 mjeseci na slobodnom prostoru kao i u natkritim otvorenim sušama;
4. na kraju prirodnog sušenja voda je jednoličnije raspodijeljena po debljini dasaka, debelih 50 mm u gornjim trećinama složaja u natkritim otvorenim sušama, nego na slobodnom prostoru, a u ostalim dijelovima složaja nema znatnijih razlika;
5. srednja brzina sušenja bukovih dasaka debelih 25, 38 i 50 mm za 150 dana (5 mjeseci) u kojem vremenu su dosegle najniži sadržaj vode, iznosila je 0,45% na dan (24 sata) ili 0,0187% na sat.

Summary

The aim of this investigation was to determine the moisture content at the time of sawing, the air-seasoning curves for the stacks in the yard and open sheds, the distribution of water over the thickness of boards at the end of the seasoning process, and the rate of air seasoning.

The moisture content at the time of sawing was determined by kiln-drying 472 wood specimens in February, and 478 specimens in April. For these two large samples were found: limits, arithmetical means and standard deviations of the moisture content; constructed were histograms and normal curves.

For determining air-seasoning curves, water distribution and rate of seasoning, 36 sample boards 25, 38, and 50 mm. thick were taken. These boards were piled up in 12 stacks, one half of which were placed in the yard and the other in open sheds. There were 3 samples in each stack: one each at the bottom, one in the middle, and one in the upper third of the stack. The samples were weighed respectively on February 29th, March 29th, April 29th, July 29th, 1960, and at the end of the seasoning, i. e. on October 8th, and November 1st, 1960.

The distribution of water at the end of the air seasoning was determined over the thickness of several samples.

The results are presented in Figs. 1—9 and in Tabs. 2—3, and the following conclusions may be drawn:

1. The average moisture content of Beech at the time of sawing was 87.5% in February, and 81.4% in April.
2. There is no greater difference between the seasoning curves, representing 50 mm. thick sawn Beech wood seasoned in the yard, and Beech wood seasoned in open sheds.
3. The 50 mm. Beech boards stacked either in the yard or in open sheds were air-dried in 5 months.
4. At the end of air seasoning the water was more uniformly distributed over the thickness of 50 mm. boards in the upper third of stacks in open sheds than in the upper third of stacks in the yard, while in other parts of stacks no appreciable differences were found.
5. The average rate of air seasoning of Beech sawn timber (25, 38, and 50 mm. thick) during 150 days (5 months) — during which time the boards attained the lowest moisture content — was 0.45% per day (24 hours), or 0.187% per hour.

Dr MARA PRŠA

Zavod za mikrobiologiju
Poljoprivredni fakultet, Zagreb

**PRILOG PROUČAVANJU BAKTERIJA
PREMA FIZIOLOŠKIM FUNKCIJAMA U ŠUMSKIM
ASOCIJACIJAMA *FAGETUM ABIETETOSUM*
I *BLECHNO-ABIETUM* GORSKOG KOTARA**

CONTRIBUTION À L'ÉTUDE DES BACTÉRIES EN CE
QUI CONCERNE LEURS FONCTIONS PHYSIOLOGIQUES
DANS LES ASSOCIATIONS FORESTIÈRES DE *FAGETUM*
ABIETETOSUM ET DE *BLECHNO-ABIETUM* DE
GORSKI KOTAR (YUGOSLAVIE)

UDK 634.0.114.61 : 634.0.187

Sadržaj — Sommaire

1. Uvod — *Introduction*
2. Metoda rada — *Méthode de travail*
3. Rezultati i diskusija — *Résultats et discussion*
4. Zaključci — *Conclusions*
Literatura — *Bibliographie*
Résumé

UVOD — INTRODUCTION

U prvom dijelu naših istraživanja (6) postavili smo zadatak, da utvrdimo individualnost mikrobioloških karakteristika šumskih zajednica *Fagetum abietetosum* i *Blechno-Abietum* Gorskog Kotara. Određivanje sveukupnog broja aerobnih bakterija te identificiranje izoliranih vrsta bakterija, koje smo proveli, nije nam dalo potpunu sliku o mikrobakterijskoj flori tla spomenutih biljnih asocijacija, iako se pokazalo, da među njima postoje razlike u broju i vrstama bakterija.

Prema tome bio je cilj naših istraživanja, da proučimo bakterije po fiziološkim funkcijama, koje su važne za razumijevanje biokemijskih procesa u tlu i koje će omogućiti, da se utvrdi individualnost bakterioloških karakteristika tala istraživanih šumskih zajednica.

Ovaj rad je predan za tisak 4. V. 1961.

Tim putem išli su i drugi istraživači. Da bi utvrdio mikrobiološke karakteristike podzlostih tipova Hrvatske, *Starc* (8) proučava mikroorganizme prema njihovim fiziološkim funkcijama. Istim načinom *Fehér* (2) utvrđuje karakteristike mikroflore šumskih tala, a *Sillinger* i *F. Petru* (9) utvrđuju karakteristike biljnih asocijacija u slovačkim šumama.

Ovom prilikom ograničili smo se na određivanje bakterija, koje sudjeluju u nekim najvažnijim procesima u tlu:

1. aerobne azotofiksacije
2. anaerobne azotofiksacije
3. nitrifikacije
4. denitrifikacije
5. amonifikacije
6. aerobne razgradnje celuloze

METODA RADA — MÉTHODE DE TRAVAIL

Kod rada služili smo se metodom *Winogradskoga*, modificiranoj prema *Pochonu* i *Tchanu* (7).

1. Aerobni fiksatori dušika izolirani su:
1) metodom spontane kulture i 2) metodom kremičnog gela. Kao energetski materijal dodavali smo: glukozu, manit i Ca-beonzoat.

2. Anaerobni fiksatori dušika izolirani su metodom razrjeđenja. Otopini *Winogradskoga* dodavali smo kao energetski materijal manit i glukozu. (Postupak isti kao kod izoliranja ostalih anaerobnih bakterija.)

3. Nitrifikatori su izolirani metodom razrjeđenja i 2) metodom kremičnog gela.

4. Denitrifikatori su izolirani metodom razrjeđenja. Otopini *Winogradskoga* dodavali smo KNO_3 i glukozu. Pokus je trajao mjesec dana. Svaki dan smo kontrolirali proces redukciju nitrata preko nitrata do amonijaka odgovarajućim reagensima.

5. Amonifikatori su izolirani: 1) metodom razrjeđenja i 2) metodom kremičnog gela.

6. Aerobni razarači celuloze izolirani su: 1) metodom razrjeđenja i 2) metodom kremičnog gela.

Određivane su vrste bakterija iz fizioloških grupa po principu, koji služi općenito za determinaciju bakterija. Upotrijebljen je *Bergeyev* ključ (1).

REZULTATI I DISKUSIJA — RÉSULTATS ET DISCUSSION

1. Aerobni fiksatori dušika

Kako smo naveli, u metodi rada određivali smo aerobne fiksatore dušika metodom spontane kulture i metodom na kremičnom gelu.

Objema metodama dobili smo negativan rezultat. Nedostatak aerobnih fiksatora dušika u obje biljne asocijacije mogli bismo objasniti nepovoljnim uvjetima za razvitak te grupe mikroorganizama. Kod biljne asocijacije *Blechno-Abietum* možemo to objasniti nepovoljnom (kiselom) reakcijom tla. pH tla te biljne zajednice iznosi 4,2, a poznato je da aerobni fiksatori imaju optimum razvitka kod pH 7—8.

U navedenim biljnim zajednicama vladaju nepovoljni uvjeti za razvoj *Azotobacter* grupe, u prvom redu nepovoljni oblici hrane (ugljikohidrati), slaba aeracija, siromaštvo nekih elemenata npr. fosfora, koji služi kao katalizator u procesu aerobne azotofiksacije. Uz povoljan pH za *Fagetum abietetosum* koji se kreće oko 6,1 dobiven negativni rezultat mogao bi biti uvjetovan baš navedenim nepovoljnim fizikalno kemijskim svojstvima tla, koja vladaju u navedenim biljnim asocijacijama.

Starc (8) u svojim istraživanjima nije također našao aerobne fiksatore dušika u šumskim tipovima tala. Međutim je *Feher* (2) našao neke sojeve *Azotobacteria* i u kiselim tipovima tala čak kod pH 4. Prema tome čini se, da reakcija tla u prirodnim uvjetima nije uvijek presudan faktor za pojavljivanje te grupe bakterija.

Winogradsky (10) je podijelio tla na 3 kategorije prema gustoći pojavljivanja aerobnih azotofiksatora služeći se pri tome metodom spontane kulture i to: 1. aktivna tla s maksimalnom gustoćom aerobnih fiksatora, koja lako daju spontane kulture unošenjem energetskog materijala; 2. slabo aktivna tla s mnogo manjom gustoćom aerobnih fiksatora, te kasnije mogu nastati samo ograničene spontane kulture; 3. neaktivna tla, u kojima nema aerobnih fiksatora, pa ne daju spontane kulture.

Prema navedenoj podjeli *Winogradskoga* naše istraživane biljne asocijacije spadaju s obzirom na aerobne fiksatore u *neaktivna* tla.

2. Anaerobni fiksatori dušika

Kako smo se u našim istraživanjima ograničili samo na kvalitativnu sliku, tj. da odredimo pojavljivanje određene vrste ili njezinu odsutnost, to ni kod anaerobnog procesa slobodne azotofiksacije nismo određivali kvantitativan broj vrsta.

Upotrijebljenom tehnikom rada dokazali smo prisutnost anaerobnih fiksatora dušika u obje istraživane biljne asocijacije i to u zajednici *Fagetum abietetosum* već nakon 4 dana, a kod biljne asocijacije *Blechno-Abietum* tek nakon 14 dana.

Podaci iz literature (*Feher* 2, *Sillinger* 9, *Starc* 8 itd.) potvrđuju raširenost *Clostridium pasteurianum* u šumskim tipovima tala. Čini se da je baš ta vrsta bakterija jedini predstavnik fiksacije dušika u šumskim tlima, gdje za aerobne fiksatore vladaju nepovoljni uvjeti života.

Iz dobivenih rezultata možemo zaključiti, da je proces anaerobnih fiksacija dušika intenzivniji u šumskoj zajednici *Fagetum abietetosum*, a slabiji u *Blechno-Abietum*, ali da je fiksacija atmosferskog dušika za obje šumske zajednice sekundarnog značenja.

3. Nitrificirajuće bakterije

Pomoću prije navedenih metoda za određivanje nitrificirajućih bakterija dobili smo negativne rezultate.

Pretpostavljali smo, da se nitrificirajuće bakterije nalaze u inaktivnom stanju u tlu. No, budući da proces nitrifikacije metodom razrjeđenja teče polako, produžili smo vrijeme pokusa na 40 dana, iako obično traje samo 30 dana. Osim toga dodavali smo u većim količinama CaCO_3 , da bismo zasitili adsorpcijski kompleks i neutralizirali kiseline stvorene procesom. Rezultati su ipak ostali negativni.

Metodom na kremičnom gelu pokazale su se oko zrnaca zemlje providne aureole, što bi moglo indicirati na prisutnost nitritnih bakterija, jer su i njihove kolonije providne. Mikroskopska slika nije potvrdila tu pretpostavku. *J. Kaufmann* i *Boquel* (4) tumače spomenutu pojavu providnih aureola oko zrnaca tla kiselošću samog zemljišta, a *Starc* (8) to objašnjuje kao uzrok topljenja karbonata.

Kolonije nitratnih bakterija na kremičnom gelu nisu se također pojavljivale.

Negativni rezultati mogli bi se objasniti činjenicom, da u istraživanim biljnim zajednicama vladaju nepovoljni uvjeti za život i djelovanje nitrificirajućih bakterija. Poznajući uvjete koji su potrebni, da bi proces nitrifikacije mogao teći, mogli bismo pretpostaviti da u navedenim asocijacijama vladaju nepovoljni uvjeti: nedovoljna količina pristupačnih dušičnih spojeva, slaba aeracija, kisela reakcija (u *Blechno-Abietumu* je pH oko 4,1) te opće siromaštvo hranjivih tvari.

Starc (8) je u svojim istraživanjima metodom razrjeđenja dokazao prisutnost nitrificirajućih bakterija u profilima šumskih tala. *Feher* i *Sillinger* također nalaze metodom razrjeđenja tu vrstu bakterija u kiselim tlima. Međutim, *Winogradsky* osporava dobivene rezultate metodom razrjeđenja te ukazuje na nesigurnost upotrijebljene metode kao i na griješke, koje nastaju kod određivanja kemijskih reakcija. Prema *Winogradskom* nitrificirajuće su bakterije uopće malobrojne u tlu, pa njihov broj i u plodnim obrađenim tlima, koja imaju optimalna svojstva za razvitak te vrste bakterija, rijetko prelazi nekoliko hiljada u 1 gramu tla.

Po *Sillingeru* i *F. Petru* (9) utvrđen je proces nitrifikacije $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ u šumskom tlu samo pod bukvom (asocijacija *Oxalis asperula* i *Oxalis majanthemum*) te da porastom intenziteta nitrifikacije raste broj pratilaca bukove šume.

U zajednici *Fagetum abietetosum* uspjeli smo direktno u tlu dokazati vrlo malu količinu nitrata, dok je u zajednici *Blechno-Abietum* i taj pokušaj bio negativan.

Na osnovi dobivenih rezultata mogli bismo utvrditi, da proces nitrifikacije u obje biljne asocijacije nema nikakav praktični značaj.

4. Amonifikacijske bakterije

Gore navedenim metodama za određivanje amonifikacijskih bakterija dobili smo pozitivne rezultate za obje biljne asocijacije.

Najviše zastupljena vrsta bila je u zajednici *Fagetum abietetosum Pseudomonas fluorescens*, koju se moglo utvrditi već makroskopski (zelenkasto-plava boja), zatim *Bacillus mucoides* te *Bacillus mesentericus*. Iste vrste izolirane su iz *Blechno-Abietuma*, jedino što se *Pseudomonas fluorescens* nije tako često pojavljivao.

Rezultati pokazuju, da je ovo najviše zastupljena fiziološka grupa bakterija u istraživanim zajednicama, te možemo pretpostaviti, da je proces amonifikacije veoma intenzivan u obje biljne zajednice.

Na osnovi dobivenih rezultata mogli bismo zaključiti, da se istraživane šumske zajednice ne razlikuju po vrstama bakterija amonifikatora te da je proces amonifikacije intenzivan u obje istraživane asocijacije.

5. Denitrifikacijske bakterije

Bakterije, koje reduciraju nitrata, određivane su na način, kako je to u metodi rada navedeno.

U šumskoj zajednici *Fagetum abietetosum* već nakon 4 dana (metoda razrjeđenja) sav je nitratni oblik dušika reduciran do NH_3 , dok se u *Blechno-Abietumu* zadržao na nitritnom obliku te samo djelomično prešao u amonijski oblik dušika.

Ni nakon 30 dana, koliko su trajali pokusi, nije se moglo dokazati potpuno iščezavanje dušika ni kod jedne istraživane asocijacije. U *Blechno-Abietumu* čak ni sav nitratni oblik nije za čitavo vrijeme prešao u amonijski oblik.

Izoliranje denitrifikatora obavljeno je na čvrstom hranivom supstratu po *Giltaye*u na asparagin-agaru. Mikroflora denitrifikatora bila je ista u obje biljne zajednice. Izolirali smo rod *Achromobacter*, *Bacillus* te rod *Pseudomonas*. Vrsta *Pseudomonas fluorescens* utvrđena je u obje šumske asocijacije.

Mogli bismo pretpostaviti, da u istraživanim asocijacijama uvjeti za jači rad denitrifikatora nisu povoljni, pa zbog toga nismo ni mogli dokazati redukciju nitrata do elementarnog dušika. Male količine nitrata (nismo dokazali nitrifikacijske bakterije, ali smo male količine nitrata dokazali direktno u samom tlu pod zajednicom *Fagetum abietetosum*) zatim kisela reakcija sredine stvaraju nepovoljne uvjete za rad denitrifikatora u istraživanim biljnim zajednicama te sprečavaju njihovo djelovanje.

Iz dobivenih rezultata mogli bismo ustvrditi, da se istraživane šumske zajednice razlikuju po intenzitetu denitrifikacije. Ona je intenzivnija u zajednici *Fagetum abietetosum* (zadržana do amonijskog oblika dušika), dok je u zajednici *Blechno-Abietum* mnogo slabija (nitratni oblik reducirao se na nitritni i djelomično prešao u amonijski oblik dušika).

6. Aerobni razarači celuloze

Rezultati jedne i druge metode bili su pozitivni za obje šumske zajednice.

U *Fagetum abietetosum* proces razgradnje celuloze metodom razrjeđenja bio je intenzivniji, te je već nakon 20 dana počela razgradnja celuloze, dok je proces razgradnje u zajednici *Blechno-Abietum* počeo tek nakon 30 dana, tekao vrlo polako i to samo u pojedinim epruvetama. Slično se ponovilo i kod metode na kremičnom gelu.

Obojene partije filter-papira na pločama kremičnog gela indicirale su prisutnost bakterija razarača celuloze. Nakon nekoliko precjepljivanja s kremičnog gela mikroskopska slika doista je pokazala duge, nešto izvijene štapiće. Međutim, pojavljivali su se i okrugli oblici, za koje *Winogradsky* smatra, da ne pripadaju istoj vrsti, ali da su simbionti sa štapićastim oblicima. Kasnija istraživanja (*Imšenjeckij* 3, *Isačenko* cit. po *Tešić* 12) dokazala su, da spomenuti kokoidni oblici nisu ništa drugo do razvojni stadij *Cytophaga hutchinsoni*, odnosno da su to makrocisti kao razvojni stadij mirovanja navedenih bakterija.

Razaranje celuloze u epruvetama kao i na kremičnom gelu teklo je kod proba iz zajednice *Fagetum abietetosum* mnogo brže i intenzivnije nego kod onih iz zajednice *Blechno-Abietum*, gdje su se samo na pojedinim epruvetama i na kremičnom gelu mogle zapaziti žute odnosno narančaste mrlje.

Konstatirana je prisutnost samo jedne vrste *Cytophaga hutschinsoni* u obje šumske zajednice, koje smo prema boji kolonija identificirali kao *Cytophaga lutea* i *Cytophaga aurantiaca*.

Interesantno je, da je dobivena samo jedna vrsta bakterija kao aerobni razarač celuloze za obje šumske zajednice. Prema podacima iz literature (Feher 2, Winogradsky 10 i drugi) moglo bi se reći, da je *Cytophaga hutschinsoni* kozmopolit, jer je nađen gotovo u svim tipovima tala.

Dominantna uloga u aerobnom razaranju celuloze za jednu i drugu zajednicu ne pripada bakterijama nego jednoj drugoj grupi mikroorganizama — gljivama, koje su se nakon nekog vremena počele širiti u epruvetama kao i na kremičnom gelu, usprkos tome što hranjivi supstrat favorizira bakterije.

Mnogo češće pojavljivanje *Cytophaga hutschinsoni* u tlu zajednice *Fagetum abietetosum* moglo bi se objasniti odnosno pripisati optimalnoj reakciji, jer je dokazano, da ta vrsta ne podnosi visoki aciditet (minimum pH 5,4), pa je i sam proces razgradnje celuloze intenzivniji nego u zajednici *Blechno-Abietum*.

ZAKLJUČCI — CONCLUSIONS

Na osnovi dobivenih rezultata određivanja nekih fizioloških grupa bakterija, koje sudjeluju u biokemijskim procesima u šumskim zajednicama *Fagetum abietetosum* i *Blechno-Abietum* možemo zaključiti sljedeće:

1. Istovremeno te šumske asocijacije razlikuju se po intenzitetu nekih biokemijskih procesa. Utvrđeno je, da je anaerobni proces azotifikacije, denitrifikacije, aerobne razgradnje celuloze mnogo intenzivniji u biljnoj zajednici *Fagetum abietetosum* nego u *Blechno-Abietum*. Fiziološka grupa aerobnih fiksatora dušika te nitrifikatora nije dokazana ni za jednu biljnu zajednicu. Grupa amonifikatora utvrđena je za obje biljne asocijacije, jer je ta grupa manje specifična te obuhvaća heterogene mikroorganizme. Proces je intenzivan u obje asocijacije.

2. Iako postoje razlike u intenzitetu nekih biokemijskih procesa, one ipak nemaju takva obilježja, da bi davale tipičnu individualnu fizionomiju istraživanih biljnih zajednica. Nedostatak je u tome, što se iz općega biocenotičkog kompleksa izdvojila samo jedna grupa mikroorganizama — bakterija, tako da je prekinuta cjelovitost biocenotičke ravnoteže, koja vlada u biljnim asocicijama.

3. U prvom dijelu naših istraživanja (5) utvrđeno je, da su biljne asocijacije siromašne brojem i vrstama bakterija, pa bismo mogli zaključiti, da su i njihovi mikrobiološki procesi svedeni na minimum, naročito u šumskoj zajednici *Blechno-Abietum*.

LITERATURA — BIBLIOGRAPHIE

1. *Bergey's manual of determinative bacteriology*, Baltimore 1948.
2. *Feher D.*, Untersuchungen über die Mikrobiologie des Waldbodens, Berlin 1930.
3. *Imšeneckij A. A. i Ruban E. L.*, Polučenie čistyh kultur *Nitrosomonas*, *Mikrobiologija*, T. XXII, 1953.
4. *Kaufmann J. et Boquel G.*, Nouvelle méthode de détermination du pouvoir nitrificateur d'une terre, *Annales de l'Institut Pasteur*, T. 81, 1951.
5. *Krasil'nikov N. H.*, Opredelitel' bakterij i aktinomicetov, *Akad. Nauk SSSR*, 1949.
6. *Lupret M.*, Prilog izučavanju aerobnih bakterija u šumskim asociacijama *Fagetum abietetosum* i *Blechno-Abietum*, *Šum. List*, 9/10, 1955, Zagreb.
7. *Pochon J. et Tchan Y. T.*, Précis de microbiologie du sol, Paris 1948.
8. *Starc A.*, Mikrobiološka studija nekih podzoolastih tala Hrvatske, Zagreb 1941. (Disertacija).
9. *Sillinger P. i Petru F.*, Untersuchungen über die Mikrobiologie und Biochemie des Bodens einiger Waldgesellschaften im Slowakischen Erzgebirge, *B. B. C.*, 1937 A, cit. prema *Starc A.* (8).
10. *Winogradsky S.*, *Microbiologie du sol*, Paris 1949.
11. *Tepljakova F., Sitnikova A. S. i Karagnišieva D.*, Rasprostranenie *Azotobacter* v nekotoryh počvah Kazahstana, *Mikrobiologija*, T. XXII, 1953.
12. *Tešić Ž.*, Ekološka načela S. N. *Winogradskog* u zemljišnoj mikrobiologiji, Beograd 1953.

Résumé

L'étude des fonctions des bactéries du sol présentes sous les associations forestières de *Fagetum abietetosum* et de *Blechno-Abietum* de Gorski Kotar.

Le but de cette étude était d'examiner les fonctions physiologiques des bactéries du sol sous les associations forestières de *Fagetum abietetosum* et de *Blechno-Abietum* de Gorski Kotar qui contribuent à la compréhension des processus biochimiques du sol, et de déterminer les caractères bactériologiques individuels du sol sous ces associations.

Cette étude est limitée à seul examen des bactéries effectuant un certain rôle dans: 1) la fixation aérobie de l'azote; 2) la fixation anaérobie de l'azote; 3) la nitrification; 4) la dénitrification; 5) la synthèse ammoniacale; 6) la décomposition de la cellulose.

La méthode employée était celle de *Winogradsky*, modifiée par *Pochon* et *Tschan*.

Nos conclusions résultant des données de cette étude:

1) L'intensité des processus biochimiques du sol sous les associations forestières mentionnées n'est pas stable. Il y a une accentuation évidente de la fixation de l'azote, de la décomposition de la cellulose sous l'association *Fagetum abietetosum*. Tous les efforts de démontrer la présence des fixateurs aérobie de l'azote était sans succès, mais le groupe des amonificateurs était présent provoquant la même intensité des processus du sol sous les deux types d'associations forestières.

2) Les différences d'intensité de certains processus biochimiques ne suffisent pas à donner une physionomie typique et individuelle au sol sous associations forestières en question. Il y a une interruption de l'intégrité d'équilibre biocénotique causée par l'isolement de ce complexe général biocénotique d'un seul groupe de microorganismes — des bactéries.

3) Des données d'une de nos études (5) résulte la constatation que le sol sous les associations des plantes mentionnées n'est pas riche en bactéries ce qui pourrait nous conduire aux conclusions que les processus microbiologiques des sols sous ces associations ont atteint un minimum.

Prof. dr MILENKO PLAVŠIĆ

ISTRAŽIVANJE POSTOTNOG ODNOSA SORTIMENATA KOD POLJSKOG JASENA

UNTERSUCHUNGEN ÜBER DAS SORTIMENTENANFALLPROZENT BEI DER SPITZBLÄTTRIGEN ESCHÉ

UDK 634.0.525 : 634.0.325 : 634.0.176.1 *Fraxinus angustifolia* Vahl

Sadržaj — Inhalt

1. Uvod — *Einleitung*
 2. Metoda rada i rezultati istraživanja — *Arbeitsmethode und Forschungsergebnisse*
 3. Analiza rezultata istraživanja — *Analyse der Forschungsergebnisse*
 4. Zaključak — *Schlussfolgerung*
- Literatura — *Schriftum*
Zusammenfassung

1. UVOD — EINLEITUNG

Šumsko gospodarstvo kao važna privredna grana mora voditi računa, da svojim proizvodima što bolje pokrije potrebe narodne privrede ili društva. Da se taj cilj postigne, potrebno je poznavati proizvodne mogućnosti šuma te količinu i kvalitetu drvene zalihe i drvene mase, koja će se sjeći.

U naprednom šumskom gospodarstvu nije dovoljno poznavanje samo količine drvene zalihe i mase, određene za sjeću u izabranom periodu, nego je prijeko potrebno da se pozna i njihova kvaliteta odnosno struktura po sortimentima, tj. po vrijednosti.

Poznata je činjenica, da postoje goleme razlike u cijeni između kubnoga metra furnirskih trupaca i ogrjeva, iako su posve jednaki po količini drvene materije, a osim toga svaki od njih služi za pokriće drukčije potrebe. Da se može provesti što pravilnije planiranje u pokriću potreba na drvu kao i što bolje planiranje izgradnje proizvodnih kapaciteta drvene industrije, potrebno je da se osim količine drvene mase poznaje i njezina struktura s obzirom na sortimente. Naročito je to potrebno danas, kada drvo postaje sve važnija i vrednija sirovina zbog naglog porasta potreba.

Uredajni elaborati, koji su baza za gospodarenje u naprednom šumskom gospodarstvu, trebali bi osim količine drvene zalihe i etata sadržavati

Ovaj je rad predan za tisak 29. XII. 1961.

i količinu sortimenata. Svakako predstavlja već napredak, ako je njihova drvena masa raspoređena po debljinskim razredima, jer tada postoji mogućnost makar i grubljeg uvida u vrijednost snimljenih sastojina. Međutim, točniji uvid u vrijednost snimljenih sastojina može se postići tek onda, ako je struktura njihovih drvnih masa iskazana po sortimentima. Takvo stanje omogućilo bi da se sastave osnove sječa, koje vode računa o količini i vrijednosti, a s time u vezi i o sigurnijem pokriću potreba, zatim da se provede bilanciranje, itd. Uređajni elaborati, koji bi iskazivali i količinu sortimenata, pružali bi mogućnost realnog planiranja u šumskoj privredi i drвноj industriji.

Da se provede što jednostavnija i lakša podjela drvene mase sastojina na odgovarajuće sortimente, trebalo bi sastaviti tablice sortimenata. Međutim, potrebno je istaknuti, da je u tom pogledu kod nas dosada malo učinjeno, iako bi to bilo vrlo korisno. U zemljama s naprednim šumskim gospodarstvom postoje tablice sortimenata za sve vrste drveća. U zapadnim se zemljama nastoji da se uvede jedinstveni međunarodni standard (uzance) te sastave tablice sortimenata po vrstama drveća.

Kod nas su se dosada bavili sastavom tablica sortimenata: *Benić* (1), *Vukmirović*, *Stojadinović* (13) i *Bojanin* (2). Njihovi radovi odnose se na jelu i smreku.

Tablice sortimenata mogu biti sastavljene tako, da iskazuju odgovarajuće sortimente za pojedino stablo ili za cijelu sastojinu. Primjena prvih tablica, koja može uslijediti odmah nakon kubiciranja stabala, daje bolje rezultate od tablica za cijelu sastojinu. Tablice sortimenata, koje se odnose na drvenu masu cijele sastojine, vrlo su pogodne s obzirom na brzinu rada i troškove, ali su zavisne o načinu gospodarenja, strukturi, obrastu itd. jer svi ti faktori utječu na učešće sortimenata u korisnoj drвноj masi sastojine.

Činjenica je, da se razvojem proizvodnih snaga mijenjaju potrebe, a s time u vezi mogu nastati i promjene u sortimentima. Zbog toga nemaju tabele sortimenata onu stabilnost kao što imaju drveno-gromadne, iako se i one mogu mijenjati s promjenama u načinu gospodarenja. No, taj proces ide lakšim tempom. Nastupe li promjene u sortimentima, tada se postojeće tabele sortimenata mogu s izvjesnim dopunskim istraživanjima i korekturama prilagoditi novo nastaloj situaciji.

Imajući na umu sve izneseno, odlučili smo se za izradu tabela sortimenata prvenstveno za poljski jasen. Tu vrstu drveća izabrali smo zbog toga, jer je godinama istražujem, a osim toga predstavlja danas uz hrast lužnjak glavnu vrstu u našim nizinskim šumama uz rijeku Savu, Dravu i Dunav.

Plan istraživanja bio je ovaj:

1. Istražiti duljinu debla, koja se može upotrijebiti u tehničke svrhe, ili tehničku duljinu debla, i to:
 - a) kao funkciju debljine stabala u prsnoj visini,
 - b) srednju sastojinsku tehničku duljinu po dobnim razredima;
2. Utvrditi postotak sadržaja kore od volumena tehničkog drvna s korom po debljinskim stepenima;
3. Istražiti postotni odnos sortimenata u korisnoj drвноj masi kao funkciju promjera stabala u 1,3 metara;

4. Utvrditi postotni odnos sortimenata u korisnoj drvnjoj masi čistih sastojina poljskog jasena, kao funkciju od starosti sastojina (po dobnim razredima).

2. METODA RADA I REZULTATI ISTRAŽIVANJA ARBEITSMETHODE UND FORSCHUNGSERGEBNISSE

U cilju realizacije postavljenog plana proveli smo opsežna istraživanja u gospodarskoj jedinici »*Josip Kozarac*« Šumarije Lipovljani. Opis gospodarstva, ekoloških prilika i sastojina u toj gospodarskoj jedinici ne donosimo, jer smo ih već potanko opisali u prijašnjim radovima (10, 11).

Istraživanje tehničke duljine debla, postotka sadržaja kore od volumena tehničkog drva s korom i postotnog odnosa sortimenata u korisnoj masi stabla provedeno je u mješovitim i čistim sastojinama poljskog jasena. Istraženo je 25 sastojina hrastova mokroga i jasenova suhog i vlažnog tipa. Sastojine su pripadale različitim dobnim i bonitetnim razredima. Na I. bonitetnom razredu nalazilo se 18, na bonitetnom razredu I/II. 5 sastojina, a na II. bonitetu 2 sastojine.

Rad na istraživanju odvijao se kako slijedi. Na bazi novo sastavljene gospodarske osnovne izabrane su čiste i mješovite sastojine poljskog jasena, koje su odgovarale prosječnom stanju sastojina gospodarske jedinice »*Josip Kozarac*«, a zatim su pregledane na terenu. Jasenova stabla uzimana su u tim sastojinama po principu slučajnosti. Na stablima su mjerena okomito dva promjera u prsnoj visini. Na temelju utvrđenoga prsnog promjera stabla su razvrstana u odgovarajuće debljinske stepene širine 2 cm.

Za istraživanja su — osim stabala izabranih na opisani način — upotrijebljena i stabla, koja su poslužila Zavodu za dendrometriju za izradu novih tabela drvnih masa poljskog jasena, kao i dio stabala koje je Šumarija Lipovljani doznačila za proredu. I ta su se stabla nalazila u gore spomenutim tipovima sastojina.

Na 696 oborenih stabla I. i I/II. boniteta izmjerena je totalna visina i tehnička duljina debla. Tanji kraj tehničke duljine debla predstavljalo je obično rudničko drvo.

Izmjerene visine i tehničke duljine jasenovih stabala kasnije su izravnane kao funkcija prsnih promjera — bez obzira na bonitetni razred — računsko-grafičkim putem na bazi težina, kako to opisuje *Bruce-Schumacher*¹ (3). Nakon toga je izračunan postotni iznos tehničke duljine od visine stabla u svakom debljinskom stepenu (tabela 1).

Ukupan broj oborenih, izmjerenih i izrađenih stabala u sortimente, na kojem su provedena istraživanja iznosio je 1012.²

Na temelju navedenih visina i njima odgovarajućih tehničkih duljina u tabeli 1 kao i srednjih sastojinskih visina, utvrđenih u prijašnjim istra-

¹ Stabla su potjecala, kako smo već napomenuli, s I. i I/II. bon. razreda. S I/II. bon. razreda imali smo 86 stabala. Kako nije bilo nekih značajnijih razlika u tehničkim duljinama prema stablima s I. bon. razreda, priklopili smo ih stablima I. bon. razreda.

² Zbog štednje s prostorom ne donosimo u radnji grafičke prikaze te izmjerene i izračunane srednje podatke, nego samo izravnane gotove rezultate.

Tab. 1

Tehnička duljina debla—Technische Länge des Stammes

Debljinski stepen (d ₁₃ s korom), cm - Stärkestufe (d ₁₃ m.R.) in cm	Broj stabala - Stammzahl	Visine stabala m Baumhöhen	Tehnička duljina debla Technische Länge des Stammes m	Postotak tehničke duljine debla od ukupne visine Prozent der technischen Länge von der Gesamthöhe des Stammes	Debljinski stepen (d ₁₃ s korom), cm - Stärkestufe (d ₁₃ m.R.) in cm	Broj stabala - Stammzahl	Visine stabala m Baumhöhen	Tehnička duljina debla Technische Länge des Stammes m	Postotak tehničke duljine debla od ukupne visine Prozent der technischen Länge von der Gesamthöhe des Stammes
14	2	19,5	4,4	23,1	42	28	30,2	20,3	67,1
16	12	20,7	6,9	33,3	44	25	30,6	20,6	67,1
18	27	21,7	9,4	43,3	46	16	31,0	20,8	67,2
20	31	22,6	11,4	50,4	48	15	31,3	21,0	67,2
22	38	23,5	12,8	54,5	50	13	31,6	21,2	67,3
24	52	24,4	14,0	57,7	52	10	31,7	21,4	67,4
26	44	25,1	15,1	60,1	54	7	31,9	21,5	67,4
28	49	25,8	16,1	62,3	56	5	32,0	21,6	67,5
30	61	26,6	17,1	64,2	58	4	32,1	21,7	67,6
32	63	27,3	17,9	65,6	60	3	32,15	21,7	67,6
34	58	28,0	18,6	66,4	62	2	32,2	21,8	67,7
36	49	28,6	19,1	66,8	64	1	32,25	21,9	67,8
38	46	29,3	19,6	66,9	66	1	32,3	21,9	67,8
40	32	29,8	20,0	67,0	68	1	32,35	21,9	67,9
					70	1	32,4	22,0	68,0

živanjima (12), odredili smo srednju sastojinsku tehničku duljinu po dobnim razredima za I. i II. bonitetni razred staništa. Za ta istraživanja upotrijebljene su 103 sastojine.

Podatke donosimo u tabeli 2.

Istraživanje postotnog odnosa sortimenata u masi stabla poljskog jasena kao i postotka sadržaja kore od volumena tehničkog drva s korom proveli smo na bazi debljinskih stepeni širine 2 cm. Visine stabala nisu uzete u obzir. Takav postupak primijenili smo zbog toga jer, prema istraživanjima Fluryja (5) — koja je proveo na stablima bukve, jele i smreke — kod stabala istih prsnih promjera i kvalitete, a različitih visina postoji jednak postotni odnos između sortimenata, dok se njihov apsolutni iznos mijenja s različitim visinama.

Oborena stabla bila su prikrojena, zatim izrađena u odgovarajuće sortimente s obzirom na dimenzije i kvalitetu, a nakon toga su izmjerene dimenzije sortimenata.

Stabla su izrađena u trupce za: furnir, kladarke, pilanske trupce I. i II. razreda, rudničko drvo i ogrjev.

Tab. 2

<i>Srednja sastojinska tehnička duljina Mittlere technische Länge des Bestandes</i>							
<i>I. bonitetni razred — I. Standortsklasse</i>							
<i>Dobni razred, godina Altersklasse, Jahre</i>	40	50	60	70	80	90	100
<i>Broj snimljenih sastojina (ploha) Anzahl der aufgenommenen Bestände (Flächen)</i>	3	11	17	13	13	8	6
<i>Srednja sastojinska visina, m Bestandsmittelhöhe, m</i>	20,1	23,0	25,1	26,7	27,8	28,7	29,3
<i>Srednja sastojinska tehnička duljina, m Mittlere technische Länge des Bestandes, m</i>	5,7	12,0	15,1	17,4	18,5	19,2	19,6
<i>II. bonitetni razred — II. Standortsklasse</i>							
<i>Dobni razred, godina Altersklasse, Jahre</i>	40	50	60	70	80	90	100
<i>Broj snimljenih sastojina (ploha) Anzahl der aufgenommenen Bestände (Flächen)</i>	4	9	3	5	9	1	1
<i>Srednja sastojinska visina, m Bestandsmittelhöhe, m</i>	17,2	19,5	21,1	22,2	23,0	23,6	24,0
<i>Srednja sastojinska tehnička duljina, m Mittlere technische Länge des Bestandes, m</i>	—	4,4	7,9	10,5	12,0	12,9	13,5

Sve vrste trupaca podijelili smo na dva debljinska razreda s obzirom na srednji promjer trupaca bez kore i to: furnirske trupce na razrede od 35 do 39 cm i 40 cm na više, kladarke i pilanske trupce I. klase na razrede od 30 do 39 cm i 40 cm na više, pilanske trupce II. klase na razrede 25 do 39 cm i 40 cm na više.

Taj smo postupak proveli imajući na umu cijene, odobrene po Saveznom uredu za cijene Državnog sekretarijata za poslove robnog prometa, po kojima se prodaju izrađeni jasenovi trupci.

Potrebno je istaći, da prema »Cjeniku« koji je odobren od Saveznog ureda za cijene trupci za kladarke i pilanski trupci I. klase idu od 25 cm srednjeg promjera bez kore. Međutim, mi nismo mogli to usvojiti i sastaviti takve tabele sortimenata, jer bi to bilo u suprotnosti s propisima JUS-a iz 1955. godine, koji je na snazi, a prema kojem ti trupci počinju od promjera 30 cm u sredini bez kore.

Ogrjevno drvo izrađivalo se do debljine od 5 cm i točno je složeno, a faktor pretvorbe prostorne mjere u kubnu utvrđen je izmjerom na terenu s 0,64.

Cjelokupna izrada i promjer sortimenata proveden je prema propisima JUS-a iz 1955. godine.

Prilikom izmjere dimenzija mjerena je na izrađenim trupcima (za furnir, kladarke, piljenje i rudničko drvo) i debljina kore. Kora se mjerila na debljem i tanjem prerezu trupca na milimetre, jer se jasenovi trupci ne

koraju, niti se u sredini prstenuju. Kod mjerenja se pazilo, da se kora nije oštetila kod izrade. Putem aritmetičkih sredina dobila se debljina kore u sredini trupca u milimetrima. Ta se debljina odbijala od srednjeg promjera trupca, te se dobio srednji promjer bez kore u milimetrima. Na temelju Huberove formule izračunani su volumeni trupaca za furnir, kladarke, piljenje i rudničko drvo (ukupno tehničko drvo) s korom i bez kore za svaki debljinski stepen. Zatim je na poznati način izračunan postotak sadržaja kore, koji otpada od volumena tehničkog drva s korom. Postoci su izravnani računsko-grafičkim putem na bazi težina (tabela 3).

Nakon toga su u svakom pojedinom debljinskom stepenu zbrojene mase istovrsnih sortimenata (tehničko drvo bez kore), koje su sadržavala stabla u stepenu. Sumiranjem ukupnoga tehničkog drva bez kore s odgovarajućim ogrjevom (s korom) — izraženom u kubnoj mjeri — dobila se u debljinskim stepenima korisna ili iskorišćena drvena masa. Zatim se utvrdio postotni odnos između mase svakoga pojedinog sortimenta u stepenu i iskorišćene, odnosno korisne drvene mase stepena. Na taj su se način dobili postotni odnosi sortimenata u korisnoj drvoj masi debljinskih stepena.¹ Dobiveni postoci za svaki pojedini sortiment izravnani su grafički kao funkcije prsnih promjera na bazi težina (vidi tabelu 3)².

Nakon što je na opisani način utvrđena korisna drvena masa po debljinskim stepenima određena je i dubea drvena masa stabala svakoga pojedinog debljinskog stepena na bazi tabela drvnih masa za poljski jasen od autora (11). Stabla poljskog jasena kubicirana su po autorovim tabelama uzevši u obzir bonitetne razrede staništa, s kojih su potjecala.

Na temelju ukupne drvene mase svakog pojedinoga debljinskog stepena utvrđene po tabelama drvnih masa (brutto masa) i stvarno izmjerene korisne drvene mase (netto mase) dobio se postotak iskorišćenja ili postotak korisne drvene mase od drvene mase, utvrđene po tabelama drvnih masa (brutto mase).

Međutim, potrebno je napomenuti, da tabele drvnih masa daju masu od debljine 7 cm na više, dok korisna drvena masa obuhvaća masu od debljine 5 cm na više.

Takva situacija ima izvjestan utjecaj na povećanje postotka iskorišćenja.

Izračunani postoci iskorišćenja izravnani su računsko-grafički na bazi težina po metodi *Bruce-Schumachera* kao funkcije prsnih promjera (debljinskih stepeni).

Rezultate provedenih istraživanja dajemo u tabeli 3.

¹ U nekim debljinskim stepenima računani su postotni odnosi sortimenata za svako pojedino stablo od korisne drvene mase stabla. Postoci istovrsnih sortimenata su zbrojeni i podijeljeni s brojem stabala u debljinskom stepenu. Na taj se način dobio postotni odnos sortimenata za cijeli debljinski stepen. Oba postupka daju iste rezultate.

² Podaci istraživanja nisu izravnani pomoću jednadžbi korelacija, jer to zahtijeva znatan rad i materijalna sredstva. Smatramo da je potrebno istaknuti, da smo imali dovoljno stabala za istraživanje, pa držimo da bi postojale vrlo male razlike (praktički bez važnosti) između rezultata dobivenih po *Bruce-Schumacheru* i pomoću korelacijskih jednadžbi.

Sortimentne tablice poljskog jasena po debjinskim stepenima prema jugoslavenskom standardu (JUS-u) od 1955 god. — Sortimententafeln für spitzblättrige Esche nach Stärkestufen gemäss der jugoslawischen Norm vom Jahre 1955

Debjiński stepen (d_{13} s korom) cm Stärkestufe (d_{13} m.R.) in cm	Postotak korisne drvine mase (% iskoriscenja) od drvine mase utrdene po tabelama Plavšica — Prozent der verwertbaren Holzmasse (Ausdeutprozent) berechnet nach den Massentafeln von Plavšic	Odnos sortimenata u korisnoj drvnoj masi Sortimentenanfall der verwertbaren Masse											
		Trupci — Klötze								Rudničko drvo Grubenholz	Ukupno tehničko drvo Wertholz insgesamt	Ogrjev Brennholz	Postotak kore od volumena tehničkog drva — Rindenprozent des Wertholzgehalts
		Furnir	Furnier	Kladarka	Boules	I. klasa	II. klasa	III. klasa	IV. klasa				
35-39 cm	40 cm	30-39 cm	40 cm	30-39 cm	40 cm	25-39 cm	40 cm	%					
14	84,6	—	—	—	—	—	—	—	—	60,0	60,0	40,0	12,2
16	85,3	—	—	—	—	—	—	—	—	66,2	66,2	33,8	11,9
18	85,9	—	—	—	—	—	—	—	—	76,0	76,0	24,0	11,8
20	86,4	—	—	—	—	—	—	—	—	80,9	80,9	19,1	11,7
22	86,8	—	—	—	—	—	—	—	—	83,5	83,5	16,5	11,6
24	87,1	—	—	—	—	—	—	—	—	84,7	84,7	15,3	11,5
26	87,4	—	—	—	—	—	—	3,6	—	82,0	85,6	14,4	11,4
28	87,6	—	—	—	—	—	—	21,5	—	64,6	86,1	13,9	11,4
30	87,7	—	—	—	—	—	—	33,3	—	53,0	86,3	13,7	11,3
32	87,8	—	—	—	—	3,5	—	38,4	—	44,5	86,4	13,6	11,3
34	87,9	—	—	—	—	8,5	—	41,0	—	37,0	86,5	13,5	11,3
36	87,9	—	—	3,1	—	11,4	—	42,5	—	29,6	86,6	13,4	11,3
38	88,0	—	—	4,0	—	16,8	—	43,0	—	22,9	86,7	13,3	11,2
40	88,0	0,7	—	5,3	—	17,7	—	43,4	—	19,5	86,8	13,4	11,2
42	88,0	1,6	—	7,4	—	14,7	4,1	42,7	—	15,9	86,4	13,6	11,2
44	88,0	2,4	—	9,8	1,2	7,2	7,6	42,3	2,5	13,0	86,0	14,0	11,2
46	88,1	3,2	—	10,4	2,3	3,4	10,5	40,9	4,4	10,7	85,8	14,2	11,2
48	88,1	3,4	0,6	10,3	3,5	2,3	12,5	39,3	4,5	9,2	85,6	14,4	11,1
50	88,1	2,5	2,2	9,1	4,7	2,3	14,3	37,5	4,9	8,0	85,5	14,5	11,1
52	88,2	1,9	3,6	7,6	5,9	2,3	16,0	35,2	5,9	6,9	85,3	14,7	11,1
54	88,2	1,5	4,8	5,7	7,4	2,3	17,4	32,4	7,5	6,1	85,1	14,9	11,1
56	88,2	1,1	6,1	3,4	8,9	2,2	18,8	29,8	9,0	5,7	85,0	15,0	11,1
58	88,2	0,8	7,5	0,6	12,1	2,2	18,9	26,8	10,8	5,2	84,9	15,1	11,1
60	88,3	0,6	8,8	—	13,7	2,2	17,3	24,2	13,0	5,0	84,8	15,2	11,0
62	88,3	—	10,6	—	16,0	—	15,9	22,1	15,4	4,7	84,7	15,3	11,0
64	88,3	—	11,9	—	16,4	—	15,0	20,6	16,3	4,4	84,6	15,4	11,0
66	88,3	—	12,8	—	16,9	—	14,9	18,5	17,7	3,7	84,5	15,5	11,0
68	88,3	—	13,4	—	17,4	—	14,9	16,7	18,5	3,5	84,4	15,6	11,0
70	88,3	—	13,6	—	17,5	—	14,9	15,7	19,5	3,1	84,3	15,7	11,0

Drvena masa od 1012 stabala, utvrđena po tabelama autora, iznosila je 1492,88 m³. Iskorišćena ili korisna drvena masa bila je (tehničko drvo bez kore, ogrjev s korom) 1310,75 m³. Postotak iskorišćenja ukupne drvene mase, utvrđene po autorovim tabelama iznosio je 87,8% cca 88%. Postotak sadržaja kore od volumena tehničkog drva s korom je 11,3% cca 11%.

Napominjemo, da su postoci iskorišćenja bili utvrđeni i na bazi dvoulaznih drvnogromadnih tablica za *poljski jasen od Emrovića*.¹ Postotak iskorišćenja ukupne drvene mase, utvrđene po Emrovićevim tablicama iznosio je 84,9% cca 85%.

Na bazi tako sastavljenih sortimentnih tablica izračunane su količine sortimenata na stablima poljskog jasena, koja su služila za istraživanje, i uspoređene sa stvarno izmjerenim i izrađenim količinama sortimenata. Razlike između stvarnih podataka i podataka po tabelama bile su vrlo male, praktički bez značenja.

Primjena tabele 3 je vrlo jednostavna. Utvrdi se drvena masa stabala na panju po tabelama drvnih masa od autora. Ta drvena masa pomnoži se s postotkom iskorišćenja onoga debljinskog stepena, kojemu stabla pripadaju, i podijeli sa 100. Na taj se način dobila iskorišćena ili korisna drvena masa stabala. Ta se drvena masa podijeli na pojedine sortimente pomoću postotaka u odgovarajućem debljinskom stepenu.

Osim tabele sortimenata po debljinskim stepenima izradili smo i tabele udjela sortimenata za čiste sastojine poljskog jasena po dobnim i bonitetnim razredima.

U cilju izrade tih tablica poslužili smo se na I. bonitetnom razredu sa 78, a na II. bonitetnom razredu s 36 sastojina. Neke smo sastojine ranije snimili zbog drugih istraživanja, a neke za navedenu svrhu. Sastojine su snimane putem primjernih pruga širine 10 m na poznati način. Veličina izmjerenih površina sastojina kretala se od 0,5—3 ha. Na prugama su snimljeni svi taksacijski elementi. Sastojine su na temelju starosti razvrstane u dobne razrede širine 10 godina, sredine kojih čine pojedini deceniji. Drvena masa sastojina utvrđena je na bazi debljinskih stepena širine 2 cm i autorovih tablica drvnih masa za poljski jasen.

Utvrđena drvena masa sastojina svakoga pojedinog dobnog razreda razdijeljena je na sortimente uz pomoć podataka tabele 3. Na temelju korisne drvene mase sastojina svakoga pojedinog dobnog razreda i masa pojedinih sortimenata utvrđen je njihov postotni iznos u korisnoj masi dobnog razreda. Izračunani postotni iznosi svakoga pojedinog sortimenta po dobnim razredima izravnan su kao funkcije starosti na bazi težina, koje je predstavljala veličina snimljene površine sastojina u dobnom razredu.

Iz odnosa utvrđene korisne drvene mase (netto mase) i dubeće drvene mase, određene po tabelama drvnih masa od *Plavšića*, utvrđen je za dobne razrede postotak iskorišćenja ili postotak korisne (netto) od brutto mase.

¹ *Emrović B.*, Dvoulazne drvnogromadne tablice za poljski jasen, *Šum. List* 1953. Međutim, te postotke iskorišćenja po debljinskim stepenima ne donosimo, jer je *Emrović* u međuvremenu (god. 1962.) izradio nove tabele drvnih masa za poljski jasen.

Sve podatke za starosti do 120 godina donosimo u tabeli 4. Podaci za 110. i 120. godinu dobiveni su grafičkom ekstrapolacijom.

Primjena podataka ovih tabela dolazi u obzir prilikom sastava uređajnih elaborata kao i u svrhu brzih procjena, kalkulacija i planiranja. Osim toga mogu ti podaci poslužiti i kao neka grublja kontrola procijenjenih sortimenata, ako se provode jači zahvati u sastojinu (jače prorede, oplodne sječe).

Ako se žele upotrijebiti podaci tih tabela za utvrđivanje sortimenata čitavih sastojina, tada treba snimiti taksacijske elemente sastojine (izmjeriti prsne promjere i visine stabala za visinsku krivulju te utvrditi starosti i bonitetni razred). Na temelju tabela drvnih masa za jasen od autora odredi se drvena masa sastojine, a na temelju starosti dobni razred kojemu pripada. Utvrđena drvena masa množi se s odgovarajućim postotkom iskorišćenja i podijeli sa 100, da se dobije korisna drvena masa. Ta se masa tada razdijeli na pojedine sortimente na temelju danih postotaka.

Ako se sastojina kubicira po drvnogromadnim tablicama od Emroviča, tada treba utvrđenu drvenu masu pomnožiti s postotkom iskorišćenja, koji iznosi za sastojine do zaključno 65 godina starosti oko 82%, a za starije sastojine oko 85%. Dobivena masa predstavlja korisnu drvenu masu, koja se dalje razdijeli u odgovarajuće sortimente uz pomoć danih postotaka u tabeli 4.

3. ANALIZA REZULTATA ISTRAŽIVANJA ANALYSE DER FORSCHUNGSERGEBNISSE

U ovom ćemo poglavlju provesti analizu dobivenih rezultata istraživanja i kritički na njih se osvrnuti.

Razmotrimo ponajprije materijal za istraživanje. Iz tabele 1. vidi se, da smo za istraživanje tehničke duljine raspolagali sa 696 stabala, dok smo za istraživanje postotnog odnosa sortimenata upotrijebili 1012 stabala. Taj broj pruža mogućnost za dobivanje realnih rezultata. Međutim, pogleda li se raspodjela stabala po debljinskim stepenima u tabeli 1, proizlazi da su stepeni od 56 cm na više zastupljeni samo s 3,6% od broja navedenih stabala u toj tabeli. Taj postotak iznosi kod 1012 istraživanih stabala 4,4%, što je relativno malo. No, imamo li na umu zakonitosti, koje postoje s obzirom na tehničku duljinu, postotak kore i raspodjelu sortimenata, onda su se i pored manjega broja stabala dobili odgovarajući rezultati i za te debljinske stepene iznad 56 cm.

Manji broj stabala za istraživanje u debljinskim stepenima iznad 56 cm posljedica je manjeg broja tih stabala u sastojinama i metode slučajnosti, koja je primijenjena prilikom uzimanja stabala.

Pogledajmo sada rezultate za visine stabala, tehničke duljine debala i postotne iznose tehničke duljine od visine stabala.

Visine stabala su nešto više od visina, koje smo uzeli kao bazu za I. bonitetni razred stojbine u našim tabelama drvnih masa za jasen (11). Zbog toga su i drvene mase utvrđene po tim tabelama nešto niže od stvarnih istraživanih stabala.

Tehničke duljine debala rastu s jačim debljinskim stepenima. U debljinskom stepenu od 14 cm je tehnička duljina mala (4,4 m), a onda naglo raste. U tanjim debljinskim stepenima su vrlo velike razlike između

Postotak iskorišćenja i postotni odnos sortimenata u korisnoj drvnjoj masi čistih jasenovih sastojina
Ausbeuteprozent und prozentualer Sortimentenanfall der verwertbaren Masse der Eschenreinbestände

Starost, godina Alter, Jahre	Postotak iskorišćenja drvene mase utirđene po tablicama Plavšića Ausbeuteprozent der Bestandsmasse ermittelt nach den Tabellen von Plavšić	Trupci — Klötze								Rudničko drvo Grubenholz	Ukupno tehničko drvo Wertholz insgesamt	Ogrjev Brennholz
		Furnir Furnier		Kladarke Boules		I. klasa klasse I		II. klasa klasse II				
		35-39 cm	40 < cm	30-39 cm	40 < cm	30-39 cm	40 < cm	25-39 cm	40 < cm			
<i>I. Bonitetni razred — I. Standorts-klasse</i>												
40	85,5	—	—	0,2	—	0,4	—	7,1	—	65,6	73,3	26,7
50	86,6	—	—	1,1	0,1	2,9	0,3	15,5	0,1	59,4	79,5	20,5
60	87,4	0,3	—	1,9	0,3	4,8	1,4	26,8	0,4	48,8	84,7	15,3
70	87,7	0,5	—	2,6	0,7	6,1	2,3	30,9	0,8	41,2	85,1	14,9
80	87,8	0,7	0,6	3,2	1,2	6,7	3,1	32,8	1,3	35,6	85,2	14,8
90	87,9	0,8	1,1	3,6	1,7	6,9	3,8	33,8	1,9	31,8	85,4	14,6
100	88,0	0,9	1,5	3,9	2,1	7,0	4,1	34,2	2,3	29,5	85,5	14,5
110	88,1	1,0	1,8	4,0	2,4	7,1	4,3	34,5	2,6	28,0	85,7	14,3
120	88,2	1,0	2,1	4,1	2,7	7,2	4,4	34,6	2,8	27,1	85,8	14,2
<i>II. Bonitetni razred — II. Standorts-klasse</i>												
40	85,1	—	—	—	—	—	—	4,8	—	62,7	67,5	32,5
50	86,2	—	—	—	—	1,5	—	7,7	—	64,4	73,6	26,4
60	86,7	—	—	—	—	1,9	—	11,0	—	65,3	78,2	21,8
70	87,1	—	—	—	—	2,2	0,5	14,7	—	63,6	81,0	19,0
80	87,3	—	—	0,8	—	2,5	0,7	19,3	—	59,2	82,5	17,5
90	87,5	—	—	1,2	0,3	2,8	0,9	23,7	—	54,3	83,2	16,8
100	87,6	—	—	1,5	0,6	3,1	1,1	26,2	1,6	49,5	83,6	16,4
110	87,7	—	—	1,7	0,9	3,3	1,2	27,6	4,0	45,0	83,7	16,3
120	87,7	—	—	1,8	1,1	3,5	1,3	28,6	6,0	41,5	83,8	16,2

tehničkih duljina. Najveća je razlika između debljinskih stepena 14 i 16 cm. Ona tu iznosi 2,5 m. Nakon debljinskog stepena od 40 cm te su razlike male. Dok je za prvih 14 debljinskih stepeni, tj. od stepena 14 do 40 cm razlika u tehničkoj duljini 15,5 m, dotle ta razlika iznosi za preostalih 15 stepena, dakle između debljinskih stepena od 40 do 70 cm samo 2 m.

Brži rast tehničke duljine u tanjim debljinskim stepenima poljskog jasena treba se pripisati snažnom visinskom prirastu, koji postoji u tim stepenima. Do te spoznaje došli smo prilikom analize većega broja jase-novih stabala.

Što se tiče postotka tehničke duljine debla od ukupne visine stabla, i tu dolaze do izražaja naprijed prikazane karakteristike. U tanjim stepenima je taj postotak malen, ali raste vrlo snažnim tempom do debljinskog stepena od 24 cm. Od toga debljinskog stepena pa do stepena 38 cm — kod kojega postiže iznos od 67% — njegov je rast slabiji. Kod svih preostalih jačih debljinskih stepena praktički uzeto taj je postotak isti. Uzrok takvom stanju leži kod tanjih debljinskih stepena u jakom visinskom prirastu, a kod jakih debljinskih stepena u slabom ili gotovo nikakvom prirastu u visinu i debljinu.

Rezultati za srednju sastojinsku tehničku duljinu kreću se na I. bonitetnom razredu za sastojine starosti od 40 do 100 godina od cca 6 do 20 metara, a na II. bonitetnom razredu od cca 4 do 14 metara. I ovdje vidimo istu zakonitost, koja je postojala, kada smo promatrali tehničku duljinu kao funkciju promjera. U mlađim je dobnim razredima prirast tehničke duljine znatan. Tako između 40-te i 50-te godine na I. bonitetnom razredu iznosi 63 cm godišnje, a tečajni visinski prirast je 29 cm godišnje (tabela 2). Uzrok većem prirastu tehničke duljine od prirasta visine leži u tome, što on nije samo funkcija visinskoga nego i debljinskog prirasta.

Prirasti tehničke duljine i visine neprekidno padaju, da se između 70-te i 80-te godine izjednače s iznosom od 11 cm. Poslije 80-te godine ti su godišnji prirasti vrlo mali te iznose između 90-te i 100-te godine samo 4, odnosno 6 cm godišnje.

Slična je situacija i s II. bonitetnim razredom. Tu je potrebno istaknuti, da smo prilikom određivanja srednje sastojinske tehničke duljine upotrijebili podatke tabele 1. Ti su podaci, kako je već spomenuto, rezultati izmjere stabala s I. i I/II. bonitetnog razreda. Međutim, iako je takva situacija, dobiveni rezultati za tehničke duljine na II. bonitetnom razredu uglavnom odgovaraju, ako imamo na umu samo dimenzije, jer sastojinska srednje-plošna stabla u dobnim razredima imaju uglavnom podjednake dimenzije kao i stabla tabele 1, na temelju kojih su utvrđene srednje sastojinske tehničke duljine. No, da li će srednje sastojinske tehničke duljine stvarno toliko iznositi, kako smo ih utvrdili i s obzirom na kvalitetu, to ne možemo ustvrditi, jer takva istraživanja nismo proveli na II. bonitetnom razredu.

Prema tome, utvrđeni rezultati za srednje sastojinske tehničke duljine na II. bonitetnom razredu odgovarale bi sastojinama dobre kvalitete, a može biti da će predstavljati i rezultate za najpovoljnije slučajeve.

Podatke tabele 1. i 2. treba primijeniti na veći broj stabala i više sastojina, jer će se tada postići rezultati, koji odgovaraju stvarnosti. Ako se primijene samo na jedno stablo ili sastojinu, mogu nastati znatna odstupanja.

Kako smo već spomenuli, tabela postotnog odnosa sortimenata poljskog jasena (Tab. 3) sastavljena je na temelju propisa JUS-a iz 1955. Kod sastava te tabele dolazile su u obzir dimenzije i kvaliteta stabala (pravost, čistoća od grana, osrženje, širina godova itd.). Zbog toga dolazi u obzir primjena te tabele u sastojinama, gdje je gospodareno na isti način i u kojima su iste ekološke prilike, kao i u sastojinama gospodarske jedinice »Josip Kozarac«. Takva situacija postoji uglavnom u svim nizinskim šumama uz rijeku Savu.

Ako se prouče podaci tabele 3, tada se vidi da postotak iskorišćenja dubeće drvene mase stabala, utvrđene po tabelama autora, neprekidno raste. U tanjim debljinskim stepenima raste nešto jačim ritmom, a u jačim vrlo polako.

Postotak iskorišćenja drvene mase istraživanih stabala poljskog jasena, utvrđene po tabelama drvnih masa od autora, iznosi 87,8% ili okruglo 88%, a po tabelama Emrovića 84,9% ili okruglo 85%. Uzrok razlici između postotaka iskorišćenja leži u činjenici, da je drvena masa stabala utvrđena po tabelama autora za oko 3% manja od drvene mase utvrđene po tabelama Emrovića.

Ako se promotre postotni iznosi sortimenata u korisnoj drvnoj masi debljinskih stepeni stabala poljskog jasena, tada se vidi, da se trupci za furnir pojavljuju prvi put u debljinskom stepenu stabala od 40 cm i to u prvom debljinskom razredu trupaca od 35 do 39 cm s 0,7%. Taj postotak postepeno raste, postiže kulminaciju u stepenu od 48 cm s iznosom od 3,4% u korisnoj drvnoj masi stepena, a zatim polagano pada do stepena od 60 cm, gdje iznosi 0,6%. U drugom debljinskom razredu trupaca od 40 cm na više furnirski trupci dolaze tek u stepenu stabala od 48 cm s 0,6%. Od tog stepena taj postotak neprekidno raste do debljinskog stepena od 70 cm, kada postiže iznos od 13,6% u korisnoj drvnoj masi stepena.

Trupci za kladarke pokazuju po debljinskim stepenima stabala poljskog jasena slično kretanje ili zastupljenost kao i trupci za furnir, samo s tom razlikom, da dolaze u tanjim debljinskim stepenima i u većim postotnim iznosima u korisnoj drvnoj masi.

Trupci za kladarke prvog debljinskog razreda pojavljuju se u debljinskom stepenu stabala od 36 cm s 3,1%. Taj postotak raste do stepena od 46 cm, kada nastupa kulminacija s iznosom od 10,4%, a nakon toga pada do stepena od 58 cm, gdje iznosi samo 0,6%. Trupci za kladarke drugog debljinskog razreda dolaze prvi put u stepenu od 44 cm s 1,2%. Taj postotak u korisnoj drvnoj masi debljinskih stepena neprekidno raste do stepena od 70 cm, gdje iznosi 17,5%.

Pilanski trupci I. klase prvog debljinskog razreda pojavljuju se već u debljinskom stepenu od 32 cm s iznosom od 3,5%. Taj postotak naglo raste do stepena od 40 cm, kada kulminira s iznosom od 17,7%. Nakon toga naglo pada do stepena od 48 cm, a od tog stepena do stepena od 60 cm zadržava se gotovo na istoj visini.

Pilanski trupci I. klase drugog debljinskog razreda pokazuju drugačije kretanje po debljinskim stepenima stabala nego trupci za furnir, kladarke i pilanski trupci II. klase. Naime, dok postotak tih trupaca u korisnoj drvnjoj masi debljinskih stepeni neprekidno raste s jačim stepenima, dotle postotak pilanskih trupaca I. klase raste od stepena 42 cm, u kojem iznosi 4,1%, do stepena od 58 cm, u kojem kulminira s iznosom 18,9%. Od tog stepena polagano pada do stepena od 70 cm, u kojem iznosi 14,9%.

Pilanski trupci II. klase pokazuju slično kretanje u korisnoj drvnjoj masi debljinskih stepeni kao i trupci za furnir i kladarke. Prvi razred tih trupaca dolazi u drvnjoj masi debljinskih stepena od 26 cm s iznosom od 3,6%. U početku taj postotak naglo raste do stepena od 40 cm, kada kulminira s iznosom od 43,4%, a tada postepeno pada do stepena od 70 cm, u kojem iznosi 15,7%.

Drugi debljinski razred pilanskih trupaca II. klase raste neprekidno od debljinskog stepena 44 cm do 70 cm, u kojem iznosi 19,5% u korisnoj drvnjoj masi stepena.

Rudničko drvo zastupano je sa znatnim postotnim iznosima u korisnoj drvnjoj masi tanjih debljinskih stepeni stabala poljskog jasena. U stepenu od 14 cm taj postotak rudničkog drva iznosi 60%. Od tog stepena vrlo naglo raste do stepena od 24 cm, u kome kulminira s iznosom od 84,7%, a nakon toga naglo i neprekidno pada do stepena od 70 cm, gdje iznosi 3,1%.

Što se tiče postotaka ukupnog tehničkog drva u korisnoj drvnjoj masi debljinskih stepeni stabala, on u početku naglo raste do debljinskog stepena od 24 cm, a potom je to rasteenje slabo. Kulminacija nastupa kod stepena od 38 cm s iznosom od 86,7%. Nakon toga počinje vrlo lagano padanje u jačim stepenima, tako da u debljinskom stepenu od 70 cm iznosi postotak ukupnog tehničkog drva u korisnoj drvnjoj masi 84,3%.

Međutim, iako debljinski stepen od 38 cm daje maksimalni postotak tehničkog drva od korisne drvne mase stepena, ipak on, što se tiče vrijednosti, zaostaje za jačim stepenima, jer ne sadrži vrednije sortimente.

Postotak ogrjeva u korisnoj drvnjoj masi tanjih debljinskih stepena je isto tako znatnog iznosa kao i rudničko drvo. U stepenu od 14 cm iznosi ogrjev u korisnoj drvnjoj masi stepena 40%. Taj postotak naglo pada do stepena od 28 cm, a zatim vrlo polagano, da u debljinskom stepenu od 38 cm postigne minimum s 13,3%. Od tog stepena postotak ogrjeva u korisnoj drvnjoj masi jačih stepeni vrlo polagano ali neprekidno raste, tako da u stepenu od 70 cm postigne iznos od 15,7%.

Postotak sadržaja kore od volumena tehničkog drva s korom kreće se od 12,2% u debljinskom stepenu od 14 cm do 11,0% u stepenu od 70 cm. Razlika u postotku kore iznosi 1,2%. Postotak kore pada s jačim debljinskim stepenom, ali je to padanje vrlo polagano. Kod radova u praksi može se postotak kore od volumena tehničkog drva s korom uzeti s cca 11,3%, ili okruglo s 11%.

Navedeni podaci naših istraživanja razlikuju se od podataka istraživanja *Milojkovića* (9), koje je proveo u šumama ravnog Srijema. Prema *Milojkovićevim* istraživanjima postotak sadržaja kore od ukupnog volumena debla pada mnogo brže s jačim debljinskim stepenom i više iznosi.

Potrebno je, međutim, spomenuti da se *Milojkoviće*vi podaci odnose na volumen cjelokupnog debla, dok se naši podaci odnose samo na tehničko drvo.

Nakon analize podataka tabele 3. proučit ćemo rezultate istraživanja sadržane u tabeli 4. Najprije ćemo razmotriti postotak iskorišćenja brutto drvene mase sastojina. Taj je postotak utvrđen na bazi tabela drvnih masa za poljski jasen od autora (11) i podataka tabele 3. Iz tabele se vidi da postotak iskorišćenja raste sa starošću sastojine. Međutim je to rasteње vrlo lagano.

Na I. bonitetu u dobi sastojina poljskog jasena od 40 godina iznosi 85,5%. Polagano raste do 60. godine, kada postigne iznos od 87,4%. U starijim sastojinama može se uzeti da iznosi oko 88%.

Na II. bonitetnom razredu je slična situacija, samo što je postotak iskorišćenja nešto niži u odgovarajućim starostima sastojina, nego na I. bonitetnom razredu, jer se radi o tanjim stablima. U sastojinama starosti od 90 godina na više može se uzeti postotak iskorišćenja s oko 88%.

Što se tiče podataka o postotnom odnosu sortimenata u korisnoj drvnoj masi čistih sastojina poljskog jasena na I. bonitetu, vidi se, da masa svih sortimenata osim rudničkog drva i ogrjeva raste sa starošću sastojina. No, to je rasteње u sastojinama iznad 90 godina starosti polagano i kreće se u desetinkama postotka.

Rudničko drvo i ogrjev su na I. bonitetu neprekidno u padu. Međutim, do 80. godine je rudničko drvo najjače zastupan sortiment u korisnoj drvnoj masi sastojina. Od 80. godine to svojstvo preuzimaju pilanski trupci II. klase.

Postotak ukupnoga tehničkog drva u korisnoj drvnoj masi raste sa starošću sastojina. U mlađim sastojinama to je rasteње znatno, ali od 60. godine je tako slabo, da se praktički može uzeti da ga gotovo i nema. Ukupno tehničko drvo u korisnoj drvnoj masi sastojina starosti od 60 do 100 godina iznosi na I. bonitetu oko 85%, a od 100 do 120 godina oko 86%.

Ogrjevno drvo je u mlađim sastojinama zastupano sa znatnim postotnim iznosom. U sastojinama starosti od 60 do 100 godina ogrjev iznosi oko 15% od korisne drvene mase sastojina, a od 100 do 120 godina oko 14%.

Kako se iz tabele 4. vidi, trupci za furnir, koji su najvredniji, zastupani su s malim postotnim iznosom u korisnoj drvnoj masi. Interesantno je još napomenuti, da se na I. bonitetnom razredu vrijedni sortimenti počinju pojavljivati u nešto većem postotku (oko 9%) u sastojinama poljskog jasena tek u starosti od oko 60 godina.

Najvredniji sortimenti koje čine trupci za furnir, kladarke i pilanski trupci I. klase, iako se u količini povećavaju sa starošću sastojine, iznose na I. bonitetu u 100. godini samo 19,5%, a u 120. godini 21,5% od korisne drvene mase sastojina.

Uzrok takvoj situaciji treba tražiti u vrlo slabom debljinskom prirastu i osržavanju stabala poljskog jasena, o čemu smo već ranije pisali (10).

Na II. bonitetnom razredu nema trupaca za furnir. Ostali sortimenti osim rudničkog drva i ogrjeva rastu neprekidno sa starošću sastojina u korisnoj drvnoj masi kao i na I. bonitetu.

Rudničko drvo raste u korisnoj drvnoj masi mlađih sastojina s njihovom dobi i postizava kulminaciju u sastojinama starosti od 60 godina. Nakon toga taj postotak neprekidno pada. Na II. bonitetu to je najjače zastupljen sortiment u korisnoj drvnoj masi sastojina do starosti od 100 godina, a to je i razumljivo, kada se imaju na umu dimenzije stabala na II. bonitetnom razredu.

Postotak ukupnoga tehničkog drva u korisnoj drvnoj masi pokazuje slične tendencije kretanja kao i na I. bonitetu, samo što je na II. bonitetnom razredu niži nego na I. bonitetu za iste starosti sastojina.

Postotak ogrjeva u korisnoj drvnoj masi sastojina neprekidno pada sa starošću sastojina. On je na II. bonitetnom razredu zastupan s većim iznosom u korisnoj drvnoj masi, nego na I. bonitetu u istoj dobi sastojina.

Kladarke i pilanski trupci I. klase zastupljeni su u 100 godišnjim sastojinama na II. bonitetu samo s oko 6,3%, a u 120 godišnjim sa 7,7%.

Interesantno je na kraju još istaći, da je na I. bonitetu u sastojinama do 80 godina starosti zastupano rudničko drvo i ogrjev s iznosom od 50 do 92% u korisnoj drvnoj masi sastojina. Štaviše, u 100 godišnjim sastojinama sudjeluju ti sortimenti čak sa 44%. Na II. bonitetu kreće se njihov udio u sastojinama starosti do 100 godina od 66 do 95% u korisnoj drvnoj masi.

Uzrok takvoj situaciji u čistim sastojinama poljskog jasena gospodarske jedinice »*Josip Kozarac*« jesu umjerene visoke prorede. Takvo stanje predstavlja svakako znatan gubitak za šumsku privredu. Vjerujemo, da bi uz jaku visoku proredu situacija bila daleko povoljnija, o čemu smo već potanko pisali (10).

Podaci tabele 4. dat će odgovarajuće rezultate, ako se primijene na više sastojina. Primjenom na samo jednu sastojinu mogu nastati znatna odstupanja, jer učešće sortimenata u korisnoj drvnoj masi sastojine zavisi o raznim faktorima kao: načinu gospodarenja, strukturi, obrastu itd.

Na kraju ćemo dati analizu još nekih rezultata, dobivenih na ukupno istraženom materijalu. Spomenuli smo da postotak iskorišćenja drvne mase, utvrđene po dvoulaznim drvno-gromadnim tablicama *Emrovića* iznosi 85%, a po autorovim 88%. Postotak sadržaja kore od volumena tehničkog drva s korom je oko 11%. Ako taj postotak dodamo navedenim postocima iskorišćenja, dobit će se u prvom slučaju 96%, a u drugom 99%. Razliku do 100% predstavljaju gubici na sjeći, izradi itd. Kako se vidi, ta razlika iznosi u prvom slučaju 4%, a u drugom samo 1%. Gubitak kod obaranja, izrade itd. tvrdih listača u nizinskim šumama uzima se obično s oko 5% od utvrđene mase (nema potklisa kod trupaca). Uzrok da su te razlike manje od 5% leži u činjenici, da drvno-gromadne tablice za jasen od *Emrovića* i autora daju drvnu masu do debljine od 7 cm. Međutim, drvena masa stabala izrađena je do debljine od 5 cm (ogrjev). Osim toga je drvena masa dubjećih stabala za istraživanje, utvrđena po tabelama autora, nešto niža od stvarne drvne mase. Takva situacija nastupila je zbog toga, jer su visinske krivulje (visine) stabala za istraživanje bile nešto više od visinskih krivulja koje su poslužile kao baza za izradu tabela drvnih masa poljskog jasena na I. i I/II. bonitetnom razredu, kako smo to već napomenuli.

4. ZAKLJUČAK — SCHLUSSFOLGERUNG

Na temelju provedenih istraživanja tehničke duljine debla i postotnog odnosa sortimenata kod poljskog jasena u čistim i mješovitim sastojinama došli smo do ovih rezultata.

Tehnička duljina debla kreće se od 4,4 m (u debljinskom stepenu od 14 cm) do 22 metra (u debljinskom stepenu od 70 cm), a postotak tehničke duljine od ukupne visine stabla za isti raspon od 23 do 68%. U tanjim debljinskim stepenima raste tehnička duljina jakim tempom i u apsolutnom i u postotnom iznosu, jer u tim stepenima postoji znatan visinski prirast jasenovih stabala. Od debljinskog stepena 40 cm do 70 cm tehnička duljina raste vrlo slabo s jačim debljinskim stepenom, a njezin postotni iznos od ukupne visine stabala kreće se od 67 do 68%. Uzrok takvom stanju je vrlo slabi visinski i debljinski prirast stabala.

Srednja sastojinska tehnička duljina iznosi na I. bonitetnom razredu u 40-toj godini cca 6 metara, a u 100-toj godini 20 m. Na II. bonitetnom razredu kreće se od cca 4 m u 50. godini do 14 metara u 100-toj godini. I kod srednje sastojinske tehničke duljine vrijedi ista zakonitost, koju smo naprijed spomenuli. U mladim sastojinama je prirast tehničke duljine vrlo velik. On iznosi godišnje na I. bonitetnom razredu između 40. i 50. godine 63 cm, da između 90. i 100. godine padne na iznos od 4 cm. Na II. bonitetnom razredu taj prirast iznosi između 50. i 60. godine 33 cm, a između 90. i 100. godine 6 cm.

Postotak iskorišćenja drvne mase dubećih stabala, utvrđene po tabelama drvnih masa od autora, raste s jačim debljinskim stepenom i to u tanjim nešto jače, a u jačima vrlo polagano. Postotak iskorišćenja drvne mase kreće se od 84,6% u debljinskom stepenu od 14 cm do 88,3% u debljinskom stepenu od 70 cm.

Postotni udio pojedinih sortimenata u korisnoj drvnoj masi debljinskih stepeni pokazuje da trupci za furnir, kladarke i pilanski trupci II. klase promjera, većeg od 40 cm u sredini bez kore neprestano rastu s jačim debljinskim stepenom stabala.

Postotak udjela trupaca za: furnir, kladarke i pilanskih trupaca I. i II. klase s promjerom do 39 cm u sredini bez kore kulminira, i to: kod furnirskih trupaca u debljinskom stepenu od 48 cm, kladarki u stepenu od 46 cm, a pilanskih trupaca I. i II. klase u stepenu od 40 cm. Kulminira isto tako i postotak učešća pilanskih trupaca I. klase promjera, većeg od 40 cm u sredini bez kore i to u debljinskom stepenu od 58 cm, kao i rudničkog drva u debljinskom stepenu od 24 cm.

Postotak ukupnoga tehničkog drva u korisnoj drvnoj masi debljinskih stepeni kulminira u stepenu od 38 cm s iznosom od 86,7%, dakle u istom stepenu, u kojem udio ogrjeva pokazuje minimum. Nakon toga debljinskog stepena pada postotak tehničkog drva u korisnoj drvnoj masi stepena vrlo polagano, te u stepenu od 70 cm iznosi 84,3%.

Postotak ogrjeva je u korisnoj drvnoj masi stabala u tanjim stepenima visok (40%), ali naglo pada te u debljinskom stepenu od 38 cm postiže minimum s iznosom od 13,3%. Nakon toga polagano raste, da u stepenu od 70 cm postigne iznos od 15%.

Postotak sadržaja kore od volumena tehničkog drva s korom kreće se od 12,2% u debljinskom stepenu od 14 cm do 11% u debljinskom ste-

penu 70 cm. Postotak kore pada vrlo polagano s jačim debljinskim stepenom. U prosjeku se može uzeti, da postotak sadržaja kore od volumena tehničkog drva s korom iznosi cca 11,3%.

Istraživanje postotnog udjela sortimenata u korisnoj drvnoj masi čistih sastojina poljskog jasena dalo je ove rezultate:

Postotak iskorišćenja dubeće drvene mase sastojine, utvrđene po tabelama autora (11), kreće se na I. bonitetnom razredu od 85,5% u 40. godini do 88% u 100. godini, a na II. bonitetnom razredu od 85,1 do 87,6%. U sastojinama starosti iznad 60 godina na I. bonitetnom razredu, a u sastojinama starosti iznad 90 godina na II. bonitetnom razredu može se uzeti s cca 88%. Ako je dubeća drvena masa utvrđena po tablicama Emrovića (4), tada treba uzeti za sastojine iznad tih starosti postotak iskorišćenja od 85%, a za mlađe 82%.

Što se tiče postotnog udjela sortimenata u korisnoj drvnoj masi sastojina, to svi sortimenti rastu neprekidno sa svojim masama s većom starošću sastojine na I. i II. bonitetnom razredu osim rudničkog drva i ogrjeva. Sa starošću sastojine raste i postotni iznos ukupnoga tehničkog drva koji iznosi u 100. godini na I. bonitetnom razredu 85,4%, a na II. bonitetnom razredu 83,2% u korisnoj drvnoj masi sastojina. Međutim, to je rasteenje ukupnog tehničkog drva kao i spomenutih sortimenata od 65-te godine starosti sastojina maleno.

Postotni udjel rudničkog drva na I. bonitetnom razredu, a ogrjeva u I. i II. bonitetnom razredu neprekidno je u padu sa starošću sastojine. Na II. bonitetnom razredu postotak rudničkog drva kulminira u sastojinama starosti od 60 godina.

Provedena su istraživanja osim toga pokazala da je rudničko drvo zastupljeno prevelikim iznosom u korisnoj drvnoj masi srednjedobnih i starih sastojina poljskog jasena. Uzrok su takvoj situaciji u čistim sastojinama poljskog jasena gospodarske jedinice »*Josip Kozarac*« uz ostalo i umjerene visoke prorede. Takvo stanje predstavlja gubitak za šumsku privredu. Primjenom visokih jakih proreda situacija bi bila daleko povoljnija, kako smo to prije dokazali.

Visoku jaku prorēdu trebalo bi provoditi u svim jasenovim sastojinama, koje rastu pod istim ekološkim prilikama, kakve postoje u gospodarskoj jedinici »*Josip Kozarac*«.

Provođenje naših istraživanja omogućio je Savezni fond za naučni rad i djelomično Šumsko gospodarstvo »*Garjevica*« u Kutini, pa im na iskazanoj pomoći izražavamo svoju zahvalnost. Nadalje se zahvaljujem asistentu ing. *U. Goluboviću*, koji mi je pomagao prilikom istraživanja na terenu, u organizaciji rada i kod nekih izmjera, zatim apsolventima šumarstva *A. Stembergi* i *S. Sečiću*, koji su proveli izmjeru na terenu i obračun podataka u Zavodu, kao i tehničarima Šumarije Lipovljani *S. Štifteru*, *N. Konjuku* i *S. Dalenjaku*, koji su proveli prikranje i vodili nadzor nad izradom sortimenata.

LITERATURA — SCHRIFTUM

1. *Benić R.*, Utvrđivanje normalnog učinka rada kod obaranja i izrade jelovine u ljetnoj sječi, *Šum. List*, 11/12, 1958.
2. *Bojanin S.*, Učešće sortimenata i količine gubitaka kod sječe i izrade jelovih stabala u fitocenozi jele s rebračom (*Abieto-Blechnetum*), *Šum. List*, 1/2, 1960.

3. Bruce D. and F. Schumacher, Forest Mensuration, London 1942.
4. Emrović B., Dvoulazne drvno-gromadne tablice za poljski jasen, *Šum. List*, 3, 1953.
5. Flury Ph., Untersuchungen über die Sortimentverhältnisse der Fichte, Weisstanne und Buche, *Mitt. schweiz. Centralanst. forstl. Versuchsw.*, Bd. XI, H. 2, 1916.
6. Kmonitzek E., Die Rohholzvermessung und -Sortierung in ihrer Bedeutung für die Forst- und Holzwirtschaft, *Holz-Zbl*, 1954.
7. Lang A., Die Fichten. Sortimentafel der württembergischen Forsteinrichtungsanstalt, *Allg. Forst- u. Jagdztg.*, 6, 1938.
8. Levaković A., Dendrometrija, Zagreb 1922.
9. Milojković D., Istraživanja oblika i zapremnine belog jasena (*Fraxinus excelsior*) u ravnom Sremu, *Glasn. šum. fak., Beograd*, 6, 1953.
10. Plavšić M., Prilog istraživanjima u čistim i mješovitim sastojinama poljskog jasena (*Fraxinus angustifolia* Vahl), *Glasnik za šumske pokuse, Zagreb*, knj. 4, 1960.
11. Plavšić M., Tabele drvnih masa za poljski jasen (*Fraxinus angustifolia* Vahl), *Šum. List*, 11/12, 1954.
12. Plavšić M., Holzmasse und Zuwachs der spitzblättrigen Esche (*Fraxinus angustifolia* Vahl) in Reinbeständen, XIII. Kongress *Int. Verband forstl. Forschungsanst.*, Wien 1960.
13. Vukmirović V. i Stojadinović Dj., Privremene sortimentne tablice dubčić stabala jele i smrče, *Rad. polj.-šum. Fak., Sarajevo*, 1956.

Zusammenfassung

In dieser Abhandlung werden folgende Untersuchungen vorgebracht: 1. technische Länge der Stämme der spitzblättrigen Esche auf Grund der 2 cm-Durchmesserstufen ($d_{1,3}$), 2. mittlere technische Längen des Bestandes nach Altersklassen, 3. Rindenprozent im Volumen des Wertholzes nach 2 cm-Durchmesserstufen, 4. Sortimentenanfallprozent in der verwertbaren Masse der Stämme auf Grund 2 cm-Durchmesserstufen, und 5. Sortimentenanfallprozent in der verwertbaren Masse der Reinbestände der spitzblättrigen Esche nach Altersklassen.

Diese Untersuchungen wurden in den slawonischen Auenwäldern längs des Sava-Flusses durchgeführt, und zwar in den Reinbeständen der spitzblättrigen Esche und in den Mischbeständen der Stieleiche, spitzblättriger Esche und Feldulme.

Von den untersuchten Beständen befanden sich auf der Standortsklasse I 18 Bestände, auf der Standortsklasse I/II 5 Bestände, und auf der Standortsklasse II 2 Bestände.

Für die Untersuchungen der prozentuellen Sortimentenanteile wurden 1012 Stämme, und für die Untersuchung der technischen Länge 696 Stämme herangezogen. Die Verteilung der Stammzahl (696 Stämme) nach den 2 cm-Durchmesserstufen, sodann die Baumhöhen und technische Längen der Stämme, sowie das Prozent der technischen Länge in der Gesamthöhe der Stämme sind in Tabelle 1 wiedergegeben.

Die technische Länge der Eschenstämme schwankt zwischen 4,4 m (Durchmesserstufe 14 cm) und 22 m (Durchmesserstufe 70 cm), während das Prozent der technischen Länge in der Gesamthöhe der Stämme für dieselben Durchmesserstufen von 23 bis 68% variiert. Bis zur Durchmesserstufe von 40 cm nimmt die technische Länge intensiv zu, dank einem starken Höhenzuwachs.

Die mittleren technischen Längen der Bestände nach Altersklassen in den Standortsklassen I und II sind in Tabelle 2 wiedergegeben.

Die mittlere technische Länge des Bestandes auf der Standortsklasse I im Alter von 40 Jahren beträgt ca. 6 m, und im Alter von 100 Jahren 20 m. Auf der Standortsklasse II schwankt dieselbe zwischen 4 m im Alter von 50 Jahren und 14 m im Alter von 100 Jahren. Für den Wuchs und Zuwachs der mittleren technischen Länge des Bestandes gilt dieselbe Anmerkung, die vorher erwähnt wurde.

Die Untersuchungen über den prozentuellen Anfall der Sortimente in der verwertbaren Masse der Eschenstämmen wurden auf Grund der JUS-Normen vom Jahre 1955 durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Tabelle 3 wiedergegeben.

Aus dieser Tabelle ist ersichtlich, dass das Ausbeuteprozent der Masse der stehenden Stämme — welche nach den Massentafeln vom Autor (11) ermittelt wurde — zwischen 84,6% in der Durchmesserstufe 14 cm, und 88,3% in der Durchmesserstufe 70 cm schwankt.

Der prozentuelle Anteil der einzelnen Sortimente in der verwertbaren Masse der Durchmesserstufen zeigt an, dass die Furnier-, Boules-Klötze und Sägeklötze II. Klasse, welche einen Mittendurchmesser o. R. grösser als 40 cm aufweisen, stets mit den stärkeren Durchmesserstufen der Stämme zunehmen.

Der prozentuelle Anteil der Holzklötze für Furnier, Boules, und Sägeklötze Klasse I und II mit einem Durchmesser bis 39 cm o. R., kulminiert und zwar: bei den Furnierklötzen in der Durchmesserstufe von 48 cm, bei den Boules-Klötzen in der Stufe von 46 cm, und bei den Sägeklötzen Klasse I und II in der Stufe von 40 cm. Der prozentuelle Anteil des Grubenholzes in der verwertbaren Masse der Stämme kulminiert in der Durchmesserstufe von 24 cm.

Das Prozent des gesamten Wertholzes in der verwertbaren Masse der Durchmesserstufen kulminiert in der Stufe von 38 cm mit 86,7%.

Das Prozent des Brennholzes in der verwertbaren Masse der Stämme ist hoch in den dünneren Stufen (40%), fällt aber nachher rasch ab und erzielt in der Durchmesserstufe von 38 cm das Minimum mit einem Betrag von 13,3%. Danach nimmt dasselbe langsam zu und beläuft sich in der Stufe von 70 cm auf 15%.

Der Prozentgehalt der Rinde im Volumen des Wertholzes schwankt zwischen 12,2% in der Durchmesserstufe von 14 cm, und 11% in der Stufe von 70 cm. Das Prozent der Rinde fällt sehr langsam mit den stärkeren Durchmesserstufen ab. Dieses Prozent kann im Durchschnitt mit 11,3 angenommen werden.

Die Untersuchung des Sortimentenanfallprozents in der verwertbaren Masse der Reinbestände der spitzblättrigen Esche ergab die folgenden Resultate (siehe Tabelle 4).

Das Ausbeuteprozent der stehenden Masse der Bestände, welche nach den Massentafeln des Autors ermittelt wurde, variiert auf der Standortsklasse I zwischen 85,5% (im Alter von 40 Jahren) und 88% (im Alter von 100 Jahren), und auf der Standortsklasse II zwischen 85,1 und 87,6%. In den Beständen vom Alter über 60 Jahre auf der Standortsklasse I und in den Beständen vom Alter über 90 Jahre auf der Standortsklasse II kann

dasselbe Prozent mit ca. 88 angenommen werden. Wenn die stehende Masse nach den Massentafeln von *Emrović* (4) ermittelt ist, dann soll für die Bestände über das angeführte Alter das Ausbeuteprozent von 85, und für die jüngeren ein solches Prozent von 82 angenommen werden.

Was den prozentuellen Anteil der Sortimenten in der verwertbaren Masse der Bestände betrifft, so nehmen alle Sortimenten samt ihren Massen mit grösserem Alter auf Standortklassen I und II mit Ausnahme vom Grubenholz und Brennholz zu. Mit dem Alter des Bestandes wächst auch der Prozentgehalt des gesamten Wertholzes. Jedoch ist die Zunahme des gesamten Wertholzes sowie der Klötze vom 65jährigen Alter des Bestandes an gering.

Die durchgeführten Unstersuchungen ergaben, dass das Grubenholz mit zu grossem Anteil in der verwertbaren Masse der mittelalten und alten Bestände der spitzblättrigen Esche vertreten ist. Die Ursache einer solchen Situation liegt in den Reinbeständen der spitzblättrigen Esche längs des Sava-Flusses, als auch in den mässigen Hochdurchforstungen. Solch ein Zustand stellt einen Verlust für die Forstwirtschaft dar. Durch die Anwendung starker Durchforstungen würde sich die Lage weit günstiger gestalten, wie dies vom Autor bereits bewiesen wurde.

Prof. dr ZDENKO TOMAŠEKOVIĆ

**REZULTATI INVENTURE POVRŠINA
IZVEDENE STEREOFOTOGRAMETRIJSKOM
LINEARNOM IZMJEROM**

**RESULTS OF SURFACE INVENTORY PERFORMED BY
STEREOPHOTOGRAMMETRIC LINEAR SAMPLING**

UDK 634.0.587

Sadržaj — Contents

Uvod — *Introduction*

Priprema — *Preparations*

Stereofotogrametrijska linearna izmjera — *Stereophotogrammetric linear sampling*

Obračun — *Computations*

Točnost i ekonomičnost — *Accuracy and economy*

Zaključak — *Conclusion*

Literatura — *References*

Summary

UVOD — INTRODUCTION

Na području kotara Ogulin prostire se na površini od oko 2.800 ha katastarska općina Gornje Dubrave s više zaselaka. Leži između rijeka Dobre i Bistre na zapadu i jugozapadu te željezničke pruge Zagreb—Rijeka na istoku i jugoistoku. Na sjeveru graniči s k. o. Erdelj. U geomorfološkom smislu to je kraj blago razveden, brežuljkast. Relativne visinske razlike kreću se do 150 m, nadmorske visine od 200 do 350 m. Prihod stanovništva dolazi većinom od poljoprivrednih kultura, od kojih su livade na prvom mjestu (706 ha). Oranica imade nešto manje (326 ha) nego pašnjaka (395 ha). Vinograda gotovo ni nema, a voćnjaci se prostiru na površini od oko 38 ha. Najveći dio k. o. G. Dubrave je pod šumom općenarodne imovine i privatnog posjeda (zajedno oko 1220 ha).

Krajem svibnja god. 1956. je za to područje i njegov okoliš obavljeno aerosnimanje u približnom mjerilu 1 : 12.500 Wildovom normalnokutnom kamerom RC 5a. U vremenu iza toga obavljena je terenska dešifraža aerosnimaka (katastarska), naknadno određivanje orijentacijskih točaka, kartiranje detalja fotogrametrijskom metodom (autograf A-8), nešto dopunskog snimanja i kartiranja klasičnim geodetskim metodama (i to oko pojedinih zaselaka kao i dio željezničke pruge). Zatim je obavljeno kla-

Ovaj rad je predan za tisak 14. VII 1962.

siranje zemljišta te obračun površina po kulturama i vlasništvu, tako da su nam krajem god. 1961. bili dostupni rezultati svih tih radova. Pred nama je, dakle, bila recentna, pouzdana izmjera s planovima u mjerilu 1:2.500, koji sadrže i konfiguraciju terena. Od spomenutog materijala posebno ističemo za fotogrametrijska istraživanja fotoskice (povećanje originalnih snimaka) s ucertanim podacima dešifraže (granice kultura i vlasništva, tj. katastarske čestice, nazivi zaselaka, rudina i sl.).

Metodu stereofotogrametrijske linearne taksacije, kako smo je opisali u *Šumarskom listu* br. 1—2 god. 1961., ispitali smo na k. o. G. Dubrave. Pored prednosti koje pruža taj zadatak (recentna izmjera, razmjerno kvalitetne snimke, dešifrirane fotoskice, blizina Zagreba) postoje i slabe strane. U G. Dubravama pojedine kulture — bar što se tiče livada i šuma — nisu svuda jasno izdiferencirane. Geometri i agronom, koji su radili na utvrđivanju kultura odnosno klasiranju zemljišta, držali su se postojećih propisa i faktično omeđenih posjedovnih granica pojedinih čestica. Unutar takvih čestica, koje je agronom odnosno geometar okategorizirao kao šumu (s obzirom na glavni prihod ili namjenu zemljišta) često imade i nešto površine, koja se na aerosnimci vidi kao livada. Unutar čestica, koje su okategorizirane kao livade imade često i nešto šume. Prijelazi od livadskih površina prema šumskim i obratno nisu oštri.

To bijaše glavni razlog, da smo prije izvedbe linearne taksacije tražili neposredan kontakt s terenom. Tu smo, koliko je bilo moguće, uz pomoć agronoma, fotoskica i stereograma god. 1961. obavili mjestimično komparativna terenska opažanja razlika pojedinih kultura. To nas je približilo konkretnom zadatku.

Rezultate stereofotogrametrijske linearne taksacije (površine pojedinih stratumata) trebat će ocijeniti s obzirom na njihovu točnost. Trebat će ih usporediti s podacima spomenute potpune izmjere, a ta je dobivena prema podacima, koji su sadržani u fotoskicama, dakle prema podacima kakve je našao i vidio geometar odnosno agronom prigodom terenske dešifraže aerosnimaka. Cilj je naše terenske komparacije bio, da se što više uživimo u tu kategorizaciju i da je uočimo na stereogramima, na kojima ćemo vršiti izmjeru, jer nam je prvenstveno stalo dobiti podatke o pouzdanosti metode (stereofotogrametrijske linearne izmjere), a ne toliko kategorizacije terena (kultura). Doista, naša bi terenska dešifraža bila korisna i u slučaju da radimo na terenu, za koji nemamo dešifrirane fotoskice, budući da nas taj rad u svakom slučaju bolje uvodi u sadržaj aerosnimaka.

Stekavši terenskom dešifražom osnovni uvid u način preslikavanja i kategoriziranja kultura, mi smo u našem daljnjem institutskom radu, vodeći stereofotogrametrijski izmjeru po linijama, obavili interpretaciju kultura u stereoskopskim modelima većinom bez zagledanja u fotoskice. Kad nam kulture na nekim česticama nisu bile dovoljno jasne (tipične) na snimkama, zagledali smo ponovno u fotoskice. Negdje smo se poslije toga za te slučaje mogli složiti s dešifražom u fotoskicama, a negdje ne.

Što se tiče šuma, mi smo uopće smatrali pod šumom suvisle (kontinuirane) veće površine šumske vegetacije (visoke i niske) kao i one asocijacije, koje su okružene drugim kulturama, a za koje ocjenom zaključujemo, da imaju površinu bar 1.000 m² (vidi dalje), sklopljenost oko 0,3 ili više te visine stabala od 5 do 6 m naviše (ako se radilo o rijetkom sklo-

pu). U prvom slučaju naši kriteriji podudaraju se s kriterijima osoblja, koje je dešifriralo fotoskice. Drugi slučaj prosuđivanja, kod kojega se vjerojatno nismo uvijek složili s postojećom dešifražom u fotoskicama, mogao se javiti ili tamo gdje je geometar površinu okategorizirao npr. kao livadu, a šumska vegetacija na njoj donekle postoji pa ju je geometar ili agronom po njezinoj površini unutar te livade okularno procijenio ili na samostojećim privatnim ili uopće manjim šumskim česticama.

Naša privremena uputstva o održavanju katastra (god. 1954.) predviđaju, da se za česticu može uzeti kao minimum $200 m^2$. Za šumske čestice taj minimum nismo mogli u našem radu prihvatiti. Tako mala površina može u pojedinim slučajima značiti površinu projekcije krošnje jednoga ili najviše nekoliko starijih stabala listača, što nikako ne bismo mogli uzeti kao veličinu za šumsku česticu. No, geometar, kad je na nečijoj livadi našao šumsku vegetaciju s površinom od bar $200 m^2$, mogao ju je prema citiranom uputstvu izlučiti kao posebnu česticu. Eventualno manje površine od $200 m^2$ neke kulture uopće unutar neke veće čestice geometar je trebao ocijeniti okularno.

S druge strane u pojedinim slučajima (naročito u slučaju privatnih šuma) promatrajući samo stereograme, nismo mogli doći do istog zaključka u pogledu veličine šumskih čestica kao geometar ili agronom, koji su svaku česticu obišli od graničnog kamena do kamena sa snimkama u ruci te vidjeli njezinu namjenu i pokrov. Mi smo mjestimično vidjeli na stereogramu samo granicu šumske vegetacije, a ne uvijek i dovoljno jasno njezinu vlasničku granicu, koja nije u svakom slučaju identična s granicom šumske vegetacije.

Kao pašnjaci (u daljnjim crtežima označeni s *P*) u k. o. G. Dubrave su okategorizirane većinom one površine, koje su obrasle bujadi, gdje je petrografski supstrat (vapnenac) dijelom izbio na površinu, a od šumske vegetacije dolazi tu i tamo grmlje ili uzrastom vrlo oskudna viša stabla. S obzirom na te karakteristike kao i na činjenicu, da je u momentu aeronsimanja visina bujadi bila oko 50 do 60 cm, te su se površine stereoskopski ipak izdiferencirale. Vegetacijski reljef bujadi došao je do izražaja u stereoskopskom modelu kao blago namreškana površina.

One površine, koje su obrasle travama (uz gotovo nikakav stereoskopski reljef), a nisu prema navedenim kriterijima okategorizirane niti kao šume niti kao pašnjaci, smatrali smo livadama. Na njima se pojavljuju pojedinačna stabla ili manje skupine.

Kod sobne dešifraže i izmjere nije bilo poteškoća kod stereoskopske identifikacije u vezi s oranicama (*N*). Od njih su ostale vjerojatno neobuhvaćene one površine, koje su bile neobrađene već više godina prije aeronsimanja, pa su vjerojatno svrstane u livade ili pašnjake.

Kod puteva (*p*), koje smo uzimali — kako se to naknadno vidjelo — sa širinom, uglavnom većom od $2 m$, nisu bili svuda u dostatnoj mjeri zapaženi ni u našu izmjeru uklopljeni cestovni jarci.

Kao dvorišta (*s*) smatrali smo u selu one površine (bez obzira na njihovu veličinu), koje stoje neposredno oko zgrada, a nisu obrađene niti sistematski zasađene voćkama. U stratum dvorišta ušle su i površine pod stambenim i gospodarskim zgradama.

Voćnjake smo dešifrirali razmjerno lako (V), a vinograde, kojih ionako imade vrlo malo duž naših taksacijskih linija, nismo zapazili ni na jednom mjestu.

Katastarski operat diferencira još i neplodno zemljište, površine pod vodom (rijeke, potoci, kanali) i željezničku prugu.

Cijela k. o. G. Dubrave ima ukupnu površinu od 2.780 ha. Glavni vodotoci (rijeka Dobra i Bistra) i željeznička pruga nalaze se na periferiji općine. Ni te vodene tokove, ni površinu pod željezničkom prugom nismo podvrgli linearnoj taksaciji. Kod našega kasnijeg obračuna uzimali smo stoga površinu od 2.780 ha, smanjenu za površinu pod vodama i željezničkom prugom, tj. uzimali smo površinu k. o. G. Dubrava sa 2.749 ha (reducirana površina).

Neplodno zemljište (kojega ima oko 10 ha, kao i površinu pod parkom od 1 ha) nismo mogli uočiti u našoj taksaciji. Ti stratumi ne dolaze nigdje neposredno do izražaja. Ušli su vjerojatno na različnim mjestima u druge stratume.

PRIPREMA — PREPARATIONS

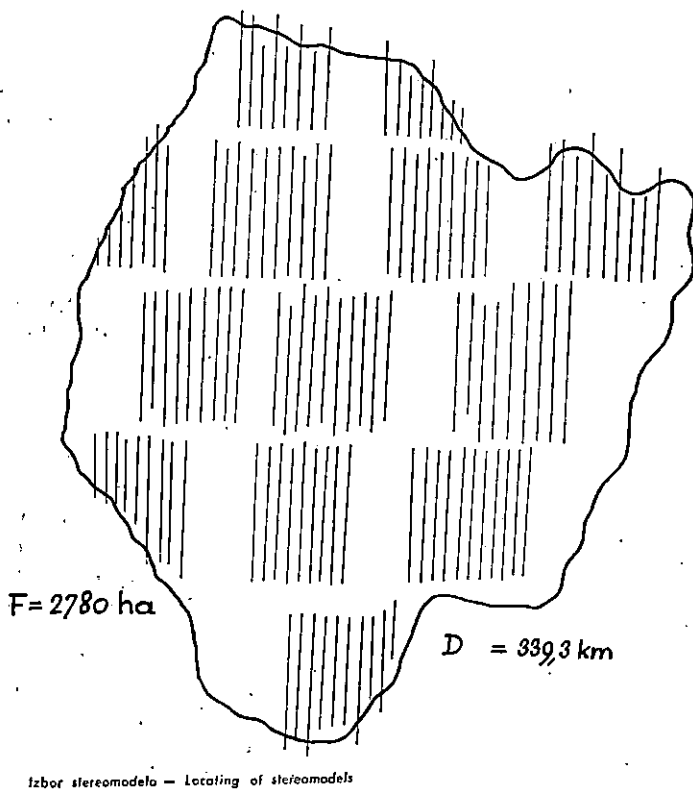
Sobnom (institutskom) radu prethodile su kancelarijske i terenske pripreme. Za tretirano područje uzeti su potrebni podaci, koji se odnose na sistematizaciju aerosnimaka po redovima, na prikupljanje koordinata i visina orijentacijskih točaka, na osnovi kojih smo obavili našu izmjeru stereotopom (*Zeiss-Aerotopograph* vidi i *Šumarski list 1—2 iz god. 1961.*). Prije same izmjere obavljena je i terenska komparacija (dešifraža aerosnimaka u vegetacijskom smislu).

Budući da su izvorne aerosnimke izrađene u približnom mjerilu 1 : 12.500 kao svrsishodno mjerilo izmjere u stereotopu uzeto je mjerilo 1 : 10.000.

Orijentacijske točke za pojedine modele nanosene su ubodom igle u mjerilu 1 : 10.000 na listove mm-papira korisnog formata (17 × 25) cm². Kraj uboda označen je broj orijentacijske točke i njezina nadmorska visina do na dm. Maksimalne visinske razlike orijentacijskih točaka u pojedinim modelima kretale su se od 8 do 123 m. Samo u dva slučaja premašena je ta razlika preko iznosa 3% od visine leta. S obzirom na to mogli smo kod računskih zahvata u vezi s radom na stereotopu primijeniti jednostavnije formule.

Za izmjeru smo upotrijebili svaki drugi stereomodel, tj. 13 stereomodela od ukupno 35, koliko otpada na područje k. o. G. Dubrave. Tih 13 modela (vidi sl. 1) su manje više jednolično raspoređeni po spomenutom području. Za tih 13 modela maksimalne visinske razlike orijentacijskih točaka modela iznose u prosjeku 42 m.

Na modelima, gdje nije bilo dovoljno orijentacijskih točaka, uzete su s već gotovog plana u mjerilu 1 : 2.500 Majzakovim trokutima koordinate, a visine pomoću slojnica toga plana. Te orijentacijske točke uzimane su po mogućnosti na najpovoljnijim mjestima modela. Za rad na stereotopu potrebne su minimalno 4 orijentacijske točke u uglovima modela s poznatim kordinatama i visinama.



Sl. — Fig. 1.

Sistem paralelnih linija, potrebnih za taksaciju, realiziran je crtanjem crnih i crvenih po 5 mm međusobno razmaknutih linija na potpuno transparentnom listu astralona. Potrebni razmaci su naneseni koordinatografom autografa Wild A-7.

STEREOFOTOGRAMETRIJSKA LINEARNA IZMJERA
STEREOPHOTOGRAMMETRIC LINEAR SAMPLING

Zeissov stereotop, koji je upotrijebljen za izmjeru, uklanja pomoću ugrađenih lineala deformacije tlocrta i visina, koje mogu nastati uslijed aproksimiranja konkretnog slučaja s tzv. normalnim (snimke iz iste visine s okomitim optičkim osima na bazu snimanja) i zbog centralne perspektive.

Pomoću zadanih orijentacijskih točaka i računala (lineala) instrumenta stereogrami su orijentirani i pantografom priključeni za izmjeru u mjerilu 1 : 10.000. Kontrolnim opažanjima prije i poslije izmjere utvrđeno je da je ukupna prosječna pogreška položaja pojedinih orijentacijskih točaka iznosila $\pm 0,55$ mm. To je nešto veći iznos, nego što se može očekivati prema ranijim ispitivanjima, koja je objavio proizvođač ($\pm 0,2$ do $\pm 0,3$ mm). Smatramo da tu veću pogrešku (razlika orijenta-

cijske točke nanijete na *mm*-papir i kartirane iz modela) treba prvenstveno pripisati nešto slabijoj definiranosti orijentacijskih točaka u kontaktnim kopijama pomoću kojih smo obavljali njihovu dešifražu. Gornji podaci o točnosti u prvome se redu odnose na ukupne dužine između orijentacijskih točaka (iznos $\pm 0,55$ mm), a ne na tzv. susjedsku točnost dviju bliskih točaka.

Nakon obavljene orijentacije *mm*-listovi su uklonjeni (*mm*-listovi s nanesenim orijentacijskim točkama). Na lijevu snimku u stereotopu pričvršćena je magnetima i »nadirbandom« spomenuta astralonska folija s nacrtanim taksacijskim linijama. Novi list čistog *mm*-papira stavljen je postepenim zaokretanjem pod pantograf stereotopa, tako da su uzdužne linije *mm*-lista paralelne s taksacijskim linijama astralona.

Stereoizmjera može sada početi. Prostorna markica vođena je tako, da je lijeva parcijalna markica najprije monokularnim promatranjem stavljena uvijek na lijevoj snimci na odnosnu taksacijsku liniju. Izmjera na toj, po redu prvoj liniji započinje spuštanjem prostorne markice na model (uz gornji ili donji rub modela), gdje počinje neki od tretiranih stratuma (šuma, livada, pašnjak itd.). Iglicom pantografa to je mjesto kartirano na priloženom *mm*-papiru. Duž iste taksacijske linije prostorna se markica premještala na kraj dotičnog stratuma uvijek stavljajući najprije samo lijevu parcijalnu markicu po taksacijskoj liniji na lijevoj snimci približno na kraj tog stratuma, pa se zatim finije stereoskopski uvi-zira to isto mjesto. Iglicom pantografa registriramo taj završetak na *mm*-papiru. Početak i kraj dotičnog stratuma u profilu treba obilježiti slovom pripadne kulture (*S*, *L*, *P* itd.). Markica se po istoj liniji premješta dalje uvijek na mjesto promjene stratuma, koji su identificirani na način, kako je to prije spomenuto.

Za čitav sustav taksacijskih linija u jednom modelu dobiva se na *mm*-papiru niz uglavnom paralelnih linija (profila) kroz vegetacijske skupine, izražene većinom zemljišnim česticama. Linije su samo uglavnom paralelne zbog toga, jer se radi o neravnom zemljištu. Pravac preko centralne perspektive lijeve snimke, kojom je preslikan neravan teren, ne predstavlja pravac u naravi. A niti dva paralelna pravca, postavljena preko one snimke, ne predstavljaju u naravi pravce, koji bi bili međusobno strogo paralelni.

Na isti način, kako je gore opisano, obavljena je stereoizmjera za svih 13 spomenutih modela. Kontaktne kopije izrađene su na fotopapiru bez ikakve armature. Prije spomenuta površina od 1000 m² mogla se procijeniti pomoću paralelnih linija astralona.

OBRAČUN — COMPUTATIONS

Dužine u pojedinim profilima trinaest odabranih modela, koji se odnose na pojedine stratume, izmjerene su naknadno pomoću mreže *mm*-papira služeći se povećalom. Kako je spomenuto, kartirani profili nisu strogi pravci, no njihovo odstupanje od pravca je vrlo malo.

U poseban manual bilježene su u smjeru uzdužne osi izmjerene udaljenosti od gornjeg ruba mreže *mm*-papira kontinuirano za pojedine točke

profila do na desetinku mm^* . Razlika za dva susjedna čitanja dala je dužinu stratuma na tom mjestu u desetinkama mm . Dužine — u granicama točnosti instrumenta i točnosti izvršene orijentacije — odgovaraju u mjerilu snimke faktičnim dužinama (pripadnim) u prirodi.

Sumiranjem svih tih parcijalnih dužina pojedinog stratuma duž svih profila dobio se broj d_1 , koji karakterizira udio tog stratuma.

Veličina d_1 pojedinih stratuma izražena u mm
 d_1 -size of individual strata expressed in mm.

Tab. I

N	S	L	P	p	s	V	G	D
3721	14016	9366	5706	338	216	559	8	33930

Iz odnosa $\frac{d_1}{D} 100$ dobiva se postotni udio pojedinog stratuma. (S G je u tablici I. označen linearni podatak za groblje, koje se dobro preslikalo usred jednog zaseoka i na koje smo naišli kod linearne taksacije).

Suma svih reprezentativnih linija (vidi Sl. 1) predstavlja spomenutu reduciranu površinu F katastarske općine G. Dubrave (2749 ha). Množe li se iznosi $\frac{d_1}{D}$ s F , dobiva se površina pojedinog stratuma u ha. Pretpostavka je, naravno, kod toga poznata površina F , koja dolazi ili kao poznata površina nekoga zatvorenog područja ili se može izračunati iz koordinata graničnih trigonometara.

TOČNOST I EKONOMIČNOST — ACCURACY AND ECONOMY

U tablici II. sadržani su rezultati provedene linearne taksacije površina u postocima, i to primjenom svake linije (razmaci 5 mm), gdje $\mu = 1$, svake druge ($\mu = 2$), svake treće ($\mu = 3$) itd. linije (v. i shematsku sliku Sl. 1) za 7 glavnih stratuma (njive, šume, pašnjaci, livade, putovi, dvorišta sa zgradama i voćnjaci).

Posljedni redak daje postotni udio pojedinih stratuma prema iskazu površina, koji je u god. 1962. izradio Zavod za novu izmjeru zemljišta u Zagrebu. Taj je iskaz sastavljen i izrađen na temelju detaljnog računanja površina svih zemljišnih čestica u k. o. G. Dubrave (njih oko 7.000). Suma

* Prilikom posjeta autora pogonu Zeiss-Aerotopograph, München, g. 1960. obavljeno je stereotopom pokusno kartiranje profila u modelu jednoga ekstremno brdovitog terena iz Zap. Njemačke i k tome uz neorijentirani model. Poprečna razlika u čitanju uzdužne komponente dijela slomljene linije (koji se odnosio na neki stratum) umjesto kose dužine bila je pri tom pokusu unutar grafičke točnosti (0,2—0,3mm).

postotaka u posljednjem retku ne iznosi 100,00, jer — kako je već spomenuto — neki stratumi (vinogradi, neplodno zemljište, parkovi) nisu ušli u našu linearnu taksaciju, a sadržani su u površini od 2.749 ha, od koje su računati postoci pojedinih stratuma u posljednjem retku tablice II.).

Tab. II

μ	N	S	L	P	p	s	V
1	11,0	41,3	27,6	16,8	1,0	0,6	1,6
2	10,7	41,0	28,2	16,6	1,0	0,7	1,7
3	10,9	41,3	27,5	16,9	1,0	0,7	1,6
4	10,3	40,5	27,8	17,7	1,1	0,7	1,9
5	11,5	40,7	28,2	16,3	1,1	0,9	1,3
10	10,3	40,1	31,2	16,0	1,0	0,3	1,1
	11,9	44,3	25,7	14,4	1,5	0,4	1,4

Kao mjeru za varijabilitet naših opažanih veličina (postotaka) uzimamo disperziju (varijancu), i to onu koja se pojavljuje unutar trinaest u postupku upotrijebljenih stereomodela. Ta varijanca »unutar blokova« (σ^2) dobivena je kao srednje kvadratno odstupanje opažanja x (postotaka) po pojedinim linijama za pojedine stratume od pripadnih sredina u modelima \bar{x}

$$\sigma^2 = \frac{\sum l (x - \bar{x}_1)^2 + \sum l (x - \bar{x}_2)^2 + \dots}{n_1 + n_2 + \dots - 13}$$

Kao težine su uzete dužine (l) pripadnih profila u km, i to kod računanja veličina \bar{x} kao i kod računanja iznosa σ^2 . S n su označeni brojevi profila u pojedinim modelima.

Srednja pogreška aritmetičke sredine (podaci iz gornjeg dijela tablice II.) izračuna se po poznatoj formuli

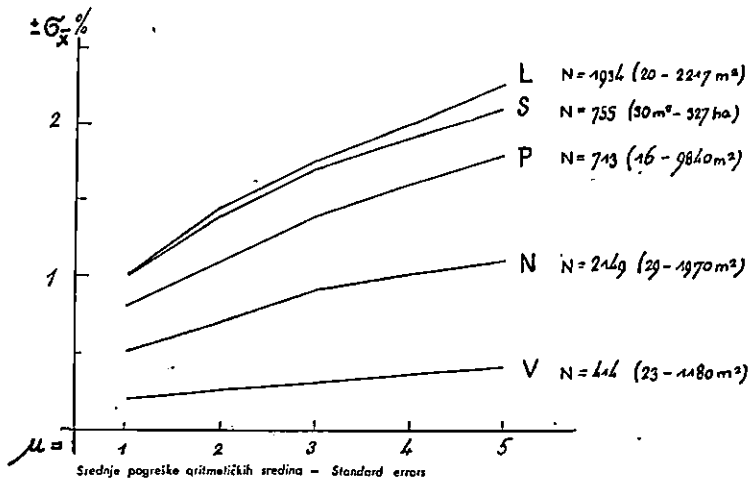
$$\sigma_{\bar{x}} \% = \pm \sqrt{\frac{\sigma^2}{\sum l}}$$

Kod primjene svake taksacijske linije $\sum l$ iznosi 339,3 km, kod svake druge 174,3 km, svake treće 117,6 km, svake četvrte 91,5 km, a kod svake pete taksacijske linije 72,3 km.

Izračunate srednje pogreške dobivenih postotaka za oranice, šume, livade, pašnjake i voćnjake unesene su u grafikon sl. 2. iz koje se zorno vidi kretanje pogreške $\sigma_{\bar{x}}$ u ovisnosti o razmaku taksacijskih linija. Želimo li srednje pogreške podataka (postotni udio pojedinog stratuma) držati manjima od ± 1 do 1,5% kod mjerila snimaka 1 : 10.000 do 1 : 15.000 uz

manje više raspoređene stratume kao u području G. Dubrava, taksacijske linije ne bi smjele biti u većem razmaku od 10 mm.

Broj parcela pojedinog stratuma (prema katastarskim podacima) i raspored njihovih veličina upisali smo u Sl. 2.

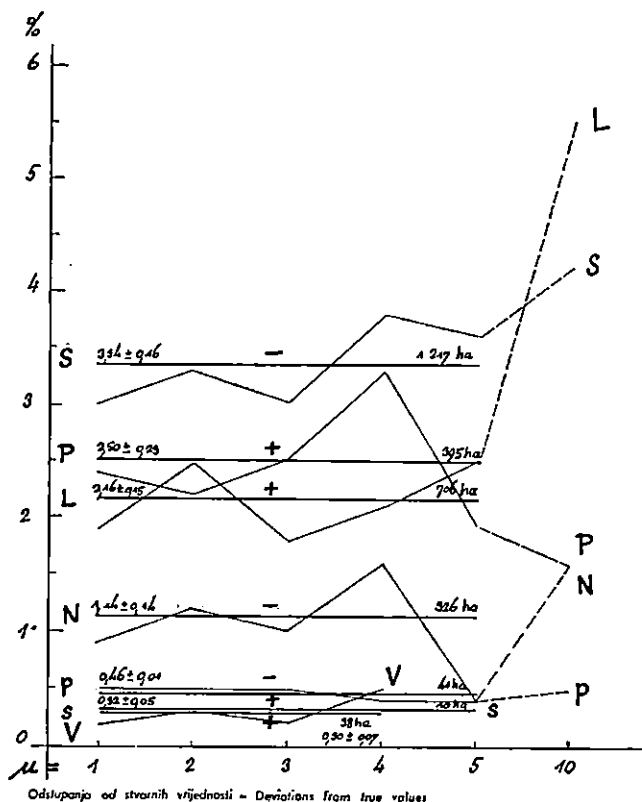


Sl. — Fig. 2.

Odstupanja između podataka (postotaka) linearne taksacije i podataka površinske inventarizacije, dobivenih totalnom izmjerom i detaljnim računanjem površina, prikazana su u Sl. 3. za pojedine stratume. Apscise 1, 2, 3, 10 odnose se na sisteme, gdje je uzeta u obzir svaka, svaka druga. deseta linija. Tanke linije pokazuju kretanje spomenutih odstupanja u ovisnosti o različitim razmacima taksacijskih linija. Horizontalne deblje linije pokazuju prosječno odstupanje dotičnog stratuma u linearnoj taksaciji za slučaje $\mu = 1$ do $\mu = 5$. Lijevo uz te deblje linije upisani su prosječni iznosi tih odstupanja zajedno s prosječnom pogreškom tih iznosa. Predznaci uz te horizontalne linije pokazuju, da li su podaci linearne taksacije preniski ili previsoki.

Odstupanja, koja su se pojavila, imaju svoj glavni uzrok u različitim kriterijima kod klasifikacije kultura po geometru ili agronomu kod terenske dešifraže i naše prigodom sobnog rada, bilo da se radi o principijelnim razlikama u shvaćanjima ili o tehničkim mogućnostima. Što se tiče ovoga posljednjega, mogućnosti za identifikaciju kultura obilaskom svake pojedine čestice s komparacijom snimke i terena a priori su veće, nego u slučaju kad se radi o sobnom radu ili čak i o sobnom radu s djelomičnim obilaskom terena.

Evo nekoliko podataka o ekonomičnosti poduzete inventarizacije. Kod rada s pojedinim stereomodelom dolaze do izražaja ove stavke:



Sl. — Fig. 3.

	Kod primjene svake linije	Kod primjene svake druge linije
Priprema za mjerni proces	2,9 s.	2,9 s.
Terenska dešifraža	3,0 s.	3,0 s.
Orijentacija u stereotopu	3,1 s.	3,1 s.
Izmjera po linijama	5,5 s.	2,8 s.
Obračun po jednom stereomodelu	3,0 s.	1,5 s.
	17,5 s.	13,3 s.

Navedeni podaci dobiveni su u prosječnom iznosu za tretiranih 13 stereomodela. Uzme li se u obzir ukupna površina na kojoj je obavljena inventarizacija (2.749 ha), dolazimo do satnog efekta za prvi (primjena taksacijskih linija razmaknutih 5 mm) slučaj s iznosom $E_s = 12$ ha i drugi slučaj (taksacijske linije razmaknute 10 mm) $E_s = 16$ ha.

ZAKLJUČAK — CONCLUSION

Recentna inventarizacija površina nekoga zatvorenog vegetacijskog područja može se dovoljno pouzdano provesti metodom stereofotogrametrijske linearne taksacije uz pretpostavku, da nije potrebno poznavanje vlasničkih odnosa kao npr. kod izrade katastra zemljišta.

Postignuti satni efekt kod provedenog istraživanja na području s ukupnom površinom od oko 2.800 ha, uz uvjet da se obavlja taksacija svih postojećih važnijih površina, iznosi 16 ha po satu, ako se taksacijske linije uzmu u razmaku od 10 mm, a 12 ha po satu, ako su taksacijske linije razmaknute 5 mm. (Mjerilo aerosnimaka 1 : 12.500). U oba slučaja srednje pogreške dobivenih postotnih iznosa udjela za pojedine stratume manje su od $\pm 1,5\%$.

Primjenom linija u razmaku od 25 mm $E_s = 26$ ha, a postignuta točnost za pojedine stratume između $\pm 0,4\%$ i $\pm 2,3\%$ (Sl. 2.).

Orientacijske točke, koje su potrebne za taksaciju površina u neravnom terenu, mogu biti zadane ili kao prethodno izračunate po koordinatama i visinama, ili se mogu preuzeti s postojećih planova.

Stereofotogrametrijska linearna izmjera može biti posebno zanimljiva za šumska područja odnosno njegove dijelove, gdje se čiste i mješovite sastojine gospodarski važnijih vrsta drveća (višega i nižeg uzrasta, manje ili veće obraslosti) dobro dešifriraju na recentnim podesnim aerosnimkama (pan-film, infra-film, kolor film ili slično) te time omogućuju detaljnu površinsku inventuru.

Primjena metode (s obzirom na pitanje ortogonalne projekcije) pokazala se sasvim prihvatljivom, ako visinske razlike terena u pojedinom stereomodelu leže uglavnom ispod 100 metara. Kod rada — u slučaju većih i vrlo velikih visinskih razlika terena — uređaj za mjerenje profila kao dodatak stereoplanigrafu Zeiss C 8 ima jednoznačan smisao i dalekosežnu primjenu za stereofotogrametrijsku linearnu taksaciju. Taj uređaj u zajednici s Ecomatom i računskim automatima daje numeričku registraciju po profilima. U slučaju primjene ovakvih pribora bit će potrebna suradnja stručnjaka, koji obavlja taksaciju (stereoskopska opažanja) s fotogrametrima većih fotogrametrijskih instituta.

LITERATURA — REFERENCES

1. *Iivessalo Y.*, The forests of Suomi, *Communicationes ex Instituto quaestionum forestalium Finnladaiae*, Helsinki 1927.
2. *Lindeberg J. W.*, Über die Berechnung des Mittelfehlers des Resultates einer Linientaxierung, *Acta for. fenn.*, 1924.
3. *Loetsch F.*, Waldflächeninventur im Kleinprivatwald mit Stichprobenverfahren unter weitgehender Benutzung des Luftbildes, *Forstarchiv*, 8, 1955.
4. *Thorell E.*, Metode i važniji rezultati statističke procjene šuma u Švedskoj, *Šum. List*, 1931.
5. *Tomašegović Z.*, Stereofotogrametrijska linearna taksacija, *Šum. List*, 1—2, 1961.
6. *Prodan M.*, Forstliche Biometrie, München 1961.
7. *Spurr S. H.*, Aerial photographs in forestry, New York 1948.
8. *Spurr S. H.*, Photogrammetry and photo-interpretation, New York 1960.

Summary

Recent surface inventory of a given closed vegetation area may be carried out in a sufficiently reliable manner by using the method of stereophotogrammetric linear measurement, with the assumption that no knowledge of the ownership relations such as when establishing a cadastral register is needed.

The hourly output achieved in the course of this investigation over an area totalling about 2,800 ha. — on condition that measurement of all the existing more important areas be done — amounts to 16 ha./hour if the measurement lines are taken at 10 mm.-distance, and to 12 ha./hour when the spacing between the measurement lines is 5 mm. (at a scale of 1 : 12,500 on aerial photos). In both cases the mean errors of the obtained percentage shares for individual strata were under $\pm 1.5\%$.

When lines with 25 mm-intervals were applied, the efficiency was: $E_s = 26$ ha., and the accuracy achieved for individual strata ranged between 0.4 and 2.3% (Fig. 2).

Control points necessary for the area determination on an uneven ground are given either as previously computed, according to the coordinates and heights, or are taken from the existing maps.

Stereophotogrammetric linear surveying may be of special interest to forest regions or parts thereof, where the pure and mixed stands of commercially more important tree species (of higher or lower growth, thinner or fuller stocking) are easy of interpretation on recent suitable aerial photos (panchromatic, infra-red, colour films or the like), thus enabling a detailed surface inventory.

The method applied (with regard to the question of the orthogonal projection) proved quite acceptable when the level differences of the ground in individual stereomodel lay generally below 100 m. When working in the presence of larger or very large level differences, a far-reaching and unambiguous meaning for the stereophotogrammetric linear measurement is possessed of an equipment for profile measurements, e. g. as an additional unit to the Zeiss Stereoplanigraph C 8. Such equipment, in conjunction with Ecomat and electronic computers, provides numerical recording by profiles. When using such instruments a collaboration will be needed between the expert carrying out the measurement (stereoscopic observations) and photogrammetrists from the larger photogrammetric institutes.

Dr STEVAN BOJANIN

**PROIZVODNOST RADA I EKONOMIČNOST
SMOLARENJA CRNOG BORA
FRANCUSKOM METODOM**

**LABOUR PRODUCTIVITY AND ECONOMY OF
TAPPING AUSTRIAN PINE FOR RESIN
BY THE FRENCH METHOD**

UDK 634.0.284.1 : 634.0.174.7 *Pinus nigra* Arn.

Sadržaj — Contents

Uvod — *Introduction*

Problematika i cilj istraživanja — *Problem and aim of investigation*

Opis tehnološkog procesa rada kod smolarenja — *Description of the technological process in resin-tapping*

Metodika rada — *Working method*

Rezultati istraživanja — *Results of investigation*

- A. Analiza proizvodnosti rada i ekonomičnosti za sezonu smolarenja od 5,5 mjeseci — *Analysis of labour productivity and economy for the 5½-month tapping season*
 - a) Proizvodnost rada — *Labour productivity*
 - b) Ekonomičnost — *Economy*
 - c) Razmatranje — *Discussion*
- B. Analiza proizvodnosti rada i ekonomičnosti po mjesecima u sezoni smolarenja — *Analysis of labour productivity and economy according to months during the tapping season*
 - a) Proizvodnost rada — *Labour productivity*
 - b) Ekonomičnost — *Economy*
 - c) Razmatranje — *Discussion*
- C. Analiza proizvodnosti rada i ekonomičnosti za skraćenu sezonu smolarenja — *Analysis of labour productivity and economy for the shortened tapping season*

Zaključci — *Conclusion*

Literatura — *References*

Summary

Ovaj rad je predan za tisak 9. XII. 1963.

UVOD — INTRODUCTION

Smola, kao jedan od najvažnijih sporednih proizvoda kod iskorišćivanja šuma, predstavlja u industriji važnu sirovinu. Dobiva se u prvom redu smolarenjem živih stabala četinjača i to najviše bora, a u mnogo manjoj mjeri ariša, smreke i jele. Osim toga ona se proizvodi destilacijom i ekstrakcijom borovih panjeva, a dobiva se i kao nuzproizvod kod proizvodnje sulfatne celuloze.

Prema procjeni *Pejoskog* (25) svjetska proizvodnja smole iznosila je 1953. godine 1,020.000 tona a 1958. godine 1,097.000 tona, dok je prema *Kaminskom, Pejovski* (25), proizvodnja u 1958. godini bila za 31.630 tona veća. Ta se količina smole, obzirom na zalihe borovih šuma u svijetu, može povećati.

Godišnja proizvodnja smole u Jugoslaviji iznosi oko 2.000 tona, od čega 500 tona terpentinskog ulja i 1.500 tona kolofonija, *Pejoski* (24).

Od te količine u SR Bosni i Hercegovini proizvede se cca 45%. Ukupan broj bjeljenica na crnom i bijelom boru iznosio je u toj republici 1960. godine 1,289.296.

Radi objašnjenja, zašto sam istraživanja proveo kod smolarenja crnog bora francuskom metodom, donosim slijedeće podatke:

Na području pojedinih šumskih gospodarstava nalazio se slijedeći broj bjeljenica: ŠG Zavidovići 657.152 bjeljenice, od čega 10% bjeljenica na bijelom boru; ŠG Višegrad 320.217 bjeljenica (na bijelom boru 5%); ŠG Bugojno 311.927 bjeljenica (na bijelom boru 16% bjeljenica). Prosječan postotak bjeljenica bijelog bora u odnosu na ukupan broj bjeljenica iznosio je 10%.

Od ukupnog broja bjeljenica u SR B. i H. pojedinim metodama smolarenja pripadao je slijedeći broj bjeljenica:

Metoda smolarenja — Resin-tapping method:

	% udjela: Percentage share:
Francuska (apšot) — French method (tapping axe)	82,9
Francuska (raskle) — French method (barking iron)	11,9
Američka uska — American bark chipping method, narrow	2,8
Američka široka — American bark chipping method, wide	0,2
Novoaustrijska — New Austrian method	2,2
<hr style="width: 50%; margin-left: auto; margin-right: 0;"/> Ukupno — Total:	100,0

Na francusku metodu dolazi 94,8 odnosno 95% svih bjeljenica.

PROBLEMATIKA I CILJ ISTRAŽIVANJA — PROBLEM AND AIM OF INVESTIGATION

Prema *Kutuzovu* (16), faktori o kojima ovisi prinos smole, kada apstrahiramo vrstu bora, dijele se u tri grupe:

1. Meteorološki faktori (temperatura i vlažnost zraka, svjetlo, barometarski pritisak, vjetar, oborine);
2. Sastojinski faktori (starost i promjer stabala, tip sastojine, bonitet, sklop i omjer smjese u sastojini);
3. Tehnološki faktori smolarenja (pauza između pojedinih zarezivanja, opterećenje stabala bjeljenicama, širina bjeljenica, dubina i visina zareza, sistem postavljanja bjeljenica po duljini stabla — etažno smolarenje, vrijeme zarezivanja u toku dana).

Utjecaj tehnoloških činilaca možemo regulirati tako, da uz dane uvjete, po jedinici utrošenog vremena dobijemo maksimalni prinos smole.

Smolarenje je privredna grana, pa kod ocjene uspjeha smolarenja treba primijeniti iste metode kao i kod ostalih privrednih grana: proizvodnost, ekonomičnost i eventualno rentabilnost.

Prema definiciji Grupe za proizvodnost Evropske organizacije za privrednu suradnju, proizvodnost je odnos između količine proizvoda i količine bilo kojeg faktora, koji je učestvovao u proizvodnji, *Babić* (3).

Utrošeni rad se može prikazati, kako to navodi *Kjurkjičev* (15) na četiri razna načina:

Odnosom između obima proizvodnje i

1. utrošenog vremena živog rada,
2. količine utrošene radne snage,
3. količine utrošenog živog rada (kvalitet rada prema kvalifikaciji radne snage),
4. ukupno utrošenog rada.

Prema *Babiću*, kod živog rada se mogu uzeti u obzir: a. direktni radnici, b. indirektni radnici ili c. svi radnici.

Prema gore izloženom, proizvodnost »Pr« ćemo izraziti pomoću slijedećeg izraza:

$$Pr = \frac{Q}{T}$$

Q = obim proizvodnje, na pr. kg smole — Production volume, e. g. kgs. of resin

T = utrošeni rad, na pr. živi rad direktnih radnika — Time spent, e. g. live work of direct workers

Kod smolarenja je živi rad direktnih radnika zastupan daleko više nego ostali faktori, stoga će se pravilna slika proizvodnosti rada dobiti ako ovaj faktor uvrstimo kod računanja proizvodnosti rada.

Dalje je potrebno odrediti uspjeh smolarenja mjerenjem ekonomičnosti.

Prema *Plavšiću* (27), ekonomičnost je odnos između postignutog učinka i utrošenih sredstava. Stupanj ekonomičnosti se može izračunati dijeljenjem količine, odnosno vrijednosti učinka, s količinom odnosno vrijednošću utrošenih sredstava i radne snage.

Stupanj ekonomičnosti »Se« predočit ću slijedećim izrazom:

$$Se = \frac{Q}{T + S + P}$$

Q = obim proizvodnje
Production volume

S = utrošena sredstva za rad
Means of work spent

P = utrošeni predmeti rada
Objects of work spent

T = živi rad direktnih radnika
Live work of direct workers

Problem proizvodnosti rada (proizvoditel'nost truda) kod smolarenja obrađivali su slijedeći ruski autori: *Gavrilov, Ozolin i Ustinov, Visockij, Martisjuk* i dr.

Utrošak vremena za izvođenje radova na smolarenju odredili su ovi autori samo za rad na ravnom terenu; dodatno vrijeme je određivano aproksimativno, a utjecaju raznih okolnosti na učinak nije posvećena veća pažnja.

Kod nas su pojam ekonomičnosti smolarenja tretirali *Ugrenović, Plavšić, Neidhardt, Terzić, Kiauta. Ugrenović* (34) je određivao utrošak vremena samo za glavne zahvate, mjerenjem na nekoliko desetina bjeljenica; *Plavšić* (26) i *Terzić* (32) su se kod svojih razmatranja poslužili iskustvenim normama. *Neidhardt* (20) je vršio teoretsko financijsko razmatranje o smolarenju.

Budući da nemamo rezultata o istraživanjima proizvodnosti i ekonomičnosti smolarenja na bazi egzaktno utvrđenog utroška vremena direktnih radova na smolarenju, postavljen je u ovoj radnji cilj, da se proizvodnost i ekonomičnost smolarenja sastojina crnog bora francuskom metodom odrede pomoću utroška vremena, uzimajući u obzir specifičnosti radova na smolarenju. Da bi se postavljeni cilj mogao postići, potrebno je bilo izvršiti slijedeće predradnje:

1. Odrediti utrošak vremena za pojedine radne operacije kod radova na smolarenju uz razne uvjete rada, odvojeno po godinama smolarenja;
2. Prikupiti podatke o prinosima smole po bjeljenici za pojedine godine smolarenja na bazi višegodišnjeg prosjeka;
3. Ustanoviti sve direktne i indirektno troškove u vezi smolarenja, na osnovi podataka knjigovodstva.

Obzirom da je kod nas smolarenje najrasprostranjenije u SR B. i H. i to francuskom metodom na crnom boru, to smo smatrali najaktuelnijim da istraživanja proizvodnosti rada i ekonomičnosti smolarenja provedemo za crni bor na teritoriju spomenute republike.

OPIS TEHNOLOŠKOG PROCESA RADA KOD SMOLARENJA — DESCRIPTION OF THE TECHNOLOGICAL PROCESS IN RESIN-TAPPING

Minimalna temperatura zraka za isticanje smole prema *Münchu* (19), *Pejoskom* (23), *Anonymusu* (2) iznosi 8—11 °C. Obzirom na ovaj momenat sezona smolarenja na istraživanom području traje oko 5,5 mjeseci tj. od početka svibnja do polovine listopada.

Radovi na smolarenju na navedenom području dijele se na slijedeće faze i operacije:

I. faza — Pripremni radovi

Operacije:

1. orumenjavanje stabala;
2. raznošenje lončića po sastojini (za prvu godinu smolarenja, a za ostale godine vrši se samo popunjavanje razlupanih lončića);
3. postavljanje opreme (čavala, slivnika, lončića i poklopčića) za prvu godinu smolarenja;
- 3a. premiještanje opreme za ostale godine smolarenja.

II. faza — Glavni radovi

1. zarezivanje bjeljenica;
2. sakupljanje smole.

III. faza — Završni radovi

1. struganje struška;
2. skidanje i iznošenje opreme (za posljednju godinu smolarenja).

Bjeljenica počinje 0,2 m nad tlom. Zarezivanje bjeljenica je vršeno za vrijeme cijele sezone smolarenja. Zarezivanje do 2,0 m visine slivnika od tla vršeno je samo apšotom. Od visine iznad 2,0 m do visine 2,8 m slivnika od tla, zarezivanje je negdje vršeno apšotom, a negdje raskleom. Iznad 2,8 m slivnika od tla zarezivanje je vršeno samo raskleom.

METODIKA RADA — WORKING METHOD

Prilikom proučavanja rada i određivanja potrebnog utroška vremena za radove na smolarenju francuskom metodom, obratio sam pažnju na slijedeće okolnosti, o kojima ovisi učinak:

1. visina bjeljenica od tla
2. međusobna udaljenost stabala
3. nagnutost i prohodnost terena
4. broj bjeljenica na stablu.

Da bi se navedeni faktori obuhvatili, ispitivanja su vršena na primjernim plohama, tako da su obuhvaćene sve godine smolarenja, nagib terena od 0° do 40° te razne prohodnosti terena.

Utrošak vremena mjeren je metodom kronometraže po vremenu trajanja, a kod toga mjerenja svaka radna operacija je podijeljena na zahvate, koji su predstavljali jedinice mjerenja vremena. Ujedno je snimana i struktura vremena, da bi se ustanovio odnos operativnog i dodatnog vremena na račun povremenih radova i odmora u toku rada te da bi se dodatno vrijeme moglo pravilno odrediti u obliku postotka na operativno vrijeme. Podaci mjerenja obračunati su varijaciono-statističkom metodom.

Korelaciona veza između osnovnog tehnološkog vremena (vremena glavnih zahvata kod pojedinih radnih operacija — npr. direktnog vremena zarezivanja bjeljenica) s jedne strane te visine slivnika od tla i nagiba terena s druge strane, obračunata je pomoću regresionih jednadžbi — parabola drugog i trećeg stepena.

Ukupni utrošak vremena (norma vremena) »T« po bjeljenici za pojedine radne operacije sastoji se iz osnovnog tehnološkog vremena »t_o«, zatim sporednog vremena (vremena prijelaza — hoda — od stabla do stabla) »t_h«. Ova vremena su uvećana koeficijentima dodatnog vremena: 1,0 t_d, odn. 1,0 t_{dh}, na račun vremena za odmor, lične potrebe te povremene radne zahvate. Dodatno vrijeme je posebno obračunato za osnovno tehnološko, a posebno za vrijeme hoda, obzirom da faktori koji otežavaju rad mogu različito djelovati na navedene zahvate. Prema tome je:

$$T = t_o \cdot 1,0 t_d + t_h \cdot 1,0 t_{dh}$$

Proizvodnost rada i stupanj ekonomičnosti računati su po formulama koje su navedene u poglavlju »*Problematika i cilj istraživanja*«.

REZULTATI ISTRAŽIVANJA — RESULTS OF INVESTIGATION

Analiza proizvodnosti rada i ekonomičnosti izvršena je zasebno za pojedine godine smolarenja u tri varijante:

A. Za sezonu smolarenja od 5,5 mjeseci (od 1. V. do 15. X.), kako je kod navedenih smolarskih manipulacija uobičajeno.

B. Odvojeno po mjesecima u sezoni smolarenja, kako bi se ustanovilo kretanje proizvodnosti rada i ekonomičnosti u pojedinim mjesecima, obzirom na prinos smole i njenu vrijednost te pripadajući utrošak vremena, odnosno trošak rada i ostale troškove u odnosnom mjesecu.

C. Za sezonu smolarenja, koja ne obuhvaća onaj period pri kraju sezone, u kome je smolarenje neekonomično, tj. gdje vrijednost prinosa smole nije u najmanju ruku jednaka iznosu troškova rada i ostalih troškova u tome vremenu.

A. *Analiza proizvodnosti rada i ekonomičnosti za sezonu smolarenja od 5,5 mjeseci — Analysis of labour productivity and economy for the 5½-month tapping season*

a) *Proizvodnost rada — Labour productivity*

Kod analize proizvodnosti rada uzet je u obzir godišnji prinos smole po bjeljenici i uložena količina direktnog rada na smolarenju.

Proizvodnost rada je računata posebno za pojedine godine smolarenja, odvojeno za rad apšotom, odnosno raskleom.

Prinosi smole za pojedine godine smolarenja određeni su kao višegodišnji prosjek (od 1957. do 1961. god.), na osnovi podataka o prinosu smole uzetih iz materijalnog knjigovodstva pomenutih smolarskih manipulacija.

Kako se u tabeli 2 vidi, prinosi smole ustanovljeni su za zarezivanje apšotom od 1. do zaključno 9. godine smolarenja, a kod zarezivanja raskleom od 7. do zaključno 11. godine smolarenja.

Zarezivanje se redovito vrši prvo apšotom i to može trajati do 9. godine smolarenja. Zarezivanje raskleom se zatim nastavlja povrh bjeljenica, koje su se zarezivale apšotom. Zarezivanje raskleom može početi već i u 7. godini smolarenja; u tom slučaju zarezivanje raskleom 7. godina znači da je zarezivanje po redoslijedu godina smolarenja u 7. godini, a u stvari to je 1. godina zarezivanja raskleom.

Prosječna godišnja dužina i širina bjeljenica iznose kod zarezivanja:

	dužina cm	širina cm
apšotom	30,0 ± 6,42	9,8 ± 1,36
raskleom	50,6 ± 7,82	8,3 ± 1,59

Utrošak vremena za pojedine radne operacije po godinama smolarenja određen je za srednje terenske i sastojinske prilike područja istraživanja.

Već je naprijed rečeno, da utrošak vremena kod radova na smolarenju pored visine slivnika od tla (godine smolarenja) ovisi još o nagibu terena, međusobnoj udaljenosti stabala i broju bjeljenica na stablu. Utrošak vremena za prijelaz od stabla do stabla smanjuje se po jednoj bjeljenici proporcionalno povećanju bjeljenica na stablu.

Prosječni nagib terena svih primjernih ploha je bio 23°; međusobna udaljenost stabala je bila 5,5 m, a postotak stabala s 1, 2, 3 i 4 bjeljenice na stablu u odnosu na ukupni broj stabala iznosio je 51%, 38%, 9% i 2%.

Primjerne plohe su, u stvari, gledajući s varijacijsko-statističkog stanovišta, uzorak područja istraživanja kao osnovnog skupa. Zato sam u daljnjim razmatranjima smatrao da gornje vrijednosti važe za cijelo područje istraživanja.

Prema tome, utrošak vremena za pojedine radne operacije, posebno po godinama smolarenja, određen je za srednje prilike područja istraživanja tj. za nagib od 23°, međusobnu udaljenost stabala 5,5 m i naprijed navedeni postotak stabala s 1, 2, 3 i 4 bjeljenice na stablu.

Pri određivanju ukupnog utroška vremena po bjeljenici uzet je u obzir broj izvođenja (n) svake pojedine operacije u sezoni, pa je ukupno utrošeno vrijeme za pojedine radne operacije u sezoni (T_g) dobiveno kao umnožak $T \cdot n$.

Poseban je slučaj s radnom operacijom raznošenja lončića. Utrošak vremena »T« određen je i za ovu radnu operaciju po istom principu kao i za ostale radne operacije. Budući da se smolarenje vršilo u toku 11 godina, od ovog utroška vremena za jednu bjeljenicu u sezoni uzeta je 1/11 iznosa ili 9,20%. Pored toga, prema podacima na terenu, svake se godine razbije prosječno 10% lončića, pa ih je potrebno nadomjestiti drugima, tj. raznijeti ih po sastojini. Zato je određen utrošak vremena i za ovo dopunsko raznošenje. Zbroj ovih dviju veličina predstavlja godišnji utrošak vremena za raznošenje lončića po bjeljenici.

Otvaranje bjeljenica i postavljanje pribora vrši se samo u prvoj godini smolarenja, a premiještanje od druge godine na dalje.

Zarezivanje bjeljenica apšotom vršilo se dva puta tjedno, tako da se u cijeloj sezoni zarezivanje ponovilo 50 puta. Zarezivanje raskleom ponavljalo se svaka četiri dana, tako da je ukupan broj zarezivanja bio 42.

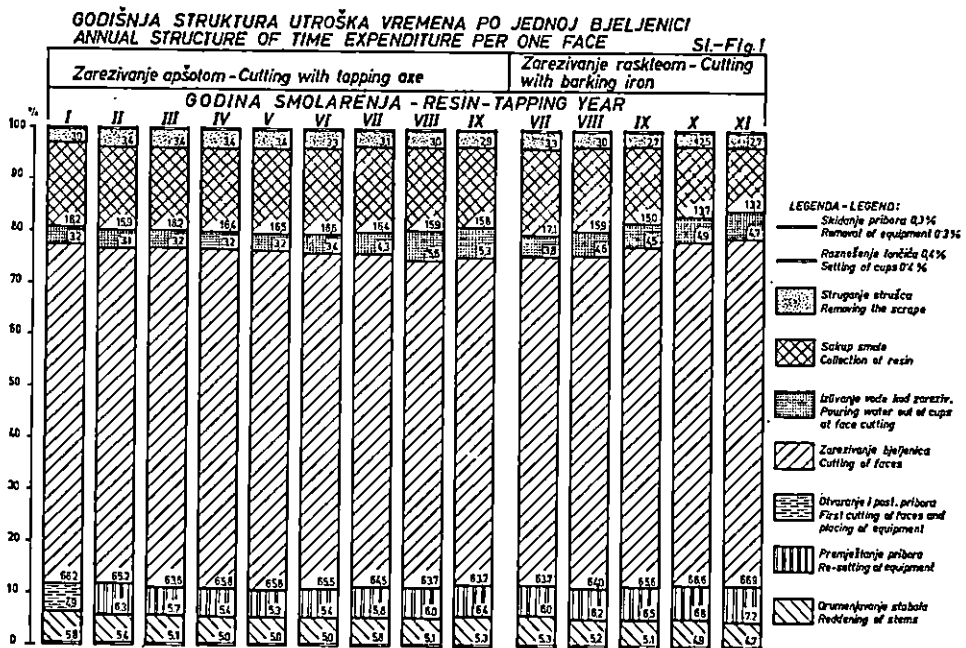
Kod izlivanja vode iz lončića prilikom zarezivanja uzet je u obzir samo utrošak čistog vremena izlivanja vode s dodatkom za odmor, bez vremena prijelaza od stabla do stabla, odnosno obilaska oko stabla. Naime, ovi zahvati su i inače morali biti izvedeni već radi samog zarezivanja bjeljenica.

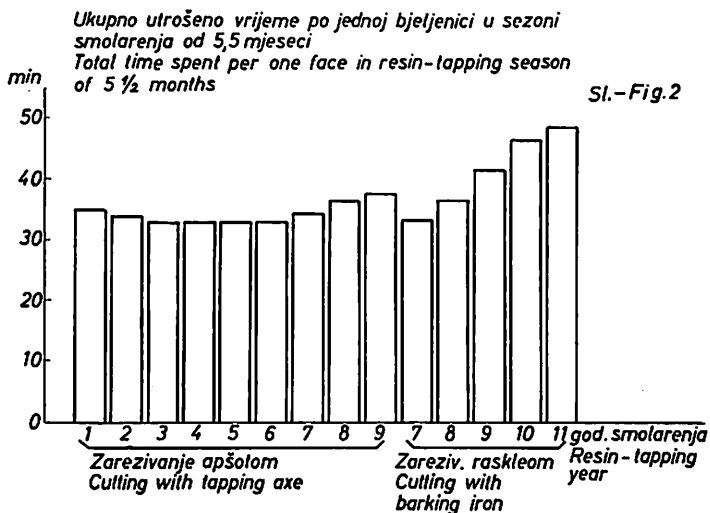
Broj izlivanja vode iz lončića u toku sezone smolarenja određen je tako, da je uzet u obzir ukupan broj dana mjerenja utroška vremena kod zarezivanja, pa je ustanovljeno u koliko dana se vršilo zarezivanje s izlivanjem vode; zatim je određeno u koliko posto slučajeva se izlivala voda. Prema prikupljenim podacima voda je izlivena u 26,8% slučajeva i prema tome kod zarezivanja apšotom 13,4 puta, a kod zarezivanja raskleom 11,3 puta.

Škidanje pribora vršeno je svega jednom, na kraju posljednje godine smolarenja. Zbog toga je utrošak vremena po bjeljenici podijeljen brojem godina smolarenja (11) i to vrijeme je uzeto u obzir kod računanja ukupnog vremena po bjeljenici u sezoni smolarenja.

Izlivanje vode kod sakupa smole iznosi 3,6 l/100 min. po bjeljenici, pa ako se u toku sezone voda kod sakupa smole jedanput ili dvaput izliva, utrošak vremena u odnosu na ukupno vrijeme je minimalan i zbog toga je zanemaren.

Ukupni utrošak vremena po bjeljenici u sezoni smolarenja za pojedine godine smolarenja prikazan je u tabeli 1 i na slikama 1 i 2.





Ukupni utrošak vremena ima, obzirom na visinu slivnika od tla, sličnu tendenciju kretanja kao i utrošak vremena kod pojedinih radnih operacija. Najmanji ukupni utrošak vremena po bjeljenici u sezoni kod zarezivanja apšotom je kod 5. godine smolarenja (visina slivnika 1,4 m od tla), kao što je i kod izvođenja osnovnih zahvata gotovo svih radnih operacija.

Proizvodnost rada je prvo izražena u g/min. po formuli:

$$P_a = \frac{Q}{T_g}$$

Q = godišnji prinos smole u g po bjeljenici — Annual resin yield in g. per face

T_g = utrošena količina direktnog rada (minuta po bjeljenici godišnje)
Amount of direct work (minutes per face annually) spent

Zatim je taj iznos pomnožen s 450 minuta (dnevno radno vrijeme kada se odbije vrijeme za uzimanje obroka) pa je dobivena dnevna proizvodnja smole. Proizvodnost rada je računata posebno po godinama smolarenja.

Obzirom na dnevnu proizvodnju smole po radniku u pojedinim godinama smolarenja, najveća je proizvodnost u 7. godini smolarenja kod zarezivanja i apšotom i raskleom (tabela 2).

Dalje je proizvodnost izračunata po drugoj formuli:

$$P_t = \frac{T_g}{Q}$$

»Q« je uzeto u kg, pa je na ovaj način izračunat utrošak vremena u minutama za proizvodnju 1 kg smole za pojedine godine smolarenja.

b) *Ekonomičnost — Economy*

U poglavlju »*Problematika i cilj istraživanja*« navedena je opća formula za izračunavanje stupnja ekonomičnosti.

Kod računanja stupnja ekonomičnosti kao vrijednost učinka (»Q«) uzeta je vrijednost jedinice proizvodnje, tj. 1 kg proizvedene smole.

Vrijednost (prodajna cijena) smole i troškovi proizvodnje smole uzeti su prema podacima financijskog knjigovodstva šumskih gospodarstava (Zavidovići, Jajce i Foča) kojima su pripadale smolarske manipulacije u Maoči, Bugojnu i Višegradu.

Broj bjeljenica, prinos smole po bjeljenici te pojedini troškovi smolarenja prikazani su u tabeli 3.

Svi navedeni troškovi preračunati su na 1 kg proizvedene smole na slijedeći način:

Plaće direktnih radnika u proizvodnji iznosile su, kako se vidi u tabeli 3, 79,367.734 Din., a po 1 kg proizvedene smole ovaj trošak iznosi prosječno 91,80 Din. Međutim, kako se u tabeli vidi, utrošak vremena po 1 kg smole je različit, pa će se prema tome mijenjati i trošak živog rada. Prosječni dnevni tarifni stav direktnih radnika iznosi 788 Din. Akordni stav (A_{st}) izračunat je kao kvocijent između dnevnog tarifnog stava (T_s) i dnevne proizvodnje smole po radniku (Q) u kg:

$$A_{st} = \frac{T_s}{Q} \text{ (Din/kg), posebno za pojedine godine smolarenja.}$$

Ovaj je trošak, kao i ostali dolje navedeni, prikazan u tabeli 3.

Šumska taksa je prvo izračunata kao kvocijent između ukupnog iznosa ukalkuliranog za šumsku taksu i broja bjeljenica (tabela 3); šumska taksa iznosi 4,59 Din. po bjeljenici. Po 1 kg proizvedene smole za pojedine godine smolarenja šumska taksa je izračunata tako, da je šumska taksa po bjeljenici (4,59 Din) podijeljena prinosom smole po bjeljenici.

U praksi se šumska taksa obračunava i plaća uglavnom po bjeljenici, no mogla bi se u principu određivati i retrogradno, na bazi uložених sredstava. Međutim, budući da kod nas ne postoji prosječna profitna stopa, to zasada nije moguće šumsku taksu određivati na ovaj način. U praksi je jednostavnije i praktičnije, naročito ako smolarske manipulacije smolare u privatnim šumama, određivati šumsku taksu na prvi način.

Trošak pomoćnog materijala obračunat je po 1 kg smole na isti način kao i šumska taksa. (Prema podacima u tabeli 3 trošak pomoćnog materijala iznosi 1,83 Din. po bjeljenici).

Ne bi bilo ispravno, da su ovi troškovi računati prema podacima u tabeli 3 direktno po 1 kg smole diobom ukupnog iznosa ovih troškova količinom proizvedene smole. Naime, kod prve godine smolarenja za proizvodnju 1 kg smole potrebne su skoro 3 bjeljenice, a u 7. godini smolarenja nešto više od 1 bjeljenice. Šumska taksa i trošak pomoćnog materijala po bjeljenici su isti, bez obzira na količinu proizvedene smole, a po 1 kg smole ovi su troškovi obrnuto proporcionalni prinosu. Zbog toga sam ovaj trošak obračunao na gore navedeni način.

Troškovi prijevoza po 1 kg smole dobiveni su diobom ukupnog troška za prijevoz smole, količinom proizvedene, odnosno prevezene smole.

Broj bjeljenica, prinosi smole i troškovi smolarenja 1960. godine

Number of faces, resin yields and resin-tapping costs in 1960

Tab. 3

Smolarska manipulacija Resin-tapping District	Broj bjeljenica No. of faces	Prinos smole Resin yield kg	Troškovi — Costs, Din.					
			Šumska taksa Stumpage price	Pomoćni materijal Auxiliary materials	Prijevoz smole Resin transport	Opći troškovi izrade General cost of manufacturing	Opći troškovi uprave i prod. General expenses of management and sales	Direktni troškovi izrade Direct cost of manufacturing
Maoča	657.152	474.567	3,926.570	633.986	5,834.544	9,379.006	12,977.451	43,668.450
Bugojno	311.927	196.829	1,401.127	515.695	1,548.287	1,997.883	7,152.468	14,929.583
Višegrad	320.217	193.155	589.339	1,205.750	1,393.093	1,916.009	2,846.217	20,769.701
Ukupno: Total:	1,289.296	864.551	5,917.036	2,355.431	8,775.924	13,292.898	22,976.136	79,367.734

Opći troškovi izrade i opći troškovi uprave i prodaje računati su po 1 kg smole na dva načina:

- diobom ukupnog iznosa ovih troškova količinom proizvedene smole. Na taj način trošak je po 1 kg smole isti za sve godine smolarenja;
- ovaj trošak po 1 kg smole za pojedine godine smolarenja određen je proporcionalno uloženoj količini direktnog rada, odnosno troška direktnog rada po 1 kg smole (tabela 2).

Prema tome puna cijena koštanja po 1 kg smole računata je, obzirom na računanje općih troškova, u dvije varijante.

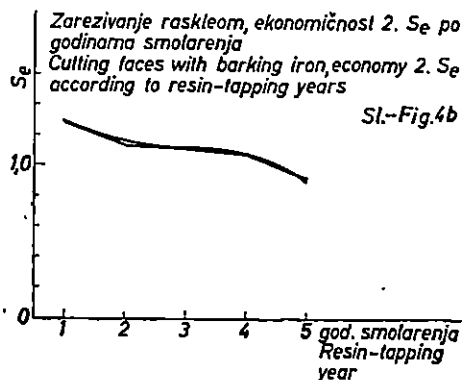
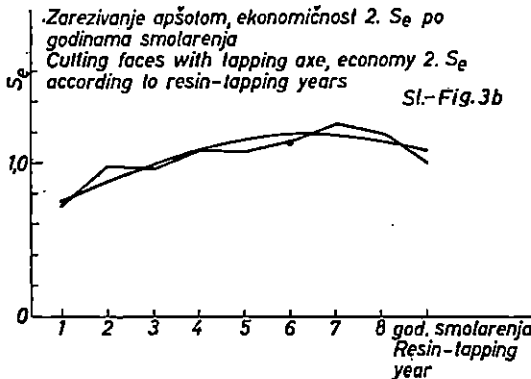
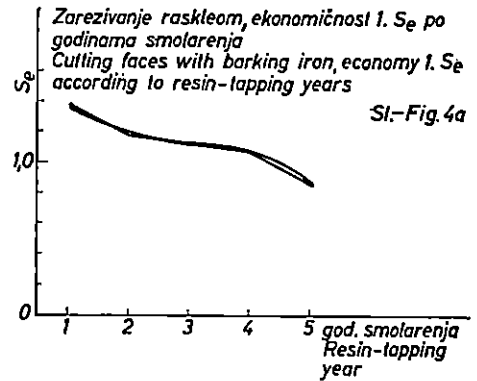
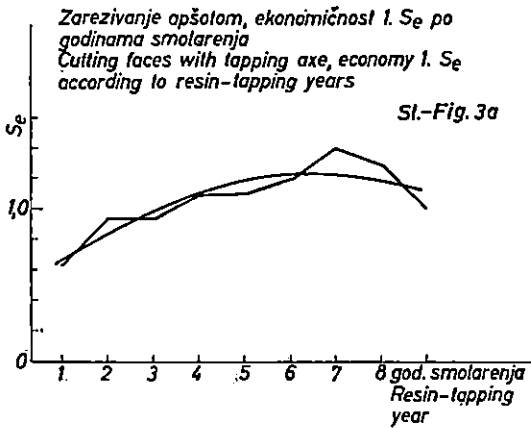
Stupanj ekonomičnosti (S_e) računat je po 1 kg smole kao kvocijent između vrijednosti 1 kg smole ($Q = 164 \text{ Din/kg}$) i sume svih navedenih troškova (T_r):

$$S_e = \frac{Q}{T_r}$$

Stupanj ekonomičnosti računat je posebno za pojedine godine smolarenja, za obje varijante pune cijene koštanja (tabela 2).

Dobiveni rezultati stupnja ekonomičnosti izravnati su računskim putem, primjenom varijacijske statistike, pomoću krivolinijskih trendova.

Formule za izravnanje i dobiveni parametri prikazani su u tabeli 4, a originalne i izravnate vrijednosti stupnja ekonomičnosti prikazane su u tabeli 4 i na slikama 3 i 4.



Računsko izravnanje stupnja ekonomičnosti — Numerical smoothing of economy degree

Tab. 4

Vrsta zarezivanja Cutting faces with	Mjerilo uspjeha Indicator of success	Formula krivolinijskog trenda Formula of curve trend	Parametri — Parameters				Mjera reprezentativnosti trenda Measure of trend representativity
			a	b	c	d	
Apšot	Stupanj ekonomičnosti: 1. varijanta — Degree of economy: Variant 1	$y = a + bx + cx^2$	+1,204017	+0,058550	-0,019986	—	0,819
Tapping axe	Stupanj ekonomičnosti: 2. varijanta — Degree of economy: Variant 2	$y = a + bx + cx^2$	+1,154853	+0,043650	-0,014828	—	0,854
Raskle Barking iron	Stupanj ekonomičnosti: 1. varijanta — Degree of economy: Variant 1	$y = a + bx + cx^2 + dx^3$	1,141857	+0,009583	-0,001929	-0,029917	0,996
	Stupanj ekonomičnosti: 2. varijanta — Degree of economy: Variant 2	$y = a + bx + cx^2 + dx^3$	+1,204000	-0,002833	-0,005000	-0,021167	0,998

c) Razmatranje — Discussion

Proizvodnost rada izražena u kg smole proizvedene po danu različita je za pojedine godine smolarenja: najniža je u prvoj godini smolarenja, dok je najveća u sedmoj godini smolarenja kod zarezivanja raskleom. Proizvodnost rada kod zarezivanja apšotom pokazuje tendenciju povećanja od 1. do 8. godine smolarenja (zaključno), dok u 9. godini smolarenja opada.

Kod zarezivanja raskleom, proizvodnost rada je najveća u 7. godini smolarenja, a zatim konstantno opada.

Kako se vidi u tabeli 2 u prve 3 godine smolarenja, smolarenje nije ekonomično, a isto tako niti u 11. godini zarezivanja raskleom.

Proporcionalna razdioba općih troškova (prema uloženoj količini živog rada) još je više povećala neekonomičnost kod godina smolarenja s visokim utroškom direktnog rada i nižeg prinosa smole.

Ekonomičnost u 7. godini smolarenja gotovo je ista, bilo da se radi o zarezivanju apšotom ili raskleom. Međutim kada se uzme u obzir, da je površina bjeljenica kod zarezivanja raskleom veća, a prinos smole po bjeljenici u oba slučaja gotovo isti, onda je ekonomičnije još u 7. godini smolarenja zarezivati apšotom. Iz istih razloga ovo se može reći i za 8. godinu smolarenja. Prema tome bilo bi ekonomičnije zarezivanje raskleom početi tek u 9. godini smolarenja.

Da li će se kod smolarenja poslovati ekonomično ili neekonomično, ovisi o odnosu broja bjeljenica u pojedinim godinama smolarenja prema ukupnom broju bjeljenica. Zbog gubitka u prve 3 godine smolarenja, ne bi se smjelo odjednom u istoj godini »otvarati« veći broj bjeljenica, nego bi trebalo nastojati da je broj bjeljenica u pojedinim godinama smolarenja približno isti.

Postotak broja bjeljenica kod kojih je smolarenje bilo neekonomično iznosi 20,01%, u odnosu na ukupni broj bjeljenica (tabela 5).

Iz ove analize slijedi, da obzirom na neekonomičnost i gubitak, ne bi trebalo smolariti u 11. godini, nego bi smolarenje trebalo završiti u 10. godini smolarenja.

Još je potrebno napomenuti, da se svi navedeni zaključci u pogledu ekonomičnosti mogu izvesti na osnovi originalnih i izravnatih podataka; razlika je za ove veličine jedino u trećoj godini smolarenja, kod zarezivanja apšotom. U ovoj godini je smolarenje prema originalnim podacima neekonomično, dok je prema izravnatim podacima obrnut slučaj.

Međutim, kod izravnatih podataka za ovu godinu smolarenja, ekonomičnost je tako minimalna, da se prema tome i ovdje mogu primijeniti isti zaključci kao i na osnovi neizravnatih podataka.

B. Analiza proizvodnosti rada i ekonomičnosti po mjesecima u sezoni smolarenja — Analysis of labour productivity and economy according to months during the tapping season

Računanje produktivnosti i ekonomičnosti na prvi način, tj. za cijelu sezonu smolarenja — u našem slučaju u trajanju od 5,5 mjeseci (od 1. V. do 15. X.) — daje nam uvid u produktivnost rada i ekonomičnost za sezonu kao cjelinu. Međutim iz tih rezultata ne vidimo kretanje produktivnosti rada i ekonomičnosti u pojedinim mjesecima u toku sezone smolarenja, pa

Postotak broja bjeljenica pojedinih godina smolarenja na području istraživanja u 1960. godini
Percentage of number of faces for individual resin-tapping years in area investigated in 1960

Tab. 5

Ukupni broj bjeljenica Total number of faces	Zarezivanje apšotom Cutting faces with tapping axe									Zarezivanje raskleom Cutting faces with barking iron				
	Godina smolarenja — Resin-tapping year													
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.	VII.	VIII.	IX.	X.	XI.
	Postotak bjeljenica prema ukupnom broju bjeljenica Percentage of faces with respect to total number of faces													
1,289.296	16,74	3,33	—	9,39	7,04	25,73	10,05	11,35	—	—	3,76	6,41	6,20	—

tako ne možemo zaključiti u kojem mjesecu bi obzirom na produktivnost i ekonomičnost trebalo sezonu zaključiti. Naime, ukoliko na smolarenje ne utječu neki drugi razlozi, vrijednost proizvedene smole kod jednog zarezivanja ili sakupljanja (više zarezivanja zajedno) treba da bude najmanje jednaka ukupnim troškovima proizvodnje.

Po ovoj varijanti analiza proizvodnosti rada i ekonomičnosti izvršena je za pojedine mjesece u toku sezone smolarenja, obzirom da je sakupljanje smole vršeno prosječno jedanput mjesečno.

Ukupan rad na smolarenju u toku sezone može se grupirati u dva dijela: rad na izvođenju pripremno-završnih radnih operacija (tabela 1, tbr. 1, 2, 3, 4, 8 i 9) te rad na izvođenju glavnih radnih operacija (tabela 1, tbr. 5, 6 i 7).

Trošak pripremno-završnih radova ima fiksni karakter, obzirom da se ovi radovi moraju obaviti na isti način bez obzira na dužinu sezone smolarenja (izvjesno malo odstupanje od toga kod orumenjavanja stabala zanemareno je). Trošak glavnih radova ima proporcionalno varijabilni karakter.

Prema tome, ukupni trošak za sve radove je proporcionalni mješoviti trošak.

Ukupno vrijeme (pripremno-završnih i glavnih radova) za jedno zarezivanje (t_x) izražava se na slijedeći način:

$$t_x = \frac{T_{prz}}{x} + t_z + \frac{t_s}{n}$$

Obzirom da nas interesira ukupni utrošak vremena od početka sezone smolarenja do prvog sakupljanja smole, zatim dalje između pojedinih sakupljanja smole, tj. za više zarezivanja (n), gornji izraz se mijenja:

$$t_{x_1} \cdot n = \frac{T_{prz}}{x_1} \cdot n + n \cdot t_z + t_s$$

x_1 = tekući broj zarezivanja od početka sezone smolarenja — Running number of face cuttings from the commencement of resin-tapping season

n = broj zarezivanja za jedno sakupljanje — Number of face cuttings for one collection of resin

T_{prz} = pripremno-završno vrijeme u sezoni smolarenja — Preparatory-final time in resin-tapping season

t_z = vrijeme zarezivanja s izlivanjem vode — Time spent for face cutting with pouring water out of cups

t_s = vrijeme sakupljanja — Collecting time

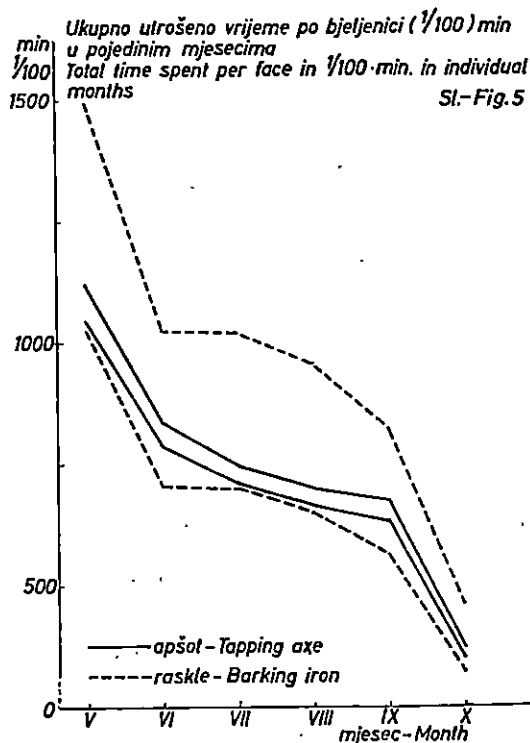
Kako je naprijed napomenuto, zarezivanje apšotom vršeno je u prosjeku dva puta tjedno te prema tome devet puta mjesečno, a u posljednjem mjesecu sezone (listopadu) kada se smolarilo do polovine mjeseca, pet puta. Zarezivanje raskleom vršeno je 8, odnosno 7 puta mjesečno, a u posljednjem mjesecu (listopadu) četiri puta.

Analiza proizvodnosti rada i ekonomičnosti po mjesecima za pojedine godine smolarenja — Analysis of labour productivity and economy according to months for individual years for resin-tapping

Tab. 6

Način zarezivanja Cutting faces:	Godina smolarenja Resin-tapping year	Ukupno utrošeno vrijeme po bjeljenici u pojedinim mjesecima (1/100 min.) Total time spent per face in individual months (1/100 min.)										Proizvodnost rada: dnevno proizvedena količina smole u kg po radniku Labour productivity: Resin output in kg. per man-day										Stupanj ekonomičnosti Economy degree																																																																																																																																																																																																																																							
		Mjeseci u toku godine — Months in the course of year																																																																																																																																																																																																																																																											
		V.	VI.	VII.	VIII.	IX.	X.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.	X.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.	X.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.	X.																																																																																																																																																																																																																																				
Zarezivanje apšotom With tapping axe	1.	1044,5	789,8	705,0	662,5	637,1	349,3	2,06	4,43	4,89	5,71	5,60	2,52	0,277	0,578	0,631	0,728	0,714	0,330	1049,1	782,5	693,6	649,2	622,5	340,0	2,99	6,53	7,25	8,49	8,37	3,30	0,399	0,836	0,917	1,059	1,043	0,490	1002,0	754,3	671,8	630,5	605,8	330,8	3,06	6,62	7,31	8,54	8,40	3,81	0,407	0,845	0,923	1,064	1,045	0,490	979,7	741,3	661,8	622,1	598,3	327,1	3,70	7,96	8,78	10,24	10,06	4,55	0,490	0,982	1,064	1,257	1,233	0,582	976,5	740,1	661,3	621,9	598,3	327,3	3,64	7,81	8,61	10,03	9,85	4,45	0,482	0,988	1,075	1,233	1,210	0,570	992,5	751,4	671,1	630,9	606,8	332,3	4,08	8,78	9,69	11,29	11,09	5,01	0,539	1,102	1,200	1,377	1,351	0,639	1028,2	776,9	693,1	651,2	626,1	343,1	4,69	10,11	11,16	13,02	12,79	5,78	0,617	1,258	1,370	1,570	1,542	0,735	1074,4	810,1	722,1	678,0	651,6	357,1	4,30	9,29	10,27	11,97	11,78	5,32	0,569	1,167	1,272	1,459	1,434	0,680	1120,3	840,2	746,8	700,1	672,1	368,7	3,25	7,05	7,82	9,14	8,99	4,06	0,434	0,903	0,988	1,140	1,120	0,526	1025,2	704,5	697,4	652,3	625,5	316,0	4,53	10,74	10,69	12,51	13,71	6,04	0,595	1,329	1,312	1,509	1,638	0,764	1128,8	776,6	770,8	721,6	621,6	350,0	3,79	8,96	8,90	10,41	11,42	5,03	0,503	1,130	1,114	1,284	1,397	0,645	1253,1	862,8	858,0	803,6	691,7	390,7	3,59	8,50	8,42	9,85	10,81	4,74	0,480	1,081	1,065	1,227	1,336	0,614	1407,1	969,3	966,0	905,3	778,2	440,1	3,50	8,27	8,18	9,55	10,51	4,60	0,469	1,059	1,041	1,200	1,309	0,600	1492,1	1024,0	1019,5	954,5	819,4	463,5	2,69	6,39	6,33	7,40	8,14	3,56	0,364	0,832	0,819	0,948	1,036	0,470

Utrošci vremena za pojedine godine smolarenja (pripremno-završno vrijeme te vrijeme glavnih radova) za zarezivanje apšotom i raskleom očitani su iz tabele 1 i po prednjem izrazu obračunati za pojedine mjesece u sezoni te prikazani u tabeli 6 i slici 5.



Utrošak vremena za izlivanje vode prilikom zarezivanja bjeljenica izračunat je po istom principu kao u tabeli 1, a zatim je pribrojen vremenu za zarezivanje bjeljenica.

Obračun ukupnog vremena ($t_{xi} \cdot n$) za prinos smole jednog sakupljanja na kraju prvog, drugog, itd. i posljednjeg mjeseca u sezoni izvršen je tako, da se vidi koliki je taj utrošak, ako bi se smolarenjem prestalo na kraju prvog, drugog, itd. mjeseca u sezoni smolarenja.

Kako se iz gornjeg izraza može zaključiti, a kao što se to u tabeli 6 i slici 5 vidi, utrošak pripremno-završnog vremena koje pripada jednom zarezivanju odnosno na više zarezivanja jednog sakupljanja smole, opada s produženjem sezone smolarenja i to u početku naglo, a kasnije laganije, dok utrošak vremena glavnih radova ostaje isti.

Ukupno utrošeno vrijeme po bjeljenici — kako se to vidi u tabeli 6 — s produženjem sezone smolarenja opada i to u početku naglo, a kasnije blago. Veliko smanjenje vremena u X mjesecu je nastalo zbog toga što se smolari samo u prvaj polovini mjeseca.

Prinos smole u pojedinim mjesecima sezone smolarenja je različit a izražen je u postotku prema ukupnom godišnjem prinosu.

U slijedećoj tabeli prikazani su postoci prinosa smole prema rezultatima istraživanja *Terzića* (37) te prema podacima smolarskih manipulacija u Maoči i Višegradu.

Postoci prinosa smole u pojedinim mjesecima u toku sezone smolarenja
Percentage of resin yield in individual months during tapping season

Mjesec u toku sezone smolarenja Tapping season months	Prema Terziću After Terzić	Šum. manipulacija Forest District Maoča	Šum. manipulacija Forest District Višegrad	Prosjek Average
	% ukupnog god. prinosa — % of total annual yield			
svibanj — May	12,4	12,8	9,6	11,6
lipanj — June	20,2	18,2	19,2	19,2
srpanj — July	19,9	20,3	23,5	21,2
kolovoz — August	21,8	20,3	25,7	22,6
rujan — September	20,6	18,2	17,1	18,6
listopad — October	5,1	6,8	4,9	5,6

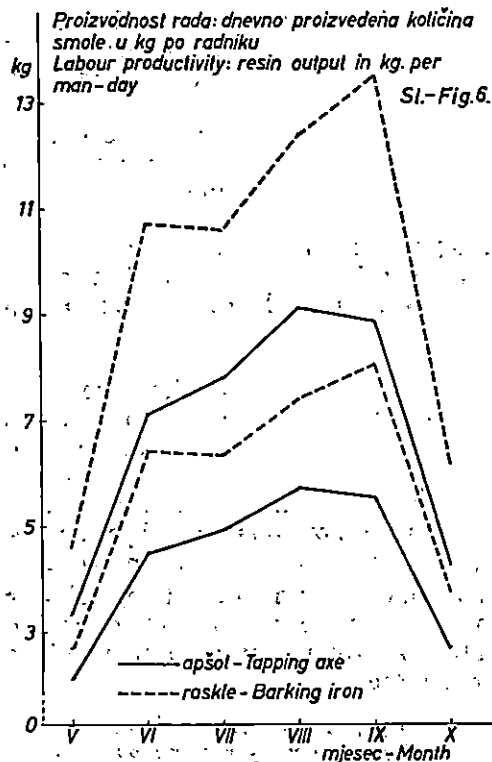
Kako se iz tabele vidi, postoci su u sva tri slučaja međusobno veoma slični. Godišnje prinose smole za pojedine godine smolarenja u tabeli 2 rasporedili smo na pojedine mjesece prema postocima *Terzića* i upotrebili ih u tabeli 6.

Prinos smole u VI. mjesecu naglo raste obzirom na visinu prinosa u V. mjesecu, zatim do IX. mjeseca zaključno, koleba u manjim granicama (u VIII. mjesecu prinos kulminira), dok se u X. mjesecu prinos znatno smanjuje obzirom da se smolari samo pola mjeseca, kao i zbog pogoršanih klimatskih prilika. Ako prinos smole u V. mjesecu označimo s 1,00, onda su indeksi prinosa u ostalim mjesecima u odnosu na V. mjesec slijedeći:

Mjesec u godini smolarenja Month in tapping season	svibanj May	lipanj June	srpanj July	kolovoz August	rujan September	listopad October
Indeks prinosa smole — Index of resin yield	1,00	1,63	1,60	1,76	1,66	0,41

a) *Proizvodnost rada — Labour productivity*

Proizvodnost rada po mjesecima pojedinih godina smolarenja je računata na isti način kao i za godišnje prinose smole po pojedinim godinama smolarenja (tabela 2) i prikazana je u tabeli 6 i slici 6.



Proizvodnost rada određena je po formuli: $P_r = \frac{Q}{T}$, a isto tako je i ona izražena proizvedenom količinom smole u kg po danu.

Obzirom na kretanje prinosa smole i utroška vremena po mjesecima, u lipnju naglo poraste u odnosu na svibanj, u srpnju se neznatno smanjuje, zatim dalje blago raste zaključno s kolovozom kada kulminira, dok u rujnu opada blago a u listopadu naglo. (Kod zarezivanja raskleom, kulminacija nastupa u rujnu).

b) Ekonomičnost — Economy

Troškovi direktnog rada po 1 kg smole računati su za pojedine mjesece odvojeno po godinama smolarenja prema satnici radnika i utrošku vremena direktnog rada.

Šumska taksa, kako je naprijed rečeno, iznosi 4,59 Din. po bjeljenici godišnje. Kod računanja šumske takse po 1 kg smole za pojedine mjesece u sezoni smolarenja — odvojeno za pojedine godine smolarenja — uzeta je u obzir tretirana površina bjeljenice u odnosnom mjesecu prema broju zarezivanja, kao i prinos smole u mjesecu:

$$\dot{S}_t = \frac{4,59 \cdot n}{x \cdot pr} \text{ (Din/kg)}$$

pr. = mjesečni prinos smole kg po
bjeljenici — Monthly resin
yield in kg. per face

x = broj zarezivanja u sezoni —
Number of face cuttings dur-
ing season

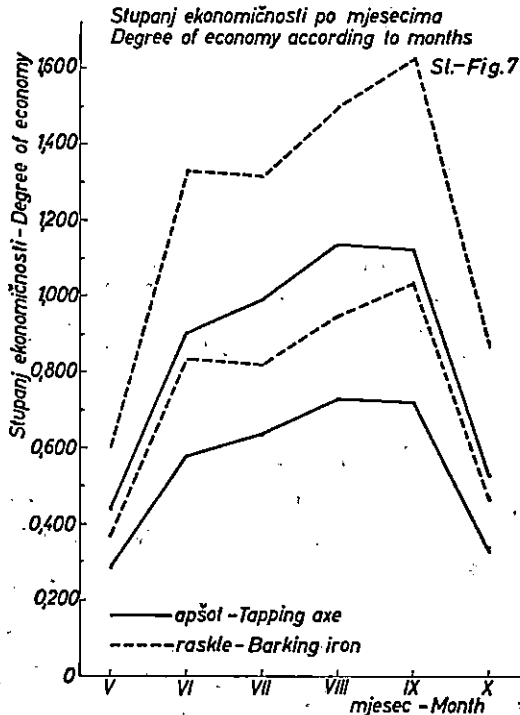
Trošak pomoćnog materijala po 1 kg smole za pojedine mjeseci u sezoni smolarenja računat je po istom principu kao i šumska taksa, na bazi godišnjeg troška, koji iznosi, kao što je već ranije rečeno, 1,83 Din. po bjeljenici.

$$P_m = \frac{1,83 \cdot n}{x \cdot pr} \text{ (Din/kg)}$$

P_m = troškovi pomoćnog materijala
(Din/kg) — Costs of auxiliary
material (Din/kg.)

Troškovi transporta su u svim slučajevima isti (10,15 Din. po 1 kg smole), a opći troškovi su proporcionalno nadijeljeni na direktne troškove u obliku postotka (45,7% od iznosa direktnih troškova).

Kod analize ekonomičnosti po mjesecima, kako se vidi u tabeli 6 i slici 7, stupanj ekonomičnosti je za sve godine smolarenja u 1. mjesecu u sezoni najniži. Dalji tok kretanja stupnja ekonomičnosti u sezoni isti je kao i tok proizvodnosti rada.



U 1. godini, smolarenje je u svim mjesecima neekonomično, tj. ako se bilo u kome mjesecu u sezoni prestane smolariti.

U 2. i 3. godini smolarenja, kod sezone smolarenja od 5,5 mjeseci, prosječni godišnji stupanj ekonomičnosti je manji od 1,00. Međutim kod analize po mjesecima, smolarenje je u 4. i 5. mjesecu, obzirom na pripadajuće troškove i vrijednost prinosa smole, ekonomično. U 11. godini, smolarenje je ekonomično samo u 5. mjesecu u sezoni.

I kod svih ostalih godina smolarenja kod kojih je prosječni godišnji stupanj ekonomičnosti za 5,5 mjeseci veći od 1,00, stupanj ekonomičnosti je, uz pretpostavku da se smolarenje završi krajem 1. mjeseca smolarenja, znatno niži od 1,00. Razlog je za to u malom prinosu smole u tome mjesecu, kao i u visokom iznosu troškova rada, naročito zbog fiksnog karaktera troškova pripremno-završnog vremena, koji su u tome slučaju raspoređeni na mali opseg proizvodnje i prema tome visoki. Ovi troškovi se u ukupnim troškovima direktnog rada za 1. mjesec smolarenja kreću od 45,6% do 50,0%.

U 4., 6., 7. i 8. god. zarezivanja apšotom te 7., 8., 9. i 10. god. zarezivanja raskleom smolarenje je ekonomično od 2. mjeseca u sezoni; nadalje u 5. godini od 3. mjeseca, a u 9. godini kod zarezivanja apšotom od 4. mjeseca.

U 6. mjesecu smolarenja, stupanj ekonomičnosti je kod svih godina smolarenja znatno niži od 1,00 (kreće se od 0,330 do 0,764). Premda s produžetkom sezone smolarenja troškovi pripremno-završnih radova, a isto tako i troškovi svih radova jednog zarezivanja, odnosno sakupljanja smole opadaju, stupanj ekonomičnosti je u ovom mjesecu zbog naglog sniženja prinosa smole, u odnosu na prethodni mjesec, jako smanjen.

c) Razmatranje — Discussion

Analiza ekonomičnosti po mjesecima omogućuje nam da vidimo kako pored prinosa smole i mješoviti karakter troškova rada direktnih radnika utječe na ekonomičnost.

Osim toga, na ovaj način možemo odrediti kada u sezoni, obzirom na ekonomičnost, treba smolarenje završiti.

Puna cijena koštanja proizvodnje 1 kg smole (P_{ck}) u pojedinim mjesecima u sezoni smolarenja izračunava se po slijedećoj formuli:

$$P_{ck} = \frac{T_m}{pr_m} \cdot z_s \cdot 1,0 p_o + \frac{\dot{S}t_b \cdot n}{x \cdot pr_m} + \frac{P_m \cdot n}{x \cdot pr_m} + tr$$

T_m = utrošak vremena direktnog rada po bjeljenici — Time spent for direct work per face

pr_m = prinos smole u određenom mjesecu (kg/bjeljenica) — Resin yield in a certain definite month (kg./face)

z_s = zarada radnika (Din/min) — Workers' earnings (Din/min.)

p_o = postotak općih troškova u odnosu na troškove direktnog rada — Percentage of general expenses in relation to expenses of direct work

St_b = šumska taksa (Din/bjeljenica) — Stumpage price (Din/face)

P_m = troškovi pomoćnog materijala (Din/bjeljenica) — Auxiliary material costs (Din/face)

tr = troškovi transporta (Din/kg) — Transport costs (Din/kg)

Da bi stupanj ekonomičnosti bio najmanje 1,00, P_{ck} mora biti jednaka prodajnoj cijeni (P_c). Iz gornjeg izraza se može odrediti koliki treba da bude najmanji mjesečni prinost smole po bjeljenici, da bi stupanj ekonomičnosti bio 1,00, uz pretpostavku da se ostale veličine ne mijenjaju. Isto tako se u istu svrhu može odrediti i najveći mjesečni utrošak vremena po bjeljenici.

C. *Analiza proizvodnosti rada i ekonomičnosti za skraćenu sezonu smolarenja* — *Analysis of labour productivity and economy for the shortened tapping season*

U ovom poglavlju analizirana je proizvodnost rada i stupanj ekonomičnosti za vremenski period sezone smolarenja iz koga je eliminirano vrijeme pri kraju sezone, u kome je stupanj ekonomičnosti manji od 1,00 — kod svih godina smolarenja 6. mjesec u sezoni — kao što se to vidi u tabeli 6. Stoga je ovdje tretirana sezona od 5 mjeseci.

Prosječna godišnja proizvodnost rada i stupanj ekonomičnosti određen je u ovome slučaju kao i za period od 5,5 mjeseci. Rezultati su prikazani u tabeli 7. Usporedbom podataka tabele 7 s podacima u tabeli 2 vidi se, da su prinosti smole kod skraćenog perioda, a isto tako i utrošci vremena po bjeljenici niži. Pripremno-završno vrijeme je isto; međutim prosječan godišnji broj sakupljanja smole u sezoni je 5,0, dok se broj zarezivanja apšotom smanjio na 45, a raskleom na 38. No iz odnosa između prinosa smole i utroška vremena slijedi da je proizvodnost rada veća, a troškovi direktnog rada — isto tako i ukupni troškovi — po 1 kg proizvedene smole manji.

Prema tome je i stupanj ekonomičnosti veći nego u prvom slučaju. Dnevno povećanje proizvodnje smole po radniku kreće se po godinama smolarenja od 0,18 kg do 0,41 kg, prosječno za 0,30 kg.

Stupanj ekonomičnosti je veći od 0,013 do 0,038, prosječno za 0,027.

Stupanj ekonomičnosti po mjesecima za 1. godinu smolarenja je prema tabeli 6 konstantno niži od 1,00, pa je i prosječni godišnji stupanj također niži od 1,00. Kod 2., 3. i 11. godine smolarenja, premda stupanj ekonomičnosti nije u svim mjesecima niži od 1,00, smolarenje je u sezoni kao cjelini neekonomično.

Ipak, obzirom da je eliminiran vremenski period pri kraju sezone u kome je smolarenje neekonomično, stupanj ekonomičnosti je veći nego u prvom slučaju u 2., 3. i 11. godini za 0,024, 0,026 i 0,016.

Kod ostalih godina smolarenja, stupanj ekonomičnosti je već u prvom slučaju bio veći od 1,00, a kod skraćene sezone smolarenje je postalo ekonomičnije.

Godišnji utrošak vremena po bjeljenici (1/100 min.), proizvodnost rada i ekonomičnost kod sezone smolarenja od 5,0 mjeseci

Annual expenditure of time, labour productivity, and economy in resin-tapping season of 5 months

Tab. 7

Tek. broj Running No.			Zarezivanje apšotom — Cutting faces with tapping axe							Zarezivanje raskleom Cutting faces with barking iron							
			Godina smolarenja — Resin tapping year														
			I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.	VII.	VIII.	IX.	X.		
			Visina slivnika od tla — Height of gutter above ground, m.														
			0,2	0,5	0,8	1,1	1,4	1,7	2,0	2,3	2,6	2,0	2,5	3,0	3,6	4,1	
1.	Pripremno završno vrijeme — Preparatory-final time	1/100 min.	509,3	533,2	495,3	476,8	472,8	482,1	502,6	528,5	560,2	502,6	548,9	605,8	676,4	724,6	
2.	Utrošak vremena za zarezivanje bjeljenica Time spent for cutting faces	T	46,0	44,3	43,4	42,9	42,9	43,3	44,2	45,4	46,6	49,7	55,5	62,9	71,9	76,2	
		n	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	38	38	38	38	38
		T.n.	2070,0	1993,5	1953,0	1930,5	1930,5	1948,5	1989,0	2043,0	2097,0	1888,6	2109,0	2390,2	2732,2	2895,6	
3.	Utrošak vremena za izlivanje vode kod zarezivanja Time spent for pouring water out of cups at face cutting	T	7,9	7,9	7,9	7,9	7,9	8,4	10,9	14,2	14,8	10,9	14,6	16,0	19,7	20,1	
		n	12,1	12,1	12,1	12,1	12,1	12,1	12,1	12,1	12,1	12,1	10,2	10,2	10,2	10,2	10,2
		T.n.	95,6	95,6	95,6	95,6	95,6	101,6	131,9	171,8	179,1	111,2	148,9	163,2	200,9	205,0	
4.	Utrošak vremena za sakup smole Time spent for collection of resin	T	102,2	98,2	97,1	97,8	98,6	100,5	101,6	103,2	105,2	101,6	104,6	109,8	113,3	114,8	
		n	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
		T.n.	511,0	491,0	485,5	489,0	493,0	502,5	508,0	516,0	526,0	508,0	523,0	549,0	566,5	574,0	
5.	Ukupno utrošeno vrijeme po 1 bjeljenici (T. br. 1—4) Total time spent per 1 face (R. No. 1—4)	Tg	3185,9	3113,3	3029,4	2991,9	2991,9	3034,7	3131,5	3259,3	3362,3	3010,4	3329,8	3708,2	4176,0	4399,2	
6.	Prinos smole po bjeljenici, grama Resin yield per face, grams	Q	365	533	521	616	604	689	820	786	619	790	727	766	837	683	
7.	Proizvodnost rada: Q/Tg (grama/min.) Labour productivity: Q/Tg (g./min.)	Q/Tg	11,46	17,12	17,20	20,59	20,19	22,70	26,19	24,12	18,41	26,24	21,83	20,66	20,04	15,53	
8.	Dnevna proizvodnja smole po radniku Resin output per man-day	kg	5,16	7,70	7,74	9,27	9,09	10,21	11,79	10,85	8,28	11,81	9,82	9,30	9,02	6,99	
9.	Potrebno vrijeme za proizvodnju 1 kg smole Time required to produce 1 kg. of resin	1/100 min.	87,26	58,41	58,14	48,57	49,53	44,05	38,18	41,46	54,32	38,11	45,81	48,40	49,90	64,39	
10.	Troškovi direktnog rada — Costs of direct work	din/kg	152,79	102,28	101,80	85,05	86,73	77,13	66,85	72,60	95,11	66,73	80,21	84,75	87,37	112,75	
11.	Šumska taksa — Stumpage price	din/kg	12,58	8,61	8,81	7,45	7,60	6,66	5,60	5,84	7,42	5,81	6,31	5,99	5,48	6,72	
12.	Pomoćni materijal — Auxiliary materials	din/kg	5,01	3,43	3,51	2,97	3,03	2,66	2,23	2,33	2,96	2,32	2,52	2,39	2,19	2,68	
13.	Troškovi transporta — Transport costs	din/kg	10,15	10,15	10,15	10,15	10,15	10,15	10,15	10,15	10,15	10,15	10,15	10,15	10,15	10,15	
14.	Opći troškovi proporcionalno razdijeljeni General expenses proportionally distributed	din/kg	69,82	46,74	46,52	38,87	39,64	35,25	30,55	33,18	43,47	30,50	36,66	38,73	39,93	51,53	
15.	Puna cijena koštanja — Full cost price	din/kg	250,35	171,21	170,79	144,49	147,15	131,85	115,38	124,10	159,11	115,51	135,85	142,01	145,12	183,83	
16.	Stupanj ekonomičnosti — Economy degree		0,655	0,958	0,960	1,135	1,114	1,244	1,421	1,322	1,031	1,420	1,207	1,155	1,130	0,892	

Puna cijena koštanja proizvodnje 1 kg smole — obračunata za godišnju proizvodnju — za pojedine godine smolarenja može se obračunati na slijedeći način:

$$P_{ck} = \frac{t_{pr}}{pr} \cdot z_s \cdot 1,0 p_o + \frac{\dot{S}t_b}{pr} + \frac{Pm_b}{pr} + tr$$

Na isti način kao i kod računanja P_{ck} za proizvodnju po mjesecima i pomoću ovoga izraza može se odrediti najmanji prinos smole, odn. najveći utrošak vremena, kod koga će stupanj ekonomičnosti biti 1,00.

Na temelju rezultata izvršenih analiza mogu se izvesti slijedeći

ZAKLJUČCI — CONCLUSION

1. Proizvodnost rada kod sezone smolarenja od 5,5 mjeseci za cijelu sezonu, za pojedine godine smolarenja.

Kod zarezivanja bjeljenica apšotom, proizvodnost rada raste od 1. do 7. godine smolarenja, kada dostiže kulminaciju, a zatim u 8. i 9. godini opada.

Godišnji utrošak vremena po bjeljenici opada od prve do četvrte odnosno pete godine smolarenja, kada dostiže svoj minimum, a zatim ponovo konstantno raste, sve do posljednje, devete godine smolarenja.

Kod zarezivanja raskleom proizvodnost rada je najveća u 7. godini smolarenja, a zatim opada.

2. Analiza proizvodnosti rada po mjesecima, za pojedine godine smolarenja vršena je s pretpostavkom da se smolarenje završi nakon prvog, drugog itd. mjeseca, odnosno nakon 5,5 mjeseci smolarenja. Tako se pripremno-završno vrijeme s produžetkom sezone smolarenja smanjuje.

Proizvodnost rada je računata po gore navedenoj formuli samo su uvršteni mjesečni prinosi smole, odnosno utrošci vremena.

Obzirom na kretanje prinosa smole i utroška vremena po mjesecima, proizvodnost rada u lipnju naglo poraste u odnosu na svibanj; u srpnju se neznatno smanjuje zatim dalje blago raste zaključno do kolovoza kada kulminira, dok u rujnu opada blago, a u listopadu naglo. (Kod zarezivanja raskleom proizvodnost rada kulminira u rujnu).

3. Kod sezone smolarenja od 5,0 mjeseci eliminiran je vremenski period u 6. mjesecu u sezoni smolarenja, u kome je proizvodnost rada bila oko 2,3 puta niža, nego u 5. mjesecu.

Proizvodnost rada je računata za cijelu sezonu od 5,0 mjeseci za pojedine godine smolarenja i veća je u prosjeku za cca 0,30 kg proizvedene smole na dan, u odnosu na sezonu od 5,5 mjeseci.

Inače, tendencija kretanja proizvodnosti rada se podudara s onom kod sezone smolarenja od 5,5 mjeseci.

4. Analiza ekonomičnosti kod sezone smolarenja od 5,5 mjeseci.

Kod zarezivanja apšotom, smolarenje je uz konstatirane uslove u prve tri godine smolarenja neekonomično: najveći stupanj ekonomičnosti je u 7. godini smolarenja.

Kod zarezivanja raskleom najveći stupanj ekonomičnosti je također u 7. godini smolarenja, a zatim konstantno opada. U 11. godini smolarenja je neekonomično.

5. Tendencija kretanja stupnja ekonomičnosti po mjesecima identična je tendenciji kretanja proizvodnosti rada.

Kod svih godina smolarenja stupanj ekonomičnosti je kod 1. i 6. mjeseca u sezoni niži od 1,00, a kod 1. godine smolarenja takav ostaje kroz cijelu sezonu.

Obzirom da je stupanj ekonomičnosti, uz dane uvjete u 6. mjesecu u sezoni niži od 1,00, sezonu smolarenja treba skratiti na 5 mjeseci, da bi se povećala ekonomičnost smolarenja.

6. Analiza ekonomičnosti za cijelu sezonu od 5,0 mjeseci po godinama smolarenja pokazuje da stupanj ekonomičnosti ima istu tendenciju kretanja kao i kod sezone od 5,5 mjeseci, ali je stupanj ekonomičnosti u prosjeku veći za 0,027.

LITERATURA — REFERENCES

1. *Anonymus*, Betriebliche Produktivitätsmessung, RKW Berlin 1960.
2. *Anonymus*, Rukovodstvo po podsočke (razработano CNILHOS), Goslesizdat Moskva — Leningrad 1947.
3. *Babić S.*, Uvod u ekonomiku poduzeća, Zagreb 1962.
4. *Barnes R.*, Motion and Time Study, New York 1958.
5. *Benić R.*, Analiza troškova i kalkulacije ekonomičnosti u iskorišćivanju šuma, Zagreb 1957.
6. *Benić R.*, Racionalizacija rada u drvnjoj industriji, Zagreb 1957.
7. *Blocker J.*, Weltmer W., Cost Accounting, New York 1954.
8. *Bojanin S.*, Istraživanje potroška vremena kod smolarenja crnog bora francuskom metodom (*disertacija*), Zagreb 1963.
9. *Carroll P.*, Time study for Cost Control, New York 1954.
10. *Fisher R.*, Statistical Methods for Research Workers, New York 1958.
11. *Fricke R.*, Grundlagen der Produktivitätstheorie, Frankfurt am Main 1961.
12. *Gavrilov B.*, Dljitel'naja podsočka sosni v SSSR, Goslesbumizdat, Moskva — Leningrad 1953.
13. *Holopainen V.*, The Concept Roundwood Price Level and Its Determination in Forestry, IUFRO, 12th Congress, Oxford 1956, *Papers*, 4, London 1958.
14. *Kiauta L.*, Iz ekonomike smolarenja, *Gozd. Vestn.*, 1953, str. 289—295.
15. *Kjurkčiev A.*, Merenje proizvodnosti rada u industriji, Skopje 1955.
16. *Kutuzov P.*, Osnovi tehnologij podsočki, Goslesizdat, Moskva — Leningrad 1947.
17. *Linder A.*, Statistische Methoden für Naturwissenschaftler, Mediziner und Ingenieure, Basel — Stuttgart 1960.
18. *Loycke H.*, Die Messung der Arbeitsproduktivität im Forstbetrieb, *Holz-Zbl.*, 29, 1963.
19. *Münch E.*, Naturwissenschaftliche Grundlagen der Kiefernharzung, *Arbeiten aus der Biolog. Reichsanst. für Land u. Forstw.*, 10, 1, 1919.
20. *Neidhardt N.*, Pokušaj teorijsko-financijskog razmatranja o smolarenju, *Šum. List*, 4, 1930.
21. *Orlov I.*, Opit dljitel'noj podsočki sosni, Goslesbumizdat, Moskva — Leningrad 1959.
22. *Ostrowski W.*, Czy istnieje potrzeba zmiany norm i stref trudności przy zywicowaniu, *Las. Polski*, 9, 1953.
23. *Pejoski B.*, Istraživanja smolnog sistema, smolarenja i smole molike (*Pinus peuce*, Grisebach), sa osvrtom na smolni sistem ostalih domaćih borova, *God. Zborn. zemj.-šum. Fak. Skopje, Šum.*, 8/9, 1956.

24. Pejoski B., Die Welt-Produktion an Kolophonium und Terpentinöl, Fette — Seifen — Anstrichmittel, *Die Ernährungsindustrie*, 62, 1960.
25. Pejoski B., Les tendances de la production mondiale de la résine de conifères et de ses dérivés, *IUFRO*, 13ème Congrès, Sect. 41, 61 (41), Vienne 1961.
26. Plavšić M., Kalkulacija cijene (šumske takse) sporednih šumskih proizvoda, Zagreb 1958.
27. Plavšić M., Ekonomski osnovi šumske i drvno-industrijske proizvodnje (predavanja), Zagreb 1954.
28. Romanov A., O normiranju truda na podsočke, *Gidrol. lesohim. Prom.*, 6, 1961.
29. Rössle K., Allgemeine Betriebswirtschaftslehre, Stuttgart 1961.
30. Speidel G., Arbeitsproduktivität und Lohnpolitik in der Forstwirtschaft, *Allg. Forst-u. Jagdztg.*, 7, 1961.
31. Speidel G., Die Produktivitätsmessung in der Forstwirtschaft, *Forstarchiv*, 3/4, 1963.
32. Terzić D., Prinos smole crnog i belog bora primenom francuske, nemačke i novo-austrijske metode smolarenja, *Inst. Šum. drvnu Industr.*, Sarajevo, 3, 1, 1956.
33. Timme H., Löhne und Gehälter nach Leistung, München 1961.
34. Ugrešević A., Šolaja B., Istraživanja o tehnici smolarenja i o kemizmu smole vrsti Pinus nigra Arn. i Pinus silvestris L., *Glasnik za šumske pokuse*, knj. 5, 1937.
35. Wibbe J., Entwicklung, Verfahren und Probleme der Arbeitsbewertung, *Grundlagen und Praxis der Arbeits- und Zeitstudiums*, 6, 1953.
36. Witthoff J., Der kalkulatorische Vergleich insbesondere die Wirtschaftlichkeitsrechnung, *Das Refa-Buch*, 5, München 1960.
37. Terzić D., Smolarenje crnog bora primenom sumporne kiseline kao stimulatora, *Radovi Šum. Fak. i Inst. Šum. drvnu Industr.*, Sarajevo, 6, 1961.

SUMMARY

In his work the author deals with the question of labour productivity and economy in the tapping of Austrian Pine by the French method.

The cutting of faces from the 1st year to inclusively 7th year of tapping was performed exclusively with the tapping axe, in the 7th, 8th and 9th years in some places with the tapping axe and in others with the barking iron, while in the 10th and 11th years it was performed exclusively with the barking iron.

The analysis of labour productivity and economy was carried out in three variants:

- a) for the season as a whole, lasting from the 1st of May to 15th October;
- b) according to months, assuming that the season terminates after the 1st, 2nd, etc. months in the season. Consequently, with extending the tapping season the expenses of the preparatory-final time per unit of production decreased;
- c) for the season as a whole, lasting from the 1st of May to 31 September.

Labour productivity (P_q) was computed according to the formula:

$$P_q = \frac{Q}{T}$$

Q = resin yield per face in g.

T = time spent per face in minutes,

while the degree of economy (S_e) according to the formula:

$$S_e = \frac{Q}{T_r}$$

Q = value of 1 kg. resin

T_r = sum of all expenses per 1 kg. resin.

A. Labour productivity

The labour productivity for a season of 5½ months' duration when cutting faces with the tapping axe, with small variations increases from the 1st to 7th year of tapping, after which it decreases. When cutting faces with the barking iron the labour productivity is highest in the 7th year, and thereafter it diminishes.

In all tapping years the productivity according to months varies so that it is lowest in May, then it abruptly increases in June, to diminish slightly in July; further it increases gently and culminates in August; in September it drops gently to be in October about 2.3 times lower than in September (the culmination occurs in September when cutting faces with barking iron).

Taking into consideration such a low productivity in October, this month was eliminated from the examination, and analysis was performed for a season of 5 months' duration. The trend of labour productivity is the same as in a season of 5½ months' duration, but the productivity increased on an average by 0.30 kg. resin per day.

B. Economy

The average annual degree of economy in the 5½-month tapping season during the first three years and in the eleventh tapping year is lower than 1.00. When cutting faces with the tapping axe the highest degree of economy is in the 7th year (1.384), and when cutting faces with the barking iron, also in the 7th year (1.387).

The degree of economy by months in all the tapping years exhibits the same trend as the labour productivity. In all the tapping years the degree of economy in the 1st and 6th months of tapping is lower than 1.00. Although in the 6th month of tapping the fixed charges (expenses of the preparatory-final time) because of the extended tapping season are low, the tapping is uneconomical (the value of resin yield is lower than the production costs). Therefore — under given conditions — it is necessary to shorten the tapping season to 5 months. By means of the results of analysis of the economy according to months, we are able to establish when in the season we ought to discontinue tapping.

The average annual degree of economy for the tapping season of 5 months exhibits the same trend as that of the season of 5½ months. However, because of eliminating the uneconomical 6th month of tapping, the degree of economy increases on an average by 0.027.

SADRŽAJ

(SUMMARIUM)

Dr Ivan Opačić:

Kemijska i tehnološka svojstva tanina iz lišća domaćeg ruja (<i>Rhus cotinus</i> L.)	5
Chemical and technological properties of tannin from the leaves of domestic Sumach (<i>Rhus cotinus</i> L.)	101

Prof. dr Dušan Klepac:

Istraživanja o debljini i volumenu jelove kore u različitim fitocenzozama	105
Recherches sur l'épaisseur et sur le volume de l'écorce chez le sapin dans les associations différentes	122

Prof. dr Borivoj Emrović:

Konstrukcija jednoulaznih tablica — tarifa (Tarife za jelu na silikatnoj podlozi)	123
Construction of single-entry volume tables — tariffs (Tariffs for Silver Fir on silicate parent rock)	150

Prof. dr Juraj Krpan:

Istraživanje prirodnog sušenja bukovine	159
Investigation on air seasoning of Beech sawn timber	168

Dr Mara Prša:

Prilog proučavanju bakterija prema fiziološkim funkcijama u šumskim asocijacijama <i>Fagetum abietetosum</i> i <i>Blechno-Abietum</i> Gorskoga Kotara	169
Contribution à l'étude des bactéries en ce qui concerne leurs fonctions physiologiques dans les associations forestières de <i>Fagetum abietetosum</i> et de <i>Blechno-Abietum</i> de Gorski Kotar (Yougoslavie)	175

Prof. dr Milenko Plavšić:

Istraživanje postotnog odnosa sortimenata kod poljskog jasena	177
Untersuchungen über das Sortimentenanfallprozent bei der spitzblättrigen Esche	194

Prof. dr Zdenko Tomašegović:

Rezultati površinske inventarizacije izvedene stereofotogrametrijskom linearnom izmjerom	197
Results of surface inventory performed by stereophotogrammetric linear sampling	208

Dr Stevan Bojanin:

Proizvodnost rada i ekonomičnost smolarenja crnog bora francuskom metodom	209
Labour productivity and economy of tapping Austrian Pine for resin by the French method	233