

# GLASNIK ZA ŠUMSKE POKUSE

*Annales  
pro experimentis foresticis*

17



DIGITALNI REPOZITORIJ ŠUMARSKOG FAKULTETA

OŽUJAK, 2017.

**SVEUČILISTE U ZAGREBU  
SUMARSKI FAKULTET**

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



ANNALES  
PRO EXPERIMENTIS FORESTICIS

*Volumen 17*

ZAGREB IN JUGOSLAVIA 1974

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

SVEUCILIŠTE U ZAGREBU  
ŠUMARSKI FAKULTET

GLASNIK  
ZA ŠUMSKE POKUSE

*Knjiga 17*

ZAGREB 1974

TISAK GRAFIČKOG ZAVODA HRVATSKE — ZAGREB



*Glavni urednik*  
*Editor-in-chief*

Prof. dr ZLATKO VAJDA

*Tehnički urednik*  
*Technical Editor*

Ing. IVO BASTJANČIĆ

IZDAVAČ — PUBLISHED BY:

Šumarski fakultet Sveučilišta u Zagrebu  
*Faculty of Forestry, University of Zagreb*  
41000 Zagreb, Šimunska 25, Jugoslavija

Dr MLADEN BIFFL

**PRILOG POZNAVANJU KEMIJSKIH  
KOMPONENATA TANINSKOG EKSTRAKTA  
DOMAĆIH SIROVINA**

A CONTRIBUTION TO THE KNOWLEDGE OF  
THE CHEMICAL COMPONENTS OF TANNIN EXTRACTS  
FROM DOMESTIC RAW MATERIALS

UDK 634.O.866.4:547.587.26

Sadržaj — Contents

Opći dio — General

A. Uvod — Introduction

B. O kemizmu tanina — On the chemism of tannins

Hidrolizirajući tanini — Hydrolyzing tannins

Kondenzirajući tanini — Condensing tannins

C. Zadatak istraživanja — Task of research

Specijalni dio — Special

1. Uvod — Introduction

2. Frakcioniranje taninskih ekstrakata — Fractionation of tannin extracts

2.1 Uvod — Introduction

2.2 Frakcioniranje kestenova ekstrakta — Fractionation of Chestnut extract

2.3 Frakcioniranje hrastova ekstrakta — Fractionation of Oak extract

2.4 Frakcioniranje rujeva ekstrakta — Fractionation of Sumach extract

3. Semimikro taninska analiza taninskih ekstrakata i frakcija — Semimicro tannin analysis of tannin extracts and fractions

3.1 Uvod — Introduction

3.2 Metode rada i pribor za semimikro taninsku analizu — Working methods and utensils for semimicro tannin analysis

3.21 Određivanje sadržaja vode — Determination of water content

3.22 Priprema analitičke otopine — Preparation of analytical solution

3.23 Određivanje ukupnoga isparnog ostatka — Determination of the total evaporation residue

3.24 Određivanje netopljivoga — Determination of insoluble matter

3.25 Određivanje netanina — Determination of non-tannins

3.26 Određivanje pH — Determination of pH

3.27 Analize — Analyses

3.3 Pregled taninskih analiza — Survey of tannin analyses

3.4 Diskusija rezultata — Discussion of results

4. Kromatografska ispitivanja taninskog ekstrakta i frakcija — Chromatographic investigations of tannin extracts and fractions

4.1 Uvod — Introduction

- 4.2 Papirna kromatografija tanina — *Paper chromatography of tannins*
  - 4.3 Eksperimentalni dio — *Experimental*
  - 4.4 Kromatografija standardnih supstanci — *Chromatography of standard substances*
  - 4.5 Diskusija rezultata — *Discussion of results*
  - 4.6 Kestenov tanin — *Chestnut tannin*
    - 4.61 Uvod — *Introduction*
    - 4.62 Kromatografija kestenova taninskog ekstrakta i frakcija — *Chromatography of Chestnut tannin extract and fractions*
    - 4.63 Diskusija rezultata — *Discussion of results*
  - 4.7 Hrastov tanin — *Oak tannin*
    - 4.71 Uvod — *Introduction*
    - 4.72 Kromatografija hrastova taninskog ekstrakta i frakcija — *Chromatography of Oak tannin extract and fractions*
    - 4.73 Diskusija rezultata — *Discussion of results*
  - 4.8 Rujev tanin — *Sumach tannin*
    - 4.81 Uvod — *Introduction*
    - 4.82 Kromatografija rujeva tanina i frakcija — *Chromatography of Sumach tannin and fractions*
    - 4.83 Diskusija rezultata — *Discussion of results*
  - 4.9 Ispitivanje šećera u taninskim ekstraktima — *Investigation of sugars in tannin extracts*
    - 4.91 Uvod — *Introduction*
    - 4.92 Kromatografija šećera taninskih ekstrakata — *Chromatography of sugars of tannin extracts*
    - 4.93 Diskusija rezultata — *Discussion of results*
  5. Spektralna analiza taninskih ekstrakata i frakcija — *Spectral analysis of tannin extracts and fractions*
    - 5.1 Mjerenje UV-spektra tanina — *Measurement of UV spectra of tannins*
    - 5.2 Eksperimentalni dio — *Experimental*
      - 5.21 Uvod — *Introduction*
      - 5.22 UV-spektri standardnih supstanci — *UV spectra of standard substances*
      - 5.23 UV-spektri kestenova taninskog ekstrakta i frakcija — *UV spectra of Chestnut extract and fractions*
      - 5.24 UV-spektri hrastova taninskog ekstrakta i frakcija — *UV spectra of Oak tannin extract and fractions*
      - 5.25 UV-spektri rujeva taninskog ekstrakta i frakcija — *UV spectra of Sumach tannin extract and fractions*
      - 5.26 Diskusija rezultata — *Discussion of results*
    - 5.3 Mjerenje IR-spektara tanina — *Measurement of IR spectra of tannins*
    - 5.4 Eksperimentalni dio — *Experimental*
      - 5.41 Uvod — *Introduction*
      - 5.42 IR-spektri standardnih supstanci — *IR spectra of standard substances*
      - 5.43 IR-spektri kestenova taninskog ekstrakta i frakcija — *IR spectra of Chestnut tannin extract and fractions*
      - 5.44 IR-spektri hrastova taninskog ekstrakta i frakcija — *IR spectra of Oak tannin extract and fractions*
      - 5.45 IR-spektri rujeva taninskog ekstrakta i frakcija — *IR spectra of Sumach tannin extract and fractions*
      - 5.46 Diskusija rezultata — *Discussion of results*
  6. Zaključna diskusija — *Conclusive discussion*
  7. Kemijska karakterizacija pojedinih taniha — *Chemical characterization of individual tannins*
- Literatura — *References*
- Summary*

Primljeno 22. XII. 1965.

Tiskanje ove publikacije omogućeno je dotacijom Republičkog fonda za naučni rad.

## OPĆI DIO — GENERAL

### A. Uvod — Introduction

Tanini su prirodna biljna štavila, kojih je osnovna karakteristika da su u stanju životinjsku kožu prevesti u ušavljenju.

Prema *Dekkeru* (32) tanini su biljne tvari koloidnih svojstava, djelomično topljivi u vodi i organskim otapalima. Adstringentnog su okusa, talože želatinu, alkalioide i bjelančevine. Tanini su amorfni te sa željeznim solima daju bojane reakcije. Lako oksidiraju na zraku i potamne. Tanini reagiraju slabo kiselo u području pH 2,5—5. Povećanjem pH vrijednosti iznad pH 5 tanini postaju tamniji i potpuno se tope u vodi, a daljnjim povećavanjem pH vrijednosti potpuno gube svojstvo šavljenja.

Izraz »*tanin*« u nauku je uveo *Seguin* (140) namjeravajući tim pojmom označiti one tvari u biljnim ekstraktima koje su odgovorne za šavljenje kože. U kemijskoj i botaničkoj literaturi nailazi se na niz primjera tanina, identificiranih različitim testovima kao fenolnih derivata iz biljaka koji su kao takvi svrstani u tanine, a da ne pokazuju štavna svojstva. To je zamrsilo pojmove u literaturi o taninima, tako da je današnja kemija biljnih štavila relativno malo poznata u smislu aktivnih štavnih tvari po zamisli definicije *Seguina*.

Danas je prevladalo mišljenje koje zastupa *White* (163), tj. da su tanini kompleksne smjese mnogih tvari i da nismo u stanju nijednu supstancu nekog ekstrakta izdvojiti i smatrati je karakterističnom za proces šavljenja. Izolacija takvih tvari ne samo da je veoma težak posao nego i nesiguran s obzirom na vrijednost te izolirane tvari za šavljenje. Npr. izolirana galna kiselina (m-digalna kiselina) iz najjednostavnijih tanina pirogalolnog tipa, dobivenih iz lišća domaćeg ruža (102), pokazuje sve osobine čiste kemikalije, ali nema svojstvo šavljenja kože. Tek vezana s glukozom u obliku poligalolil glukoze postaje štavilo.

Na osnovi takvog stanja nauke o kemizmu tanina sigurnije je upotrijebiti naziv »*taninski ekstrakt*«, kod čega se misli na prisutnost mnogih tvari, koje u nekim slučajima poznamo kao kemijske tvari, ali sastav kojih se može mijenjati u tipu formule, a i u pojedinostima. Npr. taninski ekstrakt iz kore mimoze i drva quebracho spadaju u pirokatehinske tanine, ali svaki od njih ima svoje osobine, koje se ne mogu razjasniti na osnovi jednoga kemijskog spoja.

Od vremena prvih studija o vegetabilnim štavilima — taninima pa do danas tanini se klasificiraju na dvije odnosno tri velike grupe:

1. hidrolizirajući ili pirogalolni tanini — galotanini,
2. kondenzirajući ili pirokatehinski tanini — katehinski tanini.

Kad se zapazilo, da neki tanini nisu mogli biti sa sigurnošću raspoređeni niti u jednu od gornjih grupa, dodana je treća grupa nazvana:

3. mješoviti tanini, koji sadrže pored pirogalolnih i pirokatehinskih spojeva i neke, danas, nepoznate spojeve, koji odlučuju njihova štavna svojstva.

Pojam taninskog ekstrakta sadrži i takozvane netanine. To su tvari u ekstraktu, koje su topljive u vodi, ali nemaju svojstva šavljenja, kao: šećeri, kiseline, bjelančevine, smole, boje, alkaloidi i slične tvari, specifične za pojedine sirovine. Uloga spomenutih tvari u tijeku šavljenja nije jasno definirana. Očito je da mnogo utječu na adstringentna svojstva tanina te da pomažu topljivost tanina u vodi. Odvajanjem netanina iz taninskih otopina dializom povećava se štavna vrijednost do određene granice. Potpunim odvajanjem gube se štavne osobine, ali tijekom stajanja u vodenoj otopini tanina, u kojoj su odvojeni netanini, dolazi do ponovnog stvaranja netanina hidrolizom ili oksidacijom tanina, dok se ne uspostavi stanje ravnoteže.

Većinu tanina u prirodni čine međusobno esterski vezane galne kiseline, koje su opet esterski vezane na glukozu. Takve taninske molekule se lako razaraju hidrolizom (kiseline, alkalije, encimi) i zovu se hidrolizirajući tanini.

Druga grupa tanina ima vrlo malo ugljikohidrata. Kod njih su se kondenzirale fenolne grupe, pa se ne mogu hidrolizom rastaviti. Takvi tanini zovu se nehidrolizirajući ili kondenzirajući tanini.

Iako je navedena podjela uobičajena i u praksi primljena, sa znanstvenog gledišta ne zadovoljuje, jer u praksi ne postoje tako izrazito odijeljeni taninski ekstrakti. S tih je razloga uvedena treća grupa tanina, nazvana miješani tanini.

Ako se još jednom osvrnemo na podjelu tanina na hidrolizirajuće i nehidrolizirajuće, može se kazati da je ta klasifikacija imala svoj praktičan smisao, jer je kod tanina koji se u praksi najčešće upotrebljuju utvrđeno, da hidrolizirajući tanini imaju relativno visoku adstringentnost, dok su kondenzirajući tanini uglavnom slabije adstringentni. Na temelju te konstatacije u modernoj tehnologiji prerade kože stvoreni su i različiti oblici tehničkog tanina za primjenu: zaslađeni tanini ili slabo adstringentni tanini koji se koriste u početku štavljenja, da bi duboko prodrli u fibrile kožnog kolagena. Adstringentni tanini upotrebljuju se pri završetku štavljenja, da se površina kože što bolje prošavi te koža dobije čvrstoću i punoću. Praksa je dakle pokazala, da se na početku štavljenja koriste tanini katehinskih grupa, odnosno kondenzirajući tanini kao npr. quebracho, a na kraju štavljenja se koriste tanini pirogalolnog tipa odnosno hidrolizirajući tanini. KomPLICIRANOST, odnosno nepoznavanje kemijske strukture tanina ima neke sličnosti s kemizmom lignina. Način izoliranja tanina iz biljnih supstrata putem ekstrakcije izričito utječe na osobine taninskog ekstrakta. Drugačiji je sastav i osobina ekstrakta, dobivenog hladnom ekstrakcijom od onoga vrućom ekstrakcijom. Velik utjecaj na ekstrakciju imaju čimbenici kao što su: pritisak, prisutnost zraka, pH vrijednost otapala, koncentracija, vrijeme ekstrakcije i slično.

U posljednje vrijeme mnogo se radilo na rješavanju konstitucije tanina, a također su se usavršile i metode ispitivanja. Poznati radovi *Whitea*, *Kirbya* i *Knowlesa* imaju ne samo znanstvenu nego i praktičnu vrijednost. Spomenuti autori su se bavili istraživanjem ekstrakta quebracha, pri čemu su strogo kontrolirali svoje radove kao i radove ostalih autora na navedenom ekstraktu. Konstatirali su, da se rijetko postižu identični rezultati pa su zaključili da je to zbog toga — barem djelomično — što postojeće industrijske metode ekstrahiranja vegetabilnih taninskih ekstrakata uvjetuju parcijalnu oksidaciju i kondenzaciju prisutnih produkata te na taj način povećavaju njihov broj i kompleksnost u usporedbi s nativnim taninima u biljkama.

Današnja naučna istraživanja taninskog ekstrakta krenula su u dva smjera:

— da se istraže nativni tanini, tj. što sličniji onima koji se nalaze u biljnim stanicama, odnosno

— da se istraže tehnički tanini, tj. oni koji su pretrpjeli izvjesne, ali karakteristične promjene svojih kemijskih grupacija, važnih za štavljenje.

Na tima posljednjim istraživanjima mnogo se radilo, i ti radovi veoma zanimaju industriju jer služe direktno za poboljšanje taninskih ekstrakata i njihovo bolje korištenje, a s druge strane omogućuju bolji uvid u strukturu tehničkog tanina.

U našem radu istraživane su kemijske osobine tehničkih tanina, koji su proizvedeni na uobičajene tehnološke načine i to iz drva hrasta — *Quercus pedunculata*, kestenovine — *Castanea vesca* i lišća domaćeg ruja — *Rhus cotinus*, dakle radovi koji odgovaraju drugom znanstvenom smjeru istraživanja kemije tanina. Rezultati naših istraživanja tek su prilog rješavanju spomenutih problema, koji se kod nas nisu obrađivali. Mnoge komponente taninskog ekstrakta, koje su u našem radu uočene kao zasebne tvari, nisu identificirane i do danas se nije za njih znalo. Da bi se identificirale, potrebno je nastaviti rad s većim mogućnostima i novim metodama.

Ako se istraživanja na kemizmu tanina nastave ovim intenzitetom, može se očekivati da će se jednog dana dobiti taninski ekstrakti s određenim karakteristikama, isto kao što je to urađeno u drugim industrijama, gdje se npr. regulira polimerizacija jednog proizvoda da bi se dobio polimer s točno definiranim svojstvima. Ta misao, koju je dao *Bravo* (15a), potpuno je opravdana i treba biti smjer rješavanja kemije tanina.

Naš rad treba biti prilog rješavanju toga zadatka.

## B. O kemizmu tanina — On the chemism of tannins

### HIDROLIZIRAJUĆI TANINI — HYDROLYZING TANNINS

U područje tih tanina spadaju taninski ekstrakti iz lišća plodova i izraslina. Najvažniji predstavnici tih ekstrakata dani su u donjoj tabeli.

| Naziv biljke                  | Dio biljke        | Naziv ekstrakta     |
|-------------------------------|-------------------|---------------------|
| <i>Rhus semialata</i>         | jabučice na listu | taninska kiselina   |
| <i>Quercus infectoria</i>     | jabučice na plodu | turski tanin        |
| <i>Rhus coriaria</i>          | lišće             | sumah ekstrakt      |
| <i>Rhus cotinus</i>           | lišće             | rujev ekstrakt      |
| <i>Quercus Aegilops</i>       | žir               | valonea ekstrakt    |
| <i>Terminalia chebula</i>     | plod              | mirobalan ekstrakt  |
| <i>Caesalpinia coriaria</i>   | plod              | divi-divi ekstrakt  |
| <i>Caesalpinia brevifolia</i> | plod              | algarobila ekstrakt |

Pored navedenih ekstrakata u tu grupu dolaze ekstrakti iz kore i drva različitih vrsta hrastova (*Quercus*) i kestena (*Castanea*).

Hidrolizirajući tanini dijele se u dvije skupine:

1. galotanini u užem smislu i
2. elagni tanini.

Radovi u vezi s kemijom galotanina spadaju u najranije radove s područja istraživanja kemije tanina. Sigurno se zna da su na tom području radili poznati kemičari kao što su: *Scheele*, *Berthelot*, *Proust* i drugi. Radovi na istraživanju galnih jabučica (*Rhus semialata*) i jabučica *Quercus infectoria*, iz kojih je dobiven turski tanin, dali su prve izolirane proizvode, nazvane taninska kiselina. U klasičnim radovima *Fischera* (44) navodi se da je prvi od njih penta-m-digaloilglukoza, a drugi pentagaloilglukoza.

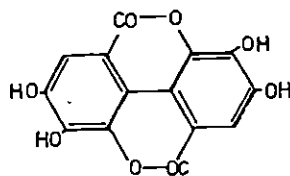
Daljnijim radovima *Karrera*, *Salomona* i *Peyera* (73) utvrđeno je, da postoje mogućnosti daljnje esterifikacije hidroksilnih grupa s galnom kiselinom. Kod toga dolazi do potpune supstitucije svih hidroksilnih grupa molekule glukoze s poligaloilnim grupama.

Radovima *Whitea* i koautora (165) pomoću dvodimenzionalne papirne kromatografije utvrđeno je, da ekstrakt iz jabučica *Rhus semialata* (taninska kiselina) daje 21% galne kiseline, 7% m-digalne kiseline i 3%, vjerojatno, pentagaloilglukoze, dok za 1% smatra da bi to mogla biti trigalna kiselina. Oko 70% ima »galotanina«.

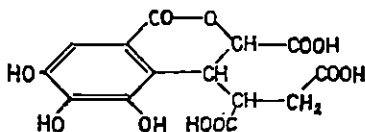
Druga grupa hidrolizirajućih tanina osniva se na prisutnosti elag kiseline, koja se stajanjem taloži u obliku kristaliničnog dilaktona. Ona se mora smatrati za derivat galne kiseline, a karakteristična je kao »cvijet« na površini uštavljene kože — što je znak dobrog proštavljenja. Elag kiselinu opisao je već *Braconet* (1818), a sintezu su proveli *Perkin* i *Nierenstein* (113) iz galne kiseline. Karakteristika elag kiseline je njezina ekstremna netopljivost u vodi.

U ekstraktu mirobalana istaloženi »cvijet« sadrži kristaliničnu hebulinsku kiselinu koja, po *Freudenbergu* (48), kiselom hidrolizom daje glukozu, galnu kiselinu i neku nepoznatu strukturu, koja je kasnije identificirana kao hebulna kiselina.

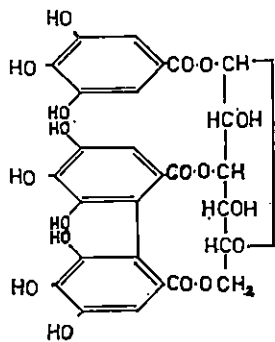
Iz mirobalana su *Schmidt* i *Nieswandt* (148) izolirali hebulagnu kiselinu, a kasnije su *Schmidt* i *Lademann* (145) našli hebulagnu kiselinu i u divi-divi ekstraktu. Ona daje hidrolizom po jednu molekulu glukoze, galne, elag kiseline i hebulne kiseline.



ELAG KISELINA

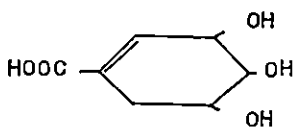


HEBULNA KISELINA



CORILAGIN

Slični radovi radeni su na valonea ekstraktu i na ekstraktu iz kestena lišća. *Davis* (31), a kasnije i *Robinson* (122) ukazuju na metabolistički put, kako priroda proizvodi aromatske amino kiseline u organizmima. U svojim radovima *Brown* i *Neish* (17) ukazuju, da taj put općenito može biti izvor aromatske jezgre u biljkama, odnosno da je shikimic kiselina prethodnik aromatskog prstena lignina, a po *Burtonu* i *Nurstenu* (20) također i prethodnik tanina u bilju.



SHIKIMIC KISELINA

Rezimirajući radove na kemiji hidrolizirajućih tanina, može se konstatirati da je (prema *Whiteu*, 163) pronađeno desetak komponenata, ali oni tvore tek mali dio ekstrakta. Kromatogrami pokazuju da je mnogo više tvari preostalo za identifikaciju, nego što ih je identificirano. U svakom slučaju dosadašnji radovi ne mogu dati konačan zaključak o kemijskom sastavu hidrolizirajućih taninskih ekstrakata.

### KONDENZIRAJUĆI TANINI — CONDENSING TANNINS

U područje tih tanina spadaju taninski ekstrakti iz drva, kore, a u nekim slučajima i lišća. Najvažniji predstavnici su ekstrakti, navedeni u nižoj tabeli:

| Naziv biljke                 | Dio biljke | Naziv ekstrakta    |
|------------------------------|------------|--------------------|
| Shinopsis lorenzii, balansae | drvo       | quebracho ekstrakt |
| Acacia catechu               | "          | katehu "           |
| Rhus pentaphylla             | "          | tizerah "          |
| Astronium balansae           | "          | urunday "          |
| Acacia spp.                  | kora       | mimoza "           |
| Rhizophoraceae spp.          | "          | mangrove "         |
| Tsuga canadensis             | "          | hemlock "          |
| Picea abies                  | "          | smrekov "          |
| Uncaria gambier              | list       | gambir "           |
| Camellia sinensis            | "          | čajni "            |

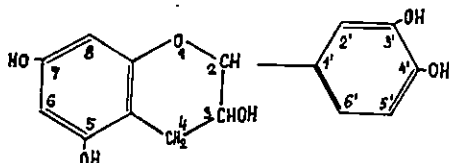
Najšira istraživanja kemizma obavljena su na ekstraktima quebracho, mimoze, katehu i gambira.

Mnogi radovi obrađuju i tanine čaja, dok je na ostalim kondenziranim tanini malo urađeno.

Kemijska struktura kondenzirajućih tanina vrlo je malo poznata, pa do danas uglavnom postoje tri hipoteze.

### 1. Katehinska hipoteza

Katehinska hipoteza kondenzirane strukture tanina koju zastupaju *Freudenberg* (47) i *Weinges* (53) osniva se na katehinu,



KATEHIN

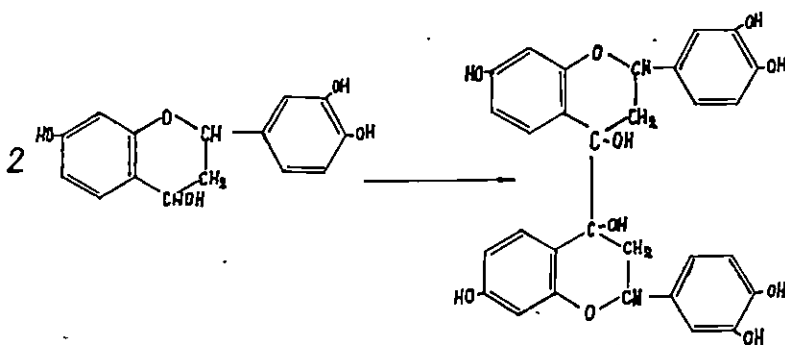
koji je derivat flavana ili flavena. Po hipotezi spomenutih autora kondenzirani tanini su polimerizati, kondenzati ili dehidracijski polimerizati »reaktivnih katehina«. Katehinsku hipotezu postavio je *Freudenberg* (48) radovima s Burma cutch (*Acacia catechu*) i gambir ekstraktom, u kojima katehin tvori 50% u vodi topljivog sadržaja. Međutim, prisutne su i druge tvari. Osim toga katehin ne stvara crveni talog s mineralnim kiselinama (flobafene).

Prema *Whiteu* (166) »može se zaključiti da katehinska hipoteza vjerojatno ne vrijedi ni za quebracho ekstrakt, a čini se ni za većinu drugih kondenziranih tanina«.

### 2. Flavpinakolna hipoteza

Ovu hipotezu prvi je postavio *Russell* (50, 43, 139), a po njoj su kondenzirani tanini dimerne strukture katehina. To je, u stvari, varijanta prve hipoteze.

Tako se npr. iz 4,7,3',4'-tetrahidroksiflavana dobije bis-(7,3',4'-trihidroksi) flavpinakol:



*Russel* i *Todd* (139) pretpostavljaju, da su »flobatanini« sastavljeni na isti način.

Tu je hipotezu *Freudenberg* (50) podvrgao kritici. Po mišljenju *Whitea* (163) *Russellova* hipoteza je važna jer pokazuje, da se nakupljanjem fenolnih grupa dobije tvar koja može štaviti, ali *Finch* i *White* (43) navode da *Russellovi* produkti imaju linearnu strukturu.

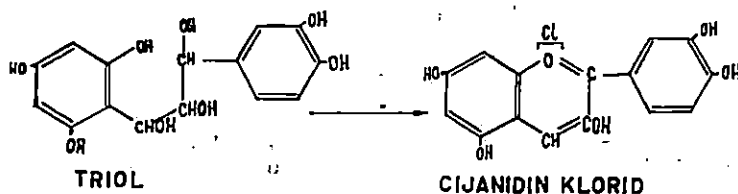


### 3. Leukoantocijanidinska hipoteza

Spomenuta hipoteza počinje radovima *Bate-Smitha* (5), koji su zapazili da se mnoge tvari u lišću i cvijeću mogu pomoću testova identificirati kao tanini, koji pokazuju, da su te tvari polifenoli te da se takvi »tanini« mogu smatrati kao leukoantocijanidini. Identifikaciju leukoantocijanidinskih tvari u ekstraktu utvrdili su flobafenskim testom (155), tj. dodatkom vruće vode alkoholnom ekstraktu. Kod toga se izoliraju crveni antocijani — flobafeni.

*Bate-Smith* i *Swain* (9) pretpostavljaju, da su leukoantocijanidini u vezi s katehinima te da se slično njima mogu smatrati za prototipove kondenziranih tanina. Oni ih u stvari smatraju taninima (6, 7, 8). *Bate-Smith* ograničuje svoju interpretaciju na laticu, lišće i voće.

Prema *Robinsonu* (122a) hipotetske tvari tipa  $C_6-C_3-C_6$  dolaze u tkivu biljaka kao bezbojne. One služe biljci kao rezervna tvar za stvaranje prirodnih boja, pigmenta i štavnih tvari, koje se tek pomoću testa vrućom vodom mogu identificirati kao flobafenski kondenzirajući tanini.



Leukoantocijanidinska hipoteza bi prema *Kingu* i *Whiteu* (77) te *Hillisu* (164) odgovarala za slučaje *eucalyptus* i mangrove ekstrakte, ali ne i za ostale kondenzirane tanine (hidrolizirajući tanini ne daju antocijanidine).

Spomenute tri hipoteze ni izdaleka ne mogu potpuno objasniti kemizam tanina. *White* (164) odbacuje kao potpuno neosnovane ideje, da bi se jednom formulom mogao objasniti kemizam taninskog ekstrakta. Isti je autor (*White*) u nizu radova ukazao na kompleksnost smjese različitih polifenola, prisutnih u svakom kondenziranom ekstraktu.

*White*, *Kirby* i *Knowles* (165) objašnjuju svoj stav riječima: »Naša ispitivanja počela su dokazom, da razjašnjenje kemizma i ponašanje svakoga taninskog ekstrakta uzima u obzir cijeli ekstrakt, a ne samo dio početnog materijala izoliranoga po nekoj propisanoj metodi pročišćivanja, a onda razmatranog bez obzira na ostalo... Činjenica da se taninski ekstrakti sastoje od smjese velikog broja tvari, kod kojih prevladavaju polifenoli, izgleda da je jedan od najvažnijih faktora koji određuju kemijsko i fizikalno ponašanje ekstrakata«.

Radovima *Whitea* i *Kirbya*, odnosno primjenom dvosmjerne papirne kromatografije citirana je misao nedvojbeno potvrđena, ali time da za sada ni jedan taninski ekstrakt nije potpuno identificiran u svim svojim kemijskim komponentama.

### C. Zadatak istraživanja — Task of research

Poznajući današnje stanje kemije tanina, htjelo se ispitati kemijski sastav domaćih taninskih ekstrakata iz kestenova i hrastova drva kao i lišća domaćeg ruja.

Istraživanje tih ekstrakata malo je obrađeno u našoj i u stranoj literaturi, a metode rada su zastarjele. Novija se istraživanja taninskih ekstrakata u svijetu s obzirom na njihov kemizam osnivaju na kromatografskim i spektrografskim metodama. U vezi s ovim radovima s područja istraživanja quebracho i mimoza ekstrakta željelo se bolje upoznat i kemizam taninskih ekstrakata iz naših sirovina.

Naš rad predstavlja samo jedan korak k upoznavanju kompleksnosti domaćih taninskih ekstrakata te identificiranju njegovih komponenta. Potpuno rješenje ovog zadatka bilo bi ne samo velik prilog znanstvenom istraživanju nego i velika praktična vrijednost za bolje i uspješnije pripremanje taninskog ekstrakta za industrijsku primjenu kod proizvodnje koža i bušenja izvora nafte.

## 1. Uvod — Introduction

O podjeli tanina, odnosno o današnjem pogledu na kemizam tanina rečeno je u općem dijelu.

Niz autora prema Kirbyu, Knowlesu i Whiteu (80) nalaze, da su pojedini tanini složene prirode, npr. po Fischeru i Freudenbergu (46) te Fischeru i Bergmanu (45) kineski galotanin (*Rhus chinensis* Mill.), ili po Catravasu (23) sumah ekstrakt (*Rhus coriaria* L.), ili po Clarku i Levyu (26) kestenov ekstrakt, itd. itd. Odnosno, niz autora ukazuje na kompleksnost taninskog materijala.

I dok jedni autori, kao npr. Freudenberg i Maitland (49), Roux (126), Braunschweig (16) ili Putnam i Gensler (116) nalaze formule za quebracho, odnosno »pročišćen« mimosin tanin i smatraju da je to jedna tvar, drugi ukazuju na nepotpunu desorpciju s kožnog praha (97) ili na nezadovoljavajuću metodiku (19), tj. ukazuju na kompleksnost taninskih ekstrakata. Da materijal, dobiven desorpcijom kožnog praha nije manje kompleksan nego izvorni, utvrdio je White (164) svojim radom na kromatografiji quebracho tanina dokazavši da je quebracho taninski ekstrakt smjesa velikog broja tvari.

Kromatografijom taninskog ekstrakta myrobalana Hillis (69) također zaključuje da su tanini kompleksne smjese.

Kasnije White, Kirby i Knowles nizom radova (82, 165, 83) kromatografski dokazuju i utvrđuju kompleksnost taninskih ekstrakata, specijalno quebracha i mimoze. Prije kromatografije oni obavljaju frakcionaciju ekstrakata (82, 83) organskim otapalima.

U našem je radu također prije kromatografiranja obavljena frakcionacija ekstrakata tanina kestena, hrasta i ruja organskim otapalima. Rezultati frakcioniranja i kromatografiranja izloženi su u daljnjem tekstu.

Obavljena je i taninska analiza (semimikro) pojedinih frakcija, da bi se vidjelo koliko je štavne tvari u pojedinim frakcijama ispitivanih taninskih ekstrakata.

Konačno, da bi se dobio orijentacijski uvid u grupe tvari ili pojedine tvari, koje sudjeluju u kompleksnosti ispitivanih taninskih materijala, obavljena su mjerenja UV i IR-spektra pojedinih frakcija ispitivanih taninskih ekstrakata.

## 2. Frakcioniranje taninskih ekstrakata — Fractionation of tannin extracts

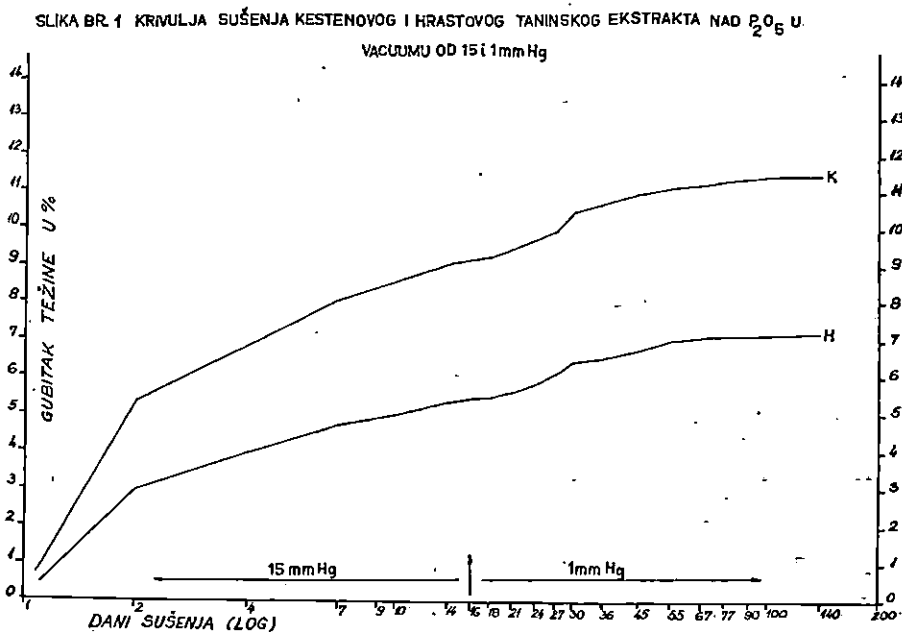
## 2.1 Uvod — Introduction

Komercijalni\* taninski ekstrakti iz kestenova i hrastova drva te rujeva lišća u prahu sušeni su kod sobne temperature u vakuumu nad  $P_2O_5$ . Nakon duljeg sušenja i smanjenja vakuuma od 15 mm Hg na manje od 1 mm Hg postignuta je približno konstantna težina, što se za tanine hrasta i

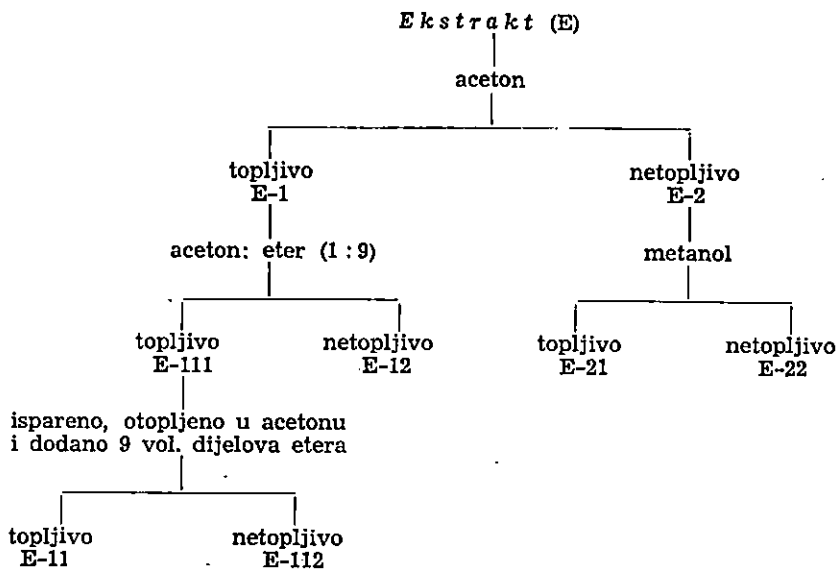
\* Taninski ekstrakt kestenova drva — u prahu — dobiven od Jugotanina, Sevnica.

Taninski ekstrakt hrastova drva — u prahu — dobiven od DIK-a Belišće.  
Taninski ekstrakt rujeva lišća — u prahu — dobiven od prof. dr Opačića, a proizveden je po toplom postupku ekstrakcije u tvornici tanina i furfurola Sisak.

kestena vidi na slici 1. Količina vode, vezana na  $P_2O_5$  iznosi konačno za kestenov ekstrakt 11,50%, a za hrastov oko 70% od početno uzetih količina.



Ekstrakti kestena, hrasta i ruja su nakon sušenja podvrgnuti frakcioniranju otapalima. Frakcioniranje je izvedeno prema shemi (sl. 2)



Slika 2. Shema frakcioniranja taninskih ekstrakata pomoću otapala

Kirby i koautora (82) za frakcioniranje mimoza ekstrakta, koja se i u tom slučaju pokazala povoljnom, specijalno za kestenov i hrastov ekstrakt.

Dobivene frakcije upotrijebljene su za kromatografska i ostala ispitivanja.

Gore navedeni autori (82) upotrijebili su i *Craigovu* protustrujnu razdjelnu tehniku (27). Ova separacija pokazala se odličnom za odjeljivanje relativno jednostavnih smjesa ili za odjeljivanje malih količina nečistoća iz kemikalija (167). Primjena spomenute tehnike na složene smjese nepoznatih tvari — kao u slučaju taninskih ekstrakata — nije najoptimalnija. Dobivena je, međutim, izrazita sličnost separacija objema metodama u slučaju mimozina ekstrakta (82, 165). U ovom radu separacija *Craigovom* tehnikom nije primijenjena.

Jednostavna frakcionacija polifenolnih tanina je teško izvediva. Polifenolna reaktivnost grupa u molekuli vrlo malo varira od tanina do tanina, tako da za separaciju na bazi kemijske razlike praktički ne postoji mogućnost.

*Kirby* i koautori (82) tvrde, da su polifenolni tanini uzajamno vrlo topljivi te da tvore krute otopine koje uzrokuju da se tanini ponašaju kao homogene tvari. Nadalje dok se s jedne strane ističe da taninski ekstrakti pokazuju golem porast topljivosti u organskim otapalima uz tragove vode (25, 112), s druge strane se navodi da je praktički neizvedivo dobivanje *potpuno* bezvodnih ekstrakata.

Gore spomenuta uzajamna topljivost taninskih tvari je i od praktične važnosti jer se time, odnosno parcijalnim uklanjanjem nekih komponenata, može protumačiti izlučivanje nekih tvari na površini kožnih vlakana (»cvijet« od elag kiseline).

## 2.2 Frakcioniranje kestenova ekstrakta — Fractionation of Chestnut extract

Osušeni kestenov ekstrakt u količini od 50 g promućkan je 2 puta s po 100 ml acetona p.a. (»Kemika«), a zatim još 9 puta s po 50 ml istog otapala. Svako mućkanje trajalo je prosječno 15 dana. Nakon svakog mućkanja dekantiran je aceton koji je otopio frakciju K-1.

Sve dekantirane otopine su pomiješane, uparene i konačno osušene nad silikagelom u vakuumu. Sušenje ove, kao i pojedinih kasnije navedenih frakcija nad silikagelom u vakuumu trajalo je oko 60 dana, a kontrolirano je vaganjem. Isto tako je osušena i preostala frakcija K-2. Količina dobivene supstance K-1 iznosila je 25,94 grama, a K-2 24,70 grama.

Nakon sušenja i vaganja frakcija K-2 je mućkana 6 puta s po 100 ml metanola. Svako mućkanje je trajalo 2 dana. Otopine otopljenog dijela frakcije K-2 su spojene, koncentrirane, isparene pod sniženim tlakom nad silikagelom te su dale frakciju K-21. Preostali neotopljeni dio je frakcija K-22. Nakon sušenja nad silikagelom u vakuumu dobilo se 12,14 grama frakcije K-21 i 11,97 grama frakcije K-22.

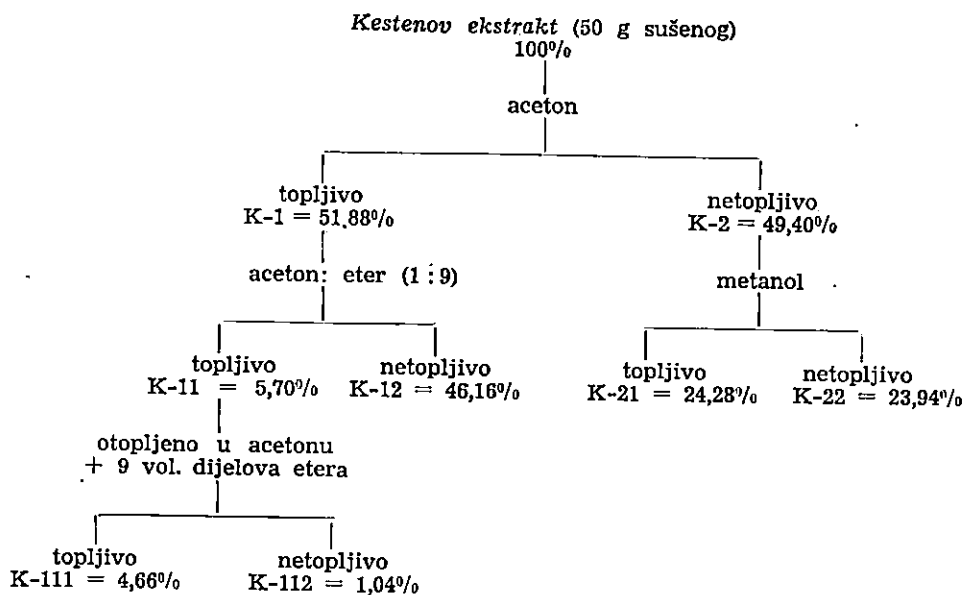
Na frakciju K-1 dodano je 35 ml acetona, a zatim je uz jako potresivanje dodano 315 ml etera (9 puta više od acetona) i promućkano. Nakon toga otopina je dekantirana. Na talog je opet dodano 35 ml acetona i 315 ml etera, promućkano, itd. Ta separacija frakcije K-1 obavljena je 4 puta na gore opisani način a mućkanje je svaki puta trajalo 6 dana. Nakon zadnje dekantacije spojene su sve četiri otopine, profiltrirane i djelomično uparene u frakciju K-11. Talog je frakcija K-12. Obje frakcije su zatim sušene nad silikagelom u vakuumu. Količina dobivene tvari K-11 iznosila je 2,55 grama, a K-12 tvari 23,08 grama.

Nakon sušenja frakcija K-11 otopljena je u deseterostrukoj (28,5) količini acetona, odnosno u 36,0 ml, a zatim je dodana deveterostruka volumna količina etera (prema acetonu), tj. 324 ml. Iza jednosatnog mućkanja ostavljena je da stoji oko 20 sati. Talog je frakcija K-112, a u otopini ostaje K-111. Nakon sušenja nad silikagelom u vakuumu dobivena količina K-112 iznosila je 0,52 grama, a K-111 2,33 grama.

Konačno su dobivene ove frakcije:

|                |           |            |
|----------------|-----------|------------|
| frakcija K-111 | . . . . . | 2,33 grama |
| " K-112        | . . . . . | 0,52 "     |
| " K-12         | . . . . . | 23,08 "    |
| " K-21         | . . . . . | 12,14 "    |
| " K-22         | . . . . . | 11,97 "    |

Slika 3 daje pregled frakcioniranja kestenova ekstrakta. Neslaganje zbroja do 100% je zbog nedovoljnog sušenja.



Slika 3. Shema frakcioniranja kestenova taninskog ekstrakta pomoću otapala.

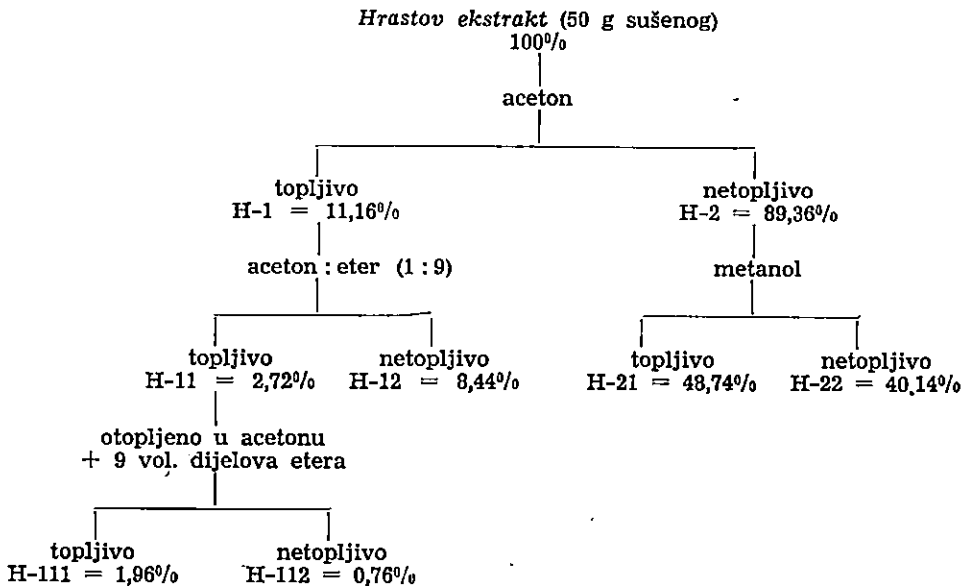
### 2.3 Frakcioniranje hrastova ekstrakta — Fractionation of Oak extract

Frakcioniranje osušenoga hrastova ekstrakta izvedeno je potpuno analogno kao i kod, već opisanoga, kestenova ekstrakta (Sl. 3).

Frakcioniranjem dobivene su slijedeće frakcije:

|                |           |            |
|----------------|-----------|------------|
| frakcija H-111 | . . . . . | 0,98 grama |
| " H-112        | . . . . . | 0,38 "     |
| " H-12         | . . . . . | 4,22 "     |
| " H-21         | . . . . . | 24,37 "    |
| " H-22         | . . . . . | 20,07 "    |

Slika 4 daje pregled frakcioniranja hrastova ekstrakta. Neslaganje zbroja do 100% je zbog nedovoljnog sušenja.



Slika 4. Shema frakcioniranja hrastova taninskog ekstrakta pomoću otapala

#### 2.4 Frakcioniranje rujeva ekstrakta — Fractionation of Sumach extract

Osušeni rujev ekstrakt (50 g) promućkan je prvo s 150 ml acetona p.a. (»Kemika«), a kasnije još pet puta s po 100 ml acetona. Svako mućkanje je trajalo 6 dana. Dekantacijom je dobivena otopljena frakcija R-1 (vrlo malo), dok je daleko veći dio ostao neotopljen R-2.

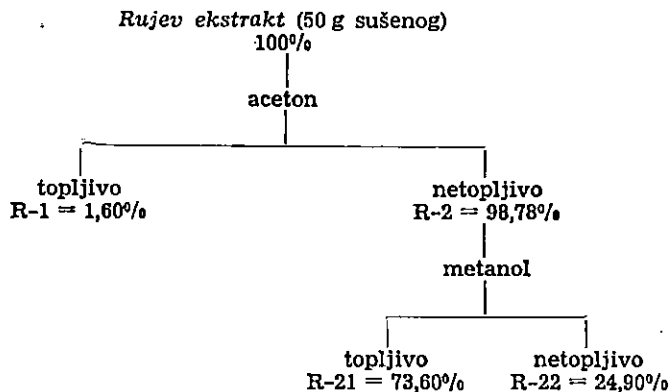
Nakon sušenja (oko 60 dana) nad silikagelom u vakuumu dobiveno je 0,80 grama R-1 i 49,25 grama R-2. Količina dobivene frakcije R-1 je toliko mala, da nije dalje frakcionirana.

Osušena frakcija R-2 mućkana je 9 puta s po 100 ml metanola. Svaki put prosječno pet dana. Nakon otparivanja i sušenja nad silikagelom u vakuumu dobivena je metanolom frakcija R-21, dok je frakcija R-22 ostala neotopljena. Dobiveno je 36,80 grama frakcije R-21 i 12,45 grama frakcije R-22. Daljnje frakcioniranje nije izvedeno, iako bi bilo potrebno — naročito frakcije R-21 zbog analogije frakcioniranja s ekstraktima kestena i hrasta.

Dobiveno je ukupno:

|                        |            |
|------------------------|------------|
| frakcija R-1 . . . . . | 0,80 grama |
| " R-21 . . . . .       | 36,80 "    |
| " R-22 . . . . .       | 12,45 "    |

Slika 5 shematski prikazuje tu frakcionaciju. Odstupanja od 100% su vjerojatno zbog sušenja, koje je vrlo teško izvedivo.



Slika 5. Shema frakcioniranja rujeva taninskog ekstrakta pomoću otapala

### 3. Semimikro taninska analiza taninskih ekstrakata i frakcija *Semimicro tannin analysis of tannin extracts and fractions*

#### 3.1 Uvod — Introduction

Kruti taninski ekstrakti kestena, hrasta i ruja kao i njihove frakcije ispitani su na sadržaj tanina, netanina i netopljivoga semimikro taninskom analizom.

Semimikro taninskoj analizi pribjeglo se zbog malih količina tvari pojedinih ekstrakata, naročito nekih frakcija.

Semimikro taninska analiza po filter metodi opisana je i razrađena po *Grassmanu* i koautorima (56). Autori se drže propisa službene filter metode s time, da je pribor smanjen, a količina ispitivane tvari iznosi jednu desetinu od propisane za makro taninsku analizu. Kako autori navode, metoda se u stotinama ispitivanja pokazala kao dobra. Svoju tvrdnju autori potkrepljuju i tabelarnim pregledom cijelog niza taninskih analiza, izvedenih po makro- i semimikro metodi.

#### 3.2 Metode rada i pribor za semimikro taninsku analizu — Working methods and utensils for semimicro tannin analysis

##### 3.21 Određivanje sadržaja vode — Determination of water content

Sadržaj vode određivao se indirektno kao razlika do 100% kod taninske analize. Osim toga direktno je određivan tako da se oko 1 g tvari odvajalo s točnosti od 0,1 mg u posudicu za vaganje s ubrušenim čepom i sušilo kod 100°C do konstantne težine (efektivna voda).

##### 3.22 Priprema analitičke otopine — Preparation of analytical solution

Za makroanalize po filter metodi uzima se za 1000 ml analitičke otopine  $\frac{400}{x}$  g ekstrakta ( $x$  = postotak tanina u ekstraktu). U našim slučajima odvaga je iznosila 0,5—0,6 g. Odvagnuti ekstrakt je prelišen desetorostrukom količinom kipuće

destilirane vode i miješanjem na vodenoj kupelji jednoliko suspendiran. S oko 40 ml kipuće destilirane vode suspenzija je prelivena u odmjernu tikvicu od 100 ml uz dodatak destilirane vode do oko 90 ml. Nakon toga se tikvica hladi u vodi od 18°C (temperatura ne smije biti niža) uz često potresivanje, da ne dođe do pothlađivanja otopine uz stijenke tikvice. Kad se postigne 18°C, tikvica se dopuni do 100 ml s destiliranom vodom, promućka i filtrira.

### 3.23 *Određivanje ukupnoga isparnog ostatka — Determination of the total evaporation residue*

Od pripremljene analitičke otopine otpipetira se 5 ml u srebrnu zdjelicu s ravnim dnom (promjer 3 cm, visina 2 cm, težina oko 6,4 g).

Zdjelica se stavi na vodenu kupelj (na porcelanski prsten). Sadržaj se ispari do suha, a zatim kroz 4 sata suši u sušioniku kod 98,5–100°C. Iz literature i vlastitim ispitivanjem utvrđeno je sušenje kroz 4 sata kao najoptimalnije.

Srebrne zdjelice se prije svake analize peru koncentriranom solnom kiselinom, isperu vrućom destiliranom vodom i zatim suše u sušioniku do konstantne težine. Zbog pranja nastaju gubici, pa se zdjelice moraju prije svake analize vagati. Prosječni gubitak težine zdjelice iznosi oko 0,013% od početnih težina zdjelica.

### 3.24 *Određivanje netopljivoga — Determination of insoluble matter*

Netopljivo se određuje analogno kao kod makroanalize, tj. filtracijom preko filter svijeće kod sobne temperature. Upotrijebljene su svijeće iz specijalnoga poroznog porcelana, proizvedene od Berkefeld-filter društva (Celle). Dužina svijeće je 60 mm, a promjer 15 mm. Nove svijeće prane su nekoliko dana 10%-tnom solnom kiselinom, a zatim dobro isprane vrućom destiliranom vodom i osušene kod 100°C. Cilindar u koji se postavi svijeća i otopina za filtriranje visok je ukupno 120 mm. Gornji (širi) dio je 40 mm promjera i 45 mm visine, a donji (uži) dio ima promjer 25 mm i visinu 75 mm. Oblik cilindra omogućuje malen utrošak otopine. Usisna cijev ima razliku nivoa od 360 mm (kod makroanalize 750 mm). Prije filtracije svijeća stoji u otopini oko 10 minuta i istom tada se počinje s izvlačenjem. Analogno kao kod makroanalize prvih se 25 ml odbaci. Od daljnjega bistrog filtrata otpipetira se 5 ml u srebrnu zdjelicu, ispari do suha na vodenoj kupelji, suši na 98°C kroz 4 sata, ohladi u vakuumu (eksikatoru) i važe. Po završenoj filtraciji filter-svijeće se peru u toploj krom-sumpornoj kiselini i ostave preko noći, a zatim se isperu temeljito vrućom destiliranom vodom i osuše.

### 3.25 *Određivanje netanina — Determination of non-tannins*

Za određivanje netanina u našim analizama koristila se filter metoda. Radi se *Procterovim* filter zvonom, ali je zvono manjih dimenzija, tj. dužina mu je 50 mm, a unutrašnji promjer 11 mm, promjer kapilare 1,5 mm, a dužina cijevi 320 mm. U gornji kraj zvona stavi se malo vate, a zatim  $0,9 \pm 0,05$  g kromiranoga kožnog praha. U ovim je analizama upotrijebljen slabo kromirani darmstadski kožni prah. Zvono se stavi u stakleni cilindar visine 75 mm i promjera 20 mm u koji se ulijeva otopina. Nakon što se zvono, ispunjeno kožnim prahom, napije otopinom, povuče se zrak na kraju kapilare tako da tekućina počne kapati u menzuru. Broj kapi u minuti iznosi 7–9. Prvih 3 ml se odbaci, a od slijedećih 6 ml otpipetira se točno 5 ml, otpari na vodenoj kupelji, a zatim suši 4 sata u sušioniku kod 98,5–100°C.

Kod takvog određivanja važan je postupak punjenja zvona kožnim prahom, jer se brzina protjecanja regulira punjenjem. Način punjenja zvona kožnim prahom detaljno je opisan i ilustriran po *E. Grosjeanu* (58), i prema njemu se postupalo u našim analizama.



### 3.26 Određivanje pH — Determination of pH

Od svake analitičke otopine mjereno je pH, ali također i od njezine desetostruko manje koncentracije. Mjerenja su obavljena pH-metrom Iskra MA 5701 s točnosti od dvije decimale. Prije svakog mjerenja obavljeno je baždarenje pomoću KH-ftalata na pH 4,00.

### 3.27 Analize — Analyses

Za svaku ispitivanu tvar obavljena je paralelna analiza. Primjer izračunavanja jedne analize hrastova ekstrakta pokazan je na jednoj frakciji hrastova taninskog ekstrakta.

#### 3.271 Odvaga:

|                               |           |
|-------------------------------|-----------|
| Posudica za vaganje + uzorak: | 30,3380 g |
| posudica za vaganje:          | 29,8270 g |
| odvaga:                       | 0,5110 g  |

#### 3.272 Određivanje ukupnoga isparnog ostatka:

Ovdje se određuje suha tvar koja sadrži tanin (T) + netanin (NT) + netopljivo (Net.).

|                     |          |
|---------------------|----------|
| zdjelica + ostatak: | 6,4315 g |
| zdjelica:           | 6,4067 g |
| isparni ostatak:    | 0,0248 g |

#### 3.273 Određivanje netopljivoga:

Ovdje se određuje suha tvar koja sadrži tanin (T) + netanin (NT).

|                     |          |
|---------------------|----------|
| zdjelica + ostatak: | 6,7228 g |
| zdjelica:           | 6,7000 g |
| ostatak:            | 0,0228 g |

#### 3.274 Određivanje netanina:

Ovdje se određuje suha tvar koja sadrži netanin, dobiven filter metodom.

|                     |          |
|---------------------|----------|
| zdjelica + ostatak: | 6,8352 g |
| zdjelica:           | 6,8295 g |
| ostatak:            | 0,0057 g |

#### 3.275 Određivanje pH-vrijednosti:

pH analitičke otopine (a) = 3,39  
pH a/10 = 4,10

#### 3.276 Izračunavanje:

##### 3.2761 Ukupni isparni ostatak:

u 5 ml ima 0,0248 g  
u 100 ml ima x g

$$\frac{0,0248 \cdot 100}{5} = 0,4960 \text{ g T + NT + Net. u 100 ml (0,5110 g)}$$

u 0,5110 g ima 0,4960 g  
u 100 g ima . x g

$$x = \frac{0,4960 \cdot 100}{0,5110} = 97,06\% \text{ (T + NT + Net.)}$$

3.2762 *Netopljivo:*

u 5 ml ima 0,0228 g  
u 100 ml ima y g

$$y = \frac{0,0228 \cdot 100}{5} = 0,4560 \text{ g T + NT u 100 ml (0,5110 g)}$$

u 0,5110 g ima 0,4560 g  
u 100 g ima y g

$$y = \frac{0,4560 \cdot 100}{0,5110} = 89,24\% \text{ (T + NT)}$$

3.2763 *Netanin:*

u 5 ml ima 0,0057 g  
u 100 ml ima z g

$$z = \frac{0,114 \cdot 100}{0,5110} = 22,31\% \text{ NT}$$

3.2764 *Izračunavanje iz gornjih podataka:*

$$T = (T + NT) - NT = 89,24 - 22,31 = 66,93\%$$

$$\text{Net} = (T + NT + \text{Net}) - (T + NT) = 97,06 - 89,24 = 7,82\%$$

$$\text{H}_2\text{O} = 100 - (T + NT + \text{Net}) = 100 - 97,06 = 2,94\%$$

3.2765 *Izračunavanje na suhu tvar:*

|                  |                |      |   |  |         |
|------------------|----------------|------|---|--|---------|
| T                | — 66,93%       | %T   | = | $\frac{66,93 \cdot 100}{(100 - 2,94)}$ | = 69,00 |
| NT               | — 22,31%       | %NT  | = | $\frac{22,31 \cdot 100}{(100 - 2,94)}$ | = 23,00 |
| Net              | — 7,82%        | %Net | = | $\frac{7,82 \cdot 100}{(100 - 2,94)}$  | = 8,00  |
| H <sub>2</sub> O | — 2,94%        |      |   |  |         |
|                  | <u>100,00%</u> |      |   |  |         |

3.2766 *Izračunavanje omjernog broja (O. B.):*

$$\text{O. B.} = \frac{T \cdot 100}{T + NT} = \frac{69 \cdot 100}{69,0 + 23,0} = 75,0\%$$

3.2767 *Prikazivanje analize u našem radu (prema gornjim podacima) je slijedeće:*

$$\begin{aligned} T &= 69,0\% \\ NT &= 23,0\% \\ \text{Net.} &= 8,0\% \\ \text{OB} &= 75,0\% \\ \text{pH(a)} &= 3,39 \\ \text{pH(a/10)} &= 4,10 \end{aligned}$$

### 3.3 Pregled taninskih analiza — Survey of tannin analyses

Prema naprijed opisanoj metodi obavljene su sve analize taninskih otopina.

Podaci za tanin, netanin i netopljivo izračunati su na suhu tvar zbog lakše usporedbe. Rezultati koji su izneseni na tabeli 1 predstavljaju srednje vrijednosti većeg broja analiza.

Reakcija želatina — kuhinjska sol bila je u svim ispitivanjima negativna.

Taninske analize frakcija K-112, H-111, H-112 i R-1 nisu izvedene zbog premale količine tvari (ispod 2%).

Osim taninskih analiza na tabeli 1 dodan je na kraju i težinski postotak frakcije pojedinih tanina.

Tab. 1

| Frakcija | T%   | NT%  | Net. % | O. B. % | pH anal. otop. | pH 0,1 anal. otop. | % frakcije |
|----------|------|------|--------|---------|----------------|--------------------|------------|
| K        | 81,9 | 17,4 | 0,7    | 82,5    | 3,79           | 4,24               | —          |
| K-21     | 72,8 | 22,7 | 4,5    | 76,4    | 3,71           | 4,40               | 23,94      |
| K-22     | 78,4 | 20,0 | 1,6    | 79,7    | 4,85           | 5,23               | 24,28      |
| K-12     | 79,3 | 18,5 | 2,2    | 80,1    | 3,33           | 4,05               | 46,16      |
| K-111    | 95,0 | 1,9  | 3,1    | 98,1    | 2,80           | 3,50               | 4,66       |
| K-112    | —    | —    | —      | —       | —              | —                  | 1,04       |
| H        | 66,7 | 31,3 | 2,0    | 68,0    | 4,20           | 4,65               | —          |
| H-21     | 60,8 | 37,4 | 1,8    | 61,9    | 3,71           | 4,25               | 48,74      |
| H-22     | 71,8 | 27,1 | 1,1    | 72,6    | 5,19           | 5,45               | 40,14      |
| H-12     | 67,0 | 26,0 | 7,0    | 72,0    | 3,45           | 4,20               | 8,44       |
| H-111    | —    | —    | —      | —       | —              | —                  | 1,96       |
| H-112    | —    | —    | —      | —       | —              | —                  | 0,76       |
| R        | 58,9 | 40,5 | 0,6    | 59,3    | 4,40           | 4,55               | —          |
| R-21     | 62,5 | 33,2 | 4,3    | 65,3    | 4,03           | 4,22               | 73,60      |
| R-22     | 9,2  | 59,5 | 31,3   | 13,4    | 6,70           | 6,79               | 24,90      |
| R-1      | —    | —    | —      | —       | —              | —                  | 1,60       |

Pojava koju su *White* i koautori (165) uočili kod mimoza tanina i *Häglund* (59) kod drugih opažena je i u našim ispitivanjima. Naime, analizom se pokazalo da su pojedine frakcije siromašnije na taninu nego ishodni taninski ekstrakt, a uz istovremeni porast netanina (sve računato na suhu tvar). Uzrok je tome što kod analiziranja s kožnim prahom dolazi do taloženja netanina na kožnom prahu nakon vezanja otopljenih polifenolnih tanina. Ti istaloženi netanini, zbog netopljivosti u vodi, nisu isprani s kožnog praha, pa tako dođu kao tanini. U slučaju frakcija izoliranih iz ekstrakta »separacija netanina i topljivost tanina u različitim frakcijama može uvjetovati, da netanini budu analizirani u odsutnosti topljivih tanina, tako da ne može doći do nikakvog taloženja« (165). Kao posljedica toga može se pokazati viši rezultat netanina od onoga u ishodnom ekstraktu.

Složenost taninskog ekstrakta ovdje pokazuje dvostruko ponašanje, tj. da se jednom pod određenim okolnostima javlja kao tanin, a drugi puta kao netanin.

U našim ispitivanjima opaženo je da se pH-vrijednost ishodne tvari »fracionira«. Naime, suma pH-vrijednosti pojedinih taninskih frakcija

jednaka je pH-vrijednosti ishodnog ekstrakta uzevši u obzir količinu frakcije, kojom sudjeluje u ekstraktu. Računski izvedena pH-vrijednost ekstrakta ne razlikuje se bitno (osim kod ruja) od pH-vrijednosti ekstrakta izmjenog s pH-metrom.

### 3.4 Diskusija rezultata — Discussion of results

1. Obavljena je frakcionacija otapalima kestenova, hrastova i rujeva komercijalnog taninskog ekstrakta u prahu.
2. Od kestenova i hrastova taninskog ekstrakta dobiveno je po pet frakcija, a od rujeva tri frakcije.
3. Taninski ekstrakti kestena, hrasta i ruja kao i njihove frakcije ispitani su na sadržaj tanina, netanina i netopljivoga semimikro taninskom analizom (osim frakcija s prinosom ispod 20%). Obavljeno je određivanje njihove pH-vrijednosti.
4. a) Kod kestenova ekstrakta u acetonu netopljiva frakcija sadrži nešto manji postotak aktivne taninske tvari, ali zato više topljivih netaninskih tvari. U acetonu topljiva frakcija ima neznatno niži sadržaj tanina i nešto povišen sadržaj netanina.  
b) Kod hrastova ekstrakta frakcija netopljiva u acetonu pokazuje kod topljiva dijela (H-22) vrlo osjetno povećanje tanina i znatno smanjenje netanina. Frakcija, topljiva u metanolu (H-21) pokazuje značajno smanjenje tanina uz veoma veliko povećanje netanina. Frakcija, topljiva u acetonu (H-12) pokazuje isti sadržaj tanina kao izvorni ekstrakt uz pojavu velikog sadržaja netopljivoga.  
c) Kod rujeva ekstrakta frakcija netopljiva u acetonu daje veoma povoljne rezultate, tj. znatno se povećava sadržaj tanina, smanjuju netanini, ali se osjetljivo povećava netopljivo. Netopljiva frakcija u metanolu (R-22) sadrži vrlo malo tanina, velike količine netanina i veoma velike količine netopljivoga. Frakcije, koja je topljiva u acetonu, dobiveno je vrlo malo pa se zato nije mogla izvesti taninska analiza.
5. Pokazalo se da je suma pH vrijednosti pojedinih frakcija, uzevši u obzir količinu frakcije, približno jednaka pH-vrijednosti ishodnog ekstrakta.  
Tanini i njihove frakcije podvrgnuti su dalje kromatografskom i spektrometrijskom ispitivanju.

### 4. Kromatografska ispitivanja taninskih ekstrakta i frakcija *Chromatographic investigations of tannin extracts and fractions*

#### 4.1 Uvod — Introduction

Za ispitivanje tanina kestena, hrasta i ruja u našem je radu primijenjena papirna kromatografija, jer se pokazala sposobnom za karakterizaciju polifenolnih tvari (82, 83). Kod polifenolnih tvari postoje male razlike u kemijskim reakcijama s obzirom na njihovu fenolnu reaktivnost,

koja dominira. Osim toga tanini zbog velike uzajamne topljivosti tvore krute otopine u kojima se grupe tvari ponašaju kao jedna homogena tvar. Tako se npr. frakcija, izolirana iz ekstrakta ne topi u otapalu pomoću kojeg je izolirana — bila je topljiva samo uz prisutnost drugih tvari. Isto tako ima frakcija koje se lako tope u otapalu, s kojim nisu mogle biti odijeljene iz cijelog ekstrakta, jer se on ponaša kao kruta otopina (165). Ta pojava čini, kako je već prije naglašeno, poteškoće kod frakcioniranja.

Papirna kromatografija se, međutim, ipak pokazala zadovoljavajućom za separaciju takve kompleksne smjese kao što je tanin, a naročito ako se kombinira s frakcioniranjem pomoću otapala.

Ispitivanja tanina su obavljena na različite načine, a dalje je dan samo pregled ispitivanja tanina pomoću papirne kromatografije prema dostupnoj literaturi.

#### 4.2. Papirna kromatografija tanina — Paper chromatography of tannins

Analiza taninskog materijala pomoću papirne kromatografije spominje se u literaturi prvi puta 1944. godine (29). Do godine 1952. ima još registriranih 11 radova koji su dani u opisu literature.

Autori ispituju različite tanine i različitim načinima.

Kružnom papirnom kromatografijom 5%-tnih otopina uz mobilnu fazu 40% octenu kiselinu ispitivano je 10 vrsta taninskih ekstrakta (75), a među njima i ekstrakti hrasta, kestena i ruja. Rezultat ispitivanja je kod hrasta 7, kod kestena 4 i kod sumaha 5 različito obojenih zona pod UV-svjetlom.

U svojem prvom radu *White* (164) je pokazao da je quebracho taninski ekstrakt smjesa velikog broja raznolikih stvari. Slično opaža kasnije i *Hillis* (67) za *Eucalyptus* *kinos*, a ispitivanjem niza drugih tanina (gambir, katehin, quebracho, mimoza, mirobalan, malet i mirtan) to i potvrđuje (68).

*Kirby* s koautorima (81) je ispitao, uzlaznom metodom uz različita otapala 23 vrste taninskih ekstrakata, a među njima i taninske ekstrakte hrasta, kestena i sumaha. Dobiveni rezultati dani su na tabeli 2. Mrlja s Rf 0,65—0,66 je galna kiselina (u tabeli potertano).

Dok rezultati prikazani na tabeli 2 nesumnjivo pokazuju složenost ekstrakta, *Schmidt* i *Lademann* (146) su, ispitujući hidrolizirajuće tanine, dobili samo jednu mrlju. Uzrok tome su prazarijeđene otopine, premalo osjetljivi reagensi za prskanje i nepovoljna mobilna faza.

Isto su tako po jednu mrlju dobili *Putnam* i *Bowles* (114) ispitujući mimozu, gambir, mangrovu i quebracho. Oni su upotrijebili terciarni butanol: 0,1N pufer (pH = 9) — 1 : 1, za jednosmjernu silaznu metodu na *Whatman* papiru 11.

Isti autori (114) kažu da, ispitujući svoj mimoza ekstrakt (117) metodom *Kirby* i koautora i uz njihove uvjete (82), nisu dobili nikakve ni vidljive ni fluorescentne mrlje u UV-svjetlu, izuzev plavobijele fluorescentne mrlje na startu. Dobili su (s bis-diazotiranim benzidinom) samo jednoličnu trokutastu mrlju s bazom na prvom smjeru kretanja. Smatraju da su svojim načinom dobili bolje rezultate te zaključuju, da je ekstrakt homogen i da mu odgovara iznesena osnovna formula.

Svoj daljnji rad su *Kirby* i koautori usmjerili na ispitivanje mimozina (82) i quebracho (83) taninskog ekstrakta. Nakon frakcioniranja otapalima autori primjenjuju dvosmjernu uzlaznu kromatografiju. Ispitivanjem mimoza taninskog ekstrakta našli su 10 fluorescentnih mrlja nakon izlaganja amonijskim parama te 27 mrlja nakon prskanja amonijakalnom otopinom srebrnog nitrata. Separacija komponenata mimoza taninskog ekstrakta je prva stvarna frakcionacija jednoga taninskog ekstrakta. Kod quebracho ekstrakta dobili su 17 glavnih i 23 sporedne fenolne komponente te 21 spoj koji fluorescira.

Tab. 2

| Taninski ekstrakt | Mobilna faza  | Način razvijanja mrlje                                      | Rf i boja mrlje  |
|-------------------|---|---|--|
| Kesten            | n-butanol:<br>octena kisel.:<br>voda<br>(4 : 1 : 5) | Fluorescentne mrlje   | 0,75 — plava   |
|                   |   | Fluorescentne mrlje<br>nakon izlaganja amonijakalnim parama | 0,75 — plava   |
|                   |   | Amonijakalni srebrni nitrat (7 tamnih mrlja)                | 0,34 — blijedožuta<br>0,03 0,07 0,12<br>0,19 0,30 0,41   |
|                   |   | Fluorescentne mrlje   | <u>0,65</u>  |
| Hrast             | "   | Fluorescentne mrlje   | 0,05 — blijedožuta<br>0,38 — plava<br>0,81 — plava   |
|                   |   | Fluorescentne mrlje<br>nakon izlaganja amonijevim parama    | 0,34 — žuta  |
|                   |   | Amonijakalni srebrni nitrat (6 tamnih mrlja)                | 0,62 — žuta<br>0,03 0,11 0,19<br>0,24 0,26 <u>0,65</u>   |
|                   | sek-butanol<br>(zasić. vodom)                       | Amonijakalni srebrni nitrat (5 tamnih mrlja)                | 0,05 0,08 0,12<br>0,22 0,37  |
| Sumah             | n-butanol:<br>octena kisel.:<br>voda<br>(4 : 1 : 5) | Fluorescentne mrlje   | 0,07 — žuta i bijela<br>0,26 — bijela<br>0,40 — bijela<br>0,52 — bijela<br>0,65 — apsorpcija<br>0,77 — bjelkasta<br>0,88 — plava |
|                   |   | Fluorescentne mrlje<br>nakon izlaganja amonijevim parama    | 0,05 — bijela<br>0,22 — plava<br>0,35 — žuta<br>0,48 — žuta<br>0,62 — apsorpcija<br>0,71 — žuta<br>0,88 — bijela                 |
|                   |   | Amonijakalni srebrni nitrat (8 tamnih mrlja)                | 0,04 0,07 0,13<br>0,22 0,33 0,50<br><u>0,66 0,89</u>   |

Primijenivši dvodimenzionalnu kromatografiju za ispitivanje taninskih ekstrakata *White* i koautori (165) su, među ostalima, kromatografirali i kestenov ekstrakt. Kromatogram je vrlo sličan našem. Mobilne faze, koje su koristili, su sljedeće:

- prvi smjer — N/20 HCl zasićen terc. amilnim alkoholom,  
drugi smjer — sekundarni butanol zasićen s N/20 HCl.

Kromatogram je razvijen amonijakalnim srebrnim nitratom. Nađene su galna i elag kiselina.

Kvantitativno mjerenje biljnih fenola metodom transparencije na papirnim kromatogramima opisali su *Bradfield* i *Flood* (14). Oni su jednosmjerno kromatografirali različite tvari na *Whatman* papiru 1 s mobilnom fazom n-butanol-octena kiselina-voda, izrezali odgovarajuće zone i mjerili njihov UV-spektar.

Slično su kvantitativno ispitivanje pokušali primijeniti na taninske ekstrakte *King* i *White* (24) mjerenjem UV-spektra fisetina.

Daleko bolje rezultate isti su autori (24) dobili spektrofotometriranjem reflektiranog svjetla komponenata i uspoređivanjem sa standardima. Mjerili su galnu kiselinu koja, razvijena smjesom feriklorida i fericijanida (165), daje mrlju s maksimumom optičke gustoće kod 680 m $\mu$ . Kao nul-podlogu (blank) koristili su ili neprskani papir, ili magnezijev karbonat. Istom metodom mjerili su galnu kiselinu u quebracho ekstraktu, glukozu i arabinozu u mimoza ekstraktu, katehin u mimoza ekstraktu, galnu i m-digalnu kiselinu u taninskoj kiselini, itd.

Dvodimenzionalnom kromatografijom služi se i Roux (125) za određivanje kondenziranih tanina u koži, a uz upotrebu 3 N HCl otopine kao specifičnog reagensa na leukoantocijanidine. Koristeći tu reakciju, pretvara leukoantocijanidine u antocijanidine koji su karakteristični za pojedine ekstrakte. Među ispitivanim taninima autor navodi, da tanin kestena i općenito hidrolizirajući tanini ne daju antocijanidinsku reakciju.

Kromatografska ispitivanja obavlja i Del Pezzo ispitujući netanine (33) kao i hidrolitičke produkte kestenovine (34).

Hathway (61, 62) kod određivanja flobatanina hrastove kore koristi dvosmjernu uzlaznu kromatografiju uz slijedeće mobilne faze: (I). 6% octena kiselina s 2% mravlje kiseline i (II). butan-2-ol: octena kiselina: voda (14 : 1 : 5). Zadnju mobilnu fazu koristio je za kromatografsko dobivanje katehina.

Papirnu kromatografiju koriste King, Kirby i White praktički u svim svojim radovima, a osim njih i niz drugih autora.

#### 4.3 Eksperimentalni dio — Experimental

U ovom radu je primijenjena dvosmjerna uzlazna papirna kromatografija.

Taninski ekstrakti, njihove frakcije i standardne tvari otopljeni su u smjesi: voda : metilcelosolv : acetone (2 : 1 : 1) za dobivanje 20%-tnih otopina (standardne tvari kao 2%tne). Te su se koncentracije pokazale kao najpovoljnije.

Od svake otopine stavljeno je mikropipetom 5  $\mu$ l u donji lijevi ugao papira na udaljenost od oko 3 cm od donjega i lijevog ruba papira. Nanošena je dakle količina od 1000  $\mu$ g. Količine koje se obično nanose, tj. 10—100  $\mu$ g kao 0,1—1%-tne otopine (28) pokazale su se nedovoljnima, jer su mnoge mrlje vidljive tek kod većih koncentracija.

Svi su eksperimenti rađeni na kromatografskom papiru *Schleicher-Schüll* 2043 b, formata 29×30 cm, kod čega je dulja strana upotrijebljena za I. smjer. Papir je spojen pomoću 2 staklene spojnice prvo uzduž dulje strane, a nakon izvršenog kromatografiranja u I. smjeru uzduž kraće strane. Po dva papira, stavljena u *Petrijeve* zdjelice s mobilnom fazom, razvijana su pod staklenim zvonom, obrubljenim gumom na staklenoj ploči kod sobne temperature.

Kao mobilna faza za I. smjer upotrijebljena je voda zasićena terciarnim amilnim alkoholom i zakiseljena octenom kiselinom (sadržaj octene kiseline = 0.1%). Octena kiselina u maloj količini sprečava ionizaciju polifenolnih tvari (82, 165). Niz mobilnih faza za tanine navodi *Hillis* (68).

Nakon kromatografiranja u I. smjeru, koje je trajalo oko 5 sati, kromatogrami su izvađeni ispod zvona i sušeni u tami kod sobne temperature.

Za II. smjer kromatografiranja upotrijebljen je sekundarni butanol zasićen vodom. Kromatografiranje u II. smjeru trajalo je oko 20 sati.

Po završetku kromatografiranja kromatogrami su sušeni kod sobne temperature u mraku.

Malo vlažni, a zatim i potpuno osušeni kromatogrami promatrani su pod UV-svjetlom (živina visokotlačna svjetiljka s nikalj-oksidi filtrom) zbog registriranja fluorescentnih mrlja.

Nakon označivanja fluorescentnih mrlja kromatogrami su prskani amonijakalnom otopinom srebrnog nitrata u mraku, gdje su i osušeni. Polifenolne tvari s tim reagensom daju tamno sive, tamno smeđe ili crne mrlje.

Amonijakalni srebrni nitrat pripremljen je tako da je na 20 ml 5%-tne vodene otopine srebrnog nitrata dodan višak 10%-tnog amonijeva hidroksida za otapanje nastalog srebrnog oksida (81). Nakon otapanja otopina je dopunjena vodom do 100 ml i tada prskana pomoću prskalice.

Kromatogrami, osušeni nakon prskanja amonijakalnim srebrnim nitratom fiksirani su oko 30 minuta pomoću 10%-tne otopine natrijeva tiosulfata, a zatim prani u tekućoj vodi oko 1 sat i sušeni.

Osim navedenih reagensa kromatogrami su ispitivani i prskani anilinfталatом (»Merck-Sprühareagenz f. Chromatographie) na šećere, a zatim sušeni oko 10 minuta na 105 °C. Dobivene su smeđasto-crvenkaste mrlje.

King i White (78) daju slijedeći pregled reagensa koji se upotrebljavaju za prskanje kromatograma uz odgovarajuću literaturu za svaki pojedini reagens:

1. feriklorid, fericijanid — fenoli općenito,
2. bis-diazotirani benzidin — fenoli općenito i razlikovanje katehol-pirogalola od resorcinol-floroglucinola,
3. amonijakalni srebrni nitrat — fenoli općenito.
4. vanilin/HCl — floroglucinolne grupe (hladno), resorcinolne grupe i leukoantocijanini (vruće),
5. 1% HCl u etanolu — leukoantocijanini (vruće),
6. alkalijske, a zatim kiseline — za dihidroflavonole (npr. fustin),
7. anilinfталat — za reducirajuće šećere,
8. etilen diamin — galna kiselina i galoil-derivati,
9. U. V. (s i bez amonijevih para) — fluorescentni spojevi općenito.

Mjerenje Rf-vrijednosti pojedinih mrlja obavljeno je pomoću prepravljene sprave za nanošenje tangenta za lukove zakrivljenosti. Sprava je analogna s *Jerchel-Mohleovim* razmiernim šestarom (28). Očitavanju se direktno Rf · 100 vrijednosti s točnošću 0.2. U cijelom radu Rf-vrijednosti su izražene kao 100 puta veće, tj. Rf · 100.

#### 4.4 Kromatografija standardnih supstanci — Chromatography of standard substances

Već opisanom tehnikom ispitane su slijedeće standardne tvari (strukturne formule su dane kod IR-spektrometerskih mjerenja):



1. resorcin — »Merck«
2. pirogalol — Schmidt\*
3. galna kiselina — „
4. elag kiselina — „
5. 3,6 digaloiilglukoza — „
6. pentagaloilglukoza — „
7. hebulinska kiselina — „
8. hebulagna kiselina — „
9. d-katehin — »Fluka« AG-purum
10. fisetin — »Fluka« AG-puriss.

Najprije su sve standardne tvari, svaka posebno, kromatografirane samo u I. smjeru. Zatim su sve tvari, posebno, kromatografirane samo u II. smjeru. Tabela 3 prikazuje Rf-vrijednosti pojedinih tvari posebno

Tab. 3

| Tvar | Rf u I. smjeru | Rf u II. smjeru | Primjedba  |
|------|----------------|-----------------|--|
| 1.   | 77,5           | 92,8            |  |
| 2.   | 70,7           | 83,5            |  |
| 3.   | 53,2           | 73,5            | srednje vrijednosti<br>plava fluorescencija na<br>startu |
| 4.   | 52,6           | 84              |  |
| 5.   | 35,3           | 49,2            |  |
| 6.   | 56,2           | 67,5            |  |
| 7.   | 14,2           | 37,4            | trag i kod Rf 16,4 i 11,2                                |
| 8.   | 26,3           | 24,7            | trag i kod Rf 10,8                                       |
| 9.   | 55,0           | 80,0            |  |
| 10.  | 6,6            | 90,5            | jaka žuta fluorescencija                                 |

u I, posebno u II. smjeru. Otopina uzorka za kromatografiju je 2%, a pripravljena je u sastavu voda : metilcelosolv : aceton (2 : 1 : 1). Na-start je nanoseno 5  $\mu$ l otopine. Prskano je amonijakalnom otopinom srebrnog nitrata.

Nakon ispitivanja standardnih tvari posebno u I, posebno u II. smjeru ispitane su dvodimenzionalno galna i elag kiselina. Na start

Tab. 4

| Tvar           | Rf I | Rf II |
|----------------|------|-------|
| galna kiselina | 55,0 | 72,5  |
| elag kiselina  | 65,0 | 81,6  |

\* Standardne tvari, navedene pod brojem 2—8 poklon su prof. dr O. Th. Schmidta, Sveučilište Heidelberg, na čemu mu se i ovom prilikom zahvaljujem. — Standard substances under Nos. 2—8 are a gift by Prof. Dr. O. Th. Schmidt, University Heidelberg, for which also on this occasion I am expressing him my thanks.

je stavljeno 5  $\mu$ l 1 % otopine galne kiseline i veća količina elag kiseline (jer je skoro netopljiva u stalno upotrebljavanoj smjesi otapala). Prskano je amonijakalnom otopinom  $\text{AgNO}_3$ . Rezultati su dani u tabeli 4.

Promatranjem u UV-svjetlu opažene su dvije žute fluorescentne mrlje uz mrlju galne kiseline. Oko Rf (I) 5 do 13 i Rf (II) oko 78 nalazi se skupina od tri žute fluorescentne mrlje. Mrlje potječu od nepoznatog onečišćenja (fisetin ?).

U UV-svjetlu opažene su žute fluorescentne mrlje na istoj lokaciji kao i tri mrlje kod galne kiseline. Osim toga opažena je mrlja crvene fluorescencije na lokaciji Rf (I) 27,6 i Rf (II) 92,2. Na startu ostaje plava fluorescentna mrlja.

Uspoređujući podatke u tabeli 4 s onima u tabeli 3, opaža se dobro podudaranje za galnu kiselinu, dok se Rf I za elag kiselinu znatno razlikuje.

Nakon tih uvodnih ispitivanja standardnih tvari prešlo se na dvodimenzionalnu kromatografiju smjese standardnih tvari. Na start su nanosene slijedeće količine tvari (Tabela 5):

Tab. 5

| Standardna tvar         | Količina 2%-tnih otopina za kromatograme »A« i »B« |              |
|-------------------------|--|--------------|
|                         | »A«  | »B«          |
| 1. resorcin             | 5,0 $\mu$ l  | 5,0 $\mu$ l  |
| 2. pirogolol            | 3,0 $\mu$ l  | 5,0 $\mu$ l  |
| 3. galna kiselina       | 5,0 $\mu$ l  | 5,0 $\mu$ l  |
| 4. elag kiselina        | 10,0 $\mu$ l                                       | 10,0 $\mu$ l |
| 5. 3,6 digaloil-glukoza | 4,0 $\mu$ l  | 5,0 $\mu$ l  |
| 6. pentagaloil-glukoza  | 3,0 $\mu$ l  | 5,0 $\mu$ l  |
| 7. hebulinska kiselina  | 3,0 $\mu$ l  | 5,0 $\mu$ l  |
| 8. hebulagna kiselina   | 3,0 $\mu$ l  | 5,0 $\mu$ l  |
| 9. katehin              | 5,0 $\mu$ l  | 5,0 $\mu$ l  |
| 10. fisetin             | 0,5 $\mu$ l  | 0,5 $\mu$ l  |

Nakon stavljanja otopine prve tvari mrlja je osušena, zatim je stavljena otopina druge tvari, itd. Mobilne faze bile su standardne.

Po završetku razvijanja kromatograma u oba smjera, isti su promatrani pod UV-svjetlom, pa su zapažene slijedeće fluorescencije: na startu žućkasta mrlja te vrlo intenzivna žuta mrlja fisetina stopljena sa zelenkastom.

Prskanjem kromatograma amonijakalnim srebrnim nitratom pokazale su se mrlje i drugih tvari, kako se vidi iz slike 6. Na slici 6 prikazan je kromatogram »B«. Na startu je ostala jaka mrlja. Brojevi na slici označuju tvari, kojih su Rf vrijednosti izmjerene na kromatogramima »A« i »B« u I. i II. smjeru, dane u tabeli 6.

Usporede li se Rf vrijednosti standardnih tvari kromatografiranih u smjeru I. pojedinačno (Tab. 3) i u smjesi (Tab. 6), opaža se da su Rf standardnih tvari u smjesi redovno manji za 2—6 jedinica. U smjeru

Tab. 6

| Tvar                     | Rf I. smjer |      | Rf II. smjer |      | Primjedba                   |
|--------------------------|-------------|------|--------------|------|-----------------------------|
|                          | »A«         | »B«  | »A«          | »B«  |                             |
| 1. resorcin              | 71,0        | 72,0 | 93,0         | 93,0 |                             |
| 2. pirogalol             | 66,6        | 66,0 | 84,4         | 82,5 |                             |
| 3. galna kiselina        | 49,0        | 47,9 | 68,2         | 67,2 | veliki trag u<br>II. smjeru |
| 4. elag kiselina         | 53,4        | 53,5 | 89,2         | 87,0 |                             |
| 5. 3,6 digaloiil-glukoza | 31,2        | 31,3 | 49,7         | 54,2 |                             |
| 6. pentagaloiil-glukoza  | 49,5        | 50,5 | 64,5         | 68,9 |                             |
| 7. hebulinska kiselina   | 12,8        | 12,3 | 34,2         | 37,5 |                             |
| 8. hebulagna kiselina    | 22,7        | 22,4 | 26,1         | 27,1 |                             |
| 9. d-katehin             | 49,0        | 51,5 | 83,0         | 80,0 |                             |
| 10. fisetin              | 3,6         | 2,3  | 85,5         | 85,2 | žuta fluorescencija         |
| 10a. fisetin             | 3,6         | 2,3  | 91,5         | 91,0 | zelena fluorescencija       |

II. te razlike variraju. Može se očekivati da će i kod kromatografije tanina i frakcija određene tvari imati niže Rf vrijednosti, naročito u I. smjeru, nego što bi ih pokazale pojedinačno kromatografirane.

#### 4.5 Diskusija rezultata — Discussion of results

1. Kromatografirane su standardne tvari pojedinačno i u smjesi. Nađene su Rf vrijednosti za I. i II. smjer kromatografiranja.
2. Rf vrijednosti standardnih tvari, ispitivanih pojedinačno i u smjesi, uglavnom se podudaraju.
3. Zapaženo je da su Rf-vrijednosti tvari, ispitivanih u smjesi za I. smjer sve niže za Rf 2—6 od Rf vrijednosti tvari ispitivanih pojedinačno (I. smjer). To bi se moglo protumačiti uzajamnim djelovanjem tvari u smjesi.

#### 4.6 Kestenov tanin — Chestnut tannin

##### 4.6.1 Uvod — Introduction

Kestenovo drvo, tj. drvo pitomog kestena (*Castanea sativa* Mill., *C. vesca* Gaertn.) ima slijedeći kemijski grupni sastav (156):

- 0,41% pepela
- 4,72% ekstrakta smole (alkohol-benzen 1 : 1)
- 34,65% lignina (po *Ender-Ubelu*)
- 19,69% pentozana
- 20,10% topljivoga u 1% NaOH
- 42,0% celuloze (po *Kürschneru*)
- 41,86% celuloze (po *Cross-Bevanu*)
- 2—3% sadržaj škroba
- 12,5% tanina u kori

- 7,4% tanina u bjeljiki
- 8,7% tanina u srži
- 8,2% tanina ukupno u drvu
- 8,5% tanina u okoranom drvu

Prilikom istraživanja kemijskog sastava kore, bijeli i srži kestena za proizvodnju tanina *Opačić* i koautor (106) su našli, da prema starosti sadržaj tanina varira (uz 25% vlage) u kori od oko 5—11%, u bijeli oko 2—5,5%, a u srži oko 7—14%.

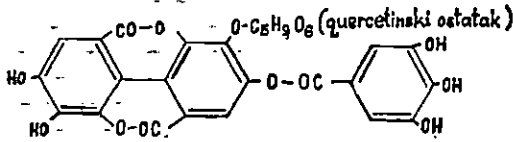
1891. godine *Trimble* (157) ispituje izoliranu tvar iz drva kestena i dobivši galnu kiselinu uz prisutnost šećera, zaključuje da je taj tanin identičan s galotaninom.

*Freudenberg* i koautor (51) su pročišćivali tanin pomoću olovne soli. Dobivena je tvar kiselom hidrolizom dala 15—20% elag kiseline i tragove galne kiseline, šećera te quercetina.

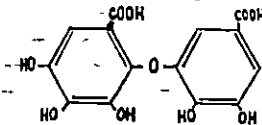
*Kurmeier* (89) je iz lišća dobio — preko olovnog tanata, odvajanjem s  $H_2SO_4$ , taloženjem s pirimidinom, ponovnim pročišćavanjem s olovnom soli i oslobađanjem s  $H_2SO_4$  te konačno taloženjem s kinolinom — pročišćeni tanin formule  $C_{24}H_{20}O_{16}$ . Metiliranjem je nađeno da ima 8 slobodnih —OH grupa. Djelovanjem tanaze ili hidrolizama (i alkalnom i kiselom) dobio je 8—17% elag-kiseline.

*Našs* (99) je dobio hidrolizom elag i galnu kiselinu te glukozu. Elag kiselinu su našli i *Curtius* i *Franzen* (30).

Formulu tanina kestenova drva dao je *Nierenstein* (100) 1934. godine, tako da je jednostavno spojio produkte hidrolize:



*Mayer* (92) je iz mladog lišća kestena izolirao dehidrodigalnu kiselinu i utvrdio ovu strukturu:



Iz kestenove kore *Mayer* i *Bauni* (93, 94) su izolirali d-katehin i galokatehin. *Schmidt* i *Hull* (144) izolirali su d-katehin iz kestenovih ljuski.

*Clark* i *Levy* (26) su frakcionirali vodom otopinu kestenova tanina preko kolona od celuloznog praha. Frakcionirali su s 4%-tnom slanom vodom u struji dušika te su dobili 6 različitih zona.

Titracijom eterski ekstrahiranog tanina kestenova *Sourlanges* (154) je zaključio da postoje slobodne karboksilne grupe.

*Putnam* i *Browne* (115) su ionoforetski uklonili svu slobodnu elag kiselinu, a encimatskom razgradnjom su je opet dobili, što potvrđuje da je elag kiselina konstituent taninske molekule. Galnu kiselinu su dobili u maloj količini grijanjem s NaOH i Zn-prahom. Dokazali su je kristalima KCN, kojima vođena otopina galne kiseline daje crvenu boju, koja stajanjem nestaje, a potresanjem se opet vraća. To je *Sidney-Youngova* (47) reakcija na slobodnu galnu kiselinu.

Elag- i galnu kiselinu u kestenovu taninskom ekstraktu je utvrdio i *White* (81, 165).

Galna kiselina je dobivena i iz pročišćenog tanina japanskog kestena (*C. cre-nata*) (101).

Pregled ispitivanja tanina kestenova dali su *Allegrini* i koautori (1).

4.62 Kromatografija kestenova taninskog ekstrakta i frakcija —  
Chromatography of Chestnut tannin extract and fractions

Već opisanom tehnikom učinjeni su dvodimenzionalni papirni kromatogrami kestenova taninskog ekstrakta i njegovih frakcija.

Mrlje, opažene pod UV-svjetlom označene su (sa strane) velikim slovima, a malim slovima (unutar mrlje) označene su boje, i to: p = plava, t = tirkizna, c = crvena, z = zelena, s = smeđa, sp = svijetlo plava, žc = žućkasta.

TAB. 7

| MR-<br>LJE | K    |      | K-111 |      | K-112 |      | K-12 |      | K-21 |      | K-22 |     |
|------------|------|------|-------|------|-------|------|------|------|------|------|------|-----|
|            | i.   | ii.  | i.    | ii.  | i.    | ii.  | i.   | ii.  | i.   | ii.  | i.   | ii. |
| 1          | 46,5 | 67,8 | 56,4  | 64,9 | 46,0  | 69,0 | 52,6 | 66,0 |      |      |      |     |
| 2          | 27,6 | 49,0 | 34,3  | 29,1 | 26,0  | 41,0 | 26,9 | 17,6 | 22,6 | 35,4 |      |     |
| 3          | 4,2  | 39,2 | 3,1   | 37,8 | 3,3   | 40,0 | 4,9  | 44,9 |      |      |      |     |
| 4          | 50,3 | 6,2  | 58,2  | 6,2  | 53,0  | 6,3  | 56,8 | 6,0  | 61,2 | 2,4  | 45,0 | 6,6 |
| 5          | 64,9 | 3,3  |       |      | 66,6  | 3,2  | 68,9 | 4,0  | 72,0 | 2,9  |      |     |
| 6          | 59,0 | 9,0  |       |      | 61,0  | 9,3  | 65,8 | 9,3  | 63,3 | 7,5  | 56,6 | 8,4 |
| 7          | 61,7 | 18,2 | 67,3  | 14,7 | 68,0  | 13,7 | 70,2 | 19,0 | 73,0 | 14,3 |      |     |
| 8          | 78,0 | 19,7 |       |      |       |      |      |      | 82,7 | 19,0 |      |     |
| 9          | 78,2 | 24,2 |       |      |       |      |      |      | 82,7 | 23,5 |      |     |
| 10         |      |      | 58,8  | 12,4 | 53,4  | 14,9 |      |      |      |      |      |     |
| 11         |      |      |       |      | 53,5  | 20,2 |      |      |      |      |      |     |
| 12         |      |      | 63,0  | 24,0 |       |      |      |      |      |      |      |     |
| 13         |      |      |       |      |       |      | 63,5 | 29,0 |      |      |      |     |
| 14         |      |      |       |      | 60,2  | 35,2 | 53,4 | 37,7 |      |      |      |     |
| 15         |      |      |       |      | 59,0  | 40,9 | 54,4 | 43,9 |      |      |      |     |
| 16         |      |      | 70,3  | 39,5 |       |      | 71,8 | 40,5 |      |      |      |     |
| 17         |      |      | 73,1  | 66,1 |       |      |      |      |      |      |      |     |
| 18         |      |      | 77,5  | 84,6 |       |      |      |      |      |      |      |     |
| 19         | 57,5 | 32,4 | 67,4  | 28,4 | 69,6  | 22,1 |      |      |      |      |      |     |
| 20         | 61,6 | 42,0 |       |      |       |      |      |      |      |      |      |     |
| 21         |      |      | 58,0  | 32,9 | 47,8  | 43,0 |      |      |      |      |      |     |
| 22         |      |      | 59,5  | 41,1 | 49,5  | 49,4 |      |      |      |      |      |     |
| 23         |      |      | 61,0  | 38,0 |       |      |      |      |      |      |      |     |
| A          | 68,8 | 4,8  | 62,8  | 10,2 | 78,0  | 2,5  |      |      |      |      | 61,5 | 5,9 |
| B          | 86,0 | 4,4  |       |      | 88,8  | 4,0  | 87,5 | 7,3  | 86,0 | 1,3  | 73,5 | 4,8 |
| C          | 79,4 | 7,2  |       |      |       |      |      |      | 84,0 | 5,1  | 70,5 | 9,2 |
| D          | 77,0 | 10,9 | 74,8  | 17,0 |       |      |      |      | 80,5 | 10,0 |      |     |
| E          | 70,8 | 19,0 | 74,2  | 24,7 |       |      |      |      |      |      |      |     |
| F          | 70,0 | 24,7 | 70,8  | 31,8 |       |      |      |      |      |      |      |     |
| G          |      |      | 61,6  | 75,0 | 49,3  | 77,0 |      |      |      |      |      |     |
| H          | 48,2 | 76,5 | 60,5  | 79,5 | 51,0  | 89,5 | 55,0 | 75,7 |      |      |      |     |
| I          |      |      | 62,6  | 84,2 |       |      |      |      |      |      |      |     |
| J          |      |      |       |      |       |      | 37,4 | 93,6 | 40,0 | 95,0 |      |     |
| K          | 15,8 | 78,2 | 5,5   | 94,0 | 4,6   | 71,9 | 15,5 | 75,0 |      |      |      |     |
| L          |      |      |       |      | 81,0  | 31,6 |      |      |      |      |      |     |
| M          |      |      | 64,5  | 18,0 | 67,6  | 17,5 |      |      |      |      |      |     |
| N          | 50,8 | 40,7 |       |      | 55,7  | 39,1 | 52,1 | 46,0 |      |      |      |     |
| O          |      |      | 57,3  | 14,7 | 45,0  | 29,7 |      |      |      |      |      |     |
| P          |      |      | 58,0  | 22,3 |       |      |      |      |      |      |      |     |
| R          |      |      |       |      | 61,8  | 28,7 |      |      |      |      |      |     |

RF-VRIJEDNOSTI KOMPONENATA KESTENOVOG TANINSKOG EKSTRAKTA I FRAKCIJA

Mrlje su nakon prskanja amonijakalnim srebrenim nitratom označene brojevima. Neke od njih pokazuju i fluorescenciju, pa je to označeno odgovarajućim slovima.

Mrlje kao i njihove Rf-vrijednosti ( $\cdot 10^2$ ) u pojedinim ispitivanim ekstraktima dane su u tabeli 7. Brojevi I. i II. označuju prvi odnosno drugi smjer kretanja mobilnih faza.

Slike 7—12 prikazuju po jedan dvodimenzionalni kromatogram kestenova tanina i njegovih frakcija.

Iz tabele 7 vidi se da je dobiven znatan broj mrlja, odnosno da je postignuto dobro razlučivanje. Naročito dobro razlučivanje postignuto je kod frakcija K-111 i K-112. Zadovoljuje i razlučivanje kod K i K-12, dok su frakcije K-21 i K-22 slabo razlučene.

Broj mrlja kod pojedinih frakcija dan je u tabeli 8.

Tab. 8

| Frakcije | Mrlje s AgNO <sub>3</sub> | Mrlje pod UV | Ukupno |
|----------|---------------------------|--------------|--------|
| K        | 11                        | 9            | 20     |
| K-111    | 14                        | 11           | 25     |
| K-112    | 14                        | 10           | 24     |
| K-12     | 11                        | 5            | 16     |
| K-21     | 7                         | 4            | 11     |
| K-22     | 2                         | 3            | 5      |

Ukupno su registrirane 23 mrlje nakon prskanja kromatograma amonijakalnim srebrnim nitratom, a 17 ih je bilo vidljivo pod UV-svjetlom.

Opaza se da Rf-vrijednosti ( $\cdot 10^2$ ) pojedinih mrlja pokazuju i znatnije razlike od jednoga do drugog eksperimenta. Međutim, po njihovoj lokaciji najvjerojatnije se ipak radi o istim tvarima.

Zanimljivo je da K-111 i K-112 pokazuju veći broj tvari nego K. To se može protumačiti time da su u izvornom ekstraktu te tvari u premaloj koncentraciji, da bi se mogle opaziti na kromatogramu, dok se frakcionacijom njihova koncentracija povećala.

Mobilna faza I. pokazala se u svim ispitivanjima kao povoljna. Dobrom se pokazala i mobilna faza II. osim u slučajima K-21 i K-22 kromatogrami kojih su u pravcu II. slabi. Neka druga mobilna faza za smjer II. vjerojatno bi bolje rastavila te frakcije.

Posebno treba istaći da je znatan dio frakcije K-22 ostao na startu, dok su sve druge frakcije bile dobro topljive.

Što se tiče količina tvari u kromatografiranju kestenova ekstrakta, najveća količina je u mrljama 1, 4, 5, 6 kao i u tragu.

Frakcije K-111 i K-112 su odlično rastavljene. Najveće količine u frakciji K-111 su u mrljama 1, 2, 22, 21, 2, 23, 4 i 10, a u frakciji K-112 u mrljama 1, 4, 19, 14. Frakcija K-12 pokazuje najveću količinu tvari u mrlji 4, a manje u 5, 6 i 1. Kod frakcija K-21 i K-22 najveći dio tvari je ostao na tragu, odnosno kod K-21 u mrljama 4, 6 i 5, a kod K-22 u mrlji 4.

Tvari koje fluoresciraju vjerojatno su vrlo malih koncentracija. Upotreba drugih mobilnih faza vjerojatno bi rastavila i frakcije K-21 i K-22, a možda i koju mrlju, inače dobro izoliranu.

#### 4.63 *Diskusija rezultata — Discussion of results*

1. Kestenov taninski ekstrakt i njegove frakcije ispitivani su dvo-smjernom kromatografijom.
2. Na kromatogramima pojavile su se 23 komponente, sposobne da reagiraju s amonijakalnim srebrnim nitratom (polifenoli).
3. Osim njih je nađeno daljnjih 17 komponenata, koje fluoresciraju pod UV-svjetlom.
4. S obzirom na sliku broj 6, koja prikazuje kromatogram standardnih tvari, kromatogrami pojedinih frakcija kestenova ekstrakta pokazuju slijedeće rezultate:
  - a) Frakcija K-111 pokazuje velike količine galne kiseline. (mrlja 1). Mrlja 2 pripada 3,6-digaloil glukozu. Mrlje 17 i 18 pokazuju prisutnost pirogalola i resorcina.
  - b) Frakcija K-112 pokazuje prisutnost galne kiseline (mrlja 1). Mrlja 2 koja pripada 3,6-digaloil glukozu je slabije izražena nego kod K-111. Nema mrlja, karakterističnih za niže polifenole.
  - c) Frakcija K-12 pokazuje još slabiju mrlju galne kiseline (1). Digaloil glukozu i niži fenoli potpuno iščezavaju. U toj frakciji naročito se ističu količinom nepoznate mrlje 4, 5 i 6.
  - d) Frakcija K-21 karakteristična je zbog potpune odsutnosti fenola i galne kiseline. Karakteristična je mrlja 2 koja bi mogla odgovarati hebulinskoj ili hebulagnoj kiselini. Nepoznate mrlje 4, 5 i 6 ostale su na istoj lokaciji. Mrlje 8 i 9 pripadaju sigurno hidroliziranim šećerima i pojavljuju se samo još na kromatogramu K.
  - e) Frakcija K-22 kao netopljiva frakcija u metanolu slabo se rastavila, i u njoj dolaze neidentificirane mrlje.
  - f) U kromatogramu originalnoga kestenova ekstrakta ne vide se sve mrlje koje su frakcijama jasno izražene i determinirane. Jasno dolazi do izražaja prisutnost galne kiseline (mrlja 1) kao i prisutnost šećera (mrlje 8, 9) dok je slabo izražena mrlja 2 koja pripada 3,6-digaloil glukozu. Nepoznate mrlje 4, 5 i 6 vrlo su dobro izražene.

Iz te identifikacije može se zaključiti da u frakciji, netopljivoj u acetonu a topljivoj u metanolu, dolaze hidrolizirani šećeri i tragovi hebulinske ili hebulagne kiseline. U aceton-topljivim frakcijama dolaze do izražaja galna kiselina, digaloil glukozu te manje količine nižih fenola kao pirogalol i resorcin.

Uspoređivanje kromatograma kestenova ekstrakta i njegovih pet frakcija sa svega deset standardnih tvari ne može dati pravu sliku kompleksnosti kemijskog sastava, ali upućuje na prisutnost karakterističnih grupa. Karakteristično je da u taninskom ekstraktu nije određena prisutnost slobodne elag kiseline.

## 4.7 Hrastov tanin — Oak tannin

### 4.71 Uvod — Introduction

Hrastovo drvo, koje služi kao sirovina, najčešće je drvo hrasta lužnjaka (*Quercus robur* L., *Quercus pedunculata* Ehrh.) i kitnjaka (*Quercus petraea* Liebl., *Quercus sessiliflora* Salisb.). Za lužnjak i kitnjak dan je slijedeći kemijski skupni sastav (156):

|           |                      |
|-----------|----------------------|
| 24,9%     | lignina              |
| 42,8%     | celuloze             |
| 25,5%     | pentozana            |
| 0,39%     | mast, vosak, ulje    |
| 0,27%     | pepeo                |
| 0,16%     | pepeo u srži         |
| 0,42%     | pepeo u bijeli       |
| 5... 9... | 16% tanina u kori    |
| 5...12... | (38%) tanina u drvu. |

Istražujući hrastovinu za proizvodnju tanina, Opačić (103) je našao da (uz 30% vode) kora sadrži 6,53%, bijel 1,70%, srž 5,20%, a drvo s korom i bijeli 4,34% tanina.

Od različitih tvari izoliran je iz kore hrasta d-katehin (93), a našao ga je uz galokatehin u taninu hrastove kore (*Q. pedunculata*) i Hatway (61, 62). On u svojim radovima u vezi s taninima hrastove kore smatra da pirogalolni tanini uz leuko-antocijanidine sudjeluju u formiranju kondenziranih tanina. Osim galokatehina i katehina našao je u lišću hrasta i flavonoide te elag i galnu kiselinu.

Galnu kiselinu izolirao je i White (81).

### 4.72 Kromatografija hrastova taninskog ekstrakta i frakcija *Chromatography of Oak tannin extract and fractions*

Dvodimenzionalni papirni kromatogrami hrastova taninskog ekstrakta i njegovih frakcija pripremljeni su već opisanom tehnikom.

Pod UV-svjetlom opažene mrlje označene su velikim slovima. Malim slovima (u mrlji) su označene boje: p = plava, z = zelena, ž = žuta, t = tirkiz, l = ljubičasta, sp = svijetlo plava, tp = tamno plava, žc = žućkasta i žz = žutozelena.

Mrlje, koje su se pojavile nakon prskanja amonijakalnim srebrnim nitratom (polifenoli), označene su brojevima. Ukoliko je koja od njih pokazivala fluorescenciju pod UV, označena je slovima boja.

Rf-vrijednosti mrlja ( $\cdot 10^3$ ) ispitivanih taninskih frakcija dane su na tabeli 9. Brojevi I. i II. označuju prvi odnosno drugi smjer kretanja mobilnih faza.

Slike 13—19 prikazuju dvodimenzionalne kromatograme hrastova tanina i njegovih frakcija.

Tabela 9 pokazuje da je dobiven velik broj mrlja, tj. da je postignuto dobro razlučivanje.

Kod frakcije H-111 i H-112 postignuto je odlično razlučivanje komponenata. Frakcije H-12, H-21 i H su također dobro razlučene, ali H-22 je praktički ostala nerazlučena (u II. smjeru).

Broj mrlja komponenata u pojedinim frakcijama dan je u tabeli 10.



TAB. 9

| MR-LJE | H    |      | H-111 A                              |      | H-112 |      | H-12 |      | H-21 |      | H-22 |      |
|--------|------|------|--------------------------------------|------|-------|------|------|------|------|------|------|------|
|        | I.   | II.  | I.                                   | II.  | I.    | II.  | I.   | II.  | I.   | II.  | I.   | II.  |
| 1      | 48,5 | 66,5 | 58,5                                 | 67,5 |       |      | 49,3 | 67,0 | 57,0 | 65,5 |      |      |
| 2      | 76,2 | 82,8 | 86,5                                 | 84,0 | 85,2  | 82,0 | 80,8 | 83,0 | 86,5 | 81,5 |      |      |
| 3      | 75,0 | 71,5 | 80,0                                 | 77,0 |       |      |      |      | 83,5 | 70,0 |      |      |
| 4      | 77,0 | 63,4 | 80,5                                 | 70,2 | 86,0  | 82,0 | 82,2 | 64,0 | 83,5 | 59,4 |      |      |
| 5      | 74,3 | 51,6 | 81,8                                 | 62,5 | 82,0  | 51,0 | 82,2 | 55,0 | 83,0 | 50,0 |      |      |
| 6      |      |      | 66,8                                 | 37,2 | 63,0  | 32,0 | 61,5 | 36,2 | 66,7 | 32,4 |      |      |
| 7      |      |      | 72,5                                 | 40,0 | 70,5  | 35,6 | 67,7 | 38,4 | 72,5 | 35,5 |      |      |
| 8      | 63,0 | 3,1  |                                      |      |       |      | 63,5 | 3,6  | 63,6 | 4,3  |      |      |
| 9      | 53,2 | 6,5  | 58,5                                 | 6,5  | 54,0  | 5,5  | 51,3 | 8,5  | 54,8 | 6,0  | 47,4 | 74,0 |
| 10     | 61,6 | 10,2 | 63,1                                 | 13,3 |       |      | 63,9 | 12,0 | 65,2 | 9,4  |      |      |
| 11     |      |      | 72,5                                 | 12,0 | 69,7  | 12,7 | 66,8 | 16,5 | 72,3 | 13,7 |      |      |
| 12     |      |      | 73,0                                 | 19,7 | 70,2  | 19,7 | 68,0 | 22,2 | 72,3 | 18,4 |      |      |
| 13     | 81,1 | 25,8 |                                      |      | 81,5  | 25,1 | 79,0 | 29,5 | 81,6 | 22,3 |      |      |
| 14     |      |      | 76,5                                 | 51,5 | 72,5  | 46,1 |      |      |      |      |      |      |
| 15     |      |      |                                      |      | 31,2  | 11,4 |      |      |      |      |      |      |
| 16     | 4,7  | 35,7 | 1,3                                  | 10,8 | 5,7   |      | 0,0  | 24,8 | 7,0  | 46,2 |      |      |
| 17     |      |      | 34,8                                 | 6,6  | 38,2  | 5,8  |      |      |      |      |      |      |
| 18     |      |      | 37,6                                 | 44,2 | 32,9  | 35,5 |      |      |      |      |      |      |
| 19     |      |      | 42,6                                 | 47,7 |       |      |      |      |      |      |      |      |
| 20     |      |      |                                      |      | 61,0  | 54,5 |      |      |      |      |      |      |
| 21     |      |      |                                      |      | 51,5  | 41,0 |      |      |      |      |      |      |
| 22     |      |      |                                      |      | 50,0  | 20,0 |      |      |      |      |      |      |
| 23     |      |      |                                      |      | 58,2  | 17,7 |      |      |      |      |      |      |
| 24     |      |      |                                      |      | 64,0  | 47,1 |      |      |      |      |      |      |
| 25     |      |      |                                      |      | 85,4  | 64,1 |      |      |      |      |      |      |
| A      | 47,0 | 85,8 | H-111 B<br>23 FLUORESCENTNE<br>MRLJE |      |       |      | 48,5 | 85,3 | 54,7 | 89,0 |      |      |
| B      | 60,0 | 81,5 |                                      |      | 54,4  | 81,0 | 50,4 | 81,4 | 56,7 | 82,5 |      |      |
| C      | 44,7 | 77,0 |                                      |      |       |      | 42,0 | 73,4 | 47,3 | 74,6 |      |      |
| D      | 70,4 | 4,9  |                                      |      |       |      |      |      | 63,0 | 7,7  |      |      |
| E      | 73,5 | 4,9  |                                      |      | 88,5  | 4,2  | 83,2 | 5,8  | 88,0 | 3,6  |      |      |
| F      | 63,2 | 64,6 |                                      |      | 68,1  | 56,4 |      |      | 69,4 | 54,0 |      |      |
| G      |      |      |                                      |      | 45,8  | 20,2 |      |      |      |      |      |      |
| H      | 87,0 | 61,0 |                                      |      |       |      |      |      | 89,5 | 57,4 |      |      |
| I      |      |      |                                      |      |       |      | 7,6  | 75,4 |      |      |      |      |
| J      | 0,0  | 17,6 |                                      |      | 0,0   | 4,7  | 0,0  | 6,2  | 1,7  | 26,8 |      |      |
| K      |      |      |                                      |      | 46,4  | 62,0 |      |      |      |      |      |      |
| L      |      |      |                                      |      | 46,5  | 48,5 |      |      |      |      |      |      |
| M      |      |      |                                      |      | 65,2  | 52,4 |      |      |      |      |      |      |
| N      |      |      |                                      |      |       |      | 7,7  | 33,0 |      |      |      |      |
| O      | 55,4 | 39,6 |                                      |      |       |      |      |      | 58,2 | 35,0 |      |      |

## RF-VRIJEDNOSTI KOMPONENATA HRASTOVOG TANINSKOG EKSTRAKTA I FRAKCIJA

Ukupno je registrirano 25 mrlja nakon prskanja amonijakalnim srebrnim nitratom, a 15 ih je bilo vidljivih pod UV-svjetlom (frakcija H-111 pokazuje 23 fluorescentne mrlje, ali neke se mogu uključiti među 15 registriranih).

Rf-vrijednosti ( $\cdot 10^3$ ) pojedinih mrlja; označenih istim znakom, variraju od frakcije do frakcije. Međutim, po njihovoj lokaciji može se pretpostaviti, da se radi o istim komponentama.

| Tvar  | Mrlje s AgNO <sub>3</sub> | Mrlje pod UV | Ukupno |
|-------|---------------------------|--------------|--------|
| H     | 10                        | 9            | 19     |
| H-111 | 16                        | (23)         | 39     |
| H-112 | 20                        | 8            | 28     |
| H-12  | 13                        | 7            | 20     |
| H-21  | 14                        | 9            | 23     |
| H-22  | 1                         | 0            | 1      |

Sve frakcije (osim H-22) pokazuju veći broj komponenata nego H. To se može protumačiti time, što su se neke komponente tek frakcioniranjem našle u tolikoj količini da ih se može kromatografski registrirati.

Mobilna faza I. pokazala se u svim ispitivanjima kao potpuno zadovoljavajuća. Mobilna faza II. ne zadovoljava u potpunosti kod frakcije H-12 i H-21, dok je za frakciju H-22 nepovoljna.

Na startu je ostalo nešto tvari kod kromatograma H-12 i H-22.

Količinski su najveće mrlje 9, 8 i 1 kod H, mrlja 1 kod H-111, mrlje 9, 6, 7, 12 i 17 kod H-112, mrlje 1, 9, 8 i 10 kod H-12 i H-21, dok je frakcija H-22 ostala praktički nerastavljena.

Fluorescentne tvari su, vjerojatno, u posve malim količinama.

Upotreba drugih mobilnih faza bi vjerojatno i bolje rastavila pojedine frakcije, a možda čak i neke komponente.

#### 4.73 Diskusija rezultata — Discussion of results

1. Hrastov taninski ekstrakt i njegove frakcije ispitivani su dvo-smjernom kromatografijom.
2. Na kromatogramima pojavilo se 25 komponenata, koje reagiraju s amonijakalnim srebrnim nitratom. Sve frakcije (osim H-22) pokazuju veći broj komponenata od izvornog ekstrakta.
3. Pod UV-svjetlom nađeno je 15 fluorescentnih komponenata. Frakcija H-111 pokazuje 23 fluorescentne mrlje, ali se neke mogu uključiti među 15 registriranih.
4. S obzirom na sliku broj 6, koja prikazuje kromatogram standardnih tvari, kromatogrami pojedinih frakcija hrastova ekstrakta pokazuju slijedeće rezultate:
  - a). Frakcija H-111 pokazuje velike količine galne kiseline. Mrlja 18 odgovara 3,6-digalolil glukozi, a mrlja 17 mogla bi predstavljati trag hebulagne kiseline. Za tu frakciju karakteristična je prisutnost velikog broja mrlja, koje pripadaju jednostavnim fenolima, od kojih su utvrđeni resorcin i pirogalol (mrlje 2—7 i 14). Područje mrlja 9—12 pripada nepoznatim komponentama.

- b) Frakcija H-112 ne pokazuje prisutnost galne kiseline, a prisutnost jednostavnih fenola znatno se smanjila. Potpuno se izgubio pirogalol. Do većeg izražaja dolaze nepoznate tvari.
- c) Frakcija H-12 pokazuje malu količinu galne kiseline (mrlja 1), a veću količinu nepoznatih tvari (mrlje 8 i 9). Količina jednostavnih fenola je kao u frakciji H-112. Mrlja 13 predstavlja slobodne šećere.
- d) Frakcija H-21 potpuno je analogna frakciji H-12 s time, da se među jednostavnim fenolima ponovno pojavljuje mrlja 3, koja bi mogla odgovarati pirogalolu.
- e) Frakcija H-22 kao netopljivi dio u acetonu i metanolu pokazuje veoma slabu razdiobu što je, s obzirom na netopljivost frakcije, i razumljivo.
- f) U kromatogramu hrastova taninskog ekstrakta nisu uočljive sve mrlje, koje su opažene u frakcijama. Prisutnost galne kiseline je slabo izražena mrljom 1. Dobro se uočuju jednostavni fenoli (mrlje 2—5). Nepoznate tvari na gomilavaju se u mrljama 8—10. Slobodni šećeri pokazali su se u mrlji 13.

Na temelju gornjih identifikacija zaključuje se, da u netopljivom u acetonu dolaze do izražaja u manjim količinama galna kiselina i jednostavni fenoli uz veliku količinu nepoznatih tvari. U frakcijama, potpuno topljivim u acetonu, nalazi se velika količina galne kiseline i jednostavnih fenola, a karakteristična je odsutnost nepoznatih tvari i šećera.

Uspoređujući kromatogram hrastova ekstrakta i njegovih pet frakcija sa svega deset standardnih tvari, još teže nego kod kestena može se zaključiti kemijski sastav ekstrakta. Karakteristično je da, u uspoređenju s kestenovim ekstraktom, hrastov ekstrakt sadrži znatno više jednostavnih fenola. Ni u spomenutom ekstraktu nije zapažena prisutnost slobodne elag kiseline.

## 4.8 Rujev tanin — *Sumach tannin*

### 4.81 Uvod — *Introduction*

Sve sirovine za tanine iz porodice »*Rhus*« zovu se sumah, a rijetko ili nikako ne navodi se vrsta.

Prema Opačiću (108, 109) kod nas za tehnološku preradu dolaze u obzir 3 vrste rujeva lišća (porodica *Anacardiaceae*):

Domaći ruj (*Cotinus cogglyria* Scop., syn.: *C. Coccygea* C. Koch., *Rhus cotinus* L.) nalazimo u: Istri, Hrv. Primorju, Sjevernoj Dalmaciji, Velebitu, Makedoniji i Kosmetu. Najbolje lišće ruja je iz Istre i Hrv. Primorja. Sadržaj tanina uz 15% vlage lišća je 18—22% (109), odnosno uz 12% vlage rujevo tamnozeleno lišće sadrži 21,5%, žutozeleno 23,0% i crveno 22,0% tanina (105).

Tehnološki proces dobivanja tanina iz rujeva lišća uz karakteristike njegovih štavni svojstava opisao je Opačić (104).

Kiseli ruj (*Rhus typhina* L.) prenesen je iz ČSR i Francuske. Uzgajao se plantažno kod Belišća i Voćina. Analize su pokazale slijedeći sadržaj tanina: tamnozeleni list (rujan) — 24%, žutozeleni i djelomično crveni list (listopad) — 24,8%, crveni list (studen) — 26,2%, odnosno uz 15% vlage 18—30% tanina (109).

Sicilijanski ruj (*Rhus coriaria*) uvezio se prije rata. Sadržaj tanina je oko 22—26% (15% vlage) (109).

Ramić i koautori (119) navode strane literaturne podatke za sadržaj tanina u gornjim sirovinama i nalaze za domaći, kiseli i sicilijanski ruj 23,7%, 24,6% i 26,0% kao prosječni (?) sadržaj tanina (ne navode postotak vlage). Isti autori nisu izgleda upoznati s radovima, koji obrađuju te domaće sirovine (108, 102, 104, 109).

Ispitujući kemizam rujeva tanina, pojedini autori iznose slijedeće podatke:

Izolacijom čistog tanina Opačić i koautor (105) su iz taninskog ekstrakta lišća ruja (*R. cotinus*) dobili preparat s fizičkim i kemijskim konstantama koje su vrlo blizu pentagaloilglukozi. Zbog veće količine galne kiseline, dobivene hidrolizom, autori (105) pretpostavljaju da je dio galne kiseline vezan kao metadigalna kiselina.

Osim toga, isti su autori utvrdili i slobodnu galnu kiselinu Youngovom reakcijom s KCN i vezanu elag kiselinu Procter-Paesslerovom reakcijom s K-nitritom.

Catras (23) pokazuje da se rujev (*R. Coriaria* L.) ekstrakt sastoji uglavnom od smjese m-digalne kiseline, m-digaloilglukoze i di-(m-digaloil)-galoilglukoze. Kvantitativnim određivanjem slobodne galne kiseline u ruju bavio se posebno Opačić (102).

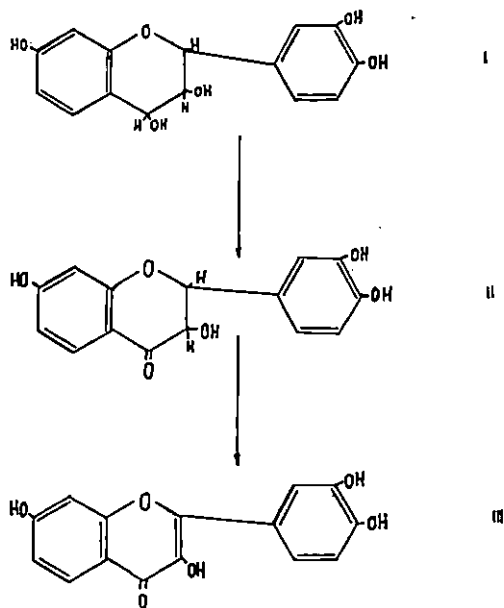
Galnu kiselinu našao je i Kirby s koautorima (81) ispitujući među ostalima i sumah tanin.

White (162) navodi da jezgra molekule hidrolizirajućih tanina nije nužno monosaharid. On kaže da klasična taninska kiselina (*R. semialata*, šiške), koja čini glavni dio tog tanina, nije strukturno penta-m-digaloilglukoza (Fischer), već da se radi barem o trisaharidu s dvije nesupstituirane hidroksilne grupe, a ostale nose uglavnom galoilne grupe, mali broj di-, a možda tri-galoilne grupe.

Slično Whiteu Grassman i koautori (57) pretpostavljaju tetrasaharidnu jezgru za glavni dio tanina u kiselom ruju (*R. typhina*).

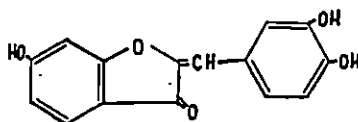
Durio i koautori (36, 37), ispitujući sastav tanina iz rujeva lišća (*R. coriaria*), ekstrakcijom su separirali:  $\alpha$ - i  $\beta$ -klorofil, flavonske derivate, galnu kiselinu i neke fenolne spojeve.

U ruju (*R. cotinus*) su Freudenberg i koautor (52) te Weinges (161) našli fustin kromatografiju kojeg su opisali Roux i koautori (129). Za fisetin (III.) Roux i Paulus (130) smatraju da nastaje iz fustina (II.), a taj od 7,3',4'-trihidroksi flavan-3,4 diola (I.) prema shemi:



Sva tri spoja našao je zajedno u ruju (*Cotinus coggygria* syn. *R. cotinus*) Freudenberg (52).

U drvu ruja (*R. cottinus*) osim fisetina — pronađenog 1886. — kojemu se pripisivalo bojenje King i koautor (79) su našli značajnu količinu (0,5%) aurona svlfuretina (2-benziliden-6,3',4'-trihidroksikumaran-3-ona):



za koji smatraju, da sudjeluje više kod bojenja nego fisetin.

Značajno je da su isti autori (78), ispitujući genezu i međusobno srodstvo tanina i polifenola *Quebracho* tanina, našli da *Quebracho* drveće sintetizira »hidrolizirajuće« tanine u lišću te da ti tanini tvore polifenolni sirovinski materijal, koji se konačno pretvara u tipične »kondenzirane« tanine srži. Kako ruj spada u *Anacardiaceae* kao i *quebracho* (*Schinopsis balansae* i *lorentzii*), autori zaključuju da je analogna geneza i tanina drva ruja, što su svojim radom (79) i potvrdili.

#### 4.82 Kromatografija rujeva tanina i frakcija — Chromatography of Sumach tannin and fractions

Već navedenom tehnikom učinjeni su dvodimenzionalni kromatogrami rujeva taninskog ekstrakta i njegovih frakcija.

Mrlje, opažene pod UV-svjetlom, označene su istim slovima abecede na slikama kromatograma kao i na tabeli 11.

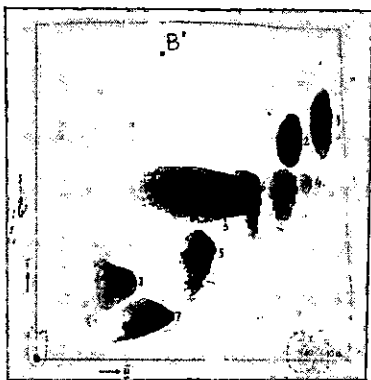
TAB. 11

| MRLJE       | R    |      |      |      | R-1  |      |      |      | R-21 |      |      |      | R-22 |      |      |      |
|-------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
|             | A    |      | B    |      | A    |      | B    |      | A    |      | B    |      | A    |      | B    |      |
|             | I.   | II.  | I.   | II.  | I.   | II.  | I.   | II.  | I.   | II.  | I.   | II.  | I.   | II.  | I.   | II.  |
| 1           | 48,8 | 58,0 | 43,7 | 74,6 | 54,6 | 60,0 | 47,0 | 73,8 | 55,0 | 74,5 | 55,3 | 74,0 | 52,1 | 52,5 | 53,0 | 52,3 |
| 2           | 35,7 | 61,5 | 31,2 | 81,5 | 43,2 | 62,0 | 33,1 | 80,8 | 42,5 | 77,4 | 41,0 | 78,8 |      |      |      |      |
| 3           |      |      | 27,4 | 55,0 |      |      | 30,2 | 56,6 | 31,4 | 63,1 | 29,6 | 62,4 |      |      |      |      |
| 4           |      |      |      |      |      |      |      |      | 62,5 | 86,1 | 61,8 | 88,0 | 52,5 | 81,0 | 52,5 | 88,3 |
| 5           |      |      |      |      |      |      |      |      | 67,3 | 44,8 | 65,5 | 41,1 |      |      |      |      |
| 6           |      |      |      |      |      |      |      |      | 71,5 | 31,1 | 67,7 | 28,5 |      |      |      |      |
| 7           |      |      |      |      |      |      |      |      | 76,1 | 19,5 | 73,0 | 16,4 | 72,3 | 14,2 | 70,2 | 16,8 |
| 8           |      |      |      |      |      |      |      |      | 74,1 | 48,1 | 69,0 | 46,1 |      |      |      |      |
| 9           |      |      |      |      |      |      |      |      | 67,8 | 68,0 | 64,5 | 69,0 | 56,4 | 66,5 | 48,0 | 68,2 |
| 10          |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      | 3,8  | 67,3 | 2,5  | 64,3 |
| A-PLAVKASTA | 86,0 | 15,5 | 87,5 | 22,6 |      |      |      |      | 85,5 | 21,8 | 81,8 | 16,1 |      |      |      |      |
| B-ŽUČKASTA  |      |      |      |      | 0    | 0    | 0    | 0    | 3,5  | 0    | 4,0  | 0    |      |      |      |      |
| C-SVJ.PLAVA |      |      |      |      |      |      |      |      | 83,5 | 27,6 | 79,8 | 22,6 |      |      |      |      |
| D-ŽUTA      |      |      |      |      |      |      |      |      | 9,0  | 79,5 | 6,0  | 84,5 |      |      |      |      |
| E-TIRKIZ    |      |      |      |      |      |      |      |      | 74,1 | 48,1 | 69,0 | 46,1 |      |      |      |      |
| F-SVJ.PLAVA |      |      |      |      |      |      |      |      | 76,0 | 53,6 | 72,4 | 51,5 |      |      |      |      |
| G-SVJ.ŽUTA  |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      | 83,5 | 6,0  | 89,5 | 4,0  |

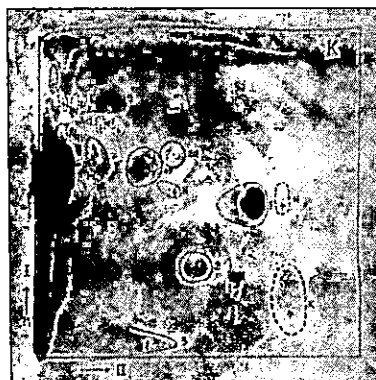
Rf-VRIJEDNOSTI KOMPONENATA RUJEVOG TANINSKOG EKSTRAKTA I FRAKCIJA

Mrlje, koje su se pokazale nakon prskanja amonijakalnim srebrnim nitratom, označene su brojevima i na slikama kromatograma i u tabeli 11.

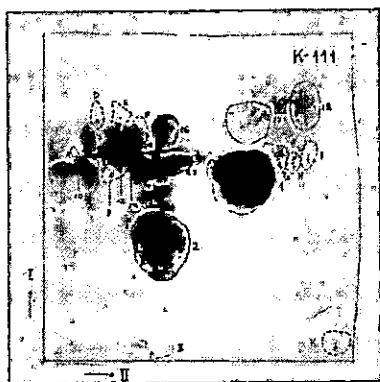
Tabela 11 pokazuje Rf vrijednosti pojedinih mrlja, dobivenih dvodimenzionalnom kromatografijom rujeva ekstrakta i njegovih frakcija.



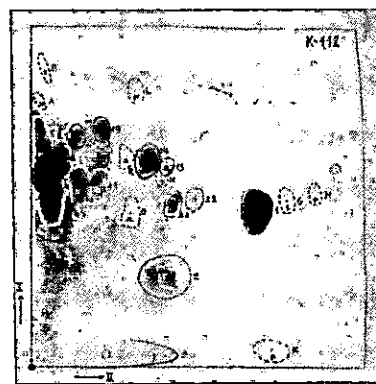
Sl. 6. Kromatogram smjese standardnih tvari



Sl. 7. Kromatogram kestenova taninskog ekstrakta — K



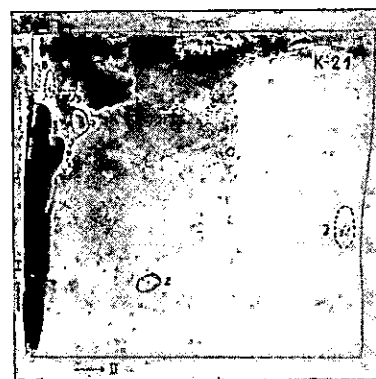
Sl. 8. Kromatogram kestenova taninskog ekstrakta — frakcija K-111



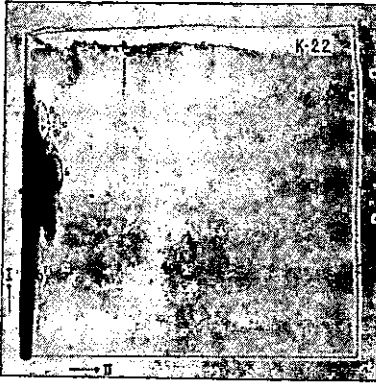
Sl. 9. Kromatogram kestenova taninskog ekstrakta — frakcija K-112



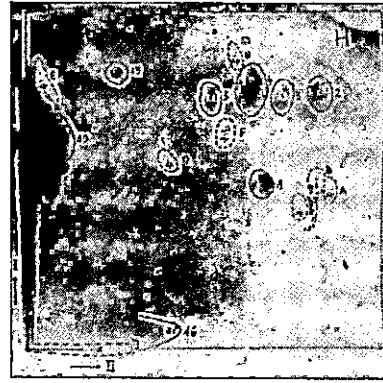
Sl. 10. Kromatogram kestenova taninskog ekstrakta — frakcija K-12



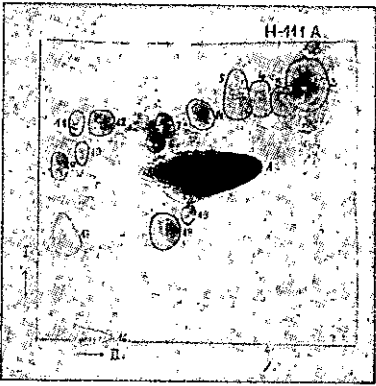
Sl. 11. Kromatogram kestenova taninskog ekstrakta — frakcija K-21



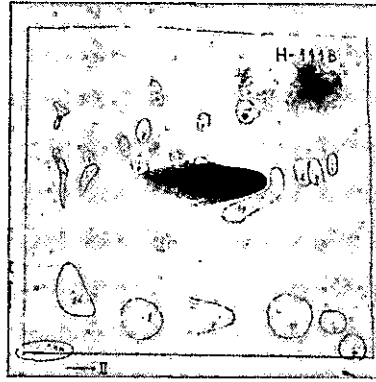
Sl. 12. Kromatogram kestenova taninskog ekstrakta — frakcija K-22



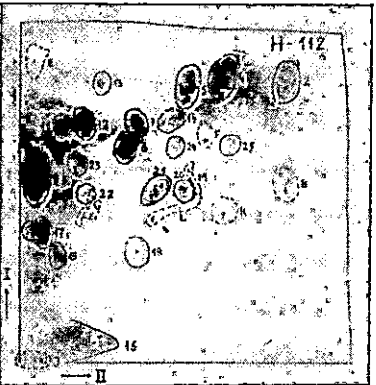
Sl. 13. Kromatogram hrastova taninskog ekstrakta — H



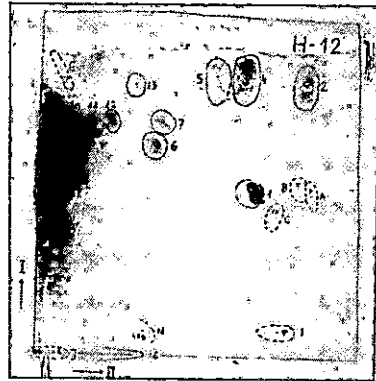
Sl. 14. Kromatogram hrastova taninskog ekstrakta — frakcija H-111. (A) Prskano s amonijakalnom otopinom srebrnog nitrata



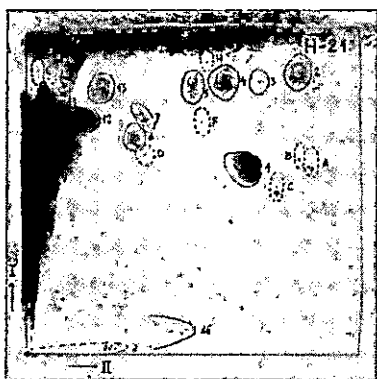
Sl. 15. Kromatogram hrastova taninskog ekstrakta — frakcija H-111. (B) Komponente vidljive pod UV-svijetlom. Naknadno prskano s amonijakalnom otopinom srebrnog nitrata



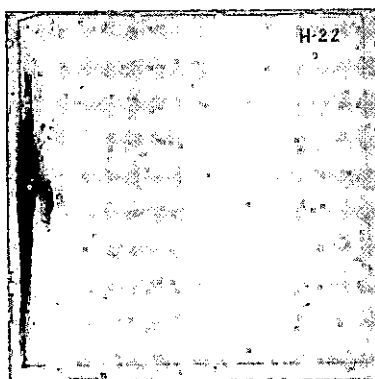
Sl. 16. Kromatogram hrastova taninskog ekstrakta — frakcija H-112



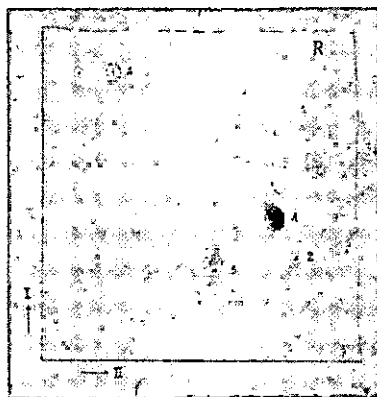
Sl. 17. Kromatogram hrastova taninskog ekstrakta — frakcija H-12



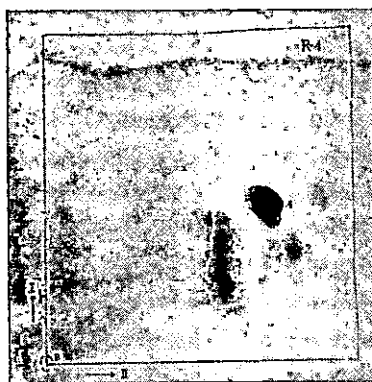
Sl. 18. Kromatogram hrastova taninskog ekstrakta — frakcija H-21



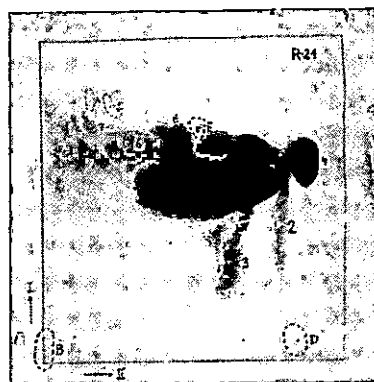
Sl. 19. Kromatogram hrastova taninskog ekstrakta — frakcija H-22



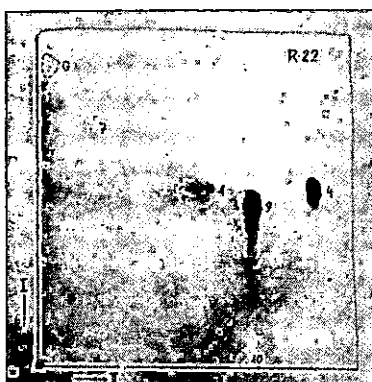
Sl. 20. Kromatogram rujeva taninskog ekstrakta — R



Sl. 21. Kromatogram rujeva taninskog ekstrakta — frakcija R-1



Sl. 22. Kromatogram rujeva taninskog ekstrakta — frakcija R-21



Sl. 23. Kromatogram rujeva taninskog ekstrakta — frakcija R-22



- b) Frakcija R-21 pokazuje slijedeće mrlje: mrlja 1 pripada galnoj kiselini, mrlja 2 je nepoznata tvar iz grupe digaloil glu-koze, mrlja 3 je digaloil gluukoza, mrlja 4 pripada katehinskom spoju, a mrlja 9 pentagaloil gluukozi koja je, s obzirom na položaj, vjerojatno penta-m-digaloil gluukoza.
- c) Frakcija R-22 pokazuje (u maloj količini) mrlje od kojih su mrlja 1 — tragovi galne kiseline, mrlja 9 — pentagaloil gluukoza, a mrlja 4 — spoj katehinskog tipa. Mrlje 7 i 10 pokazuju prisutnost tragova neidentificiranih tvari.
- d) U kromatogramu originalnog rujeva ekstrakta ne vide se sve mrlje, koje su jasno izražene u frakcijama. Mrlja 1 pokazuje prisutnost galne kiseline, mrlja 2 nepoznatu tvar, a mrlja 3 digaloil gluukoza.

Iz spomenutih identifikacija može se zaključiti da u frakciji netopljivoga u acetonu i metanolu dolaze neke neidentificirane tvari, dok frakcija koja je topljiva u metanolu, sadrži glavne količine rujeva ekstrakta, a ove sadrže u najvećoj količini slobodnu galnu kiselinu, galoil gluukoze i spoj katehinskog tipa.

Frakcija, topljiva u acetonu, sadrži neznatni dio rujeva tanina, koji se sastoji od galne kiseline i nešto galoil gluukoze.

Uspoređujući kromatograme rujeva taninskog ekstrakta i njegove tri frakcije, može se dobiti dosta jasna slika kemijskog sastava. Karakteristično je i za taj taniški ekstrakt, da se kromatografskim putem nije mogla odrediti prisutnost slobodne elag kiseline.

#### 4.9 Ispitivanje šećera u taninskim ekstraktima — *Investigation of sugars in tannin extracts*

##### 4.91 Uvod — *Introduction*

Putnam i Browne (115) su pronašli, da u američkom kestenovu ekstraktu (*C. dentata*) ima najmanje 7. šećera, od kojih su identificirali gluukoza i ksiloza.

U japanskom kestenu (*C. crenata*) nađena je također gluukoza i ksiloza (101). Hidrolizom kestenovine sa 72% sumpornom kiselinom našao je Del Pezzo (34) u ekstrahiranom drvu gluukoza, ksiloza, manozu (trag) i arabinozu, a u ekstraktu ksiloza, manozu (trag), arabinozu, fruktozu i uronske kiseline.

Ispitivanjem netanina kestenova ekstrakta isti autor (33) je našao dehidroaskorbinsku kiselinu, gluukoza, arabinozu, ksiloza, galaktozu, fruktozu i araboketozu.

U netaninu hrastova taninskog ekstrakta Del Pezzo (33) je pronašao gluukoza i arabinozu.

U netaninu rujeva ekstrakta isti autor (33) je pronašao uronske kiseline, dehidroaskorbinsku kiselinu, gluukoza i arabinozu. Grassmann i koautori (57) našli su gluukoza, ramnozu i arabinozu, koji su možda i u obliku di-tri- ili tetrasaharida.

Određujući ukupne šećere u rujevu taninu, Opačić (102) ih je našao 6,48%, odnosno reduktivnih 3,74%.

##### 4.92 Kromatografija šećera taninskih ekstrakata — *Chromatography of sugars of tannin extracts*

Prilikom ispitivanja polifenola kromatogrami su prškani i anilinfatatom, da bi se odredili reduktivni šećeri. Rezultat je crvenosmeđa mrlja sa lokacijom  $R_f I. = 78,5$  i  $R_f II. = 32,8$ .

S istim mobilnim fazama su zatim kromatografirani slijedeći standardni šećeri: 1. riboza, 2. ramnoza, 3. arabinoza, 4. manoz, 5. glukoza, 6. ksiloza i 7. galaktoza. Mjerenjem njihovih Rf-vrijednosti u I. i II. smjeru dobiveni su rezultati dani u tabeli 12.

Tab. 12

|                   | 1      | 2           | 3      | 4         | 5    | 6      | 7    |
|-------------------|--------|-------------|--------|-----------|------|--------|------|
| Rf I.             | 91,6   | 94,5        | 93,2   | 92,0      | 92,6 | 94,0   | 93,5 |
| Rf II.            | 41,0   | 46,8        | 34,1   | 34,2      | 25,8 | 38,5   | 22,8 |
| Boja u UV-svjetlu | crvena | crven-kasta | crvena | žuć-kasta | žuta | crvena | žuta |

Rf-vrijednosti I. smjera su praktički iste, ali u drugom smjeru variraju. Općenito obje su više od srednjih Rf-vrijednosti šećera, nađenih prskanjem taninskih kromatograma istim reagensom. To se može protumačiti time što su standardni šećeri kromatografirani pojedinačno, a tanini su smjese uzajamno topljivih tvari.

Rekognosciranje šećera tima mobilnim fazama nije bilo moguće, pa se zato prišlo drugoj tehnici.

Taninski ekstrakti kestena, hrasta i ruja kromatografirani su (silaznom) protočnom metodom (*Durchlaufchromatographie*). Kod toga se nisu određivale Rf-vrijednosti, nego su mrlje determinirane pomoću slijedećih standardnih šećera: galaktoze, glukoze, manoze, arabinoze i ksiloze.

Kao mobilna faza upotrebljavala se smjesa: piridin — etilacetat — voda (1 : 2,5 : 3,5), koja je u lijevku za odjeljivanje dobro izmiješana. Donji, vodeni sloj je odijeljen i upotrijebljen za klimatiziranje atmosfere u cilindru za razvijanje. Gornji sloj se koristio kao mobilna faza. Kromatografirano je kod sobne temperature kroz 16 sati, zatim je kromatogram sušen 5 minuta u sušioniku, a iza toga je kromatografija nastavljena još 4 sata. Ukupno 20 sati. Detekcija je obavljena prskanjem s anilinfталatom i zagrijavanjem 10 minuta na 105 °C.

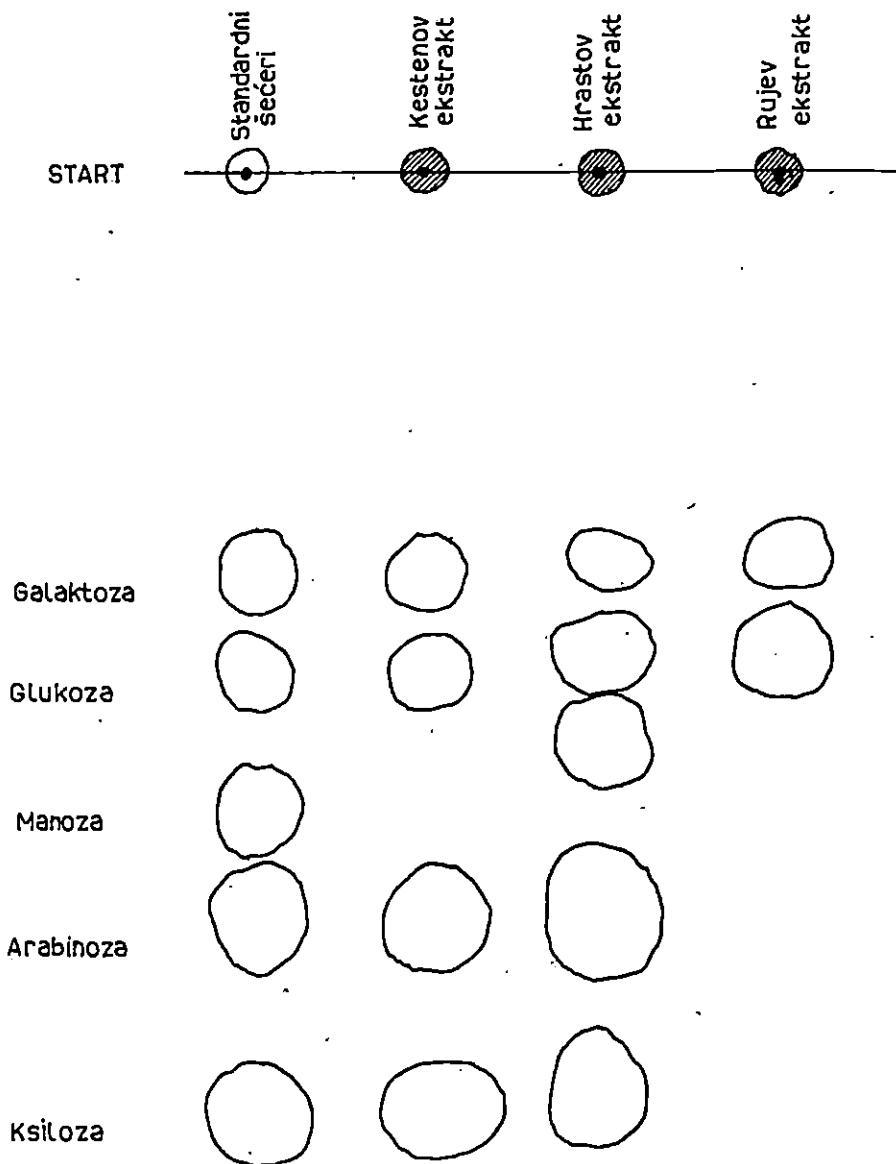
Tab. 13

| Nađeni šećeri      | Taninski ekstrakti |        |      |
|--------------------|--------------------|--------|------|
|                    | kestena            | hrasta | ruja |
| 1. galaktoza       | +                  | ++     | +    |
| 2. glukoza         | ++                 | ++     | +++  |
| 3. neidentificiran | —                  | +      | —    |
| 4. manoz           | —                  | —      | —    |
| 5. arabinoza       | +++                | +++    | —    |
| 6. ksiloza         | +                  | ++     | —    |

+ = mala količina  
++ = srednja količina

+++ = velika količina  
— = nema mrlje

# KROMATOGRAFSKO ISPITIVANJE ŠEĆERA U TANINSKIM EKSTRAKTIMA /CRTEŽ-1:2/



MOBILNA FAZA: PIRIDIN - ETILACETAT - VODA (1 - 25 - 35); PRSKANO S ANILINFTALATOM

Taninski ekstrakti za nanošenje pripremljeni su kao 10<sup>0</sup>/<sub>0</sub>-tne vodene otopine. Taninski ekstrakti nisu frakcionirani niti hidrolizirani osim izvorno, tj. prilikom tehnološkog procesa (ekstrakcijom i isparivanjem) dobivanja tanina. Količina nanosa taninskih otopina na start iznosila je 6  $\mu$ l (2  $\times$  3  $\mu$ l).

Standardni šećeri su nanoseni u količini od 3  $\mu$ l, a količina svakoga pojedinog šećera iznosila je 3  $\mu$ g. Nakon kromatografiranja poredak standardnih šećera od starta prema dolje bio je slijedeći: galaktoza, glukoza, manosa, arabinoza i ksiloza. Tabela 13 na str. 43, odnosno crtež na str. 44 prikazuju rezultat ispitivanja šećera u taninskim ekstraktima.

Šećeri, koji reagiraju s anilinfталatom, su determinirani pomoću standarda. Samo jedan šećer nije determiniran, a registriran je kod hrastova ekstrakta između glukoze i manose.

#### 4.93 *Diskusija rezultata — Discussion of results*

1. Taninski ekstrakti kestena, hrasta i ruja ispitani su kromatografski na sadržaj šećera.
2. Mobilne faze, koje su upotrijebljene za kromatografiju taninskih ekstrakata i njihovih frakcija, nisu se pokazale kao povoljne za determinaciju šećera.
3. Determinacija je određena smjesom piridin-etilacetat-voda (1 : 2,5 : :3,5) kao mobilnom fazom, a pomoću standardnih šećera.
4. U kestenovu ekstraktu nađena su četiri šećera: galaktoza, glukoza, arabinoza i ksiloza.

U hrastovu ekstraktu pronađeno je pet šećera: galaktoza, glukoza, neidentificiran, arabinoza i ksiloza.

U rujevu ekstraktu nađena su dva šećera: galaktoza i glukoza.

#### 5. *Spektralna analiza taninskih ekstrakata i frakcija — Spectral analysis of tannin extracts and fractions*

##### 5.1 *Mjerenje UV-spektara tanina — Measurement of UV spectra of tannins*

Organski materijali, koji sadrže rezonantne strukture (kromoforne grupe) apsorbiraju energiju zračenja u UV i vidljivom dijelu spektra. Aromatski spojevi npr. s benzenskim prstenom pokazuju jaku apsorpciju u području od 250—280 m $\mu$ , pa u slučaju alkilbenzenskoga homolognog niza spektri su slični po lokaciji, obliku i intenzitetu, jer apsorpcija bitno zavisi o benzenskom prstenu (54). »Sličnost UV spektra ima manu, da se slični spojevi obično ne mogu međusobno razlikovati, pa upotreba za analizu više komponentnih sistema nije korisna« (127). Unatoč tome ispitivanjem UV-spektara različitih tanina bavilo se niz autora. Najviše ispitivani tanini u svakom pogledu su tanini mimoze i quebracha.

Roux (123) predlaže upotrebu UV fotometrijske metode za analizu mimozina ekstrakta. Ta se metoda bazira na apsorpcijskom maksimumu kod  $\lambda = 203$  m $\mu$ , uz već prijašnju metodu s maksimumom kod  $\lambda = 280$  m $\mu$  po tome, što je krivulja apsorpcija—koncentracija bila pravac, a što je i Sohn (153) pokazao kod quebracha. U svojem kasnijem radu Roux (127) kaže da mimozin tanin sadrži kromofore u obliku fenolnih jezgri te da u razrijeđenim vodenim otopinama metanola i etanola (0,1 g/l) daje izrazitu apsorpciju kod 280 m $\mu$ , dok je minimum kod

253 m $\mu$ . Kod maksimalne apsorpcije 280 m $\mu$  je *Rusell* (138) dobio s preciznijim aparatom dva maksimuma, i to viši kod 285 m $\mu$  te niži kod 270 m $\mu$ . Taj maksimum nije karakterističan samo za mimozin tanin, nego se pokazuje i kod katehina (127), elag kiseline (138), lignina (120, 151), taninske kiseline (18) itd. uz različite vrijednosti molarnih ekstinkcija. Netanini u mimozinu ekstraktu (gume, šećeri i sl.) ne pokazuju apsorpciju (137).

*Roux* (124) navodi, da su maksimumi kod 203 m $\mu$  i 280 m $\mu$  (nađeni kod kondenziranih tanina u mimozinu ekstraktu, a koji sadrže velik % tak ortohidroksi fenolnih grupa) tipični za katehine (flavan-3-ole) i leukoantocijanidine (flavan-3,4-diole), a također i za njihove konstitucijske fenole.

Ispitujući mimoza-taninski ekstrakt na sadržaj fenolnih hidroksila (vidi u daljnjem tekstu), *King* i koautori (77) su dobili podatke, prikazane u tabeli 14. Oni smatraju da je pomak od 279 m $\mu$  na 292 m $\mu$  uzrokovan resorcinolnom i kateholnom grupom.

Tab. 14

| Ispitivana tvar  | Vodena otopina |                                | 5% NaOH otopina |                                |
|------------------|----------------|--------------------------------|-----------------|--------------------------------|
|                  | max            | E <sub>1cm</sub> <sup>1%</sup> | max             | E <sub>1cm</sub> <sup>1%</sup> |
| mimozin ekstrakt | 279            | 90                             | 292             | 196                            |
| resorcinol       | 272            | 174                            | 291             | 290                            |
| katehol          | 275            | 220                            | 298             | 416                            |
| pirogalol        | 265            | 54                             | —               | —                              |
| floroglucinol    | 266            | 27                             | 349             | 374                            |

Ispitujući quebracho tanin i njegove frakcije, *Kirby*, *Knowles* i *White* (83) mjerili su spektar ekstrakta u otopini voda:metanol (1:1) od 210—400 m $\mu$ . Sve krivulje pokazuju maksimum kod 280—281 m $\mu$ , signirajući fenolnu jezgru, a E<sub>1cm</sub><sup>1%</sup> kreće se u vrijednosti od 170—192,5 m $\mu$ . Te vrijednosti se slažu s ispitivanjima *Sohna* (153). Utjecajem alkalija (83) minimum (258 m $\mu$ ) uglavnom iščezava, a maksimum se pomiče na 285—290 m $\mu$ , što podsjeća na utjecaj alkalija na UV-spektar lignina (2), koji ima nekoliko slobodnih fenolnih hidroksilnih grupa.

Za uzrok utjecaja alkalija autori (83) pretpostavljaju križanje kromofornih efekata od velikog broja prisutnih tvari. Isti autori u daljem radu (84) nalaze, da acetilirane quebracho frakcije imaju maksimum kod 273 m $\mu$ , ali smatraju da je još ipak polovina fenolnih hidroksila neacetilirana. Veću vrijednost nekih frakcija tumače tako, da vjerojatno ima više eterskog veza nego hidroksilnih grupa, što potkrepljuju i time jer frakcija ima veliki postotak u vodi netopljive tvari.

*Kishimoto* (87) je ispitivao UV-spektre tanina šiške (*Rhus javanica* L.), hrastove kore (*Quercus dentata* Thunb.) i kore mimoze (*Acacia decurrens* Willd. var. *mollis* Lindl.) Prije mjerenja obavljena je frakcionacija (7 frakcija). Mjerene su 0,001% vodene otopine kod pH 2, koja je kiselost postignuta s 0,1 N HCl. Nađeno je da se frakcije kod sva tri tanina razlikuju samo po E vrijednosti, a maksimumi i minimumi su slijedeći:

|                         | maksimum (m $\mu$ ) | minimum (m $\mu$ ) |
|-------------------------|---------------------|--------------------|
| rujeva (javanska) šiška | 277                 | 243                |
| mimozina kora           | 278                 | 258                |
| hrastova kora           | 275                 | 260                |

U daljnjim ispitivanjima (88) autor navodi da između tanina javanskog ruja i grozdastog distilija (*Distylium racemosum* Sieb. et Zucc.) postoji sličnost UV-spektara ne samo u pojedinim dijelovima drva nego i u šiškama.

Isti autor (86) ispituje i UV-apsorpcijski spektar tanina iz kore japanskog kestena — kuri (*Castanea crenata* Sieb. et Zucc.). Autor je izveo frakcionaciju tanina kuri kore i dobio 5 frakcija. Smatralo se da tanin kuri kore nema maksi-

mum u UV-apsorpcijskom spektru, međutim je autor dokazao, da postoji apsorpcija kod svih pet frakcija kod pH 2,7 i pH 2,2, u području od 265—274 m $\mu$ , te minimum u području od 246—254 m $\mu$ . Cirkularnom papirnom kromatografijom dalje je dokazano da su i frakcije sastavljene.

Sakata i koautori (169) također smatraju, da kora kestena sadrži i kondenzirane i hidrolizirajuće tanine s UV-apsorpcijskim maksimumom kod 269 m $\mu$ , dok je tanin drva hidrolizirajući i ne pokazuje tu apsorpciju.

Za pročišćeni tanin japanskog kestena (*C. crenata*) Okamura i Sizuka (101) nisu našli maksimum apsorpcije pa navode da je sličan taninu kestena (*C. vesca*).

Hathway (61) ispitujući tanine kestenove kore, navodi za flavo-tanine apsorpcijski maksimum kod 280 m $\mu$ .

Sohn (152, 153) je pronašao da »kateholni« (kondenzirani) taninski ekstrakti (quebracho, mimoza i smreka) pokazuju minimum kod 260 m $\mu$ , a maksimum kod 280 m $\mu$ . »Pirogalolni« (hidrolizirajući) taninski ekstrakti (hrast, kesten, valonea) nemaju određen maksimum i minimum. To zadnje potvrđuje i ispitivanje 0,002%-tnih otopina taninskog ekstrakta valonee, hrasta i kestenova drva koje su proveli Blažej i koautori (12).

Ispitujući frakciju »D« taninskog ekstrakta kestena, Putnam (115) je također našao da 0,001% i 0,01%-tne otopine u aps. etanolu u području od 230—435 m $\mu$  nemaju apsorpcijski maksimum. Za kestenov ekstrakt je to isto zaključio i Buchanan s koautorima (19).

Međutim, Mladek (168) navodi za kestenov ekstrakt, da ima UV-apsorpcijsku krivulju, identičnu smjesi kondenzirajućih i hidrolizirajućih tanina s maksimumom apsorpcije kod 280 m $\mu$ .

Myrobalan, iako označen kao »pirogalolni« ekstrakt, pokazao je maksimum kod 280 m $\mu$ .

Za određivanje količine fenolnih hidroksila u polifenolima Maranville i Goldschmidt (91) koristili su Aulin-Erdtman (3) i Goldschmidtovu (55) metodu, koja omogućuje određivanje količina fenolnih hidroksila prema razlici neutralnog i alkalnog spektra lignina. Njihova mjerenja pokazala su maksimum apsorpcije kod 290 m $\mu$  za ekstrakte quebracha, katehu, smreke, bora, johe, sekvoje, jele i cedra. Otapanjem ekstrakta u natrijevu boratu (pH 10) mjerili su promjene i kao rezultat dobili slijedeće postotke fenolnih hidroksila za gornje ekstrakte (isti redoslijed):

18,0; 8,0; 6,0; 5,9; 5,8; 0,9; 3,3; i 1,3%.

Općenito je zapaženo, da se UV-apsorpcijska metoda može koristiti i za određivanje komponenata, izoliranih iz tanina, a kod tako ispitanog galokatehina zapaženo je (13) da spektralni maksimum odgovara sumi maksimuma za pirogalol i kroman, koji su kromoforne grupe molekule.

Spektrofotometrijsko UV-ispitivanje kestenova taninskog ekstrakta obavili su i Lasserre i Magarian (90). Autori su pronašli da ekstrakt sadrži galnu kiselinu te da ima maksimum kod 290 m $\mu$ , a minimum kod 270 m $\mu$ .

Galna kiselina ima maksimume kod 213 i 265 m $\mu$ , a minimum kod 237 m $\mu$ .

Pirogalol ima maksimume (prema koncentraciji) kod 204—225 i 265 m $\mu$ .

Tanin iz šiške ima maksimume kod 213 i 275 m $\mu$ .

Nadalje su autori našli da Beerov zakon vrijedi za kestenov ekstrakt u koncentraciji 30—280 mg/l, te da kiselost ispod pH 5 ne utječe na E, dok u alkalnom raste.

## 5.2 Eksperimentalni dio — Experimental

### 5.21 Uvod — Introduction

Taninski ekstrakti i frakcije kao i standardne tvari bili su pripremljeni uglavnom kao 0,001%-tne otopine u vodi i metanolu (1 : 1). Mjeren je UV-apsorpcijski spektar u području od 190—390 m $\mu$ .

Sve ispitivane tvari izmjerene su i uz dodatak  $5 \cdot 10^{-3}$  M HCl (oko 0,02%) odnosno  $5 \cdot 10^{-3}$  M KOH (0,02%), da bi se dobila koncentracija HCl ili KOH u ispitivanom uzorku od  $5 \cdot 10^{-4}$  M. Otopine KOH i HCl su priređene u voda : metanolu (1 : 1).

Debljina kvarcne kivete: 1 cm, prerez: 25, a brzina snimanja je polagana (8 minuta).

U tabeli 15 naveden je popis tvari, kojima je mjereno UV-apsorpcijski spektar kao i odgovarajuće koncentracije. Strukturne formule standardnih tvari dane su na str. 67.

Tab. 15

| Ispitivana tvar                         | H <sub>2</sub> O : MeOH (1 : 1) | H <sub>2</sub> O : MeOH (1 : 1)<br>KOH (5 · 10 <sup>-4</sup> M) | H <sub>2</sub> O : MeOH (1 : 1)<br>HCl (5 · 10 <sup>-4</sup> M) |
|---|---------------------------------|---|---|
| 1. Resorcinol »Merck«<br>p. a.          | 0,0001%                         | 0,0001%   | 0,0001%   |
| 2. Pirogalol<br>O. T. Schmidt           | 0,0001% i 0,1%                  | 0,0001%   | 0,0001%   |
| 3. Galna kiselina<br>O. T. Schmidt      | 0,001%                          | 0,001%  | 0,001%  |
| 4. Elag kiselina<br>O. T. Schmidt       | 0,001%                          | 0,001%  | 0,001%  |
| 5. 3,6 digalailglukoza<br>O. T. Schmidt | 0,001%                          | 0,001%  | 0,001%  |
| 6. Pentagalailglukoza<br>O. T. Schmidt  | 0,001%                          | 0,001%  | 0,001%  |
| 7. Hebulinska kiselina<br>O. T. Schmidt | 0,001%                          | 0,001%  | 0,001%  |
| 8. Hebulagna kiselina<br>O. T. Schmidt  | 0,001%                          | 0,001%  | 0,001%  |
| 9. d-katehin »Fluka«<br>puriss.         | 0,0001%                         | 0,0001%   | 0,0001%   |
| 10. Fisetin »Fluka«<br>purum            | 0,001%                          | 0,001%  | 0,001%  |
| 11. K                                   | 0,001%                          | 0,001%  | 0,001%  |
| 12. K-111                               | 0,001%                          | 0,001%  | 0,001%  |
| 13. K-112                               | 0,001%                          | 0,001%  | 0,001%  |
| 14. K-12                                | 0,001%                          | 0,001%  | 0,001%  |
| 15. K-21                                | 0,001%                          | 0,001%  | 0,001%  |
| 16. K-22                                | 0,001%                          | 0,001%  | 0,001%  |
| 17. H                                   | 0,001%                          | 0,001%  | 0,001%  |
| 18. H-111                               | 0,001%                          | 0,001%  | 0,001%  |
| 19. H-112                               | 0,001%                          | 0,001%  | 0,001%  |
| 20. H-12                                | 0,001%                          | 0,001%  | 0,001%  |
| 21. H-21                                | 0,001%                          | 0,001%  | 0,001%  |
| 22. H-22                                | 0,001%                          | 0,001%  | 0,001%  |
| 23. R                                   | 0,001%                          | 0,001%  | 0,001%  |
| 24. R-1                                 | 0,001%                          | 0,001%  | 0,001%  |
| 25. R-21                                | 0,001%                          | 0,001%  | 0,001%  |
| 26. R-22                                | 0,001%                          | 0,001%  | 0,001%  |

### 5.22 UV-spektri standardnih tvari — UV spectra of standard substances

Slika 24 prikazuje UV-apsorpcijski spektrogram resorcina. U literaturi (110, 111) je nađeno, da resorcin ima slijedeće apsorpcijske maksimume ( $\lambda_{\max}$  u m $\mu$ ):

|          |            |      |
|----------|------------|------|
| U pH 3:  | 216; 273,5 | (35) |
| U pH 11: | 236; 287   | (35) |

|             |                   |      |
|-------------|-------------------|------|
| U metanolu: | 276,5; 283; 237,5 | (21) |
| U NaOH:     | 287,5             | (21) |
| U etanolu:  | 277               | (85) |
| U pH 1,4:   | 220; 275          | (38) |

Na slici 24 vidi se, da su nađena dva apsorpcijska maksimuma i to kod 202 m $\mu$  i 276 m $\mu$ . Naslućuje se maksimum kod oko 215  $\mu$ . Uz dodatak HCl apsorpcija je manja uz malen hipsokromni pomak. Uz dodatak KOH apsorpcija se povećava uz batokromni pomak. Izgleda da je maksimum kod 270—280 dvostruk, a može se naslutiti maksimum kod ~240 s KOH.

Slika 25 prikazuje UV-apsorpcijski spektrogram pirogalola. U literaturi (110, 111) je pronađeno da pirolagol u raznim medijima ima slijedeće maksimume ( $\lambda_{max}$  u m $\mu$ ):

|             |            |         |
|-------------|------------|---------|
| kod pH 7,3: | 270        | (95)    |
| u metanolu: | 267,5      | (21)    |
| u metanolu: | 244,5; 275 | (21)    |
| u etanolu:  | 266        | (13,85) |

Na slici 25 vidi se, da je nađen jedan maksimum kod 202 m $\mu$  koji se uz dodatak HCl i KOH mijenja samo po intenzitetu apsorpcije. Naslućuje se maksimum kod ~225 m $\mu$ , odnosno uz KOH kod ~245. Povećanje koncentracije na 0,1% pokazuje vrlo jaku apsorpciju kod oko 225 m $\mu$  te izrazite maksimume kod 270 i 312 m $\mu$ .

Mjerenjem u vidljivom dijelu spektra (VIS) nađen je apsorpcijski maksimum kod 374 m $\mu$ .

Slika 26 prikazuje UV-apsorpcijski spektrogram galne kiseline. U literaturi (110, 111) nađeni su slijedeći apsorpcijski maksimumi ( $\lambda_{max}$  u m $\mu$ ).

|  |            |       |
|--|------------|-------|
| H <sub>2</sub> O:                        | 255        | (15)  |
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , pH 1,2: | 216; 271   | (158) |
| metanol:                                 | 272,5      | (21)  |
| metanol, NaOH:                           | 262,5; 335 | (21)  |
| etanol:                                  | 272        | (13)  |

Na slici 26 vidi se, da su nađena 2 maksimuma: kod 215,5 i 269 m $\mu$ . Dodatkom HCl dolazi do batokromnog pomaka (217, 273 m $\mu$ ), a uz dodatak KOH prvi maksimum je kod 202 m $\mu$  a drugi se gubi.

Slika 27 prikazuje UV-apsorpcijski spektrogram elag kiseline. U literaturi (110, 111, 65, 66) nađeno je, da elag kiselina ima slijedeće apsorpcijske maksimume ( $\lambda_{max}$  u m $\mu$ ):

|                   |          |       |
|-------------------|----------|-------|
| 80% vod. dioksan: | 256, 368 | (11)  |
| dioksan:          | 255, 370 | (149) |
| etanol:           | 255, 365 | (76)  |
| etanol:           | 255, 365 | (71)  |

Na slici 27 vide se slijedeći maksimumi: 218, 255, 277 i 364 m $\mu$  (ovaj zadnji maksimum je utvrđen ispitivanjem u VIS). Dodatkom HCl dolazi do batokromnog pomaka s time, što drugi maksimum postaje izrazit, a treći se praktički gubi. Dodatkom KOH dolazi do jakoga hipsokromnog pomaka.



Tab. 16

| Slika | Tvar                | $\lambda_{\max}$ (m $\mu$ ) |                   |       |     | $\lambda_{\max}$ (m $\mu$ ) — (HCl) |      |       |            | $\lambda_{\max}$ (m $\mu$ ) — (KOH) |            |      |     |
|-------|---------------------|-----------------------------|-------------------|-------|-----|-------------------------------------|------|-------|------------|-------------------------------------|------------|------|-----|
|       |                     | I.                          | II.               | III.  | IV. | I.                                  | II.  | III.  | IV.        | I.                                  | II.        | III. | IV. |
| 24    | Resorcinol          | 202                         | 220               |       |     | 201                                 | 220  |       |            | 205                                 | 240        |      |     |
| 25    | Pirogalol           | 202                         | 228               | —     | 374 | 202                                 | 228  |       |            | 202                                 | 245        |      |     |
| 26    | Galna kiselina      |                             | 215               | 270   |     |                                     | 217  | 273   |            | 202                                 | 260        |      |     |
| 27    | Elag kiselina       |                             | 218<br>244<br>255 | 277   | 364 |                                     | 219  | 258   | 370        | 204                                 | 244<br>254 | 280  | 360 |
| 28    | 3,6-digaloilglukoze |                             | 218               | 276,5 |     |                                     | 220  | 278,5 |            | 204                                 | 249        | 283  |     |
| 29    | Pentagaloilglukoza  |                             | 218               | 284   |     |                                     | 218  | 284   |            | 202                                 | 243        | 332  |     |
| 30    | Hebulinska kiselina | 205                         | 216               | 281   |     | 201                                 | ~230 | ~278  |            | 203                                 | —          | ~290 |     |
| 31    | Hebulagna kiselina  | 203                         | 225               | 281   |     | ~203                                | 225  | 281   |            | 202                                 | ~245       | 326  |     |
| 32    | d-katehin           | 206                         | 225               | 284   | 396 | 205                                 | 231  | 284   |            | 201,5                               | 246        |      |     |
| 33    | Fisetin             | 208                         | 252               | 330   | 372 | 207                                 | 251  | —     | 330<br>370 | 207                                 | 251        | 346  | 466 |

Na slici 28 je UV-apsorpcijski spektrogram 3,6 digaloiil glukoze.  
Na slici 29 je UV-apsorpcijski spektrogram pentagaloiil glukoze.  
Na slici 30 je UV-apsorpcijski spektrogram hebulinske kiseline.  
Na slici 31 je UV-apsorpcijski spektrogram hebulagne kiseline.  
Na slici 32 je UV-apsorpcijski spektrogram d-katehina.  
Na slici 33 je UV-apsorpcijski spektrogram fisetina.

U vezi s tvarima kojih su UV-apsorpcijski spektrogrami prikazani na slikama 28—33 u literaturi (65) je nađen samo podatak, koji se odnosi na hebulnu kiselinu (a ona je konstitucijski dio hebulinske kiseline i hebulagne kiseline) te se navode maksimumi kod 227 i 289 m $\mu$ , dok otapalo nije dano (147).

Apsorpcijski maksimumi, nađeni na UV-spektrogramima (sl. 28—33), sumirani su u tabeli 16.

Na slici 28 vide se dva apsorpcijska maksimuma (218 i 276,5 m $\mu$ ). Dodatak HCl-a uzrokuje malen batokromni pomak oba maksimuma (220 i 278,5 m $\mu$ ). Dodatak KOH znatno mijenja položaj oba maksimuma (hipokromno) uz pojavu novog maksimuma. Njihovi položaji su 204, 249 i 283 m $\mu$ .

Na slici 29 vrlo su analogne pojave kao na sl. 30 time, da se treći maksimum batokromno pomiče. Maksimumi su u vodi i metanolu: 218 i 284 m $\mu$ , vodi-metanolu uz HCl: 218 i 284 m $\mu$ , te uz dodatak KOH: 202, 243 i 332 m $\mu$ .

Spektrogram na slici 30 pokazuje maksimum oko 200—220 (dvostruki) i 281 m $\mu$ . Dodatkom HCl apsorpcija se znatno smanjuje, i maksimum je kod 201, ~230, ~278 m $\mu$ . Apsorpcija se povećava dodatkom KOH, a maksimumi su kod 203, ~290 m $\mu$ .

Hebulagna kiselina (sl. 31) pokazuje istu apsorpciju za vodu-metanol i dodatak HCl s maksimumima: 203, 225 i 281 m $\mu$ . Uz dodatak KOH maksimumi se hipokromno pomiču, odnosno drugi maksimumi nestaju. Položaj maksimuma: 202, ~245, ~326 m $\mu$ .

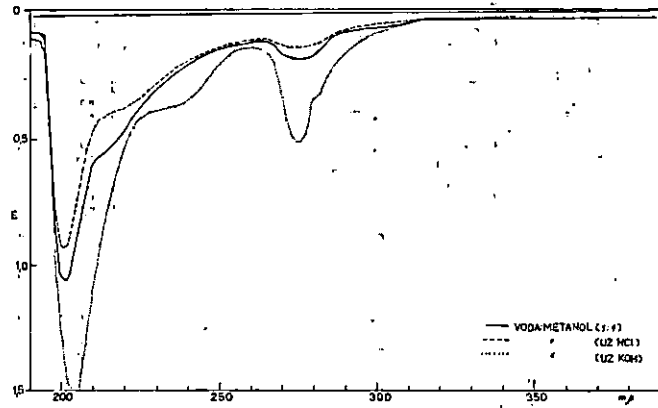
D-katehin (sl. 32) ima apsorpcijske maksimume 206, 225, 284 m $\mu$ . Mjerenjem u VIS području nađen je maksimum kod 396 m $\mu$ . Uz dodatak HCl 205, 231, 284 m $\mu$ , a uz dodatak KOH apsorpcija se povećava: 201,5 i 246 m $\mu$ .

Fisetin (sl. 33) pokazuje apsorpciju kod 208, 252, 330 i 372 m $\mu$  (zadnji maksimum je mjeren i u VIS). Dodatkom HCl apsorpcijski maksimumi su slijedeći: 207, 251, 330 i 370 m $\mu$  (zadnji maksimum je mjeren i u VIS), a dodatkom KOH: 207,5, 251, 346 i 466 m $\mu$  (VIS).

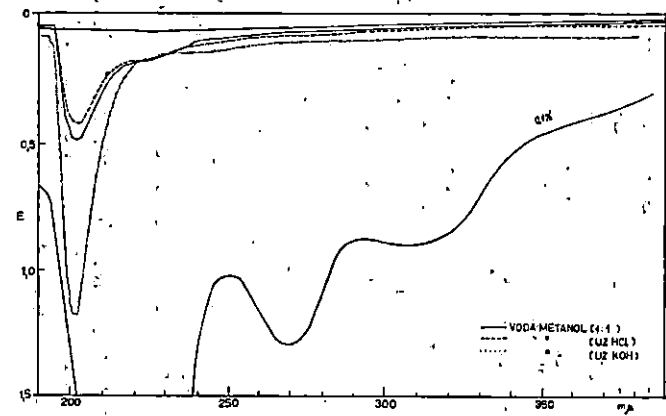
### 5.23 UV-spektri kestenova taninskog ekstrakta i frakcija — UV spectra of Chestnut extract and fractions

Taninski ekstrakt kestena i njegove frakcije mjereni su u voda : metanol (1 : 1) otopinama, a također su izmjerene apsorpcije uz dodatak KOH i HCl analogno standardnim tvarima.

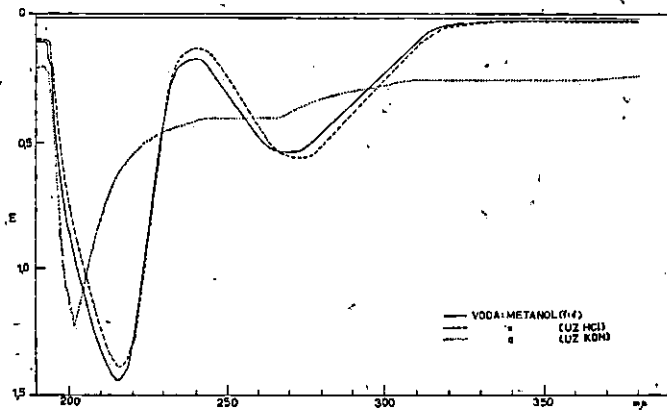
Obavljena su i neka mjerenja u vidljivom području spektra (VIS), ali bez dodataka HCl i KOH.



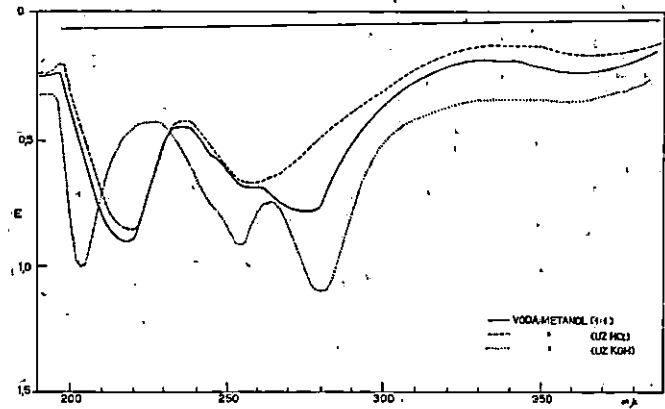
SLIKA 24 UV-APSORPCIONI SPEKTAR RESORCINA



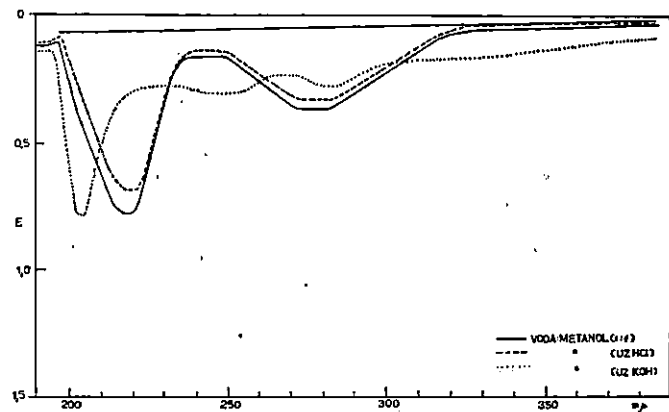
SLIKA 25 UV-APSORPCIONI SPEKTAR PIRIDOLOLA



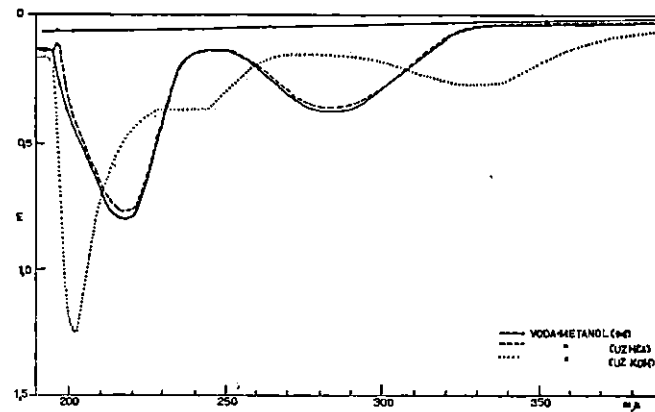
SLIKA 26 UV-APSORPCIONI SPEKTAR GALNE KISELINE



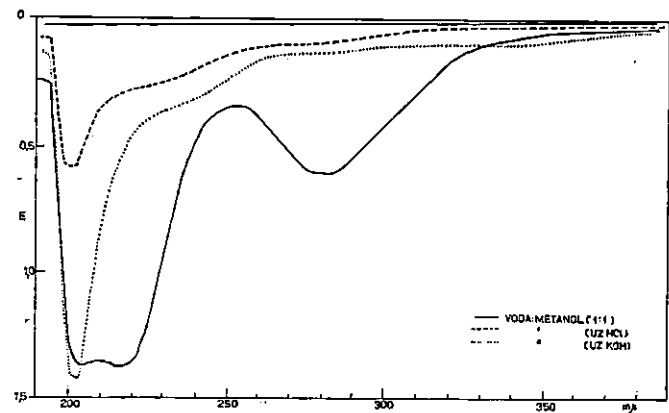
SLIKA 27 UV-APSORPCIONI SPEKTAR ELAO KISELINE



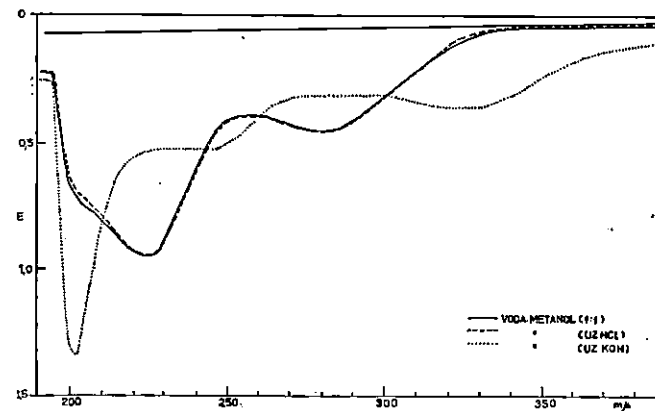
SLIKA 28 UV-APSORPCIONI SPEKTAR 3,6-DIGALAKTOZE



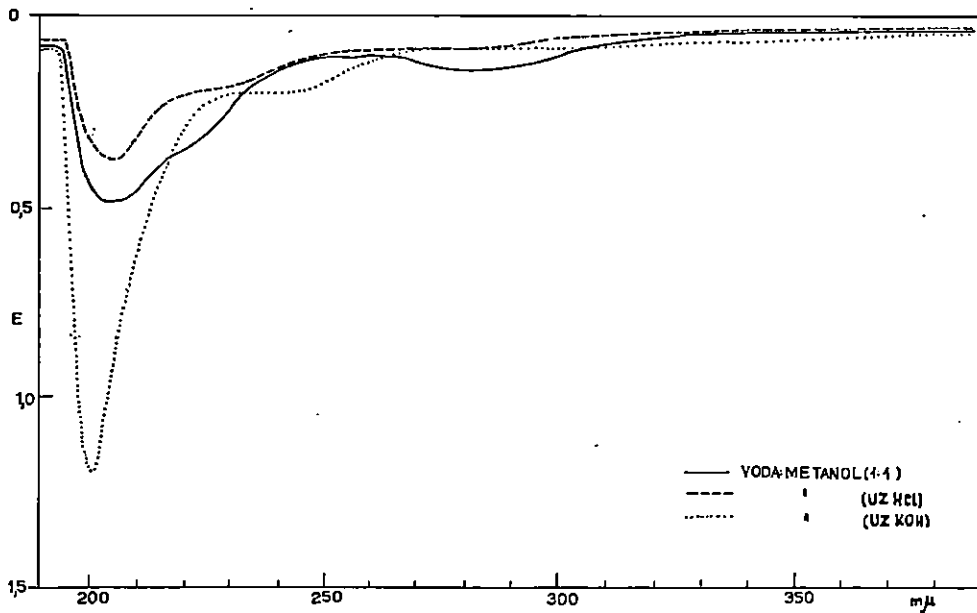
SLIKA 29 UV-APSORPCIONI SPEKTAR PENTAGALAKTOZE



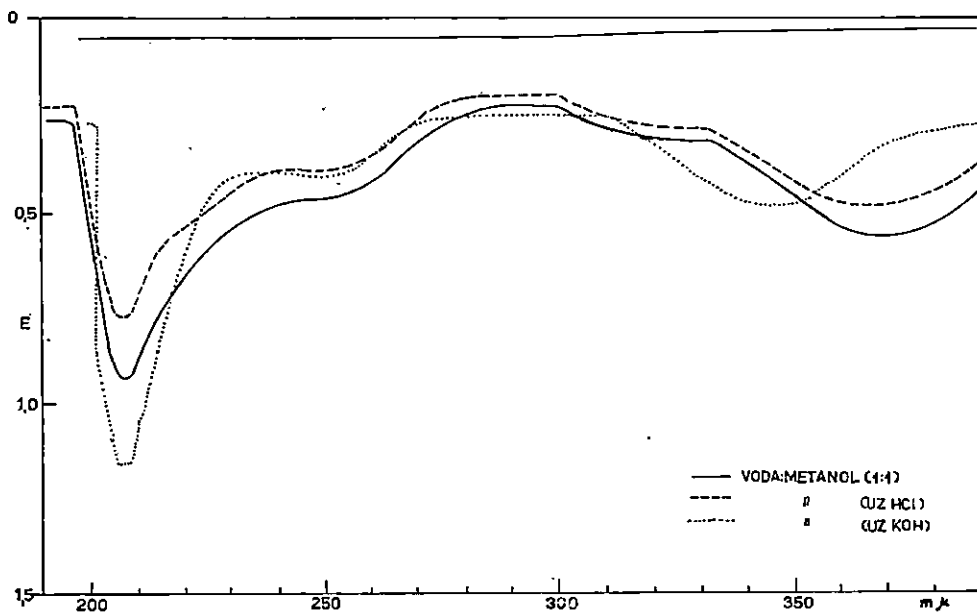
SLIKA 30 UV-APSORPCIONI SPEKTAR HEPTULONISKE KISELINE



SLIKA 31 UV-APSORPCIONI SPEKTAR HEPTULAGONE KISELINE



SLIKA 32 UV-APSORPCIONI SPEKTAR D-KATEHINA



SLIKA 33 UV-APSORPCIONI SPEKTAR FISETINA

Apsorpcijski spektrogram K (kestenov taninski ekstrakt) dan je na slici 34. Izrazit je samo jedan maksimum (213 m $\mu$ ), a drugi se može naslutiti prema obliku krivulje na oko 260—280 m $\mu$ . Dodatkom HCl nema promjene, osim što je apsorpcija nešto manja, a dodatkom KOH maksimum pokazuje oštriju apsorpciju kod 202 m $\mu$ , dok se naslućuje kod 257 i 336 m $\mu$ .

Povećanjem koncentracije (0,1%) nađen je maksimum kod 364 m $\mu$  mjerenjem u VIS području.

Apsorpcijski spektrogram frakcije K-111 prikazan na slici 35 pokazuje maksimum apsorpcije kod 214 i 270 m $\mu$ . Dodatkom HCl maksimumi ostaju skoro identični (215 i 271 m $\mu$ ), dok utjecajem KOH dolazi do hipsokromnog pomaka (203 i 245 m $\mu$ ) i naslućuje se pojava dvaju novih maksimuma (285 i 345 m $\mu$ ).

Povećanjem koncentracije (0,1%) nađen je maksimum kod ~372 m $\mu$ .

Apsorpcijski spektrogram frakcije K-112 dan je na slici 36. Vidi se maksimum kod 215 m $\mu$  i naslućuje kod 263 m $\mu$ . Dodatkom HCl dolazi do maloga batokromnog pomaka (271 i 266 m $\mu$ ), a hipsokromni pomak nastaje dodatkom KOH (203 i 248 m $\mu$ ) te se naslućuje novi maksimum kod 288 m $\mu$ .

Povećanjem koncentracije (0,1%) i mjerenjem u VIS području opaža se apsorpcija kod ~364 m $\mu$ .

Apsorpcijski spektrogram frakcije K-12 (slika 37) pokazuje da je maksimum apsorpcije kod 215 m $\mu$ , a može se naslutiti i kod ~275 m $\mu$ . Maksimumi ostaju isti uz dodatkom HCl, samo se smanjuje apsorpcija. Dodatkom KOH dolazi do hipsokromnog pomaka sa maksimumom kod 202 m $\mu$ , a pretpostavljaju se maksimumi kod 243 i 335 m $\mu$ .

Apsorpcijski spektrogram frakcije K-21 (slika 38) ima maksimum kod 213 m $\mu$ , a naslućuje se kod ~285. Dodatkom HCl dobiva se maksimum kod 212 m $\mu$ , a pretpostavlja se kod 282 m $\mu$ . Utjecajem KOH dobiva se maksimum kod 203 m $\mu$ , a naslućuje kod 243, 281 i 327 m $\mu$ .

Kod veće koncentracije, mjerenjem u VIS području nađen je maksimum kod ~350 m $\mu$ .

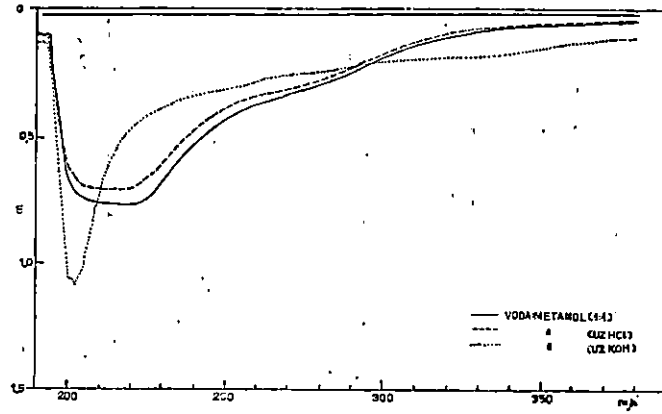
Apsorpcijski spektrogram frakcije K-22 (slika 39) pokazuje maksimum kod 206 m $\mu$ , a naslućuje se i kod 226 i 273 m $\mu$ . Dodatkom kiseline apsorpcija je nešto povećana s maksimumom kod 206 m $\mu$ , a pretpostavlja se maksimum kod 224 i 273 m $\mu$ . Dodatkom KOH maksimum je kod 203 m $\mu$ , drugi se izgubio, a treći se naslućuje kod 243 m $\mu$ .

Pregled svih maksimuma kestenova ekstrakta i frakcija dan je u tabeli 17 (str. 61) pod brojevima 34—39.

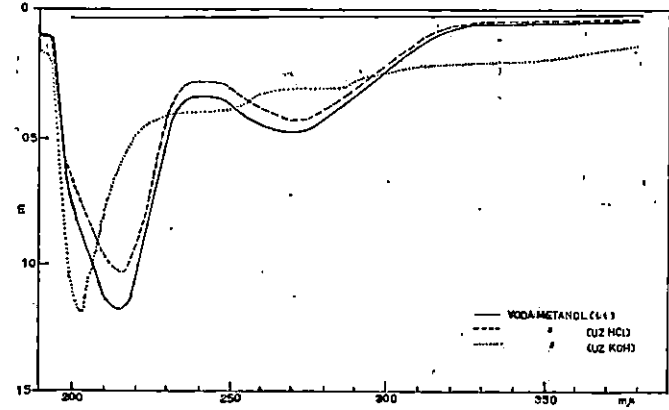
#### 5.24 UV-spektri hrastova taninskog ekstrakta i frakcija — UV spectra of Oak tannin extract and fractions

Taninski ekstrakt hrasta i njegovih frakcija ispitan je u sistemu metanol : voda (1 : 1), a također uz dodatak KOH i HCl, kao što su mjerene standardne tvari i kestenov tanin s frakcijama.

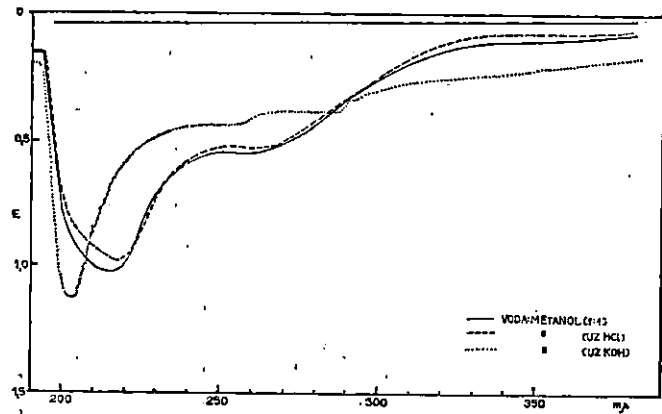
Neka su mjerenja obavljena i u VIS području.



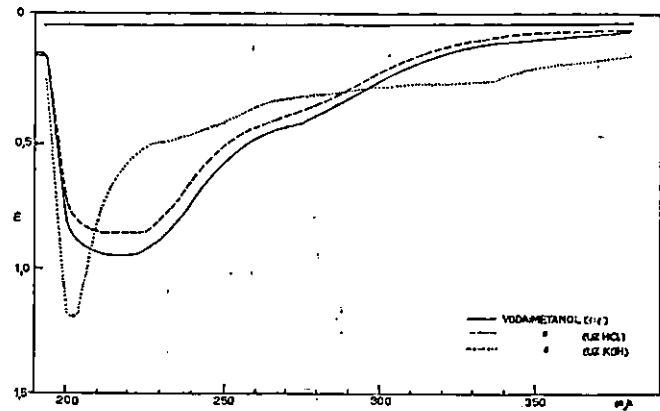
SLIKA 34 UV-APSORPCIONI SPEKTAR KESTENOG TANINSKOG EKSTRAKTA-K



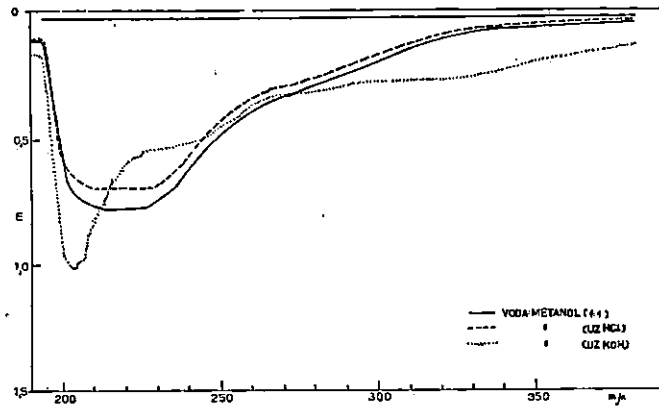
SLIKA 35 UV-APSORPCIONI SPEKTAR KESTENOVOG TANINSKOG EKSTRAKTA-FRAKCIJA K-113



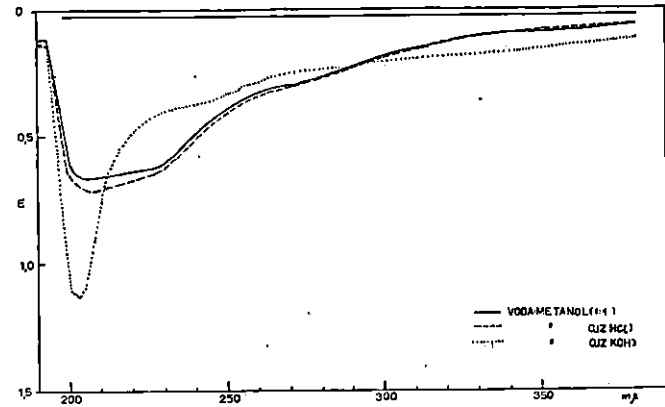
SLIKA 36 UV-APSORPCIONI SPEKTAR KESTENOVOG TANINSKOG EKSTRAKTA-FRAKCIJA K-112



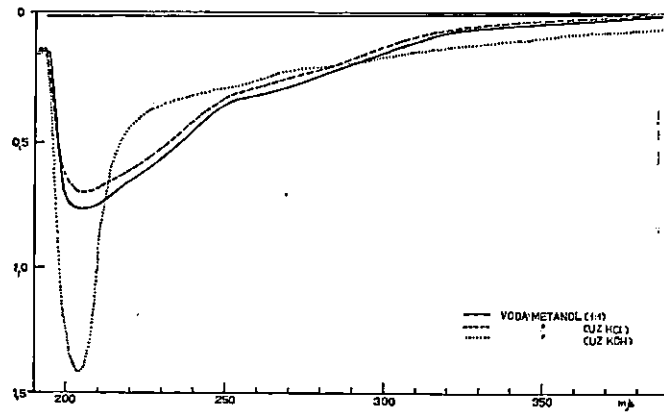
SLIKA 37 UV-APSORPCIONI SPEKTAR KESTENOVOG TANINSKOG EKSTRAKTA-FRAKCIJA K-12



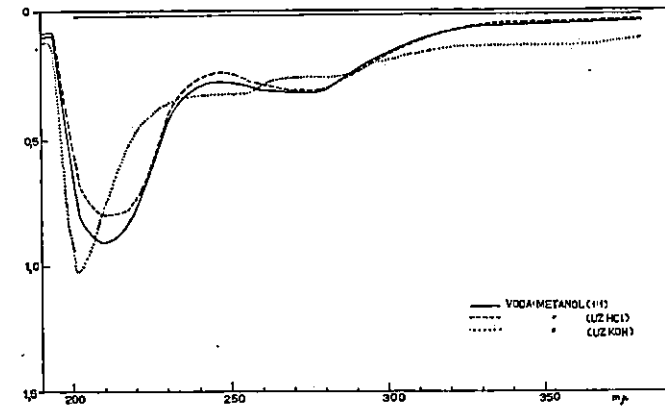
SLIKA 38 UV-APSORPCIONI SPEKTAR KESTENOVOG TANINSKOG EKSTRAKTA-FRAKCIJA K-21



SLIKA 39 UV-APSORPCIONI SPEKTAR KESTENOVOG TANINSKOG EKSTRAKTA-FRAKCIJA K-22

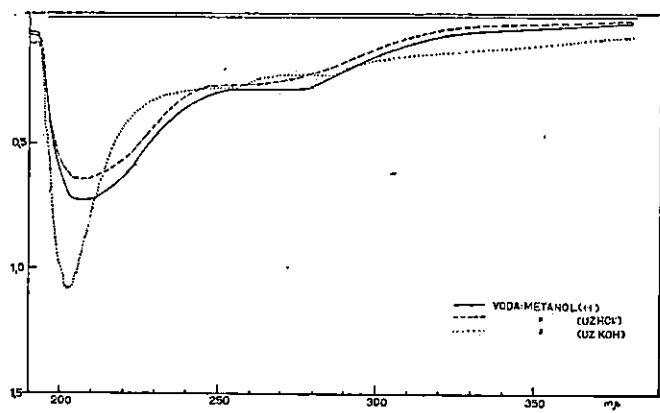


SLIKA 40 UV-APSORPCIONI SPEKTAR HRASTOVOG TANINSKOG EKSTRAKTA H

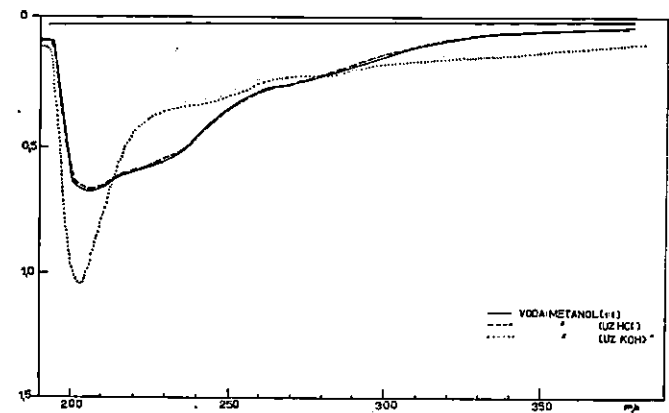


SLIKA 41 UV-APSORPCIONI SPEKTAR HRASTOVOG TANINSKOG EKSTRAKTA-FRAKCIJA H-22

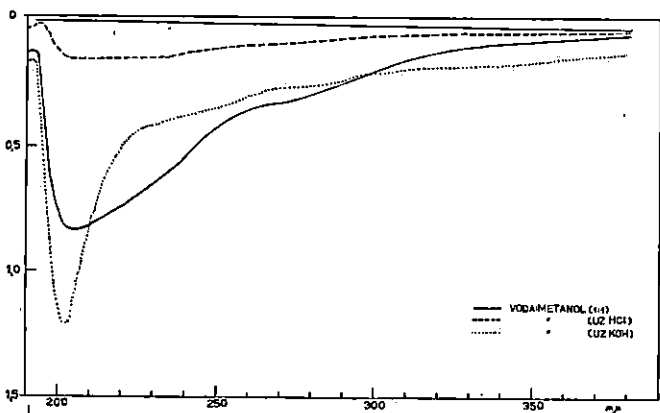




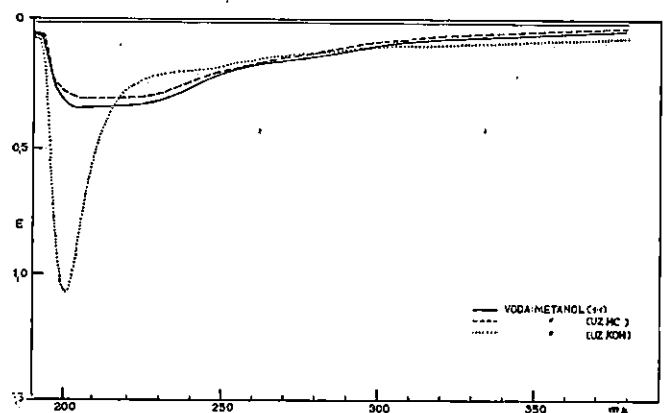
SLIKA 42 UV-APSORPCIONI SPEKTAR HRASTOVOG TANINSKOG EKSTRAKTA-FRAKCIJA H-12



SLIKA 43 UV-APSORPCIONI SPEKTAR HRASTOVOG TANINSKOG EKSTRAKTA-FRAKCIJA H-12



SLIKA 44 UV-APSORPCIONI SPEKTAR HRASTOVOG TANINSKOG EKSTRAKTA-FRAKCIJA H-21



SLIKA 45 UV-APSORPCIONI SPEKTAR HRASTOVOG TANINSKOG EKSTRAKTA-FRAKCIJA H-22

Apsorpcijski spektrogram hrastovog ekstrakta (slika 40) pokazuje maksimum apsorpcije kod 207 m $\mu$  sa blagim padom prema većim valnim dužinama gdje se mogu jedva naslutiti maksimumi kod ~230 i ~280 m $\mu$ . Dodatkom HCl krivulja ostaje ista (nešto manja apsorpcija), a dodatkom KOH poveća se apsorpcija s maksimumom kod 204 m $\mu$ , a predmnijeva se maksimum kod 256 i 285 m $\mu$ .

Mjerenjem u VIS, uz veću koncentraciju (0,1%) nađen je i maksimum kod 360 m $\mu$ .

Apsorpcijski spektrogram frakcije H-111 (slika 41) pokazuje izrazite maksimume i to kod 210 i 272 m $\mu$ . Dodatkom HCl apsorpcija se nešto smanjuje, a položaji maksimuma ostaju isti, dok uz dodatak KOH dolazi do hipsokromnog pomaka s maksimumom kod 202 m $\mu$ , a pretpostavlja se i kod 255, 285 i 365 m $\mu$ .

Apsorpcijski spektrogram frakcije H-112 (slika 42) ima maksimum apsorpcije kod 207 m $\mu$ , a naslućuju se i kod 278 m $\mu$ . Dodatkom HCl apsorpcija se smanjuje, maksimum je kod 206 m $\mu$ , a predmnijeva se i kod ~270 m $\mu$ . Dodatkom KOH dolazi do hipsokromnog pomaka, maksimum je kod 203 m $\mu$ , a naslućuje se i kod 256 i 286 m $\mu$ .

Mjerenjem u VIS području nađen je maksimum kod 368 m $\mu$ .

Apsorpcijski spektrogram frakcije H-12 (slika 43) pokazuje apsorpcijski maksimum kod 205 m $\mu$ , a naslućuje se kod 232 i 286 m $\mu$ . Dodatkom HCl krivulja ostaje ista, a dodatkom KOH, uz hipsokromni pomak, dobije se maksimum kod 203 m $\mu$ , a predmnijeva kod 243 i 283 m $\mu$ .

Apsorpcijski spektar frakcije H-21 (slika 44) pokazuje apsorpcijski maksimum kod 205 m $\mu$ , a jedva se naslućuje kod 230 i 280 m $\mu$ . Dodatkom HCl apsorpcija se jako smanjuje, a maksimum je ravan od 205—230 m $\mu$ . Dodatkom KOH maksimum se pomiče na 202 m $\mu$ , a naslućuje se i maksimum kod 251 i 283 m $\mu$ .

Apsorpcijski spektar frakcije H-22 (slika 45) s obzirom na malenu koncentraciju pokazuje samo maksimum kod 205—220, isto tako u kiselom mediju. Dodatkom KOH maksimum je kod 200 m $\mu$ , a pretpostavlja se kod 247 m $\mu$ .

Svi maksimumi hrastova ekstrakta i frakcija dani su u tabeli 17 (str. 61) pod brojevima 40—45.

#### 5.25 UV-spektri rujeva taninskog ekstrakta i frakcija — UV spectra of Sumach tannin extract and fractions

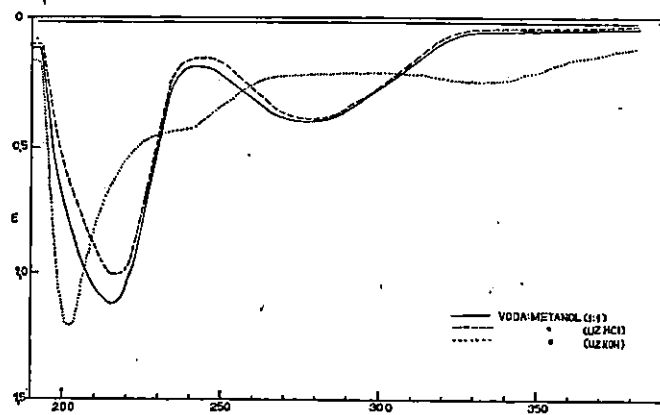
Taninski ekstrakt ruja i njegove frakcije ispitane su analogno kao i taninski ekstrakti kestena i hrasta.

Apsorpcijski spektrogrami R, R-1, R-21, i R-22 dani na slikama 46—49 su toliko slični, da će biti opisani zajednički.

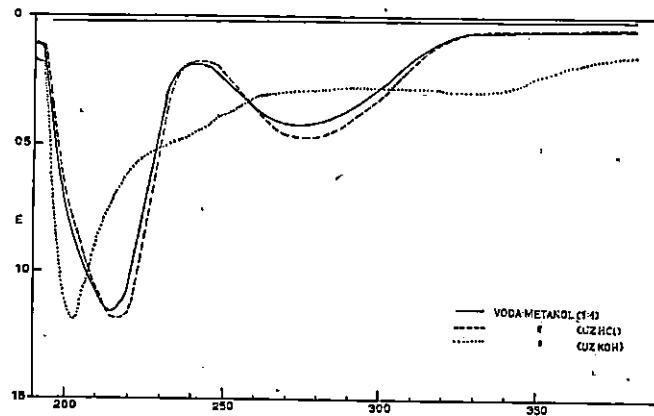
Svi oni pokazuju izrazite maksimume apsorpcije kod ~215 i 268 m $\mu$ .

Dodatak HCl kod svih dovodi do batokromnog pomaka, ali kod R i R-21 apsorpcije su smanjene, kod R-1 ostaje gotovo ista, dok se kod R-22 jako povećava. Dodatkom KOH dolazi do hipsokromnog pomaka.

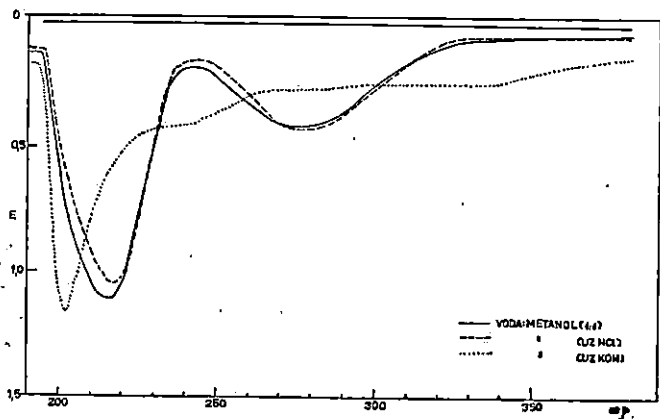
Svi maksimumi rujeva ekstrakta i frakcija dani su u tabeli 17 pod brojem 46—49.



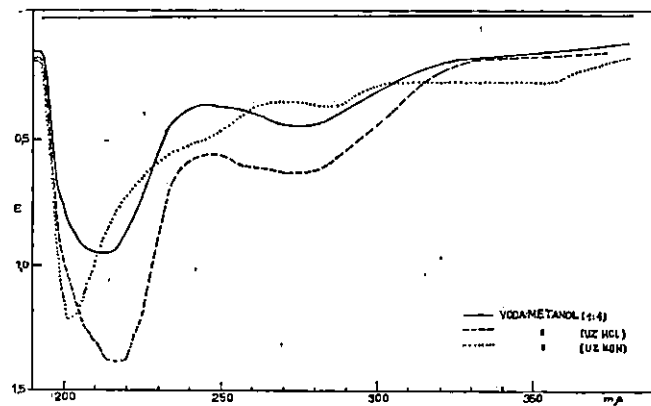
SLIKA 46 UV-APSORPCIONI SPEKTAR RUJEVOG TANINSKOG EKSTAKTA R



SLIKA 47 UV-APSORPCIONI SPEKTAR RUJEVOG TANINSKOG EKSTAKTA-FRAKCIJA R1



SLIKA 48 UV-APSORPCIONI SPEKTAR RUJEVOG TANINSKOG EKSTAKTA-FRAKCIJA R-21



SLIKA 49 UV-APSORPCIONI SPEKTAR RUJEVOG TANINSKOG EKSTAKTA-FRAKCIJA R-22

Tab. 17

| Slika | Tvar  | $\lambda_{\max}$ (m $\mu$ ) |     |     |      | $\lambda_{\max}$ (m $\mu$ ) — (HCl) |     |          |    | $\lambda_{\max}$ (m $\mu$ ) — (KOH) |    |     |     |     |
|-------|-------|-----------------------------|-----|-----|------|-------------------------------------|-----|----------|----|-------------------------------------|----|-----|-----|-----|
|       |       | I                           | II  | III | IV   | I                                   | II  | III      | IV | I                                   | II | III | IVa | IV  |
| 34    | K     | 213                         | —   | —   | ~364 | 213                                 | —   | 260, 280 | —  | 202                                 | —  | 257 | —   | 336 |
| 35    | K-111 | 214                         | —   | 270 | ~370 | 215                                 | —   | 271      | —  | 203                                 | —  | 245 | 285 | 345 |
| 36    | K-112 | 215                         | —   | 263 | ~364 | 217                                 | —   | 266      | —  | 203                                 | —  | 255 | 288 | —   |
| 37    | K-12  | 215                         | —   | 275 | —    | 215                                 | —   | 275      | —  | 202                                 | —  | 243 | —   | 335 |
| 38    | K-21  | 213                         | —   | 280 | ~360 | 213                                 | —   | 282      | —  | 203                                 | —  | 243 | 283 | 327 |
| 39    | K-22  | 206                         | 226 | 273 | —    | 206                                 | 224 | 273      | —  | 203                                 | —  | 243 | —   | —   |
| 40    | H     | 207                         | 230 | 280 | 360  | 207                                 | 230 | 280      | —  | 204                                 | —  | 256 | 285 | —   |
| 41    | H-111 | 210                         | —   | 272 | —    | 210                                 | —   | 272      | —  | 202                                 | —  | 255 | 285 | 365 |
| 42    | H-112 | 207                         | —   | 278 | 368  | 207                                 | —   | 270      | —  | 203                                 | —  | 256 | 286 | —   |
| 43    | H-12  | 205                         | 230 | —   | —    | 205                                 | 232 | —        | —  | 203                                 | —  | 243 | 283 | —   |
| 44    | H-21  | 205                         | 230 | 280 | —    | 205                                 | —   | —        | —  | 202                                 | —  | 251 | 283 | —   |
| 45    | H-22  | 205                         | 220 | —   | —    | 205                                 | 220 | —        | —  | 200                                 | —  | 247 | —   | —   |
| 46    | R     | 215                         | —   | 279 | ~370 | 217                                 | —   | 279      | —  | 202                                 | —  | 241 | 285 | —   |
| 47    | R-1   | 215                         | —   | 276 | —    | 217                                 | —   | 278      | —  | 202                                 | —  | 242 | 285 | —   |
| 48    | R-21  | 215                         | —   | 278 | —    | 217                                 | —   | 278      | —  | 202                                 | —  | 242 | 287 | —   |
| 49    | R-22  | 211                         | —   | 277 | —    | 216                                 | —   | 275      | —  | 202                                 | —  | 245 | 286 | 359 |

## 5.26 Diskusija rezultata — Discussion of results

Općenito se može kazati, da ispitivani tanini pokazuju jaku apsorpciju kod 205—215  $\mu$ . Vrh maksimuma apsorpcije uglavnom je širok. Oštrij vrh pokazuju rujev taninski ekstrakt i njegove frakcije te K-111 i H-111. U nizu: K-111, K-112, K-12 i K-22 maksimumi apsorpcije su sve neizrazitiji, a vrhovi širi. Analogno se primjećuje i kod hrastova ekstrakta i njegovih frakcija. Kod rujeva ekstrakta samo frakcija R-22 ima nešto neoštiji vrh, dok su ostali oštri. Moglo bi se kazati, da je oblik apsorpcijskog spektrograma kestenova ekstrakta rezultanta spektrograma frakcija.

Kod ispitivanih ekstrakata i njihovih frakcija nađena su 4 apsorpcijska maksimuma.

Prvi apsorpcijski maksimum kestenova ekstrakta nalazi se kod 213—215  $m\mu$ . Iznimku čini K-22, ali on ima dvojni maksimum, veći (206  $m\mu$ ) i manji (226  $m\mu$ ), koji bi rezultirali kao i ostali. Taj apsorpcijski maksimum kod hrastova ekstrakta je kod 205—210  $m\mu$ . Kod H, H-12, H-21 i H-22 primjećuje se i jedan stopljeni maksimum kod 230  $m\mu$ . Apсорpcijski maksimum kod rujeva ekstrakta je kod 215  $m\mu$  izuzev R-22 gdje je 211  $m\mu$ .

Drugi apсорpcijski maksimum naslućuje se, a spomenut je uz prvi kod K-22, H, H-12, H-21 i H-22. Taj je maksimum stopljen s prvim, a nalazi se između 220—230  $m\mu$ .

Treći maksimum nalazi se kod svih ispitivanih taninskih ekstrakata između 270—280  $m\mu$ , izuzev K-112, gdje je 263  $m\mu$ . Taj se maksimum slabo zapaža kod slijedećih frakcija: H, H-12, H-21, H-22, K, K-12, K-21, K-22. Potpuno je izrazit i jak kod: R, R-1, R-22, H-111, H-112, K-111, K-112,

Četvrti maksimum je nađen mjerenjem u VIS području i kod većih koncentracija otopine. Lokacija mu je između 360—370  $m\mu$ .

Dodatkom HCl — tako da je ispitivani uzorak sadržavao  $5 \cdot 10^{-4}$  M HCl — primijećeno je da je oblik krivulje ostao praktički isti.

Kod svih ispitivanih tvari (osim kod K-22, R-1, a naročito R-22 gdje je efekt obrnut) došlo je do smanjenja apsorpcije.

Maksimumi se podudaraju s onima bez dodatka HCl time, da su ili ostali isti ili je došlo do malog batokromnog pomaka (izuzev R-22 i H-112) koji iznosi 1—3  $m\mu$ , a u jednom slučaju i 5  $m\mu$  (R-22).

Dodatkom KOH, tako da je uzorak sadržavao  $5 \cdot 10^{-4}$  M KOH, primijećene su znatne promjene.

Znatno je izmijenjen oblik spektrograma: prvi maksimum je postao oštar i izrazit, drugi je nestao, treći je pomaknut, a između trećega i četvrtog maksimuma predmnijeva se novi maksimum kod 283—288  $m\mu$ .

Prvi maksimum apsorpcije se znatno povećao, a apsorpcija se u cijelom području povećala tek nešto bez naročito izrazitog maksimuma.

Općenito utjecaj KOH je znatno jači od utjecaja HCl.

Naročito se ističe jak hipsokromni pomak kod svih ispitivanih tvari.

Taj je pomak za prvi maksimum kod kestenova ekstrakta i frakcija 11—13  $m\mu$ , kod hrastovog ekstrakta i frakcije 3—8  $m\mu$ , a kod rujeva ekstrakta i frakcije 13  $m\mu$  (osim R-22: 9  $m\mu$ ). Drugi maksimum je nestao.

Treći maksimum ima hipsokromni pomak kod kestenova ekstrakta i frakcije 25—37 m $\mu$  (osim K-112: 8 m $\mu$ ), kod hrastova ekstrakta i frakcije 17—29 m $\mu$ , a kod rujeva ekstrakta i frakcije 32—38 m $\mu$ .

Novi maksimum leži između 283—288 m $\mu$ .

Četvrti maksimum ima hipsokromni pomak 25—33 m $\mu$  za kestenove ekstrakte, dok su za ostale manjkavi podaci.

Uspoređujući apsorpcijske krivulje standarda sa spektrogramima ispitivanih tanina i frakcija po obliku, skoro svi spektrogrami imaju sličnosti s taninskim spektrogramima.

Naročite sličnosti su između spektrograma galne kiseline i spektrograma ruja i njegovih frakcija, kako po obliku, tako i po identičnosti položaja maksimuma.

Spektrogram elag kiseline pokazuje izvjesnu sličnost u kraćim valnim dužinama s H-111, K-111.

Spektrogrami 3,6 digalolil glukoze i pentagalolil glukoze — zadnje naročito zbog veće apsorpcije prvog maksimuma u KOH — pokazuju sličnosti sa frakcijama K-111, K-112, H-111, H-112, a naročito s R, R-1 i R-21.

Spektrogrami hebulagne i hebulinske kiseline naročito su interesantni zbog širokoga, zapravo dvojnoga prvog maksimuma, koji podsjećaju na maksimum frakcija K-12, K-21, K-22, H-12, H-21 i H-22, a koji možda sudjeluju u oblikovanju širokog maksimuma kod K- i H-ekstrakta.

Fisetin i d-katehin ne pokazuju bitne promjene u promjeni položaja maksimuma dodatkom kiseline ili lužine slično kao i resorcin i pirogalol. Pojedini maksimumi se pojavljuju i na mjestima apsorpcije u taninskim frakcijama, ali cijele krivulje teško je uspoređivati.

Prema literaturnim podacima (127) kromofori u obliku fenolnih jezgri pokazuju apsorpciju kod 280 m $\mu$ , ali ne samo kod mimoza tanina i quebracha (83) već i kod elag kiseline (138) i katehina (127). To isto nađeno je i u našim ispitivanjima kod nekih standardnih tvari (hebulagna i hebulinska kiselina), supstituirane glukoze, d-katehina, elag kiseline i skoro svih taninskih tvari. U nekim je slučajima maksimum stopljen, ali se naslućuje.

Maksimum kod 277 m $\mu$  za tanin iz galnih jabučica i 275 m $\mu$  za tanin iz hrastove kore, koji je našao *Kishimoto* (87), podudara se s našim podacima, a isto tako se podudara maksimum K- frakcija 263—275 m $\mu$  sa onim nađenim u taninu kore kestena (*C. crenata* — tj. 265—274 m $\mu$  (86).

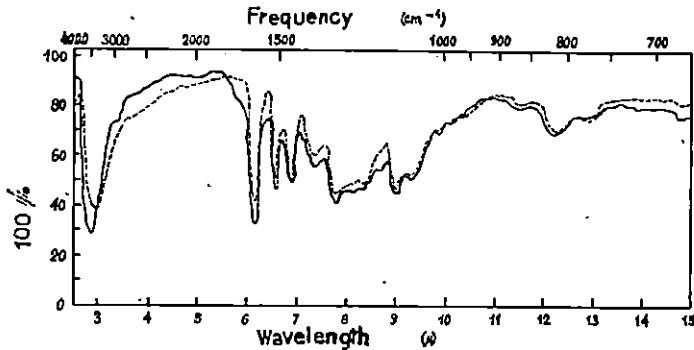
*Sohn* (152, 153) navodi da hidrolizirajući tanini, za razliku od pirogalolnih, nemaju maksimuma kod 280 — što potvrđuje i *Blažej* (12), *Putnam* (125) i *Buchanan* (19). Međutim, mi smo taj maksimum našli više ili manje izražen kod svih ispitivanih tanina što se slaže za kestenov ekstrakt s ispitivanjem *Mladeka* (168). Uzrok je, vjerojatno, što je ispitivani ekstrakt dobiven iz drva i kore zajedno (komercijalan). Koncentracija također igra veliku ulogu, a treba naglasiti da se maksimum naročito ističe kod nekih frakcija, dok se kod drugih jedva zamjećuje. Maksimum kod 290 m $\mu$  kestenova ekstrakta našli su *Lasserre* s koautorima (90), a s njihovim se podacima slažu u biti i podaci za galnu kiselinu.

Općenito se može smatrati, da je postignuta dosta dobra podudarnost s literaturnim podacima.

### 5.3 Mjerenje IR-spektara tanina — Measurement of IR spectra of tannins

O IR-apsorpcijskim spektrima tanina u prvom *Hershensonovom* indeksu (63) nema podataka, dok se u drugom indeksu (64) nalazi registriran jedan rad. U tom se radu (41) uspoređuje IR-spektre od gambira, produkata autooksidacije (+) katehina i »tanina«, dobivenoga HCl kondenzacijom (+) katehina.

Autori su uzorke tanina (0,6 mg) miješali s KBr (250 mg) i pripremili pastilu. Mjerenja su obavljena na *Perkin-Elmer* Infracord IR-spektrofotometru. Slika 50 prikazuje dobivene IR-apsorpcijske spektre.



SLIKA BR.50 IR-SPEKTROGRAMI AUTOOKSIDACIONIH PRODUKATA

(\*) KATEHINA (—) I "TANINA" DOBIVENOG HCl KONDENZACIJOM

(\*) KATEHINA (- - -) (BIOCHEM. J. (1960) 76, 25

Za ispitivane tanine, tj. za hrast, kesten ili ruj nađen je samo podatak za kestenov tanin. Autor (115) je ispitivao kestenove taninske frakcije i elag kiselinu u nujolu te iznosi, da su sve kestenove frakcije pokazale jaku keto-apsorpciju.

Ispitujući IR-spektar za pročišćeni kestenov (*C. crenata*) taninski ekstrakt, *Okamura* (101) je našao također jaku keto-apsorpciju.

U nizu radova na kondenziranim taninima *Roux* i koautori su ispitivali i njihove IR-spektre. Pregled valnih dužina apsorpcijskih maksimuma pojedinih funkcionalnih grupa dan je u tabeli 18. Mjerenja su obavljena metodom KBr-pastila.

Jednu studiju IR-spektara tanina dao je *Putnam*'s koautorima (118). Ispitani su IR-spektri slijedećih tvari:

|                      |                   |
|----------------------|-------------------|
| tanini i katehini    | (9 spektrograma)  |
| acetilirani derivati | (8 spektrograma)  |
| deacetilirani tanini | (3 spektrograma)  |
| metilirani tanini    | (3 spektrograma). |

Mjerenja su obavljena s *Perkin-Elmer* Model 21 s NaCl prizmom u području 2,5—15 $\mu$ .

Preparati su pripremljeni u nujolu i autori navode, da zbog toga nisu mogla biti analizirana područja:

3,35—3,65  $\mu$ ; 6,75—7,60  $\mu$  i 7,20—7,33  $\mu$ .

Kod preparata, pripremljenih u kloroformu nisu mogla biti analizirana područja 8,10—8,45  $\mu$  i 12,70—15,0  $\mu$ .

| Grupa                | Valni broj (cm <sup>-1</sup> )  | Ispitivana tvar (literatura)   |
|----------------------|---|--|
| 1. —O—Me             | 1038  | (Iz quebracha) 2-benzil-4'-metoksi-2,6,3'-trihidroksikumarin-3-on (131)  |
| 2. —C—H              | 2940  | 4'7-dihidroksiflavan-3,4-diol (136)  |
| 3. =C=O<br>(arom.)   | a) 1270<br>b) 1280  | kao 1<br>(-)butin (iz mimoze), tj. (-)-7,3',4'-trihidroksiflavanon (132)   |
| 4. arilalkil<br>eter | a) 1120<br>b) 1125<br>c) 1120<br>d) 1120  | kao 1<br>kao 2<br>kao 1<br>kao 3b  |
| 5. —C=C—<br>(arom.)  | a) 1615, 1590, 1508<br>b) 1630, 1525, 1470<br>c) 1600 (stopljeno)<br>d) 1600, 1530, 1465              | kao 1<br>kao 2<br>(iz akacije) robtin (7,3',4',5'-tetrahidroksiflavanon) (135)<br>kao 3b   |
| 6. =C=O              | a) 1680—1660<br>b) 1690<br>c) 1640<br>d) 1640—1725<br>e) 1650<br>f) 1655 i 1345<br>g) 1650<br>h) 1655 | o-quinoni (41)<br>kao 1 (ne helatizirani aril keton)<br>kao 5c<br>(128)<br>butin (7,3',4'-trihidroksiflavanon) (132)<br>trimetilbutin (133)<br>kao 3b<br>butin (135) |
| 7. —OH<br>(fenol.)   | 1170  | kao 2  |
| 8. —OH<br>(sek.)     | a) 1015<br>b) 1030<br>c) 1000—1100<br>d) 1000—1100  | fustin (3,3',4',7-tetrahidroksiflavan-4-on) (132)<br>kao 2<br>kao 5c<br>kao 2  |
| 9. —OH               | a) 3345—3335<br>b) 3250<br>c) 3340<br>d) 3500<br>e) 3475<br>f) 3450                                   | + katehin kondenzirani kao 6a<br>kao 1<br>kao 2<br>7,3',4'-trihidroksiflavan-3,4 diol (pentaacetat) (134)<br>7,3',4'-trimetoksiflavan-4-ol (133)<br>kao 3b           |

Od tanina i katehina su ispitivane slijedeće pojedine tvari: pročišćeni quebracho ekstrakt, quebracho ekstrakt A, pročišćeni mimoza ekstrakt, pročišćeni gambir ekstrakt, pročišćeni mangrove ekstrakti: A, B i A-181, nekristalizirani quebracho-katehin i kristalinični d-katehin. Sva ispitivanja prve grupe obavljena su u nujolu.

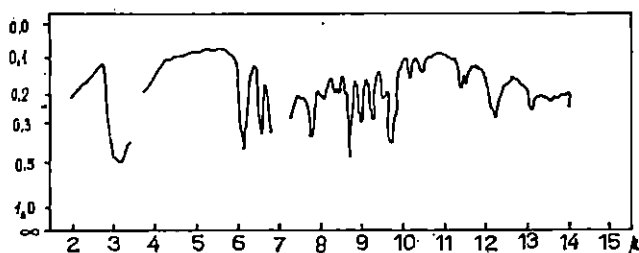
Apsorpcijsko područje, zajedničko za sve ispitivane flobatanine, sumirano je u tabeli 19.



|                 |                               |   |
|-----------------|-------------------------------|---|
| 3,00—3,70 $\mu$ | (3270—3330 $\text{cm}^{-1}$ ) | udružene OH grupe   |
| 3,30—3,40 $\mu$ | (2930—3030 $\text{cm}^{-1}$ ) | $\begin{array}{c}   \\ -\text{C}-\text{H} \\   \end{array}$             |
| 5,70—5,82 $\mu$ | (1725—1760 $\text{cm}^{-1}$ ) | = C = O   |
| 6,20—6,26 $\mu$ | (1590—1610 $\text{cm}^{-1}$ ) | fenil prsten  |
| 6,60—6,75 $\mu$ | (1480—1515 $\text{cm}^{-1}$ ) |   |
| 8,40 $\mu$      | (1190 $\text{cm}^{-1}$ )      | vjerojatno $\begin{array}{c}   \\ -\text{C}-\text{O}- \\   \end{array}$ |
| 10,20 $\mu$     | (980 $\text{cm}^{-1}$ )       | $-\text{R}-\text{CH}=\text{CH}-\text{R}$                                |

Usprkos sličnosti krivulje se međusobno razlikuju. Razlike na području 10—15  $\mu$  mogu potjecati od različitih skeletnih oblika.

Najinteresantnija je svakako apsorpcijska krivulja d-katehina, koja je u predanoj literaturi ujedno jedina zanimljiva u vezi s našim ispitivanjima (sl. 51).



SLIKA BR.51 IR-SPEKTROGRAM D-KATEHINA U NUJOLU  
(J.A.L.C.A. 1954.427)

## 5.4 Eksperimentalni dio — Experimental

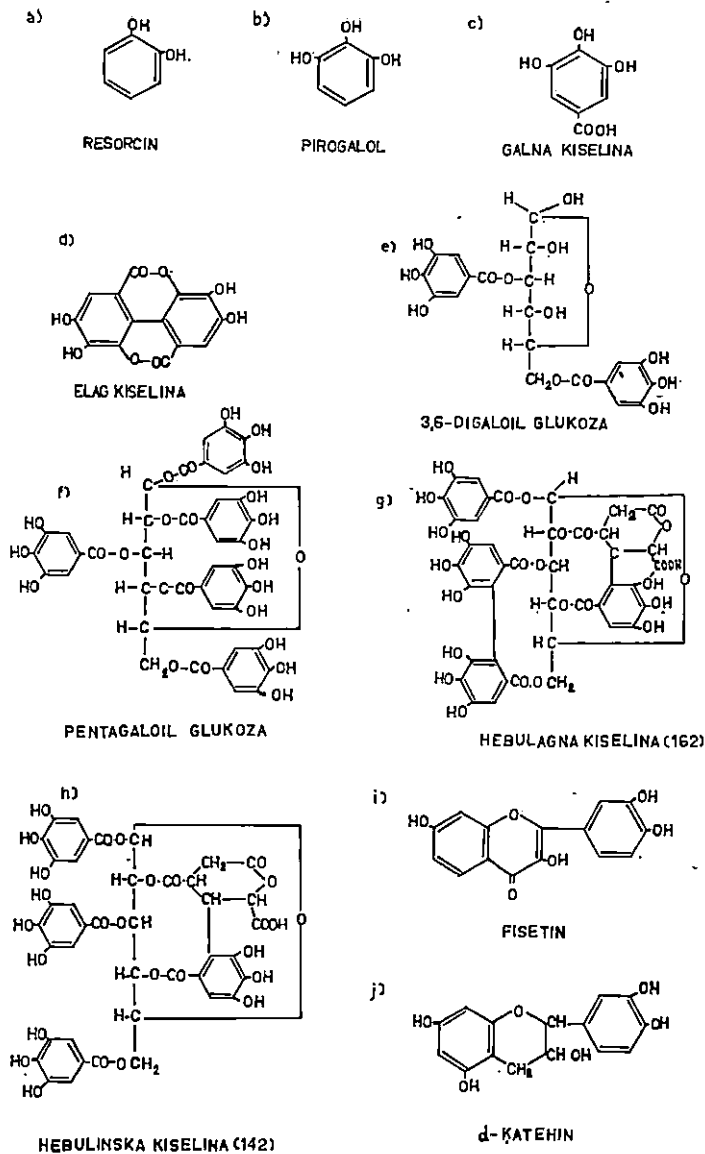
### 5.41 Uvod — Introduction

Uzorci standarda i tanina (1—2 mg) su dobro izmiješani s cca 250 mg kalijeve bromida te su učinjene pastile. Mjerenja su obavljena *Perkin-Elmer* Infracord spektrofotometrom.

Ispitivane tvari mogu se podijeliti u 4 grupe:

#### 1. Standardne tvari

- resorcin ( $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$ ) — »Merck«
- pirogolol ( $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_3$ ) — O. Th. Schmidt (Heidelberg)
- galna kiselina ( $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_5$ ) — O. Th. Schmidt (Heidelberg)
- elag kiselina ( $\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_8$ ) — O. Th. Schmidt (Heidelberg)
- 3,6-digalailglukoza ( $\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{O}_{13}$ ) — O. Th. Schmidt (Heidelberg)
- pentagalailglukoza ( $\text{C}_{41}\text{H}_{32}\text{O}_{25}$ ) — O. Th. Schmidt (Heidelberg)
- hebulagna kiselina ( $\text{C}_{41}\text{H}_{30}\text{O}_{27}$ ) — O. Th. Schmidt (Heidelberg)
- hebulinska kiselina ( $\text{C}_{41}\text{H}_{32}\text{O}_{27}$ ) — O. Th. Schmidt (Heidelberg)
- fisetin ( $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_6$ ) — »Fluka« AG — purum
- d-katehin ( $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_6$ ) — »Fluka« AG — puriss.



2. *Kestenov taninski ekstrakt i njegove frakcije*

a) K, b) K-111, c) K-112, d) K-12, e) K-21, f) K-22.

3. *Hrastov taninski ekstrakt i njegove frakcije*

a) H, b) H-111, c) H-112, d) H-12, e) H-21, f) H-22.

4. *Rujev taninski ekstrakt i njegove frakcije*

a) R, b) R-1, c) R-21, d) R-22.

### 5.42 IR-spektri standardnih supstancā — IR spectra of standard substances

Određene atomske grupacije, zavisno o strukturi molekule, daju karakteristične apsorpcijske vrpce.

Strukturne formule standardnih tvari prikazane su na str. 67.

Slike od 52—61 prikazuju IR-apsorpcijske spektrograme 1 grupe, tj. standardnih tvari.

Jedini apsorpcijski spektar koji se može usporediti prema dostupnoj literaturi je spektar d-katehina. Usporede li se spektrogrami (sl. 51 i 61) vidi se identičnost, iako postoji razlika u pomaku od cca 0,3  $\mu$ . Treba naglasiti da je d-katehin jednom mjereno u nujolu, a drugi puta u KBr-u.

### 5.43 IR-spektri kestenova taninskog ekstrakta i frakcija IR spectra of Chestnut tannin extract and fractions

Drugu grupu IR-apsorpcijskih spektrograma prikazuju slike 62—67. To su spektrogrami kestenova taninskog ekstrakta i njegovih frakcija.

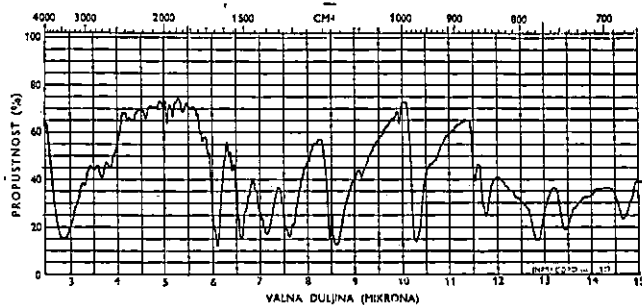
Uspoređujući apsorpcijske spektrograme kestenova taninskog ekstrakta i njegovih frakcija, mogu se kod svih uočiti slijedeći apsorpcijski maksimumi, svrstani u tabeli 20.

Tab. 20

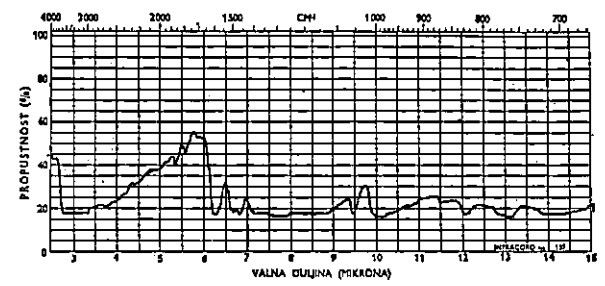
| max (cm <sup>-1</sup> ) | K   | K-111 | K-112 | K-12 | K-21 | K-22 |
|-------------------------|-----|-------|-------|------|------|------|
| 1. 3500—3600            | +++ | +++   | +++   | +++  | +++  | +++  |
| 2. ~3025                | —   | ?     | ?     | +(-) | +(-) | +(-) |
| 3. 2320                 | +   | +     | +     | +    | ++   | ++   |
| 4. 1740                 | +++ | +++   | +++   | +++  | +++  | +++  |
| 5. 1625                 | +++ | +++   | +++   | +++  | +++  | +++  |
| 6. 1550                 | —   | ++    | —     | —    | —    | —    |
| 7. 1450                 | ++  | ++    | ++    | +    | +    | +    |
| 8. 1325                 | +   | ++    | ++    | —    | —    | +    |
| 9. 1190—1210            | ++  | ++    | ++    | —    | —    | +    |
| 10. 1100                | ?   | +     | +     | —    | —    | —    |
| 11. 1035                | ++  | +++   | +++   | —    | —    | +    |
| 12. 860—870             | +   | ++    | +     | +    | —    | —    |
| 13. 775—780             | +   | ++    | +     | +    | +    | +    |
| 14. 740—750             | +   | ++    | —     | —    | —    | —    |

Oznake u tabeli:

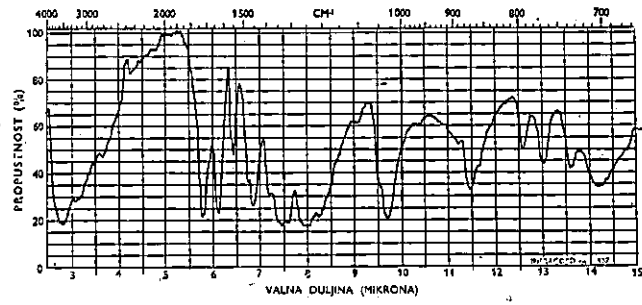
- +++ jak apsorpcijski maksimum
- ++ apsorpcijski maksimum
- + slab apsorpcijski maksimum
- bez apsorpcijskog maksimuma



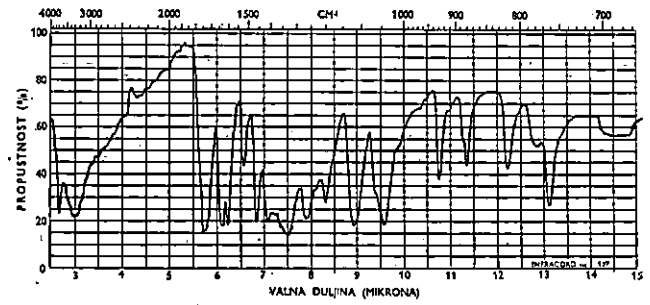
SLIKA 52 IR-SPEKTROGRAM PESORCINA



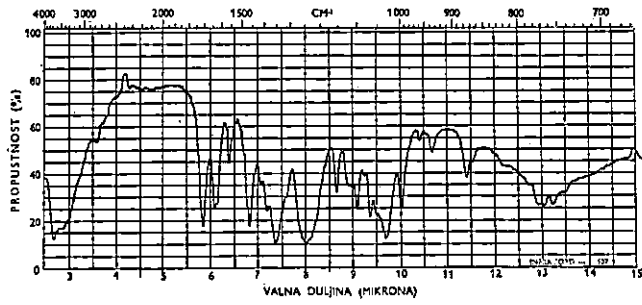
SLIKA 53 IR-SPEKTROGRAM PUBALOLA



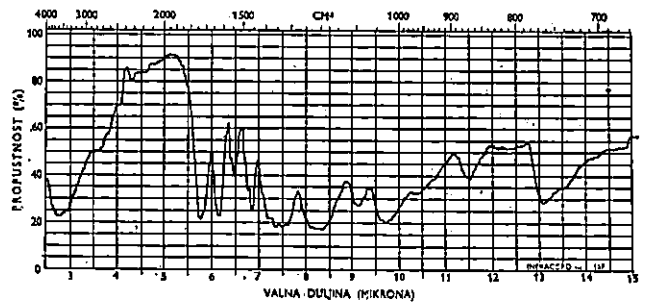
SLIKA 54 IR-SPEKTROGRAM GALNE KISELINE



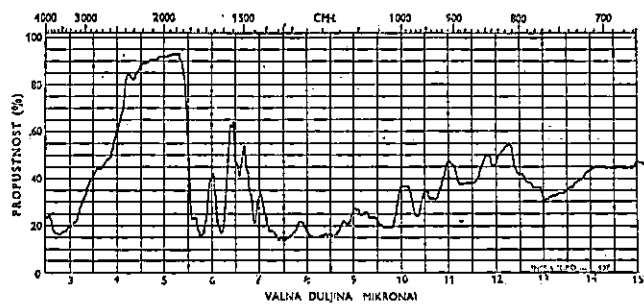
SLIKA 55 IR-SPEKTROGRAM ELAG KISELINE



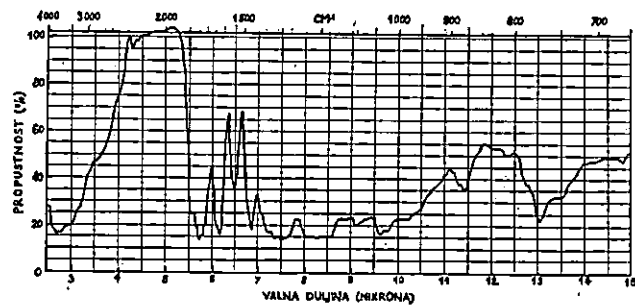
SLIKA 56 IR-SPEKTROGRAM DOPGALDI, GLUKOZE



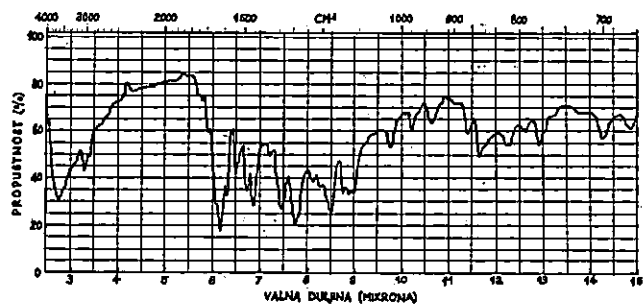
SLIKA 57 IR-SPEKTROGRAM PENTAGALDI, GLUKOZE



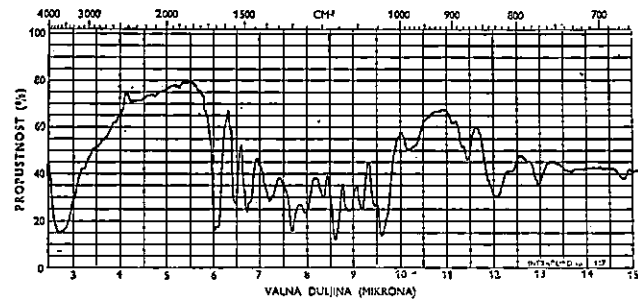
SLIKA 55 IR-SPEKTROGRAM MEKILNEKISSELINE



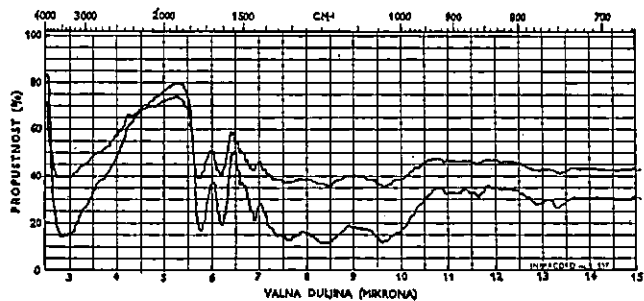
SLIKA 59 IR-SPEKTROGRAM MEKILNEKISSELINE



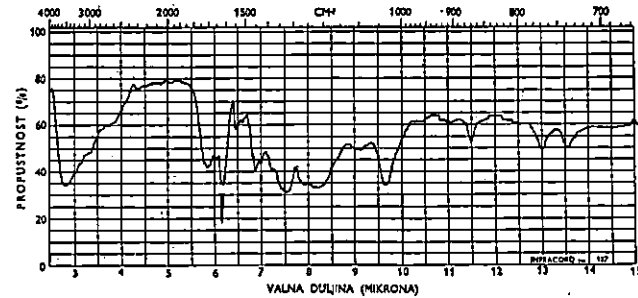
SLIKA 60 IR-SPEKTROGRAM PESTINA



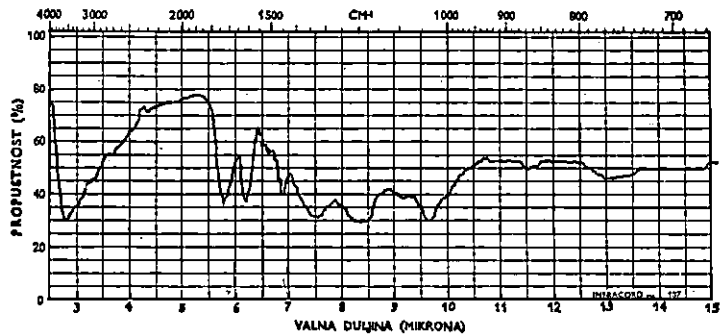
SLIKA 61 IR-SPEKTROGRAM O-KÄTENNA



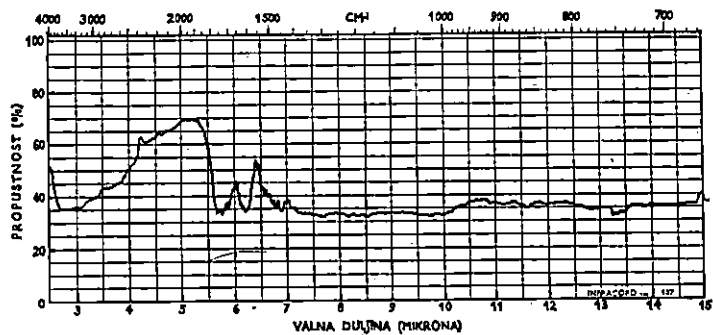
SLIKA 62 IR-SPEKTROGRAM KESTENOVOS TANNINOSOS EKSTRAKTA-K



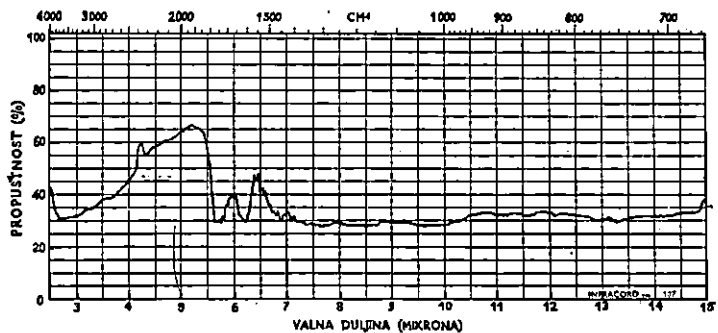
SLIKA 63 IR-SPEKTROGRAM KESTENOVOS TANNINOSOS EKSTRAKTA FRAKTTIA K-111



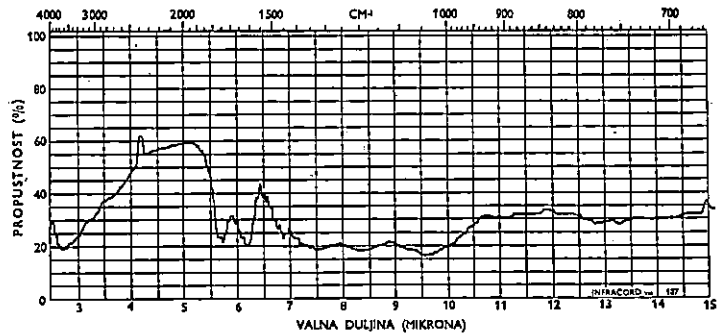
SLIKA 64 IR-SPEKTROGRAM KESTENOVOG TANINISKOG EKSTRAKTA FRAKCIJA K-11E



SLIKA 65 IR-SPEKTROGRAM KESTENOVOG TANINISKOG EKSTRAKTA FRAKCIJA K-12



SLIKA 66 IR-SPEKTROGRAM KESTENOVOG TANINISKOG EKSTRAKTA FRAKCIJA K-21



SLIKA 67 IR-SPEKTROGRAM KESTENOVOG TANINISKOG EKSTRAKTA FRAKCIJA K-22

5.44 IR-spektri hrastova taninskog ekstrakta i frakcija  
*IR spectra of Oak tannin extract and fractions*

Treća grupa IR-apsorpcijskih spektrograma dana je na slikama 68—73, koje prikazuju spektrograme hrastova taninskog ekstrakta i njegovih frakcija.

Apsorpcijski maksimumi dani su pregledno u tabeli 21, a uz iste oznake kao i kod kestenova ekstrakta i njegovih frakcija.

Tab. 21

| max (cm <sup>-1</sup> ) | H   | H-111 | H-112 | H-12 | H-21 | H-22 |
|-------------------------|-----|-------|-------|------|------|------|
| 1. 3500—3600            | +++ | +++   | +++   | +++  | +++  | +++  |
| 2. 3050                 | +   | +     | +     | +    | +    | +    |
| 3. 2320                 | ?   | +     | +     | +    | —    | +    |
| 4. 1720—1750            | +++ | +++   | +++   | +++  | +++  | +++  |
| 5. 1620                 | +++ | +++   | +++   | +++  | +++  | +++  |
| 6. 1525                 | ++  | +     | ++    | ++   | +    | —    |
| 7. 1450                 | ++  | ++    | ++    | ++   | ++   | +    |
| 8. 1325                 | +   | ++    | +++   | +++  | +    | ++   |
| 9. 1190—1210            | +   | +     | ++    | ++   | +    | ++   |
| 10. 1110                | +   | —     | —     | ?    | —    | —    |
| 11. 1030—1040           | +   | +     | +++   | +++  | +    | ++   |
| 12. 880                 | +   | —     | —     | —    | —    | —    |
| 13. 770                 | +   | ?     | +     | +    | +    | ?    |
| 14. 750                 | ?   | ?     | +     | +    | +    | ?    |

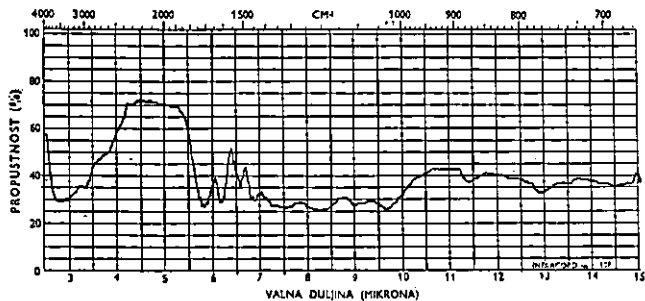
5.45 IR-spektri rujeva taninskog ekstrakta i frakcija  
*IR spectra of Sumach tannin extract and fractions*

Četvrtu grupu IR-apsorpcijskih spektrograma čine slike 74—77, koje prikazuju spektrograme rujeva taninskog ekstrakta i njegovih krivulja.

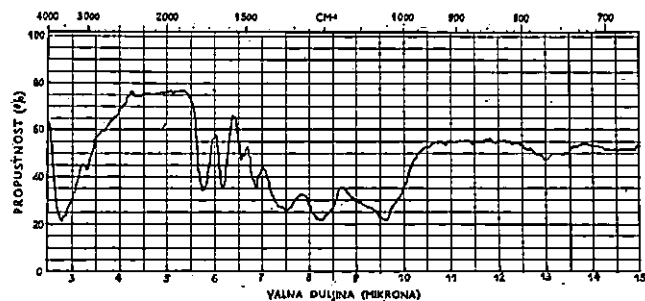
Apsorpcijski maksimumi dani su u tabeli 22 (oznake kao i kod kestenova i hrastova tanina).

Tab. 22

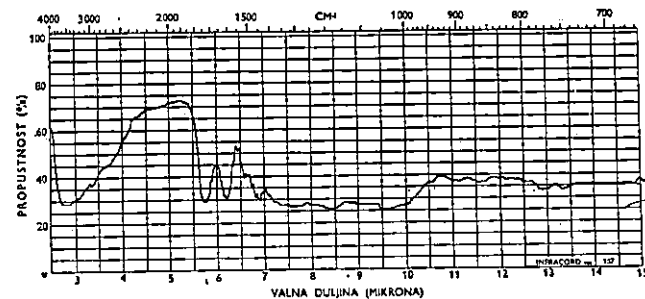
| max (cm <sup>-1</sup> ) | R   | R-1 | R-21 | R-22 |
|-------------------------|-----|-----|------|------|
| 1. 3600                 | +++ | +++ | +++  | +++  |
| 2. 3050                 | ?   | +   | ?    | ?    |
| 3. 2350                 | +   | +   | +    | +    |
| 4. 1720—50              | ++  | +++ | ++   | +    |
| 5. 1625                 | +   | +++ | ++   | ?    |
| 6. 1540—1560            | +   | ++  | +    | +    |
| 7. 1450                 | +   | ++  | +    | +    |
| 8. 1330                 | +   | +++ | +    | ?    |
| 9. 1200                 | +   | +++ | +    | ?    |
| 10. 1100                | ?   | +   | ?    | ?    |
| 11. 1030                | +   | +++ | +    | ?    |
| 12. 875                 | +   | ++  | +    | ?    |
| 13. 770                 | +   | ++  | +    | +    |



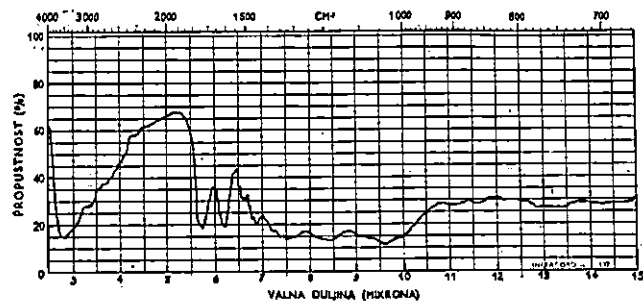
SLIKA 68 IR-SPEKTROGRAM HRASTOVOG TANINSKOG EKSTRAKTA



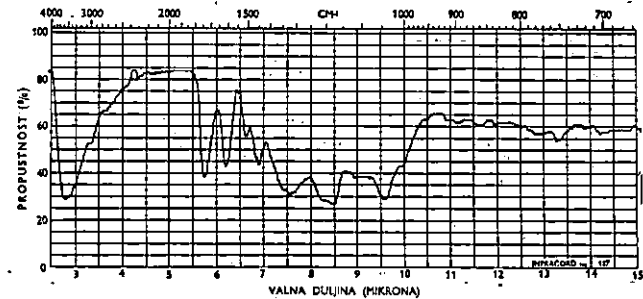
SLIKA 70 IR-SPEKTROGRAM HRASTOVOG TANINSKOG EKSTRAKTA FRAKCIJA H-112



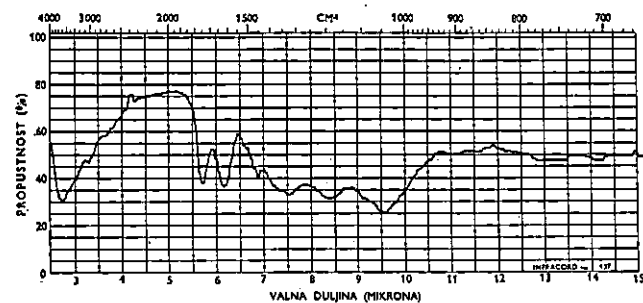
SLIKA 72 IR-SPEKTROGRAM HRASTOVOG TANINSKOG EKSTRAKTA FRAKCIJA H-21



SLIKA 69 IR-SPEKTROGRAM HRASTOVOG TANINSKOG EKSTRAKTA FRAKCIJA H-111

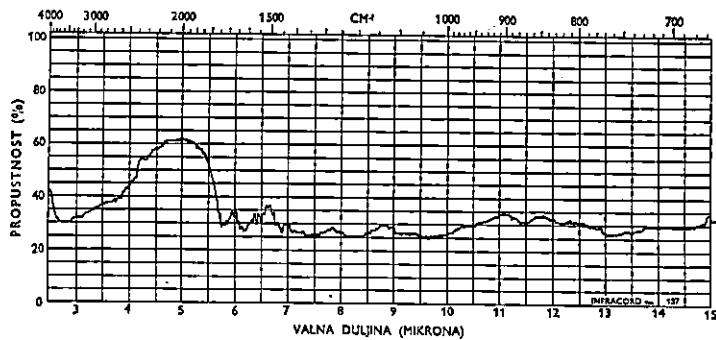


SLIKA 71 IR-SPEKTROGRAM HRASTOVOG TANINSKOG EKSTRAKTA FRAKCIJA H-12

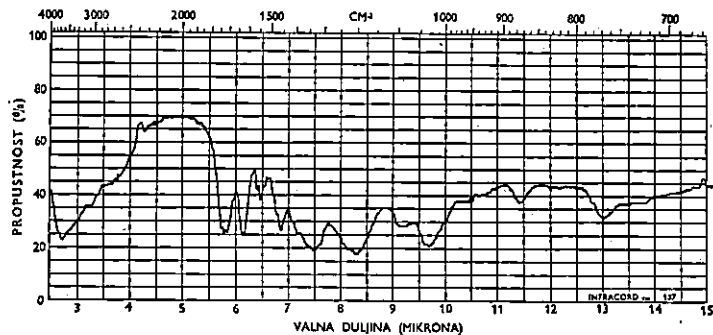


SLIKA 73 IR-SPEKTROGRAM HRASTOVOG TANINSKOG EKSTRAKTA FRAKCIJA H-22

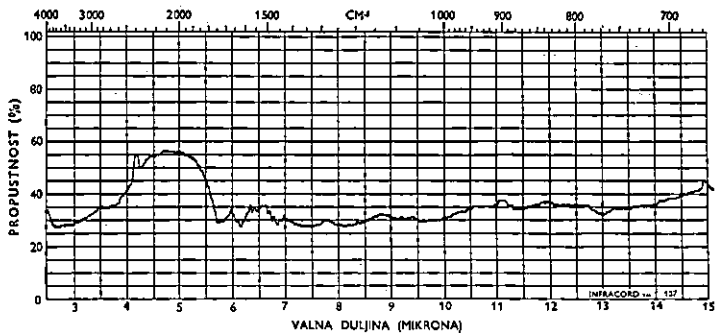




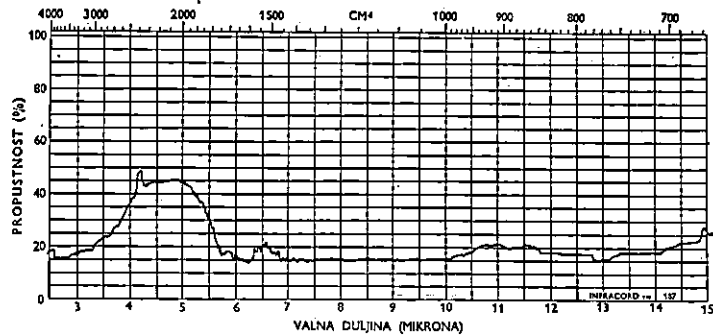
SLIKA 74 IR-SPEKTROGRAM RUJEVOG TANINSKOG EKSTRAKTA



SLIKA 75 IR-SPEKTROGRAM RUJEVOG TANINSKOG EKSTRAKTA FRAKCIJA R-1



SLIKA 76 IR-SPEKTROGRAM RUJEVOG TANINSKOG EKSTRAKTA FRAKCIJA R-21



SLIKA 77 IR-SPEKTROGRAM RUJEVOG TANINSKOG EKSTRAKTA FRAKCIJA R-22

Iz spektrograma i tabela je vidljivo, da su apsorpcijski maksimumi kod sva tri tanina i njihovih frakcija skoro identični. Variranja mogu donekle zavisiti i o pripremi pastile.

U sve tri vrste tanina i njihovim frakcijama nađeno je četrnaest izrazitijih analognih apsorpcijskih maksimuma. Ti maksimumi variraju od frakcije do frakcije pojedinih tanina, u nekima su izrazitiji, a u nekima nestaju, ali su ipak nađeni u svim ispitivanim taninskim ekstraktima i njihovim frakcijama.

Općenito se opaža, da intenzitet i definiranost maksimuma apsorpcije pada od većih valnih brojeva prema manjima.

Isto tako, općenito, frakcije, topljive u acetonu, (npr. K-111) pokazuju izrazitije apsorpcijske maksimume nego frakcije netopljive u acetonu (npr. K-22).

U detaljima razlike također nisu velike. S obzirom na maksimume apsorpcije uočuje se slijedeća razlika:

maksimum apsorpcije kod  $1550\text{ cm}^{-1}$  je kod K-111, zapravo dvostruki (veći 1550, manji 1530), dok se kod drugih frakcija kestenova tanina primjećuje slabo ili nikako.

Isti taj maksimum kod H i H-frakcija je kod  $1525\text{ cm}^{-1}$ , s time da mu izrazitost pada ovim redom:

H, H-111, H-12, H-112, H-21, dok ga frakcija H-22 nema. Kod rujeva tanina je taj maksimum apsorpcije kod  $1540$  i  $1560\text{ cm}^{-1}$ . On je u frakciji R-1 najbolje izražen, ali tako da je maksimum zapravo kod  $1550\text{ cm}^{-1}$ , a dva neznatna, stopljena maksimuma postoje na  $1540$  i  $1560\text{ cm}^{-1}$ .

Usporedbom spektrograma istoimenih frakcija (npr. H-12 s K-12 i R-12 ili H-22 s K-22 i R-22) opaža se slijedeće:

Frakcije H-12 i K-12 se znatno razlikuju time, što je spektrogram frakcije K-12 od  $1400\text{—}700\text{ cm}^{-1}$  bez izrazitog apsorpcijskog maksimuma.

Frakcija R-22 u usporedbi s H-22 i K-22 ima znatno slabije izražene apsorpcijske maksimume.

Ostale frakcije se međusobno vrlo malo razlikuju.

Usporedbom spektrograma standarda sa spektrogramima taninskih ekstraktata i njihovih frakcija moguća su slijedeća uspoređivanja:

1. Spektrogram resorcina (Sl. 52) nema bitne sličnosti s taninskim spektrogramima.
2. Za spektrogram pirogalola (Sl. 53) vrijedi isto kao i za resorcin.
3. Spektrogram galne kiseline (Sl. 54) donekle je sličan spektrogramima: K, K-112, H i H-112, a u cijelosti je vrlo sličan spektrogramima: K-111 i R-1 (kao rujevoj frakciji s najizrazitijim apsorpcijskim maksimumima).
4. Spektrogram elag kiseline (Sl. 55) sličan je samo na valnom području od cca  $3500\text{—}1400\text{ cm}^{-1}$  spektrogramima: K, K-111, K-112, H, H-111, H-112, H-12, H-21 i R-1.
5. Spektrogram 3,6-digaloilglukoze (Sl. 56) sličan je spektrogramima K-111, H-112 i R-1.

6. Spektrogram pentagaloilglukoze (Sl. 57) vrlo je sličan spektrogramima: K, H, H-111, H-112, H-12, H-21 i H-22 (s time da sličnost pada u nizu od H do H-22), a gotovo je identičan spektrogramima: K-111, K-112.
7. Spektrogram hebulagne kiseline (Sl. 58) vrlo je sličan u valnom području  $4000-1100\text{ cm}^{-1}$  sa spektrogramima K, K-111, K-112, K-22, H i svim H-frakcijama, a frakciji R-1 sličan je u cijelom valnom području.
8. Spektrogram hebulinske kiseline (Sl. 59) sličan je u valnom području  $4000-1000\text{ cm}^{-1}$  spektrogramima: K, H-12, H-21, a na cijelom području gotovo analogan sa spektrogramima K-111, K-112, H, H-111, H-112, a s R-1, može se kazati, da je identičan.
9. Spektrogram fisetina (Sl. 60) nema sličnosti sa spektrogramima ispitivanih tanina i njihovih frakcija osim donekle kod većih valnih brojeva.
10. Za spektrogram d-katehina (Sl. 61) vrijedi isto kao i za fisetin.

S obzirom na valne brojeve pojedinih apsorpcijskih maksimuma, nađenih IR-spektrografskom analizom pojedinih taninskih ekstrakata i njihovih frakcija, može se pretpostaviti da su uzrokovani atomskim grupacijama koje su navedene u tabeli 23.

Tab. 23

|                                    |                  |   |
|------------------------------------|------------------|---|
| 1. max $3500-3600\text{ cm}^{-1}$  | jaka apsorpcija  | —OH   |
| 2. max $3050\text{ cm}^{-1}$       | slaba apsorpcija | —C—H aromatski  |
| 3. max $2320-2350\text{ cm}^{-1}$  | slaba apsorpcija | ?   |
| 4. max $1720-1750\text{ cm}^{-1}$  | jaka apsorpcija  | =C=O karboksil<br>(aldehid, ketoni)                     |
| 5. max $1620-1625\text{ cm}^{-1}$  | jaka apsorpcija  | =C=O<br>(ili aromatski —C=C—)                           |
| 6. max $1525-1560\text{ cm}^{-1}$  | jaka apsorpcija  |   |
| 7. max $1450\text{ cm}^{-1}$       | jaka apsorpcija  | —C=C— (aromatski)                                       |
| 8. max $1325-1330\text{ cm}^{-1}$  | jaka apsorpcija  | —OH ili —C=C—<br>(aromatski)                            |
| 9. max $1190-1210\text{ cm}^{-1}$  | jaka apsorpcija  | ≡ C — OH (fenolni)                                      |
| 10. max $1100-1110\text{ cm}^{-1}$ | slaba apsorpcija | —C—O—C— ili —CHOH                                       |
| 11. max $1030-1040\text{ cm}^{-1}$ | jaka apsorpcija  | —OH (sekundarni) ili<br>—CH <sub>2</sub> OH             |
| 12. max $860-880\text{ cm}^{-1}$   | slaba apsorpcija | tri supstituirani<br>benzenski prsten                   |
| 13. max $770-780\text{ cm}^{-1}$   | slaba apsorpcija | 1, 2, 3 tri ili 1,3 disupstituirani<br>benzenski prsten |
| 14. max $740-750\text{ cm}^{-1}$   | slaba apsorpcija | mono ili 1,2 disupstituirani<br>benzenski prsten        |

Da su apsorpcijski maksimumi vjerojatno uzrokovani navedenim grupama, zaključeno je prema tabeli 18, tabeli 19, standardnim tvarima te prema *Bellamy* (10) i *Flettu* (42).

## 6. Zaključna diskusija — *Conclusive discussion*

U tijeku ove radnje obavljena su istraživanja domaćih taninskih ekstrakata i to:

taninskog ekstrakta iz drva pitomog kestena (*C. vesca*)

taninskog ekstrakta iz drva hrasta (*Q. pedunculata*)

taninskog ekstrakta iz rujeva lišća (*R. cotinus*)

Ekstrakti su frakcionirani, zatim je obavljena semimikrotaninska analiza i određivanje pH te određivanje šećera. Konačno su ekstrakti i frakcije ispitani metodama dvosmjerne kromatografije, te UV- i IR-spektrofotometrijski.

Rezultati navedenih istraživanja su slijedeći:

1. Frakcioniranjem pomoću otapala kruti taninski ekstrakti rastavljeni su u frakcije. Kod kestenova i hrastova ekstrakta dobiveno je po pet frakcija, a kod rujeva tri frakcije.

2. Taninska analiza obavljena je semimikro filter metodom, i to originalnih ekstrakata kao i njihovih frakcija. Nije obavljena analiza onih frakcija, koje u taninskom ekstraktu sudjeluju s manje od 2%.

Frakcioniranjem kestenova ekstrakta dobila se jedna frakcija (K-111), koja ima bolje osobine od originalnog ekstrakta, ali te frakcije ima svega oko 4,6%. Frakcioniranjem hrastova ekstrakta dobilo se oko 40% frakcije H-22, koja ima dobre osobine i odlična štavna svojstva. Frakcioniranjem rujeva ekstrakta dobilo se oko 74% frakcije R-21, koja ima vrlo dobre analitičke osobine s odličnim svojstvima štavljenja.

Zaključujući prema osobinama svih triju ekstrakata, može se kazati da se aktivne taninske tvari u kestenovu ekstraktu donekle jednolično raspoređuju u frakcije. Kod hrastova ekstrakta može se dobiti kvalitetni ekstrakt kao netopljiva tvar u acetonu i metanolu. Kod rujeva ekstrakta otapanjem u acetonu izdvajaju se manje vrijedne tvari, a otapanjem u metanolu u otopinu prelazi kvalitetni tanin.

Spomenute osobine naših ekstrakata nisu prije ovih radova bile poznate u praksi i znanstvenom istraživanju.

3. Kao standardne tvari za sva daljnja istraživanja uzete su ove kemikalije: resorcin, pirogalol, galna kiselina, elag kiselina, 3,6-digaloil glukoza, pentagaloil glukoza, hebulinska kiselina, hebulagna kiselina, fisetin i d-katehin, koje su dobivene kao ispitani preparati.

Kod kromatografiranja standardnih tvari opaženo je, da su Rf vrijednosti u smjesi niže od Rf vrijednosti istih tvari, kromatografiranih pojedinačno.

4. Kromatogrami kestenova taninskog ekstrakta i njegovih frakcija pokazali su 23 komponente, razvijene s amonijakalnim srebrnim nitratom kao i 17 komponentata vidljivih pod UV-svjetlom.

Na temelju obavljenih pokusa nađeno je da kestenov ekstrakt i njegove frakcije sadrže: galnu kiselinu, 3,6-digaloil glukozu, pirogalol, resorcin, tragove hebulinske ili hebulagne kiseline te šećere. Karakteristično je da nije prisutna slobodna elag kiselina.

Frakcije netopljive u acetonu pokazuju velike količine mrlja, identifikacija kojih se nije mogla odrediti.

5. Kromatogrami hrastova taninskog ekstrakta i njegovih frakcija pokazali su 25 komponenata, koje reagiraju s amonijakalnim srebrnim nitratom i 15 komponenata vidljivih pod UV-svjetlom.

Na temelju obavljenih pokusa nađeno je, da hrastov taninski ekstrakt i njegove frakcije sadrže: galnu kiselinu, 3,6-digaloil glukozu, hebulagnu kiselinu, velike količine jednostavnih fenola, od kojih je determiniran resorcin i pirogalol, te šećere. Prisutnost slobodne elag kiseline nije se opazila.

U originalnom ekstraktu kao i u frakcijama netopljivim u acetonu i metanolu pokazalo se nagomilavanje, odnosno teško odvajanje nepoznatih tvari.

Frakcija H-22 (netopljiva u acetonu i metanolu) na osnovi taninske analize pokazala je, da ima najbolje štavne osobine. Kromatogram te frakcije pokazao je veoma slabu razdiobu. Iz navedenoga se može zaključiti da nijedna od determiniranih supstanca nije jače odgovorna za kvalitetu štavljenja i da to pripada nepoznatim tvarima spomenutog ekstrakta.

Dobro izražene mrlje jednostavnih fenola razjašnjavaju pojavu tamne boje toga ekstrakta duljim stajanjem na zraku.

6. Kromatogrami rujeva taninskog ekstrakta i njegovih frakcija pokazali su deset komponenata, koje reagiraju s amonijakalnim srebrnim nitratom i sedam komponenata vidljivih pod UV-svjetlom.

Na temelju obavljenih pokusa nađeno je, da rujev taninski ekstrakt i njegove frakcije sadrže: galnu kiselinu, 3,6-digaloil glukozu, pentagaloil glukozu, katehinski spoj i tragove nekih nepoznatih tvari.

Frakcija R-21 (netopljiva u acetonu, topljiva u metanolu), koja se na osnovi taninske analize pokazala kao najbolja, ukazuje na prisutnost digaloil- i pentagaloil-glukoze, a vjerojatno i penta-m-digaloil glukozu. Na temelju navedenoga slijedi, da su upravo te tvari odgovorne za kvalitetne osobine rujeva taninskog ekstrakta.

Za taj taninski ekstrakt karakteristično je da nema slobodnih fenola, čime se može razjasniti svijetla boja i stabilnost vodenih otopina spomenutog ekstrakta.

7. Kromatografskim ispitivanjem istražena je prisutnost slobodnih šećera. U našim taninskim ekstraktima nađeni su slijedeći šećeri:

a) U kestenovu ekstraktu: galaktoza, glukozu, arabinoza i ksiloza.

Najveća je količina arabinoze, koja sigurno dolazi u netaninskom dijelu, a nastala je razgradnjom pentozana tijekom ekstrakcije drva. Količina glukoze je nešto manja, a nastala je manjim dijelom uslijed hidrolize heksozana, a većim dijelom razgradnjom galoil-glukoza i ostalih nedeterminiranih glukozida.

b) U hrastovu ekstraktu: galaktoza, glukozu, nepoznati šećer, arabinoza i ksiloza. Najveća količina je arabinoze, koja je nastala hidro-

lizom pentozana hrastova drva u tijeku ekstrakcije. Količine glukoze, galaktoze i ksiloze su nešto manje. Ksiloza je nastala iz pentozana drva hidrolizom tijekom ekstrakcije. Količina pentozana, arabinoze i ksiloze je veća nego kod kestenova ekstrakta, što se slaže sa sadržajem pentozana u drvu, tj. da hrastovina sadrži više pentozana od kestenovine. Glukoza, pored hidrolize heksozana drva, nastala je i hidrolizom galoil glukoza. Zanimljiva je pojava galaktoze kao i nepoznatog šećera. Može se pretpostaviti da su oni nastali hidrolitičkom razgradnjom nepoznatih tvari, karakterističnih za hrastov ekstrakt.

c) U rujevu taninskom ekstraktu: galaktoza i glukoza. S obzirom na porijeklo toga ekstrakta, tj. iz lišća, može se razjasniti odsutnost arabinoze i ksiloze. Velika količina glukoze karakteristična je za taj ekstrakt, a izražava se u netaninskoj komponenti ekstrakta. Porijeklo joj se može tražiti u nestabilnoj i osjetljivoj galoil-glukoznoj molekuli. Prisutnost galaktoze ne može se razjasniti te se pretpostavlja da su na nju bile vezane nepoznate tvari spomenutog ekstrakta, nađene na kromatogramima.

Iz sadržaja šećera vidi se, da je na fermentativnu razgradnju najstabilniji kestenov ekstrakt, osjetljiviji hrastov, a najviše će se razgraditi rujev ekstrakt.

8. Izmjereni su UV-apsorpcijski spektri tanina kestena, hrasta, ruja u neutralnom (voda-metanol), kiselom (HCl) i lužnatom (KOH) mediju. Obavljena su neka ispitivanja i u vidljivom području spektra.

a) Prema obliku krivulja ispitivanih tanina i njihovih frakcija moglo bi se zaključiti, da je spektrogram pojedinih tanina rezultanta spektrograma njihovih frakcija.

b) Između spektrograma kestenova i hrastova tanina i njihovih frakcija postoji znatna sličnost, dok rujev taninski ekstrakt i njegove frakcije pokazuju, iako uz analogne maksimume, znatno izrazitiju apsorpciju.

c) Nađena su 4 maksimuma u svim ispitivanim taninskim tvarima (uz manje iznimke) i to:

|                          | Kestenov ekstrakt i frakcije | Hrastov ekstrakt i frakcije | Rujev ekstrakt i frakcije |
|--------------------------|------------------------------|-----------------------------|---------------------------|
| I. maksimum (m $\mu$ )   | 213—215                      | 205—210                     | 215                       |
| II. maksimum (m $\mu$ )  |                              | 220—230                     | —                         |
| III. maksimum (m $\mu$ ) |                              | 270—280                     |                           |
| IV. maksimum (m $\mu$ )  |                              | 360—370                     |                           |

d) Utjecajem HCl-a apsorpcijska krivulja se praktički ne mijenja. Apsorpcije su uglavnom nešto smanjene uz mali batokromni pomak (1—2 m $\mu$ ).

e) Utjecaj KOH je znatan: I. maksimum postaje oštiji, II. maksimum nestaje, a između III. i IV. nastaje novi maksimum (III.a). Do-

lazi do jačeg hipsokromnog pomaka kod svih ispitivanih tvari. Kod I. maksimuma taj je pomak 3—13 m $\mu$ . II. maksimum je nestao. Kod III. maksimuma pomak je 17—38 m $\mu$ . Novi maksimum (III.a) je između 283—288 m $\mu$ . IV. maksimum ima pomak 25—33 m $\mu$  (samo za kestenov ekstrakt).

f) Uspoređujući spektrograme taninskih frakcija sa spektrogramima standardnih tvari, naročita sličnost opažena je između galne kiseline i rujeva ekstrakta te njegovih frakcija. Ima sličnosti između spektrograma 3,6-digaloil glukoze te pentagaloil glukoze sa spektrogramima K-111, K-112, H-111, H-112, a naročito s R, R-1 i R-21. Pomoću spektrograma hebulagne i hebulinske kiseline mogu se možda protumačiti široki, zapravo dvojni maksimumi K-12, K-21, K-22, H-12, H-21, H-22 te, u krajnjoj liniji, i K i H.

Nađeni maksimum kod 280 m $\mu$ ; prema literaturi, signalizira općenito fenolnu jezgru. Taj se maksimum u literaturi uglavnom spominje kao karakterističan za kondenzirane tanine. U našim je mjerenjima taj maksimum relativno malen. Daleko je izraženiji maksimum I, ali taj se u literaturi i ne spominje, već se navodi da hidrolizirajući taninski ekstrakti nemaju određeni maksimum i minimum.

Na temelju kromatografskih određivanja i UV-spektrograma standardnih tvari može se zaključiti, da rujev ekstrakt i njegove frakcije sadrže benzenove prstene koji pripadaju galnoj kiselini i galoil glukozi. Moglo bi se zaključiti, da kestenovi i hrastovi ekstrakti i njihove frakcije pored derivata galne kiseline sadrže i kondenzirane jezgre elag kiseline, hebulinske kiseline, hebulagne kiseline, pa i katehina.

9. U spektralnom području od 2—15  $\mu$  ispitano je 10 standardnih tvari te 16 taninskih ekstrakata i njihovih frakcija.

a) IR-spektroskopskim ispitivanjem taninskih tvari i njihovih frakcija nađeno je 14 izrazitih apsorpcijskih maksimuma.

b) Svi apsorpcijski maksimumi locirani su kod svih ispitivanih tvari na analognim valnim dužinama (isključivši maksimum od 1550 cm<sup>-1</sup>, odnosno 1525 cm<sup>-1</sup>).

c) Svi maksimumi ne javljaju se u pravilu u svakoj ispitivanoj tvari. Intenzitet i definiranost maksimuma općenito pada od većih valnih brojeva prema manjima.

d) IR-spektrogrami onih standardnih tvari koje su složenije građe mnogo su sličniji spektrogramima tanina i frakcija nego jednostavni.

e) Na osnovi obavljenih IR-spektralnih analiza može se zaključiti (prema tabeli 23) da:

Kestenov ekstrakt sadrži jako izražene slobodne hidroksilne grupe, karboksilne grupe, karbonilne grupe i sekundarne alkoholne grupe. Frakcija K-111 sadrži supstituirane 1—2, 1—3 i 1—2—3 benzenske prstene.

Hrastov ekstrakt sadrži vrlo izrazite hidroksilne grupe, aldehidne i ketonske grupe, karbonilne grupe i C = C (aromatski). Kod frakcija hrasta karakteristično je, da H-112 i H-12 posjeduju izrazite hidroksilne grupe na aromatskim jezgrama uz prisutnost sekundarnih hidroksilnih grupa. Frakcija H-22, kao najbolja frakcija hrastova ekstrakta sadrži skoro sve iste grupe kao i originalni hrastov ekstrakt, tj. daje mu glavne karakteristike.

Rujev ekstrakt karakteriziran je velikom prisutnosti hidroksilnih grupa, a ostale grupe nisu izražene. Vrlo karakteristična je frakcija R-1, koja sadrži izražene karboksilne grupe, karbonilne grupe te hidroksilne grupe, vezane na aromatske prstene, kao i primarne i sekundarne hidroksilne grupe. Osim toga sadrži i di- i tri-supstituirane benzenove prstene. Ta frakcija, međutim, količinski je neznatna, ali je dovoljno da njezinim odstranjenjem nastala frakcija R-21 ima bolje osobine od rujeva ekstrakta.

### 7. Kemijska karakterizacija pojedinih tanina — *Chemical characterization of individual tannins*

Na osnovi ispitivanja, provedenih u našem radu može se zaključiti slijedeće:

1. *Kestenov taninski ekstrakt* dosta se jednolično razdvaja u frakcije. Jedna frakcija (K-111) pokazuje enormno visoki postotak tanina.

Za ekstrakt je karakteristična prisutnost galne kiseline, digaloil glukoze, arabinoze i glukoze. Vrlo malo ima slobodnih fenola, a prisutnost slobodne elag kiseline nije utvrđena. Prevladavaju do danas neidentificirane tvari. Utvrđene su i kondenzirane jezgre katehina. Od karakterističnih grupa nađene su hidroksilne, karbonilne i karboksilne grupe.

2. *Hrastov taninski ekstrakt* ne razdvaja se jednolično u frakcije. Jedna frakcija (H-22) pokazuje bolje analitičke osobine nego originalni ekstrakt.

Za ekstrakt je karakteristična prisutnost galne kiseline, digaloil glukoze, hebulagne kiseline, velike količine jednostavnih fenola, arabinoze, ksiloze, galaktoze i glukoze. Prisutnost slobodne elag kiseline nije utvrđena. Prevladavaju nepoznate tvari. Izražena je prisutnost kondenziranih jezgra katehina. Kao i u kestenovu ekstraktu, izražene su hidroksilne, karbonilne i karboksilne grupe.

3. *Rujev taninski ekstrakt* ne razdvaja se jednolično na frakcije. Jedna od frakcija (R-21) predstavlja odlično pročišćeni ekstrakt s izrazito dobrim analitičkim svojstvima, mnogo boljim od originalnoga rujeva ekstrakta.

Za ekstrakt je karakteristična prisutnost velike količine digaloil glukoze i slobodne galne kiseline. Od šećera sadrži dosta glukoze, s nešto malo galaktoze. Ekstrakt ima malo nepoznatih tvari. U derivatima galne kiseline prevladavaju benzenove jezgre. Od funkcionalnih grupa ističu se hidroksilne grupe, a ostale nisu izražene.

Rezultati dobiveni u našim radovima, mogu služiti daljnjem znanstvenom ispitivanju kemijskog sastava domaćih tanina kao i u praktičnoj primjeni kod ekstrakcije biljnih sirovina, odnosno njihovoj primjeni u industrijske svrhe.

Istraživanja na tom području treba usmjeriti na istraživanja neidentificiranih tvari. U tom smjeru kreću se i istraživanja taninskih ekstrakata, koja se obavljaju u inozemstvu na ekstraktima quebracha i mimoze.



## LITERATURA — REFERENCES

Kratice u literaturi:

J.A.L.C.A. = Journal of the American Leather Chemists Association.

J.S.L.T.C. = Journal of the Society of the Leather Trades Chemists.

J.C.S. = Journal of the Chemical Society.

J.I.S.L.T.C. = Journal of the International Society of the Leather Trades Chemists.

1. Allegrini R. and De Pisapia N., *Cuoio, pelli, mat. concianti*, 34, 1958, 279.
2. Aulin — Erdtman, *TAPPI*, 32, 1949, 160.
3. Aulin — Erdtman, *Svensk Papperstidn.*, 55, 1952, 745.
4. Bate — Smith E.C., *Biochim. Biophys. Acta*, 4, 1950, 427.
5. Bate — Smith E.C., *J. Exp. Bot.*, 4, 1952, 1.
6. Bate — Smith E.C., *Biochem. J.*, 53, 1954, 122.
7. Bate — Smith E. C., *Chem. & Ind. (London)*, 1954, 1457.
8. Bate — Smith E.C., and Lerner N. H., *Biochem. J.*, 58, 1954, 126.
9. Bate — Smith E.C. and Swain T., *Chem. & Ind. (London)*, 1953, 377.
10. Bellamy L.J., *The Infra-red Spectra of Complex Molecules*, London, Mathuen and Co., 1960.
11. Bernauer K., *Ann. Chem. Liebigs*, 588, 1954.
12. Blažej A., Šuty L. i Mladek M., *Kožarstvi*, 10, 1960, 354.
13. Bradfield A.E. and Penney E., *J.C.S.*, 1948, 2249.
14. Bradfield A.E. and Flood, *J.C.S.*, 1952, 4740.
15. Brande, *Ann. Repts. Chem. Soc.*, 42, 1945, 105.
- 15a. Bravo G.A., *Revue technique des Industries du Cuir*, 1962, IX, vol. LIV, No. 9, 247.
16. Braunschweig T.D., *J.A.L.C.A.*, 40, 1945, 185.
17. Brown S.A. and Neish A. G., *Nature, Lond.*, 175, 1955, 688.
18. Buchanan M.A., Lewis H.F. and Kurth, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 16, 1944, 907.
19. Buchanan M.A., Lewis H.F. and Weber B.W., *J.A.L.C.A.*, 45, 1950, 513.
20. Burton D. and Nursten H.E., *Chemistry of of Vegetable Tannins — A Symposium*, Croydon, S.L.T.C., 1956.
21. Campbell T. W. and Coppinger G. M., *J. Am. Chem. Soc.* 73, 1951.
22. Catravas G. N., *Ph. D. Thesis, Leeds University*, 1948.
23. Catravas G. N. and Kirby K. S., *J.I.S.L.T.C.*, 32, 1948, 155.
24. *The Chemistry of Vegetable Tannins — A Symposium S.L.T.C.*, Croydon 1956.
25. Cheshire A., *J.I.S.L.T.C.*, 27, 1943, 145.
26. Clark L. M. and Levy W. J., *J. Sci. Food & Agric.*, 1, 1950, 213.
27. Craig L. C., *J. Biol. Chem.*, 155, 1944, 819.
28. *Chromatography*, E. Merck A. G. Darmstadt.
29. Consden R., Gordon A. H. and Martin A. J. P., *Biochem. J.*, 38, 1944, 224.
30. Curtius und Franzen, *Sitzber. Heidelberg's Akad. Wiss. math. naturw. Klasse*, 1916.
31. Davis B. D., *Advances in Enzymol.*, 16, 1955, 247.
32. Dekker J., *Die Gerbstoffe*, Berlin 1913.
33. Del Pezzo L., *Cuoio, pelli, mat. concianti*, 31, 1955, 71.
34. Del Pezzo L., *Cuoio, pelli, mat. concianti*, 32, 1956, 11.
35. Doub L. and Vandenberg, *J. Am. Chem. Soc.*, 71, 1949.
36. Durio I. E., Catino A. and Oddone A., *Cuoio, pelli, mat. concianti*, 35, 1959, 183.
37. Durio I. E., Catino A. and Oddone A., *Cuoio, pelli, mat. concianti*, 36, 1960, 137.
38. Eggers J., Posse R. und Scheibe G., *Z. Elektrochem.*, 58, 1954.
39. *Elektrotehnika i telekomunikacija*, Tehnička knjiga, Beograd 1949.
40. Evans R.A., Parr W. H. and Ewans W.C., *Nature, Lond.*, 164, 1949, 674.
41. Evelyn S. R., Maifs E. A. and Roux D. G., *Biochem. J.*, 76, 1960, 23.
42. Flett M. St. C., *Characteristic Frequencies of Chemical Groups in the Infra-red*, Amsterdam — London — New York, Elsevier Publishing Company, 1963.
43. Finch L. R. and White D. E., *J. C. S.*, 1950, 3367.
44. Fischer E., *Untersuchungen über Depside und Gerbstoffe*, J. Springer — Berlin, 1919.

45. Fischer E. und Bergmann M., *Berichte*, 51, 1918, 1760. 52, 1919, 829.
46. Fischer E. und Freudenberg K., *Annalen*, 384, 1911, 238; *Berichte*, 45, 1912, 119; 47, 1914, 2485.
47. Freudenberg K., *Die Chemie der natürlichen Gerbstoffe*, Berlin, J. Springer, 1920.
48. Freudenberg K., *Tannin, Cellulose, Lignin*, Berlin, J. Springer, 1933.
49. Freudenberg K., und Maitland P., *Annalen*, 510, 1934, 193.
50. Freudenberg K., Steinbrunn G. und Karimullah, *Ann. Chem. Liebigs*, 518, 1935, 37.
51. Freudenberg K., und Walpuski, *Berichte*, 54, 1921, 1695.
52. Freudenberg K. and Weinges K., *Chem. & Ind.*, 1959, 486.
53. Freudenberg K. and Weinges K., *Ann. Chem. Liebigs*, 590, 1954, 140.
54. Gogenshall, *Anal. Chem.*, 22, 1950, 381.
55. Goldschmidt, *Anal. Chem.*, 26, 1954, 1421.
56. Grassmann W., Endisch O. und Kuntara W., *Das Leder*, 2, 1951, 202.
57. Grassmann W., Stiefenhofer G. und Endres H., *Chem. Ber.*, 89, 1956, 454.
58. Grosjean W., *Das Leder*, 5, 1954, 153.
59. Hügglund A., *Das Leder*, 2, 1951, 147.
60. Harrison G. R., Lord R. C., Loofbourow J. R., *Praktička spektroskopija*, Naučna knjiga, Beograd 1962.
61. Hathway D. E., *Biochem. J.*, 70, 1958, 35.
62. Hathway D. E., *Biochem. J.*, 71, 1959, 533.
63. Hershenson H. M., *Infrared Absorption Spectra (1945—1957)*, Academic Press, New York — London 1959.
64. Hershenson H. M., *Infrared Absorption Spectra (1958—1962)*, Academic Press, New York — London 1964.
65. Hershenson H. M., *Ultraviolet and Visible Absorption Spectra— Index 1930—1954*, New York 1956.
66. Hershenson H. M., *Ultraviolet and Visible Absorption Spectra — Index 1955—1959*, New York — London 1961.
67. Hillis W. E., *Nature, Lond.*, 166, 1950, 195.
68. Hillis W. E., *J.S.L.T.C.*, 35, 1951, 211.
69. Hillis W. E., *J.S.L.T.C.*, 35, 1951, 211.
70. Hillis W. E., *J.S.L.T.C.*, 38, 1954, 91.
71. Jurd L., *J. Am. Chem. Soc.*, 79, 1957, 6045.
72. Karrer P., *Lehrbuch der organischen Chemie*, Stuttgart 1954.
73. Karrer P., Salomon H. P., and Peyer J., *Helv. Chim. Acta*, 6, 1923, 17.
74. Kenten R. H., *Brit. Leath. Man. Res. Assoc. 1947, Laboratory Reports*, 26, No. 2.
75. Kilcher H., *J.S.L.T.C.*, 36, 1952, 331.
76. King F. E., King T. J. and Ross J. M., *J. Chem. Soc.*, 1955.
77. King H. G. C. and White T., *The Chemistry of Vegetable Tannins — A Symposium S.L.T.C.*, 1956.
78. King H. G. C. and White T., *J.S.L.T.C.*, 41, 1957.
79. King H. G. C. and White T., *J.C.S.*, 686, 1961, 3538.
80. Kirby K. S., Knowles E. and White T., *J.S.L.T.C.*, 35, 1951, 338.
81. Kirby K. S., Knowles E. and White T., *J.S.L.T.C.*, 35, 1951, 338.
82. Kirby K. S., Knowles E. and White T., *J.S.L.T.C.*, 36, 1952, 45.
83. Kirby K. S., Knowles E. and White T., *J.S.L.T.C.*, 37, 1953, 283.
84. Kirby K. S., and White T., *J.S.L.T.C.*, 38, 1954, 215.
85. Kiss A., Molnar J. and Sandorfy C., *Bull. Soc. Chim. France*, (5), 16, 1949.
86. Kishimoto J., *Bulletin of the Tottori University Forests*, 2, 1961, 18.
87. Kishimoto J., *J. Jap. For. Soc.*, 43, 6, 1961, 212.
88. Kishimoto J., *Transactions of the Tottori Society of Agricultural Science*, Tottori, 13, 1961, 125.
89. Kurmeir, *Collegium*, VI 1927, 273.
90. Lassere R. et Magarian S., *Bull. Assoc. Franç. Chimistes Inds. Cuir et Doc. Sci. et Techn. Ind. Cuir*, 23, 1961, 253.
91. Maranville and Goldschmidt, *Anal. Chem.*, 26, 1954, 1423.
92. Mayer W., *Ann.*, 578, 1952, 34; *Das Leder*, 2, 1951, 277.
93. Mayer W. und Bauni G., *Das Leder*, 7, 1956, 33.
94. Mayer W. und Bauni G., *Ann. Chem. Liebigs*, 611, 1957, 264.
95. Mehler A. H. and Knox W. E., *J. Biol. Chem.*, 187, 1950.
96. Meić Z., *Automatizacija*, 1965, 273.

97. Merrill H. B. et al., *J.A.L.C.A.*, 42, 1947, 536; 43, 1948, 481; 44, 1949, 54.
98. Moore W. J., *Fizička kemija*, Naučna knjiga, Beograd 1962.
99. Nass, *Über den Gerbstoff der Castanea vesca*, Dorpat, 1884.
100. Niernstein, *The Natural Organic Tannins*, Churchill, London 1934, 198.
101. Okamura H. and Jizuka Y., *Nippon Ringaku Kaishi*, 42, 1960, 309.
102. Opačić I., *Disertacija*, Zagreb 1955.
103. Opačić I., *Drvena industrija*, 12, 1961, 66.
104. Opačić I., *Kemija u industriji*, 2, 1953, 250.
105. Opačić I. und Linke V., *Österr. Leder-Zeitung*, Festival 1954 (Wien).
106. Opačić I. i Linke V., *Kemija u industriji*, 1954, 221.
107. Opačić I., *Šumarska enciklopedija*, I, 1959, 726.
108. Opačić I., *Šumarska enciklopedija*, II, 1959, 539.
109. Opačić I., *Šum. List*, 1950, 304.
110. *Organic Electronic Spectral Data I (1946—1952)*, Interscience Publishers, New York — London 1960.
111. *Organic Electronic Spectral Data II (1953—1955)*.
112. Page R. O., *J.I.S.L.T.C.*, 31, 1947, 338.
113. Perkin A. G. and Niernstein M., *J. C. S.*, 87, 1905, 1415.
114. Putnam R. C. and Bowles A. V., *J.A.L.C.A.*, 48, 1953, 343.
115. Putnam R. C. and Browne W. R., *J.A.L.C.A.*, 50, 1955, 64.
116. Putnam R. C. and Gensler W. J., *J.A.L.C.A.*, 46, 1951, 613.
117. Putnam R. C. and Gensler W. J., *J.A.L.C.A.*, 47, 1952, 478.
118. Putnam R. C., Wiederhorn N. M., Rockett J. C., Bowles A. V. and Salerno M. D., *J.A.L.C.A.*, 49, 1954, 422.
119. Ramić S, Murko D. i Devetak Z., *Farmaceutski glasnik*, 20, 1964, 371.
120. Ritter et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 72, 1950, 1347.
121. Roberts and Wood, *Biochem. J.*, 49, 1951, 414.
122. Robinson R., *Structural Relationship of Natural Products*, Oxford, Clarendon Press, 1955.
- 122a. Robinson R. and Robinson G. M., *Biochem. J.*, 27, 1933, 206.
123. Roux D. G., *J.A.L.C.A.*, 1937, 319.
124. Roux D. G., *J.A.L.C.A.*, 1959, 614.
125. Roux D. G., *J.A.L.C.A.*, 1960, 272.
126. Roux D. G., *J.S.L.T.C.*, 34, 1950, 122.
127. Roux D. G., *J.S.L.T.C.*, 35, 1951, 322.
128. Roux D. G., *Biochem. J.*, 87, 1963, 435.
129. Roux D. G. and Paulus E., *Biochem. J.*, 77, 1960, 315.
130. Roux D. G. and Paulus E., *Biochem. J.*, 78, 1961, 120.
131. Roux D. G. and Paulus E., *Biochem. J.*, 78, 1961, 786.
132. Roux D. G. and Paulus E., *Biochem. J.*, 80, 1961, 62.
133. Roux D. G. and Paulus E., *Biochem. J.*, 80, 1961, 476.
134. Roux D. G. and Paulus E., *Biochem. J.*, 82, 1962, 320.
135. Roux D. G. and Paulus E., *Biochem. J.*, 82, 1962, 326.
136. Roux D. G. and Bruyn G. C., *Biochem. J.*, 87, 1963, 439.
137. Roux D. G., *Wattle Tannin and Mimosa Extract*, Leather industries Research Institute, Grahamstown, South Africa, 1955.
138. Russel A., *J.C.S.*, 1934, 1940.
139. Russell A. and Todd J., *J.C.S.*, 1934, 1066, 1506.
140. Seguin A., *Ann. der Chemie*, 20, 1796, 15.
141. Schmid, *Berichte*, 19, 1886, 1734.
142. Schmidt O. T., *On the Constitution of Chebullinic Acid*, Symposium *S.L.T.C.*, 1956.
143. Schmidt O. T. und Bernauer K., *Ann. Chem. Liebigs*, 588, 1954, 211.
144. Smidt and Hull, *Berichte*, 80, 1947, 509.
145. Schmidt O. T. und Lademann R., *Ann. Chem. Liebigs*, 569, 1950, 149.
146. Schmidt O. T. und Lademann R., *Ann. Chem. Liebigs*, 571, 1951, 41, 232.
147. Schmidt O. T. und Mayer W., *Ann. Chem. Liebigs*, 572, 1951.
148. Schmidt O. T. und Nieswandt W., *Ann. Chem. Liebigs*, 568, 1950, 165.
149. Schmidt O. T., Voigt H. und Bernauer K., *Berichte*, 88, 1955, 92.
150. Schubert W. M. and Gardner J. D., *J. Am. Chem. Soc.*, 75, 1953.
151. Schubert and Nord, *J. Am. Chem. Soc.*, 72, 1950, 977.
152. Sohn A. W., *Angew. Chem.*, 1950, 539.

153. Sohn A. W., *Das Leder*, 2, 1951, 4.
154. Sourlanges and Atkin, *J.I.S.L.T.C.*, 27, 1943, 183.
155. Stahelin C. und Hofstetter J., *Ann. Chem. Liebigs*, 51, 1844, 63
156. Šumarska Enciklopedija, Zagreb 1959, Leksikografski Zavod FNRJ.
157. Trimble, *J. Franklin Inst.*, 132, 1891, 303.
158. Venkateswarlu C., Das M. S. and Athavale V. T., *Proc. Indian Sci.*, 40 A, 1954.
159. Weber K., Fotokemija i kemizam fotografskih reakcija, Zagreb 1964.
160. Weber K., Optičke metode, Zagreb 1958.
161. Weinges K., *Ann. Chem. Liebigs*, 672, 1959, 229.
162. White T., *J. Sci. Food & Agric.*, 7, 1957, 377.
163. White T., Chemistry of the Vegetable Tannins, The Chemistry and Technology of Leather, vol. II, Reinhold P. C., New York 1958.
164. White T., *J.S.L.T.C.*, 33, 1949, 39.
165. White T., Kirby K. S. and Knowles E., *J.S.L.T.C.*, 36, 1952, 148.
166. White T., The Scope of Vegetable Tannin Chemistry — A Symposium, *S.L.T.C.*, 1956.
167. Williamson B. and Craig L. C., *J. Biol. Chem.*, 168, 1947, 187.
168. Mladek M., Benčat F. i Blažej A., *Kožarstvi*, 9, 1959, 323.
169. Sakata K., Kishimoto J., Sakai H. and Kosaka N., *Tottori Nogakkaiho*, 15, 1963, 52.

### Summary

In the course of this work were carried out investigations of the chemical components of domestic tannin extracts, such as: tannin extract from the wood of Sweet Chestnut (*Castanea vesca*), tannin extract from the wood of Pedunculate Oak (*Quercus pedunculata*), tannin extract from the leaves of domestic Sumach (*Rhus cotinus*).

The extracts were examined by the methods of double-way chromatography, UV and IR spectrophotometry.

The results of these investigations were as follows:

1. Through fractionation by means of solvents solid tannin extracts were separated into fractions. From Chestnut and Oak extracts five fractions each were obtained, and from Sumach three fractions.

2. Tannin analysis of original extracts and their fractions was performed by the semimicro filter method. No analysis was performed of those fractions which accounted for less than 2% in tannin extract.

Through fractionation of tannin extract one fraction (K-111) was obtained which possessed better qualities than the original extract, but accounted for only about 4,6%. Through fractionation of tannin extract about 40% of H-22 fraction was obtained, which possessed good properties and excellent tanning qualities. Through fractionation of Sumach extract about 74% of R-21 fraction was obtained which possessed very good analytical characteristics and excellent tanning qualities.

On the basis of the characteristics of these three extracts it may be said that the active tannin substances in Chestnut extract are in some degree evenly distributed into fractions. From Chestnut extract a quality extract can be obtained as an insoluble matter in acetone and methanol. In Sumach extract by solving in acetone less valuable substances were obtained, while by solving in methanol the high-grade tannin passed over into solution.

The mentioned characteristics of domestic extracts have not been known either in practice or in scientific investigations until these works were completed.

3. As standard substances for all further investigations the following chemicals were taken: resorcin, pyrogallol, gallic acid, elagic acid, 3,6-digalloil glucose, pentagalloil glucose, chebullinic acid, chebullagic acid, fisetin and d-catechin, which were obtained as tested preparations.

4. Chromatograms of Chestnut tannin extract and its fractions exhibited 23 components developed by the ammoniacal silver nitrate, and 17 components visible under UV light.

On the basis of the author's experiments it was found that Chestnut extract and its fractions contain: gallic acid, 3,6-digalloil glucose, pyrogallol, resorcin, traces of chebullinic or chebullagic acids, and sugars. It is characteristic that free ellagic acid was not present.

Fractions insoluble in acetone exhibited large quantities of spots whose identification could not be determined.

5. Chromatograms of Oak tannin extract and its fractions exhibited 25 components which reacted with ammoniacal silver nitrate, and 15 components visible under UV light.

On the basis of the author's experiments it was found that Oak tannin extract and its fractions contain: gallic acid, 3,6-digalloil glucose, chebullagic acid, large quantities of simple phenols of which resorcin and pyrogallol were determined, and sugars. No free ellagic acid was evidenced.

In the original extract as well as in the fractions insoluble in acetone and methanol was manifest an accumulation and a difficult separation of unknown substances.

On the basis of the tannin analysis H-22 fraction (insoluble in acetone and methanol) showed to possess best tanning characteristics. A chromatogram of this fraction exhibited very poor distribution. From which it may be concluded that none of the determined substances is greatly responsible for the quality of tanning and that this is to be attributed to the unknown substances of this extract.

Well-expressed spots of simple phenols account for the appearance of dark colour of this extract on longer exposure to air.

6. Chromatograms of Sumach tannin extract and its fractions exhibited 10 components which reacted with ammoniacal silver nitrate, and 7 components visible under UV light.

On the basis of the author's experiments it was found that Sumach tannin extract and its fractions contain: gallic acid, 3,6-digalloil glucose, pentagalloil glucose, a catechin compound and traces of certain unknown substances.

R-21 fraction (insoluble in acetone, soluble in methanol) which on the basis of the tannin analysis proved best is indicative of the presence of digalloil- and pentagalloil-glucose, probably also of penta-m-digalloil glucose. On the basis of which it follows that these substances are responsible for the quality characteristics of Sumach tannin extract.

It is characteristic of this tannin extract that it does not possess free phenols by which a bright colour and stability of water solutions of this extract can be explained.

7. Through chromatographic testing the presence of sugars was examined. In our tannin extracts the following sugars were found:

a) In Chestnut extract: galactose, glucose, arabinose and xylose.

Arabinose is foremost in quantities which surely occur in the non-tannin part and which was formed through the break-down of pentosans during the extraction of wood. The amount of glucose was slightly smaller, and it was formed to a smaller part because of hydrolysis of hexosans, and to a greater part through the break-down of galloil glucose and of the other nondetermined glucosides.

b) In Oak extract: galactose, glucose, an unknown sugar, arabinose and xylose. Arabinose is foremost in amounts which were formed through the hydrolysis of pentosans of Oakwood during the extraction. Quantities of glucose, galactose and xylose were slightly smaller. Xylose resulted from wood pentosans through hydrolysis during the extraction. The quantity of pentosans, arabinose and xylose was greater than in Chestnut extract, which is in harmony with the pentosan content in wood, because Oakwood contains more pentosans than Chestnutwood. Glucose, in addition to the hydrolysis of pentosans in wood, resulted also through the hydrolysis of galloil glucose. Interesting was the appearance of galactose, as well as of an unknown sugar. It may be assumed that they resulted through the hydrolytic break-down of unknown substances characteristic of Oak extract.

c) In Sumach extract: galactose and glucose. Considering the origin of this extract, i. e. from leaves, the absence of arabinose and xylose may be explained. The large amount of glucose is characteristic of this extract, and it is expressed in the non-tannin component of the extract. Its origin can be sought in the unstable and delicate galloil glucose molecule. The presence of galactose is not explainable, and it is assumed that the unknown substances of this extract found in the chromatogram were bound to it.

From the sugar content it is visible that towards a fermentative break-down Chestnut extract is the most stable, Oak extract more sensitive, while Sumach extract is broken down most.

8. Measured were the UV absorption spectra of the tannins of Chestnut, Oak, Sumach in the neutral (water-methanol), acid (HCl) and alkaline (KOH) media. Some tests were also made in the visual field.

a) According to the shape of curves of examined tannins and their fractions it may be concluded that the spectrogram of individual tannins is a resultant of the spectrograms of their fractions.

b) Between the spectrograms of Chestnut and Oak tannins and their fractions there exists a considerable similarity, while Sumach tannin extract and its fractions exhibit — although under analogous maxima — a much more pronounced absorption.

c) Four maxima were found in all the examined tannin substances (with fewer exceptions), thus:

|                        | Chestnut<br>extract<br>and fractions | Oak<br>extract<br>and fractions | Sumach<br>extract<br>and fractions |
|------------------------|--------------------------------------|---------------------------------|------------------------------------|
| 1st maximum (m $\mu$ ) | 213—215                              | 205—210                         | 215                                |
| 2nd maximum (m $\mu$ ) |                                      | 220—230                         |                                    |
| 3rd maximum (m $\mu$ ) |                                      | 270—280                         |                                    |
| 4th maximum (m $\mu$ ) |                                      | 360—370                         |                                    |

d) Under the influence of HCl the absorption curve did not change practically. In general the absorption was slightly lessened under small bathochromic displacement (1—2 m $\mu$ ).

e) The influence of KOH was considerable: 1st maximum became sharper, 2nd maximum vanished, while between the 3rd and 4th maxima a new maximum (3a) arose. A stronger hypsochromic displacement occurred in all the examined substances. In the 1st maximum this displacement was 3—13 m $\mu$ . The 2nd maximum vanished. In the 3rd maximum the displacement was 17—38 m $\mu$ . A new maximum (3a) arose between 283—288 m $\mu$ . The 4th maximum had a displacement of 25—33 m $\mu$  (only for the Chestnut extract).

f) When comparing the spectrograms of tannin fractions with the spectrograms of standard substances a particular similarity was noticed between gallic acid and Sumach extract and its fractions. There is a similarity between the spectrograms of 3,6-digalloil glucose and pentagalloyl glucose with spectrograms K-111, K-112, H-111, H-112, and especially with R, R-1 and R-21. By means of the spectrograms of chebulagic and chebullinic acids could perhaps be explained the wide, actually double maxima K-12, K-21, K-22, H-12, H-21, H-22, and in the last resort also K and H.

The maxima found at 280 m $\mu$ , according to literature, refer in general to a phenolic ring. Such a maximum is mentioned in the literature in general as characteristic of condensed tannin. In the author's measurements this maximum was relatively small. By far more marked was the maximum 1; however, it is not mentioned in the literature, but it is stated that hydrolyzing tanning extracts have not a fixed maximum or minimum.

On the basis of chromatographic determinations and UV spectrograms of the standard substances it may be concluded that Sumach extract and its fractions contain benzene rings which belong to gallic acid and galloyl glucose. It could be concluded that Chestnut and Oak extracts and their fractions — in addition to the derivatives of gallic acid — also contain condensed rings of ellagic acid, chebullinic acid, chebulagic acid, and even catechin.

9. Within the spectral range of 2—15 m $\mu$  were examined 10 standard solutions and 16 tannin extracts and their fractions.

a) Through IR spectroscopic examinations of tannin substances and their fractions, 14 marked absorption maxima were found.

b) All the absorption maxima in all examined substances were located at analogous wave lengths (excluding the maximum of  $1550\text{ cm}^{-1}$  and  $1525\text{ cm}^{-1}$ ).

c) All the maxima did not appear, as a rule, in each examined substance. The intensity and definability of the maxima decreased in general from the greater wave numbers towards the smaller ones.

d) The IR spectrograms of those standard substances which were of a more complex structure, were by far more similar to the spectrograms of tannins and fractions than those of a simpler structure.

e) On the basis of IR spectral analysis it may be concluded according to the  $\lambda$ -maxima and data from Table 27, as follows:

Chestnut extract contains strongly pronounced free hydroxyl groups, carboxyl and carbonyl groups, and secondary alcoholic groups. Fraction K-111 contains the substituted 1-2, 1-3, and 1-2-3 benzene rings.

Oak extract contains very marked hydroxyl groups, aldehyde and ketone groups, carbonyl groups and  $\text{C}=\text{C}$  (aromatic). In Oak fractions it is characteristic that H-112 and H-12 contain distinct hydroxyl groups on aromatic rings in the presence of secondary hydroxyl groups. Fraction H-22, as the best fraction of Oak extract, contains almost all the same groups as the original Oak extract, i. e. it bestows upon the latter the main characteristics.

Sumach extract is characterized by a marked presence of hydroxyl groups, while the other groups are not pronounced. Very characteristic is the R-11 fraction, which contains marked carboxyl groups, carbonyl groups, and hydroxyl groups bound to aromatic rings, as well as the primary and secondary hydroxyl groups. In addition it contains also the di- and tri-substituted benzene rings. This fraction, however, is quantitatively insignificant, but it suffices that by its elimination the resulting fraction R-21 should possess better qualities than Sumach extract.

#### *Chemical characterization of individual tannins*

On the basis of the present investigation the following may be concluded:

1. *Chestnut tannin extract* segregates rather evenly into fractions. Fraction K-111 exhibits an excessively high percentage of tannin. Of the extract is characteristic the presence of gallic acid, digalloil glucose, arabinose and glucose. It contains very small amounts of free phenols, while the presence of free ellagic acid was not established. There have prevailed so far unidentified substances. Established were also condensed rings of catechin. Of the characteristic groups were found the hydroxyl, carbonyl and carboxyl groups.

2. *Oak tannin extract* does not segregate evenly into fractions. Fraction H-22 is characteristic of showing better analytic qualities than the original extract.

Of the extract is characteristic the presence of gallic acid, digalloil glucose, chebullagic acid, large amounts of simple phenols, arabinose,



xylose, galactose and glucose. No presence of ellagic acid was demonstrated. Prevailing are unknown substances. Marked was the presence of condensed rings of catechin. As in the Chestnut extract marked were the hydroxyl, carbonyl and carboxyl groups.

3. *Sumach tannin extract* does not segregate evenly into fractions. Fraction R-21 is characteristic of representing an excellently purified extract with markedly good analytical qualities, by far better than those of the original Sumach extract.

Of the extract is characteristic the presence of large quantities of digalloil glucose and free gallic acid. The extract contains a small amount of unknown substances. In the derivatives of gallic acid there prevail rings. Of the functional groups the hydroxyl groups are pronounced, while the other groups are not pronounced.

The results obtained in these investigations can serve in further scientific examinations of the chemical composition of domestic tannins and in practical application when extracting vegetable raw materials, or in their application in industry.

Scientific research in this field ought to be channelled towards investigations on unidentified substances. In the same direction are channelled also studies in foreign countries on tannin extracts from Quebracho and Mimosa.

Dr MILAN KAIĆ

**PRIOLOG ODREĐIVANJU KONSTITUCIJE  
LIPIDNIH TVARI U JESTIVIM I OTROVNIM  
GLJIVAMA ZAGREBAČKOG PODRUČJA**

A CONTRIBUTION TO DETERMINING THE CONSTITUTION  
OF LIPID SUBSTANCES IN EDIBLE AND POISONOUS  
MUSHROOMS OF THE ZAGREB REGION

UDK 547.915.5:634.0.172.8:582.287.23.(497.13)

*Sadržaj — Contents*

- I. Opći dio — *General*
  1. Uvod — *Introduction*
  2. Općenito o gljivama — *General considerations on mushrooms*
  3. Objavljeni podaci i rezultati o lipidima gljiva — *Published data and results concerning the lipids of mushrooms*
  4. Lipidi — *Lipids*
  5. Izdvajanje lipida iz biomaterijala — *Isolation of lipids from biomaterial*
    - 5.1 Ekstrakcijski postupak — *Extraction method*
    - 5.2 Izbor sredstva za ekstrakciju lipida — *Choice of agent for the extraction of lipids*
    - 5.3 Uklanjanje nelipidnih tvari iz lipidnog ekstrakta — *Removal of non-lipid substances from lipid extract*
  6. Analitički postupci za određivanje konstitucije lipida — *Analytical methods for determining the constitution of lipids*
    - 6.1 Klasični analitički postupci — *Classic analytical methods*
    - 6.2 Obrada acetonom — *Treatment with acetone*
    - 6.3 Protustrujna razdioba — *Countercurrent distribution*
    - 6.4 Kromatografija na stupcu — *Column chromatography*
    - 6.5 Kromatografija na tankom sloju — *Thin-layer chromatography*
  7. Analitički postupci za određivanje masnih kiselina — *Analytical methods for determining fatty acids*
    - 7.1 Kemijski postupci — *Chemical methods*
      - 7.11 Određivanje analitičkih konstanta — *Determination of analytical constants*
      - 7.12 Određivanje slobodnih masnih kiselina — *Determination of free fatty acids*
      - 7.13 Određivanje ukupnih masnih kiselina — *Determination of total fatty acids*
      - 7.14 Odvajanje hlapljivih masnih kiselina od nehlapljivih — *Separation of volatile fatty acids from non-volatile ones*

---

Primljeno 12. IV. 1971.

- 7.15 Rastavljanje nehlapljivih zasićenih masnih kiselina od nezasićenih — *Separation of non-volatile saturated fatty acids from unsaturated fatty acids*
    - 7.151 Taloženje olovnim solima — *Precipitation with lead salts*
    - 7.152 Taloženje litijevim solima — *Precipitation with lithium salts*
    - 7.153 Tvorba urea-kompleksa — *Urea-complex formation*
    - 7.154 Bertramov postupak — *Bertram's method*
    - 7.155 Frakcijska kristalizacija — *Fractional crystallization*
  - 7.16 Određivanje masnih kiselina frakcijskom destilacijom njihovih estera — *Determination of fatty acids through fractional distillation of their esters*
  - 7.17 Određivanje nezasićenih masnih kiselina alkalnom izomerizacijom — *Determination of unsaturated fatty acids through alkali isomerization*
  - 7.2 Kromatografski postupci — *Chromatographic methods*
    - 7.21 Kromatografija na stupcu — *Column chromatography*
    - 7.22 Kromatografija na papiru — *Paper chromatography*
    - 7.23 Kromatografija na tankom sloju — *Thin-layer chromatography*
    - 7.24 Plinska kromatografija — *Gas chromatography*
- II. Eksperimentalni dio — *Experimental*
- 8. Izbor gljiva za istraživanje — *Choice of mushrooms for investigations*
  - 9. Istraživački dio — *Research*
    - 9.1 Branje gljiva i priprava uzoraka za analizu — *Collection of mushrooms and preparation of samples for analysis*
    - 9.2 Određivanje količine vode odnosno suhe tvari — *Water and dry matter content determination*
    - 9.3 Određivanje količina ukupnih lipida — *Determination of total lipids*
      - 9.31 Ekstrakcija ukupnih lipida — *Extraction of total lipids*
      - 9.32 Uklanjanje nelipidnih tvari iz lipidnog ekstrakta — *Removal of non-lipid substances from lipid extract*
    - 9.4 Istraživanje izdvojenih lipida — *Investigation of isolated lipids*
      - 9.41 Određivanje količina nepolarnih i polarnih lipida — *Determination of content of non-polar and polar lipids*
      - 9.42 Hidroliza nepolarnih i polarnih lipida — *Hydrolysis of non-polar and polar lipids*
      - 9.43 Izdvajanje masnih kiselina iz hidrolizata — *Isolation of fatty acids from hydrolyzates*
      - 9.44 Određivanje sastava masnih kiselina plinskom kromatografijom — *Determination of the composition of fatty acids by means of gas chromatography*
        - 9.441 Priprava metilnih estera masnih kiselina — *Preparation of methyl esters of fatty acids*
        - 9.442 Plinska kromatografija metilnih estera masnih kiselina — *Gas chromatography of methyl esters of fatty acids*
  - 10. Rezultati istraživanja — *Results of the investigations*
- III. Rasprava o rezultatima — *Discussion of results*
- IV. Zaključci — *Conclusions*
- Literatura — *References*
- Summary

## I. OPĆI DIO — GENERAL

### 1. Uvod — Introduction

Neprekidno povećavanje svjetskog pučanstva zahtijeva intenzivnije iskorišćivanje i onih živežnih namirnica koje su se do sada slabo ili nikako upotrebljavale u prehrani. Među njima se nalaze i samonikle jestive gljive koje rastu u velikim količinama u bjelogoričnim i crnogoričnim šumama i po travnjacima.

Gljive su živežne namirnice bogate bjelančevinama s mnogo esencijalnih aminskih kiselina, mineralnim tvarima, a sadrže i vitamine (osobito A, C i B-kompleksa). Zbog tečnosti te osebujne i ugodne aromatičnosti gljive su veoma cijenjene u kulinarstvu.

U državama niskoga životnog standarda, koje imaju dosta šuma i pogodno podneblje za rast gljiva, organizirano branje gljiva može pomoći prehrani puka.

U industrijski razvijenim državama visokoga životnog standarda, evropskim i prekomorskim (Francuskoj, SR Njemačkoj, Velikoj Britaniji, Sjedinjenim Američkim Državama i Japanu), velike se količine gljiva (uglavnom pečurke »*Champignon*«) industrijski proizvode i prerađuju.

U doba ratova, kada je normalna opskrba stanovnika živežnim namirnicama poremećena, iskorišćivanje gljiva može biti veoma korisno za prehranu.

Stoga nije čudno da su kemijska istraživanja gljiva započeta prije gotovo sto sedamdeset godina i da su u novije doba sve opsežnija. Ipak još uvijek nema dosta rezultata, pa kemijski mehanizam u gljiva nije tako dobro poznat kao onaj u voća i povrća.

Mali broj istraživačkih radova na domaćim gljivama bio je, uz ostalo, poticaj ovome radu.

Zadatak se rada sveo na kvantitativno određivanje ukupnih, polarnih i nepolarnih lipida i sastava masnih kiselina u jestivim i otrovnim gljivama. Htjelo se, naime, utvrditi:

1. sadrže li jestive i otrovne gljive različite količine ukupnih lipida,
2. razlikuju li se jestive gljive od otrovnih po količinama polarnih i nepolarnih lipida,
3. postoje li u jestivim i otrovnim gljivama bitne kvalitativne i kvantitativne razlike u sastavu masnih kiselina,
4. koje su istraživane jestive gljive bogatije esencijalnim masnim kiselinama, to jest koje su s obzirom na količinu i sastav lipida prehrambeno najvrednije i
5. nalazi li se u nepolarnim lipidima istraživanih gljiva arahidonska kiselina, jedna od esencijalnih masnih kiselina, ili je ona, analogno zoolipidima, nazočna samo u polarnim lipidima.

## 2. Općenito o gljivama — General considerations on mushrooms

Gljive tvore posebnu skupinu nižih biljaka, koje rastu uglavnom na kopnu. Sistematika ih svrstava u stelnjjače — *Thallophyta*. Od drugih se *thallophyta* razlikuju po tome što ne sadrže zelenoga biljnog pigmenta-klorofila. Gljive su heterotrofni organizmi, tj. same ne izgrađuju organsku tvar potrebnu za svoj život i razvoj, nego je već gotovu uzimaju od drugih biljaka i životinja, odnosno od njihovih ostataka.

One gljive koje iskorišćuju organsku tvar mrtvih organizama, nazvane su saprofiti, a one koje žive na račun organske tvari živih organizama, paraziti. Osim tih postoje i poluparaziti koji iskorišćuju organsku tvar i živih i mrtvih organizama.

Po obliku su i veličini gljive veoma različite, no njihova je anatomska građa jednolična, po čemu se razlikuju od drugoga nižeg bilja. Gljive su izgrađene od cjevastih, manje ili više razgranatih stanica hifa, koje nisu međusobno srasle, nego su samo isprepletene. Katkada razgranati sistem hifa tvori čitavo tijelo gljiva-micelij koji se razvija na različitim supstratima. Gljive se razmnožavaju sporama mikroskopskih veličina i njihov je oblik uvijek isti za određenu vrstu.

U prirodi gljive imaju značajnu ulogu. One kao heterotrofni organizmi pospješuju razgradnju organske tvari i na taj način sudjeluju u ciklusu oslobađanja i vraćanja anorganskih spojeva tlu.

Broj je gljiva u prirodi veoma velik, 50.000 do 60.000 vrsta. One su na osnovi morfoloških i fizioloških značajka svrstane u pet velikih razreda koji se dijele na redove, podredove, porodice, rodove i vrste (140):

- I. razred: *Myxomycetes* — sluznjače
- II. razred: *Archymycetes* — pragljive
- III. razred: *Phycomycetes* — algašice
- IV. razred: *Ascomycetes* — mješinarke
- V. razred: *Basidiomycetes* — stapčare

U V. razredu *Basidiomycetes* — stapčare — nalaze se sve više gljive, a osnovna im je značajka ta, da im se spore razvijaju na štapičastom ogranku micelija — bazidiji. Taj je razred podijeljen na dva podrazreda (104):

- 1. *Phragmabasidiomycetes*  
Bazidija je višestanična: rđe i snijeti;
- 2. *Holobasidiomycetes*  
Bazidija je jednostanična: prave gljive.

U podredu *Holobasidiomycetes* nalazi se velik broj gljiva, koje se općenito nazivaju »gljive«. Ono što se u svakodnevnom životu naziva gljivom samo je plodnjak, tj. rasplodni gljivin organ, koji se u većini slučajeva sastoji od dva dijela: stručka (stapke) i klobuka (glave). Pravo vegetativno gljivino tijelo, micelij, živi u supstratu (pod zemljom) ili u drvetu) i uglavnom je nevidljivo promatraču.

Prema srodnosti gljiva podrazred *Holobasidiomycetes* podijeljen je na dva reda, tri podreda i više porodica i rodova.

I. red: *Hymenomycetales* — Plodničarke (klobučarke)

Bazidije tvore plodnicu ili himenij, koja pokriva čitavu gljivu ili samo neke njezine dijelove (listiće, cjevčice).

Podred: *Agaricales* — Lističarke

Plodnica (himenij) pokriva s donje strane klobuka radijalno pore-dane listiće. U tom se podredu nalazi najveći broj jestivih vrsta i velik broj otrovnih gljiva.

Podred: *Aphyllphorales* — Nelističarke

Bazidije u plodnici nisu na listićastim lamelama. U taj su podred svrstane porodice lisičice (*Cantharellaceae*), ježevice (*Hydnaceae*), grive (*Clavariaceae*) i rupičavke (*Polyporaceae*).

Podred: *Boletales* — Vrganjevke (cjevarke)

Plodnica redovito pokriva s donje strane klobuka okomito stojeće cjevčice, koje su međusobno tijesno zbijene i slabo se drže mesa klobuka, pa se mogu od njega lako odvojiti. U tom se podredu nalaze sve vrste iz roda *Boletus* (vrganja).

II. red: *Gasteromycetales* — Trbušaste gljive

Plodnica (himenij) nastaje u unutrašnjosti gljive, a spore ispadnu kada se dozrela gljiva rastvori na vrhu. Tu je svrstano nekoliko rodova puhara (*Scleroderma*) i stršak (*Phallus impudicus*), koje praktički nisu jestive gljive.

Uz domaći i latinski naziv gljive uobičajilo se napisati i kraticu prezimena autora, koji je prvi opisao dotičnu gljivu ili joj je dao ime. U knjizi K. Blagaića »*Gljive naših krajeva*« (13) nalazi se popis tih autora. Evo kraćeg izvotka iz te knjige:

*Pierre Bulliard* (Bull.), francuski prirodoslovac (1740—1793.)

*Elias Magnus Fries* (Fr.), švedski botaničar (1794—1878.)

*Harald Othmar Lenz* (Lenz), njemački učitelj (1799—1870.)

*Lucian Quélet* (Quel.), francuski mikolog (—1899.)

*Jacob Christian Schäffer* (Schäff.), njemački evangelistički propovjednik (1718—1790.)

*J. A. Scopoli* (Scop.), talijanski profesor (1723—1788.)

*Carlo Vittadini* (Vitt.), talijanski mikolog (1622—1703.).

U stručnoj se literaturi osim domaćega i latinskog naziva gljive i kratice prezimena autora veoma često nalazi latinski naziv roda (plemena) i porodice gljive. Na primjer:

kostanjevčica

*Tricholoma conglobatum* Vitt.

*Tricholoma* (rod)

*Agaricaceae* (porodica)

Ako promatramo gljive kao živežne namirnice, onda ih možemo podijeliti na jestive i otrovne. Vidljivih i sigurnih znakova, po kojima bi se odmah moglo sa sigurnošću zaključiti je li neka gljiva otrovna ili nije, do danas nema. Često se puta misli, da su otrovne one gljive, koje na prijelomu mijenjaju boju ili puštaju mliječ. To nije pouzdan dokaz. Isto tako dobar tek gljive ne znači da je ona neotrovna.

Najviše gljiva raste u šumama i na livadama u jesen, osobito ako je jesen topla i vlažna, no ima dosta velik broj gljiva koje rastu već od ranog ljeta (Tab. 1 i 2).

Obično se različite vrste jestivih gljiva u većim količinama pojavljuju svakih nekoliko godina na istom području. Neke vrste gljiva rastu samo na određenim tipovima tala. U bjelogoričnim se šumama nalaze drukčije vrste nego u crnogoričnima. Neke vrste gljiva nisu ni toliko izbir-ljive, pa se mogu naći u različitim tipovima šuma ili izvan njih.

Velikom je broju gljiva potrebno veoma kratko vremensko raz-doblje za razvoj plodnjaka (nadzemnog dijela gljive) pa je i trajnost plodnjaka kratka, no ima gljiva, kojima je za razvoj plodnjaka potrebno i nekoliko godina.

### Prehrambena vrijednost gljiva

Jestive se gljive zbog relativno velike količine bjelančevina po prehrambenoj vrijednosti nalaze između mlijeka i jaja. Iz analitičkih rezultata, koje iznose *Bogojevski* i suradnici (16) vidljivo je, da domaće jestive gljive pečurka (*Agaricus bisporus*), vrganj (*Boletus edulis*), đurđe-vača (*Tricholoma georgii*) i sunčanica (*Macrolepiota procera*) sadrže mnogo esencijalnih amino-kiselina (osobito leucina i izoleucina, lizina i treo-nina) pa su s biološko-prehrambenog gledišta najvrednije. Osim toga gljive se odlikuju odličnom aromom, pa su u kulinárstvu više cijenjene i tražene nego i najbolje povrće.

Prosječni kemijski sastav (osnovni sastojci) od 34 analizirane do-maće jestive gljive prema *Bogojevskom* i suradnicima (16) izgleda ovako:

|                |         |   |
|----------------|---------|---|
| voda           | 90,80 % | (81,80—95,70 %)                           |
| bjelančevine   | 2,89 %  | ( 0,92— 7,30 %)                           |
| mast           | 0,59 %  | ( 0,25— 1,40 %)                           |
| ugljikohidrati | 4,02 %  | ( 1,01— 9,22 %)                           |
| celuloza       | 0,71 %  | ( 0,22— 2,10 %)                           |
| pepeo          | 0,83 %  | ( 0,39— 2,00 %)                           |
| kalorije       | 30 cal  | (14,0 —60,0 cal u<br>100 g svježe gljive) |

Po fiziološkom učinku štetnih biljnih tvari na ljudski organizam gljive su podijeljene u tri skupine.

U prvoj se skupini nalaze gljive, koje prouzrokuju u ljudskom or-ganizmu bolove u želucu i crijevima, mučno znojenje, povraćanje i pro-ljev, koji prate napadi nesvjestice. Prvi se znakovi trovanja pokažu pola sata do tri sata nakon jela. Predstavnici te skupine jesu: ludara (*Boletus satanas*), olovasta rudoliska (*Rhodophyllus sinuatus*), tigrasta bjelosporaka (*Tricholoma pardinum*), kovara (*Boletus luridus*), bljuvara (*Russula emetica*), brezovka (*Lactarius torminosus*), grahasta pečurka (*Agaricus meleagris*) i karbolna pečurka (*Agaricus xanthodermus*).

Sve nabrojene gljive prve skupine osim tigraste bjelosporke sadrže manje ili veće količine alkaloida muskarina.

Vegetacijski period nekih domaćih jestivih gljiva  
(13, 51, 104, 143)

Tab. I

| Naziv gljive  | Mjesec |    |   |    |     |      |    |   |    |     |  |  |
|---|--------|----|---|----|-----|------|----|---|----|-----|--|--|
|   | III    | IV | V | VI | VII | VIII | IX | X | XI | XII |  |  |
| Smrčak<br><i>Morchella esculenta</i>                  | +      | +  | + |    |     |      |    |   |    |     |  |  |
| Čunjasti smrčak<br><i>Morchella conica</i>            |        | +  | + |    |     |      |    |   |    |     |  |  |
| Pečurka<br><i>Agaricus campestris</i>                 |        |    | + | +  | +   | +    | +  | + |    |     |  |  |
| Vrganj<br><i>Boletus edulis</i>                       |        |    | + | +  | +   | +    | +  | + |    |     |  |  |
| Panjevčica<br><i>Pholiota mutabilis</i>               |        | +  | + | +  | +   | +    | +  | + | +  |     |  |  |
| Lisičica<br><i>Cantharellus cibarius</i>              |        | +  | + | +  | +   | +    | +  | + | +  |     |  |  |
| Turčin<br><i>Leccinum aurantium</i>                   |        |    |   | +  | +   | +    | +  | + |    |     |  |  |
| Blagva<br><i>Amanita caesarea</i>                     |        |    |   | +  | +   | +    | +  | + |    |     |  |  |
| Grmačica<br><i>Clitocybe tabescens</i>                |        |    |   | +  | +   | +    | +  | + |    |     |  |  |
| Velika sunčanica<br><i>Macrolepiota procera</i>       |        |    |   | +  | +   | +    | +  | + |    |     |  |  |
| Zlatnožuta griva<br><i>Clavaria aurea</i>             |        |    |   |    | +   | +    | +  | + |    |     |  |  |
| Rujnica<br><i>Lactarius deliciosus</i>                |        |    |   |    | +   | +    | +  | + | +  |     |  |  |
| Zlatača<br><i>Xerocomus chrysenteron</i>              |        |    |   |    | +   | +    | +  | + | +  | +   |  |  |
| Kostanjevčica<br><i>Tricholoma conglobatum</i>        |        |    |   |    |     | +    | +  | + | +  |     |  |  |
| Vitezovka<br><i>Tricholoma flavovirens</i>            |        |    |   |    |     |      |    | + | +  |     |  |  |
| Listopadna vitezovka<br><i>Tricholoma portentosum</i> |        |    |   |    |     |      |    | + | +  | +   |  |  |



Vegetacijski period najčešćih domaćih otrovnih gljiva  
(13, 51, 104, 143)

Tab. 2

| Naziv gljive  | Mjesec |    |   |    |     |      |    |   |    |     |  |
|---|--------|----|---|----|-----|------|----|---|----|-----|--|
|   | III    | IV | V | VI | VII | VIII | IX | X | XI | XII |  |
| Rani hrčak<br><i>Gyromitra esculenta</i>            | +      | +  | + |    |     |      |    |   |    |     |  |
| Crvenkasta cjepača<br><i>Inocybe patouillardii</i>  |        |    |   | +  | +   | +    |    |   |    |     |  |
| Bijela pupavka<br><i>Amanita verna</i>              |        |    |   | +  | +   | +    | +  | + |    |     |  |
| Otrovna puhara<br><i>Scleroderma aurantium</i>      |        |    |   | +  | +   |      |    | + | +  |     |  |
| Panterovka<br><i>Amanita pantherina</i>             |        |    |   |    | +   | +    | +  | + | +  |     |  |
| Ludara<br><i>Boletus satanas</i>                    |        |    |   |    |     | +    | +  | + | +  |     |  |
| Čunjasta pupavka<br><i>Amanita virosa</i>           |        |    |   |    |     | +    | +  | + | +  |     |  |
| Žučkasta pupavka<br><i>Amanita citrina</i>          |        |    |   |    |     | +    | +  | + | +  |     |  |
| Bljuvara<br><i>Russula emetica</i>                  |        |    |   |    |     | +    | +  | + | +  |     |  |
| Tigrasta bjelosporika<br><i>Tricholoma pardinum</i> |        |    |   |    |     | +    | +  | + | +  |     |  |
| Brezovka<br><i>Lactarius torminosus</i>             |        |    |   |    |     | +    | +  | + | +  |     |  |
| Muhara<br><i>Amanita muscaria</i>                   |        |    |   |    |     | +    | +  | + | +  | +   |  |
| Zelena pupavka<br><i>Amanita phalloides</i>         |        |    |   |    |     | +    | +  | + | +  | +   |  |
| Olovasta rudoliska<br><i>Rhodophyllus sinuatus</i>  |        |    |   |    |     | +    | +  | + | +  | +   |  |

Gljive druge skupine oštećuju živčani sustav, a također sadrže alkaloid muskarin. To su muhara (*Amanita muscaria*), panterovka (*Amanita pantherina*), žučkasta pupavka (*Amanita citrina*), crvenkasta cjepača (*Inocybe patouillardii*) i neke vrste iz roda uleknjača (*Clitocybe*).

U trećoj su skupini smrtno otrovne gljive: zelena pupavka (*Amanita phalloides*), bijela pupavka (*Amanita verna*) i konična pupavka (*Amanita virosa*). Te gljive sadrže otrovne tvari faloidin i amanitin, koji razgrađuju stanice jetre, bubrega, srčanog mišićja i živčanog sustava. Prvi se znakovi otrovanja pojave deset do dvadeset sati nakon jela, pa liječnička pomoć rijetko kada stigne na vrijeme (104).

### Rasprostranjenost gljiva u zagrebačkom području

U zagrebačkom području ima oko 200 vrsta jestivih gljiva i petnaestak nejestivih i otrovnih gljiva (13, 146).

Od toga velikog broja najčešće se nalaze i najpoznatije su:

#### a) Jestive gljive

blagva (*Amanita caesarea*)  
biserka (*Amanita rubescens*)  
velika sunčanica (*Macrolepiota procera*)  
turkinja (*Lepiota naucina*)  
đurdevača (*Tricholoma georgii*)  
modrikača (*Tricholoma nudum*)  
kostanjčevica (*Tricholoma conglobatum*)  
puza (*Clitocybe mellea*)  
grmačica (*Clitocybe tabescens*)  
bukovača (*Pleurotus ostreatus*)  
panjevčica (*Pholiota mutabilis*)  
pečurka (*Psalliota campestris*, *Agaricus bisporus*)  
šumarica (*Psalliota silvatica*)  
mliječnica (*Lactarius piperatus*)  
srijež (presnac) (*Lactarius volemus*)  
golubača (*Russula virescens*)  
ljubičastozelena kršnica (*Russula cyanoxantha*)  
lisičica (*Cantharellus cibarius*)  
vrganj (*Boletus edulis*)  
prstenjak (*Boletus elegans*)  
turčin (*Leccinum aurantium*, *Boletus rufus*)  
kestenjasti vrganj (*Boletus badius*)  
crni vrganj (*Boletus aereus*)  
pasji vrganj (*Boletus scaber*)  
pješčarka (*Boletus variegatus*)  
kravara (*Boletus bovinus*)  
zlatača (*Boletus chrysenteron*)  
maglen (*Polyporus pes caprae*)  
žemljača (*Polyporus confluens*)  
žuta griva (capica) (*Clavaria flava*)  
zlatnožuta griva (capica) (*Clavaria aurea*)  
žuta ježevica (*Hydnum repandum*)  
velika gnojištarka (*Coprinus comatus*)

#### b) Nejestive gljive

kovara (*Boletus luridus*)  
zelenjača (*Boletus miniatorporus*)  
kravja balega (*Boletus calopus*)  
tikvasta puhara (*Lycoperdon gemmatum*)

#### c) Otrovne gljive

zelena pupavka (*Amanita phalloides*)  
bijela pupavka (*Amanita verna*)  
žučkasta pupavka (*Amanita citrina*)  
panterovka (*Amanita pantherina*)

muhara (*Amanita muscaria*)  
 krastavka (*Amanita spissa*)  
 olovasta rudoliska (*Entoloma lividum*, *Rhodophyllum sinuatus*)  
 bljuvara (*Russula emetica*)  
 ludara (*Boletus satanas*)  
 otrovna puhara (*Scleroderma aurantium*)  
 brezovka (*Lactarius terminosus*)

### 3. Objavljeni podaci i rezultati o lipidima gljiva — Published data and results concerning the lipids of mushrooms

Prvi su rezultati ekstrakcije lipida (masti) gljiva objavljeni 1804. godine. Izvorni naslov objavljenog rada glasi: »*Bouillon — Lagrange (E.) — Analyse de deux espèces d'Agaric: le Boletus larix et le Boletus igniarius* (20).

Od tada do 1878. godine objavljeno je svega nekoliko radova (23, 24, 48, 83), u kojima su prikazani rezultati određivanja osnovnih sastojaka nekoliko vrsta jestivih gljiva.

Objavlivanjem rada *W. Thörnera* (141), »*Über eine im Agaricus integer vorkommende organische Säure*«, 1879. godine, počinju, u stvari, kemijska istraživanja lipida u gljivama. *Thörner* je u lipidima (masti) smeđe krasnice (*Agaricus integer* = *Russula integra*) izolirao jednu kiselinu, koja pripada redu octene kiseline čija je bruto formula nakon obavljene elementarne analize  $C_{15}H_{30}O_2$ , a to je pentadekan kiseline, član homoložnog niza masnih kiselina.

1883. godine *Th. Bissinger* (12) u eterskom ekstraktu mliječnice (*Lactarius piperatus*) dokazao je nazočnost maslačne i pentadekan kiseline.

Iste je godine objavljena disertacija *K. Margewicza* (88) pod naslovom »*Bestimmung der Nährstoffe im essbaren Pilze*«. Autor je našao, da se lipidi gljiva reda *Hymenomyces* (plodničarke) sastoje uglavnom od glicerida palmitinske, stearinske i oleinske kiseline te male količine slobodnih masnih kiselina. Zanimljiva su zapažanja autora, koji je na temelju analitičkih rezultata zaključio, da se u plodnici (himeniju) nalazi više lipida nego u klobuku i stručku analiziranih gljiva.

Nazočnost lecitina u lipidima lisičice (*Cantharellus cibarius*) i vrganja (*Boletus edulis*) dokazao je *K. Fritsch* (45) 1889. godine.

*E. Opitz* (102) je prvi autor, koji je objavio (1891. god.) rezultate analitičkih istraživanja jedne nejestive i jedne otrovne gljive. On je u eterskom ekstraktu kovare (*Boletus luridus*) i panterovke (*Amanita pantherina*) pronašao palmitinsku, stearinsku i oleinsku kiselinu i fitosterol. Na temelju velike količine slobodnih masnih kiselina — 62,3% odnosno 50% — zaključio je, da se lipidi gljiva spontano razgrađuju.

*W. Heinisch* i *J. Zellner* (58, 155) su u petroleterском ekstraktu muhare (*Amanita muscaria*) pronašli propionsku, palmitinsku i oleinsku kiselinu.

U golemoj su puhari (*Lycoperdon bovista*) *M. Bamberger* i *A. Landsiedl* (6) pronašli dva ergosterola i jednu neidentificiranu tvar iz skupine cerebrozida. Tališta izoliranih ergosterola su bila 158—159 °C i 163,5—164 °C.

Određivanjem kiselinskog i saponifikacijskog broja u petroleter-skom ekstraktu devet vrsta jestivih gljiva *J. Zellner* (155) je na temelju dobivenih rezultata mogao zaključiti, da se masti gljiva razgrađuju u velikoj mjeri (katkada i do 80%). Autor vjeruje, da je to encimatsko zbijanje, iako nije bio u mogućnosti izdvojiti taj encim.

1911. godine su *J. Bougault* i *C. Charaux* (19) u gljivama roda *Lactarius* (krhkolisne gljive) *Lactarius plumbeum*, *Lactarius pyrogalus*, *Lactarius theiogalus* i *Lactarius uvidus* uz stearinsku kiselinu dokazali i ketostearinsku kiselinu  $C_{18}H_{34}O_3$ .

Iste su godine *A. Goris* i *M. Mascré* (49) u šesnaest gljiva podreda *Agaricales* (lističarke) dokazali ergosterol i fungisterol. Ta je dva sterola dokazao *M. T. Ellis* (38) 1918. godine u gljivi *Polyporus nigricanus*.

*R. Rosenthal* (113) je 1922. godine izdvojio fitosterol iz muhare (*Amanita muscaria*). Osim toga on je iz muhare i sumporače (*Nematoloma fasciculare*) izdvojio jedan spoj iz skupine cerebrozida, koji nije sadržavao ugljikohidratnu komponentu, nazvan cerebrin.

U petroleter-skom ekstraktu ludare (*Boletus satanas*) *L. Bard* i *J. Zellner* (7) su 1923. godine pronašli palmitinsku, oleinsku i linolnu kiselinu i lecitin.

1928. godine *E. Hartmann* i *J. Zellner* (57) dokazali su octenu i maslačnu kiselinu, ergosterol i fungisterol u gljivi *Polyporus pinicola*.

U gljivi *Polyporus sulphureus* iz roda *Polyporus* (čvrstocijevke) *J. Zellner* i *E. Zikmunda* (156) pronašli su 1930. godine palmitinsku, stearinsku i oleinsku kiselinu, ergosterol i fungisterol.

1937. godine je *A. Ratcliffe* (110) izdvojio iz vrganja (*Boletus edulis*) ergosterol i još jednu sterolnu komponentu za koju autor pretpostavlja da je spinasterol.

Slijedeći kronološkim redom objavljivanje istraživačkih radova o lipidima gljiva, nakon *Ratcliffeova* rada nastupa vremenski razmak od 22 godine. Istom 1959. godine pojavljuje se rad *J. L. Bonnet* (18), koji je u povijesti istraživanja lipida gljiva važan, jer se u njemu prvi put spominje kromatografsko istraživanje lipida gljiva. *Bonnet* je odredio kvalitativni sastav masnih kiselina u jedanaest jestivih gljiva uzlaznom kromatografijom na papiru. Nepokretna je faza bila papir za filtriranje impregniran 10%-tnom otopinom parafinskog ulja u benzenu, a pokretna faza octena kiselina. Tim su postupkom na razvijenom kromatogramu dokazane laurinska, miristinska, palmitinska, stearinska, 6-ketostearinska i oleinska kiselina.

1962. godine je *D. H. Hughes* (63) odredio kvantitativni sastav masnih kiselina plinskom kromatografijom (GLC) u tri podvrste uzgojene pečurke (*Agaricus campestris*: *White*, *Golden White*, *Cream*). Od ukupnih masnih kiselina u sve tri podvrste najviše ima palmitinske i linolne kiseline. Veoma velik postotak linolne kiseline, s obzirom na to da se linolna kiselina u prirodnim lipidima autooksidira, upućuje na pretpostavku, da aldehid koji nastaje autooksidacijom djeluje kao pospješujući faktor rasta gljiva. Kromatografijom na tankom sloju eterskog ekstrakta analiziranih gljiva identificirani su slobodni sterol, sterol ester, trigliceridi, 1,2- i 1,3-digliceridi, monogliceridi i slobodne masne kiseline.

*R. C. M. Jack* (66) je 1965. godine u kloroform-metanolskom ekstraktu gljiva *Coprinus comatus* (velika gnojištarka) i *Glomella cingulata*

kromatografijom na tankom sloju dokazao sterol estere, slobodni sterol, trigliceride, digliceride i slobodne masne kiseline u frakciji neutralnih lipida, a u fosfolipidnoj frakciji lecitin, fosfatidil etanolamin, fosfatidil inozitol i difosfatidil glicerol. Osim toga autor je kvantitativno odredio plinskom kromatografijom (GLC) masne kiseline vezane u trigliceridima i u fosfolipidima. I u trigliceridima, i u fosfolipidima nalazi se relativno velika količina palmitinske kiseline. Trigliceridi sadrže više oleinske, a fosfolipidi više linolne kiseline.

M. Jasinska i J. Szymczak (68) su 1966. godine, istražujući lipide kestenjastog vrganja (*Boletus badius*), turčina (*Boletus rufus* = *Leccinum aurantium*) i lisičice (*Cantharellus cibarius*) odredili acetilne brojeve, koji su bili visoki na temelju čega pretpostavljaju da lipidi tih analiziranih gljiva sadrže hiroksikiseline odnosno mono- ili digliceride.

U. Bracco i suradnici (22) 1967. godine analizirali su lipide (kloroform-metanolski ekstrakt) dehidriranog micelija jestivih gljiva pečurke (*Agaricus campestris*) i lisičice (*Cantharellus cibarius*). U suhoj je tvari pečurke bilo 2,55% ukupnih lipida, a u suhoj tvari lisičice 5,37%. Kromatografijom na tankom sloju neosapunjivih tvari pronađeni su steroli, alifatski alkoholi, mono-, di- i triterpenoidi, tokoferoli, karotenoidi, nezasićeni i zasićeni alifatski ugljikovodici.

Od sterolnih komponenata u miceliju pečurke pronađeni su ergosterol i kampesterol, a u miceliju lisičice ergosterol, sitosterol, kampesterol, stigmasterol i brasikasterol.

Plinskom kromatografijom (GLC) metilnih estera masnih kiselina određene su u pečurci miristinska, pentadekan, palmitinska, stearinska, oleinska, linolna i arahinska kiselina, a u lisičici palmitinska, stearinska, oleinska i linolna kiselina. Od ukupnih masnih kiselina najviše je bilo linolne kiseline i to u miceliju pečurke 81,40%, a u miceliju lisičice 63,70%.

A. Maggioni i suradnici (86) su 1968. godine određivali sastav uzgojene pečurke (*Agaricus bisporus*) tijekom rasta u zavisnosti od dodanog dušičnog gnojiva (uree i amonijskog sulfata). U oba su pokusa uz ostale sastojke određene i masne kiseline plinskom kromatografijom (GLC). Sastav je tih kiselina bio: kaprinska, laurinska, miristinska, pentadekan, palmitinska, palmitoleinska, margarinska, stearinska, oleinska, linolna, linolenska kiselina i još dvije neidentificirane kiseline. Od ukupnih masnih kiselina najviše je bilo linolne kiseline i to 78% odnosno 70%.

Na temelju pristupačnih literaturnih podataka o kemijskom istraživanju domaćih gljiva, do sada je objavljeno samo pet radova.

K. Balenović i suradnici (3) 1955. godine izdvojili su kvarterne baze muskarinske serije iz otrovnice muhare (*Amanita muscaria*) koja je ubrana u zagrebačkoj okolici.

Iste su godine K. Balenović i suradnici (4) izdvojili crveni pigment rusulorodin iz otrovne gljive bljuvare (*Russula emetica*) i proučavali njegove osobine. Bljuvara je također potjecala iz okolice Zagreba.

1967. godine D. Bogojevski i suradnici (16) objavili su djelo u kojemu opisuju određivanje hranjive i bjelančevinske vrijednosti 34 vrsta domaćih jestivih gljiva. Analizirane su gljive potjecale iz Bosne, Hrvatske (Slavonije i Like), Slovenije i Crne Gore.

Iste su godine *M. Kaić* i suradnici (70) kvantitativno odredili količine željeza, bakra i fosfora u osam jestivih gljiva zagrebačkog i sisačkog područja.

*N. Bregant* i *Z. Turk* su 1970. godine (25) objavili postupak izdvanja crvenog pigmenta rusularodina iz otrovne gljive bljuvare (*Russula emetica*) kromatografijom na stupcu i preparativnom kromatografijom na tankom sloju adsorbensa.

O kemijskom istraživanju lipida domaćih gljiva do danas nema nikakvih podataka.

#### 4. Lipidi — Lipids

Lipidi su sastojci biljnog i životinjskog tkiva, netopljivi u vodi, osim malobrojnih iznimaka, a topljivi u eteru, petroleteru, kloroformu, benzenu i drugim organskim otapalima koja se ne miješaju s vodom (39, 111).

Do danas nema jedne općenito prihvaćene podjele lipida. Tako *Kaufmann* (71) lipide dijeli na:

1. jednostavne lipide (gliceridi, voskovi, sterin-estri i triterpenol ester);
2. estere koji sadrže fosfor i dušik (glicerin fosfatidi, acetal fosfatidi ili plazmalogeni i sfingomielin);
3. složene lipide (saharolipidi i lipoproteidi);
4. prateće tvari (sterini, lipovitamini, lipokromi, ugljikovodici, pro- i antioksidansi te nosioci arome).

*Deuel* i *Mechlenbacher* (122) ih međutim dijele na:

1. jednostavne lipide:
  - a) neutralne masti,
  - b) voskovi (pravi voskovi, holesterol esteri i esteri vitamina A i D).
2. složene lipide:
  - a) fosfolipidi ili fosfatidi (glicerin fosfatidi, sfingomielin i fosfatidna kiselina),
  - b) cerebrozidi (saharolipidi),
  - c) sulfolipidi.
3. lipidne derivate:
  - a) masne kiseline,
  - b) alkoholi (ravnolančasti alkoholi, sterini, vitamin A),
  - c) ugljikovodici (alifatski, karotenoidi i skvalen),
  - d) vitamini D, E i K.

*A. White* i suradnici (152) dijele lipide na:

1. masne kiseline,
2. neutralne masti (trigliceridi),
3. fosfatide:
  - a) derivati glicerol fosfata,
  - b) derivati sfingozina ili srodnih spojeva,

4. glikolipide:
  - a) derivati sfingozina,
  - b) derivati glicerola,
5. alifatske alkohole i voskove:
6. terpene,
7. steroide.

U novije se doba u znanstvenoj literaturi (55, 91, 92, 100, 138) sve više susreće podjela lipida na dvije glavne skupine i to na:

1. polarne lipide i
2. nepolarne lipide.

Polarni su lipidi spojevi čije molekule sadrže jako polarne ili električki nabijene skupine koje mogu biti usmjerene prema vodi ili nekoj drugoj polarnoj molekuli odnosno polarnim skupinama, a u istom vremenu su nepolarni dijelovi njihovih molekula usmjereni od polarne sredine.

Drugim riječima, polarni su lipidi oni koji imaju tendenciju da se jednim dijelom svoje molekule usidre u vodi, odnosno da zauzmu međufazu između nepolarne i polarne (vodene) faze. Fosfolipidi, cerebrozidi i slobodne masne kiseline glavni su predstavnici polarnih lipida.

Polarne odnosno električki nabijene skupine koje se nalaze u molekulama polarnih lipida jesu: primarne i sekundarne fosfatne skupine, karboksilna skupina, sulfatna skupina, primarna aminska skupina slobodna i u  $\alpha$ -položaju prema karboksilnoj skupini i kvarterna amonijska baza. U polarne se skupine ubrajaju još esterske, eterske i vinileterske skupine (vezovi) i nezasićeni ugljikovodični lanci.

U nepolarne skupine spadaju zasićeni ravni i razgranati ugljikovodični lanci i mješoviti ugljikovodični prsteni npr. steroli i sterol esteri.

Nepolarni su lipidi takvi lipidi čiji je nepolarni dio molekule tako nadmoćan (gliceridi) da se ne miješaju s vodom. Kada se npr. trigliceridi mehanički rasprše u vodi, oni se tada nalaze u obliku malih okruglih kapljica čija je dodirna površina u dodiru s vodom minimalna (55).

Danas je, međutim, u kemijskim analitičkim istraživanjima prevladala novija definicija polarnih i nepolarnih lipida koju je 1965. godine objavio *N. Nicolaidis* (100). On kaže: »Nepolarni su lipidi ugljikovodici, voskovi, sterol esteri, trigliceridi, slobodne masne kiseline, digliceridi, monogliceridi i spojevi slične polarlosti, koji se sa stupca kremične kiseline eluiraju istim nepolarnim otapalima. Polarni su lipidi spojevi polar-niji od monoglicerida, a obuhvaćaju ceramid i druge sfingolipide i fosfolipide«.

Podjela lipida na polarne i nepolarne lipide veoma je prikladna, jer ne obuhvaća vitamine, pigmente, nosioce arome, prooksidante i antioksidante, tzv. prateće tvari.

U mnogim podacima, osobito u podacima o analitičkim kromatografskim istraživanjima lipida veoma se često pojavljuje naziv »neutralni lipidi« (29, 66, 73, 76, 99, 106, 117, 133, 134, 135, 137, 142, 145, 147). Potrebno je istaći da je pojam »neutralne masti« jasan, jer se pod njim podrazumijevaju gliceridi, odnosno trigliceridi (17, 108, 152), pa naziv »neutralni lipidi« može izazvati pomutnju. Taj su pojam nedavno (1968.

god.) protumačili V. Skipski i suradnici (135). Oni doslovce kažu: »Lipidi koji u svojoj molekuli nemaju fosfora ni saharida, nazivaju se »neutralni lipidi«. Unatoč činjenici da svi lipidi ove skupine nisu u kemijskom smislu neutralni (kao npr. slobodne masne kiseline), taj je naziv prikladan jer se svi lipidi ove skupine razdvajaju nepolarnim otapalima«. (Razdvajanje nepolarnim otapalima odnosi se na kromatografsko razdvajanje). Drugim riječima, naziv »neutralni lipidi« istoznačnica je s nepolarnim lipidima.

Budući da struktura, rasprostranjenost u prirodi i nomenklatura svih polarnih lipida nisu još potpuno istražene i općenito prihvaćene, potrebno je o toj lipidnoj vrsti nešto više reći.

Polarni lipidi obuhvaćaju fosfolipide (fosfatide), glikolipide i sulfolipide. Molekule fosfolipida sadrže fosfor, glikolipida jednu ili više molekula monosaharida, a sulfolipida sumpor.

Iako je ta jednostavna podjela polarnih lipida veoma česta, novija je podjela polarnih lipida, koju preporučuju G. Rouser i suradnici (116) bolja. Oni polarne lipide dijele na dvije glavne skupine: glicerolipide (derivate glicerola) i sfingolipide (derivate sfingozina). Svaka od tih glavnih skupina obuhvaća po dvije podskupine: lipide s fosforom i lipide bez fosfora. Ta podjela shematski izgleda ovako:

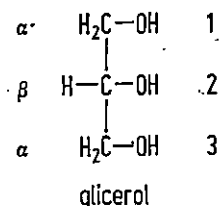
### Polarni lipidi

1. glicerolipidi:
  - a) glicerofosfolipidi (lipidi s fosforom),
  - b) glicerolipidi bez fosfora.
2. sfingolipidi:
  - a) sfingofosfolipidi (lipidi s fosforom),
  - b) sfingolipidi bez fosfora.

#### 1. Glicerolipidi

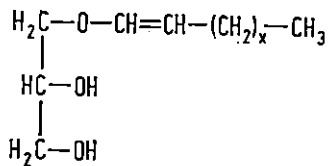
Glicerolipidi sadrže u molekuli jedan ili više glicerolskih ostataka (radikala) s kojima su u  $\alpha'$ ,  $\beta$  (1 i 2) položajima glicerola esterskim vezom vezane dugolančaste masne kiseline.

U glicerofosfolipidima je primarna alkoholna skupina u  $\alpha$ -položaju glicerola esterificirana fosforom kiselinom ili fosforiliranim spojevima: holinom, etanolaminom, serinom i inozitolom. Vezane masne kiseline glicerofosfolipida jesu palmitinska, oleinska, linolna i linolenska, kiselina (17). Iznimke su plazmalogeni u čijim se molekulama u  $\alpha'$ -položaju glicerola umjesto masne kiseline nalazi nezasićeni eter, odnosno vinil-eterski vez i alkoksi spojevi, u kojima se na istom mjestu u molekuli nalazi gliceril eterski vez (116). Ti spojevi nisu nađeni u biljnim glicerofosfolipidima (17).

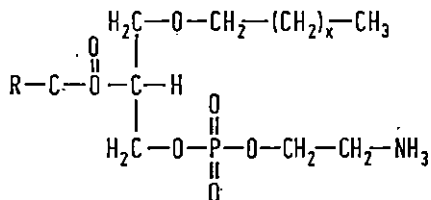


Suglasno sa Sastryem, Katesom (120) i Bonnerom (17) zastupljenost i raspored masnih kiselina u biljnim i životinjskim glicerolipidima je ista. U  $\alpha'$ -položaju glicerola esterski su vezane zasićene masne kiseline, a često i oleinska kiselina. U  $\beta$ -položaju glicerola vezane su nezasićene masne kiseline.





vinilni eter



gliceril eter fosfolipid  
( $\alpha$ -alkoksi-fosfatidil etanolamin)

a) Glicerofosfolipidi: fosfatidna kiselina, fosfatidil glicerol, difosfatidil glicerol (kardiolipin), fosfatidil holin (lecitin), fosfatidil etanolamin (kolamin kefalin), fosfatidil serin (serin kefalin), fosfatidil inozitol, fosfatidil inozitol difosfat, fosfatidil inozitol trifosfat, fosfatidil plazmalogen.

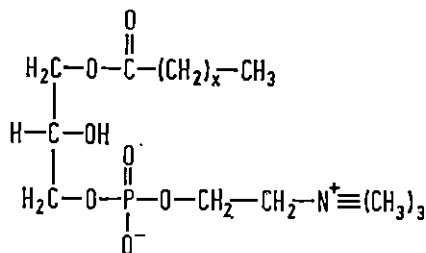
Struktura spomenutih glicerofosfolipida prikazana je na slici 1.

Nazivlje glicerofosfolipida nije još potpuno ujednačeno. Stariji naziv lecitin, kardiolipin, kolamin kefalin i serin kefalin nisu dovoljno precizni prema sadašnjem znanju o konstituciji tih spojeva.

Iz strukture glicerofosfolipida (slika 1) vidljivo je da se svi osim fosfatidil plazmolagena mogu teoretski smatrati derivatima diacil- $\alpha$ -glicerofosforne kiseline koja je danas poznatija pod nazivom fosfatidna kiselina (engl. *phosphatidic acid*). Na temelju toga izvedeni su nazivi za sve glicerofosfolipide upotrebom predmetka »fosfatidil«. To znači da »fosfatidil« označuje glicerofosfolipid. Takvo je nazivlje uglavnom prihvaćeno, jedino je stari naziv lecitin za fosfatidil holin još ostao u upotrebi (116).

Fosfatidna kiselina i fosfatidil gliceroli osnovni su sastojci glicerofosfolipida i smatraju se glavnim intermedijerima u biosintezi glicerofosfolipida (116).

Fosfatidil holin (lecitin), fosfatidil etanolamin i fosfatidil serin mogu se pojaviti u još jednom strukturnom obliku tzv. »lizo« obliku, u čijoj molekuli jedna hidroksilna (alkoholna) skupina glicerola nije esterificirana masnom kiselinom nego je slobodna (136). Na primjer:



lizo fosfatidil holin (lizelecitin)

S obzirom na jaku kvartarnu amonijsku bazu holin i umjereno jaku fosfornu kiselinu obadviije se funkcionalne skupine fosfatidil holina nalaze u ionskom obliku.



Fosfatidil etanolamin i fosfatidil serin su kiselij i od fosfatidil holina, jer je njihova primarna aminska skupina slabija baza od kvarterne amonijske baze. U molekuli fosfatidil serina još se nalazi i karboksilna skupina pa je još kiselij i.

Fosfatidil inozitoli se hidrolizom raspadaju na jedan mol glicerola, dva mola masnih kiselina, jedan mol inozitola i jedan, dva ili tri mola fosforne kiseline.

Plazmalogeni, kao što je već spomenuto, u svojoj molekuli mjesto masnih kiselina u  $\alpha$ '-položaju glicerola imaju nezasićeni eter (vinil eterski vez). Prema fosforiliranom spoju u  $\alpha$ -položaju glicerola nazivaju se fosfatidil holin plazmalogen, fosfatidil etanol plazmalogen (slika 1) i fosfatidil serin plazmalogen. Prirodni su plazmalogeni lijevi oblici. Plazmalogeni bez dušične baze nisu nađeni u biljnim lipidima (152).

b) Glicerolipidi bez fosfora: monogalaktozil diglicerid, digalaktozil diglicerid, sulfolipid.

Struktura glicerolipida bez fosfora prikazana je na slici 2.

Glicerolipidi bez fosfora razlikuju se od glicerofosfolipida po tome što se u  $\alpha$ -položaju glicerola ne nalaze fosforilirani spojevi nego ugljikohidratni ostatak, pa se zbog toga veoma često nazivaju »glikolipidima«. Od ugljikohidratnih ostataka najčešći je galaktozin, pa su na slici 2 i prikazani derivati galaktoze. Od masnih su kiselina uglavnom zastupljene palmitinska, oleinska, linolna i linolenska kiselina (17).

Lipidi koji u molekuli sadrže sumpor, nađeni su i u biljnom i u životinjskom svijetu. U životinjskim se lipidima sa sumporom sumpor nalazi u obliku sulfatnog estera, a u biljnim u obliku sulfonske kiseline (vez  $-C-S-$ ) (17).

Biljni sulfolipid pripada podskupini polarnih lipida glicerolipida bez fosfora. U njegovoj molekuli je u  $\alpha$ -položaju glicerola vezana  $\alpha$ -D-glukoza (preko glikozidne skupine) na čijem se šestom ugljikovu atomu nalazi sumpor u obliku sulfonske skupine.

U nazivlju glicerolipida bez fosfora nema razmimoilaženja. Osim spomenutih naziva katkada se alternativno primjenjuje i međunarodno ženevsko nazivlje:

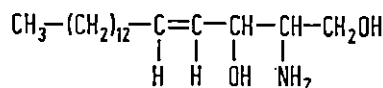
monogalaktozil diglicerid ili 2,3-diacil-1- $\beta$ -D-galaktopiranozil-D-glicerol;

digalaktozil diglicerid ili 2,3-diacil-1- $\alpha$ -D-galaktopiranozil-1,6- $\beta$ -D-galaktopiranozil-D-glicerol;

sulfolipid ili 6-sulfo-6-deoksi- $\alpha$ -D-glukopiranozil-2,3-diacil-glicerol.

## 2. Sfingolipidi

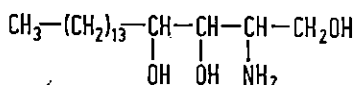
Sfingolipidi sadrže u svojoj molekuli dugolančane baze, kao što su dvovalentni nezasićeni alkohol sfingozin ili srodan spoj, npr. amid masne kiseline (116, 136).



sfingozin



Drukčije se dušične baze nalaze u biljnim, a drukčije u životinjskim sfingolipidima. Biljke imaju srodne baze sfingozinu, nazvane fitosfingozin (1, 116).



fitosfingozin

Ta je skupina polarnih lipida podijeljena na:

- a) sfingofosfolipide: sfingomielin, ceramid amino etil fosfonat.
- b) Sfingolipide bez fosfora: ceramid, cerebrozidi, sulfatidi, gangliozidi.

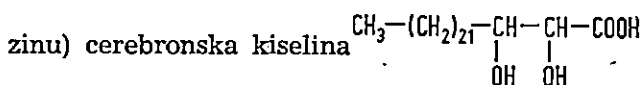
Struktura sfingolipida prikazana je na slici 2.

Najjednostavniji je sfingolipid ceramid pa se može smatrati matičnom tvari sfingolipida. Ostali su sfingolipidi složeniji derivati ceramida. U ceramidu i njegovim derivatima nalazi se ostatak masnih kiselina

$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}$  vezan amidskim vezom s aminskom skupinom sfingozina (152).

Drugim riječima ceramid je spoj sfingozina i masne kiseline vezane kiselinsko-amidskim vezom.

Hidrolizom jednog mola cerebrozida oslobađa se jedan mol sfingozina, jedan mol monosaharida (najčešće galaktoze, a katkada i glukoze) i jedan mol masne kiseline. Ako se promatra cerebrozid kao derivat ceramida, vidi se da je na primarnoj alkoholnoj skupini ceramida glikozidno vezana molekula monosaharida. Od masnih kiselina nazočne su zasićene, nezasićene i hidroksi kiseline. Tako se u cerebrozidu kerasinu nalazi lignocerinska kiselina  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{22}-\text{COOH}$ , u cerebronu (frenozinu) cerebronska kiselina



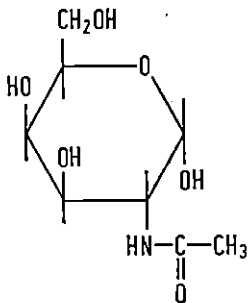
u nervonu nervonska kiselina  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_{13}-\text{COOH}$ , a u oksinervonu oksinervonska kiselina  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_{12}-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{COOH}$  (101).

Sulfatidi su, zapravo, cerebrozidi koji na monosaharidu imaju sulfatnu skupinu vezanu esterskim vezom (vez  $\text{C}-\text{O}-\text{S}$ ). Za sulfatide je značajno, da se nalaze samo u lipidima životinjskog tkiva.

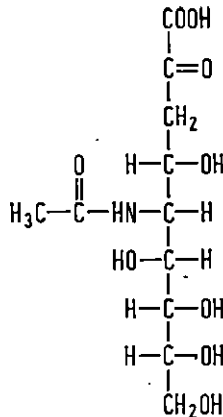
Gangliozidi su najsloženiji lipidni spojevi. Njihove su molekule izgrađene od nekoliko molekula monosaharida, jedne molekule N-acetil galaktozamina i barem jedne molekule sialne kiseline (152).

Od ceramidskih se derivata u literaturi (116) spominju i ceramid disaharidi pod imenom citozidi i globozidi. Njihove molekule sadrže osim ceramida tri ili četiri saharidna ostatka i heksozamin, ali nemaju sialnu kiselinu.

Sfingomielin je sastavljen od nezasićenog dvovalentnog amino alkohola sfingozina, masne kiseline i fosforiliranog holina. I u molekuli



N-acetil galaktozamin



sialna kiselina  
(N-acetil neuraminska kiselina)

sfingomielina i u molekuli ceramida, kiselinski je ostatak  $R-C=O$  amidski vezan na sfingozinsku aaminsku skupinu.

Ceramid amino etil fosfonat je prvi izolirani fosfolipid sa  $C-P$  vezom. Izoliran je iz *Sea anemone* (116).

Jedan se dio polarnih lipida prirodnih tkiva nalazi povezan s bjelančevinama u složenim spojevima proteolipidima. Proteolipidi nisu topljivi u vodi nego u organskim otapalima (1, 152).

Često se proteolipidi zamjenjuju s lipoproteinima. Lipoproteini su bjelančevine, izgrađene od bjelančevinskog dijela, koji je povezan s nekom lipidnom komponentom, a razlikuju se od proteolipida po tome što su topljivi u vodi (152).

## 5 Izdvajanje lipida iz biomaterijala — Isolation of lipids from biomaterial

Jedna je od najvećih teškoća u istraživanju lipida izdvajanje ukupnih lipida i njihovo rastavljanje na pojedinačne komponente (55).

S obzirom na činjenicu da skupni naziv lipidi obuhvaća velik broj organskih spojeva slične topljivosti, ali različite kemijske građe, uspješna analiza lipida prvenstveno zavisi o potpunoj ekstrakciji lipida i uklanjanju nelipidnih sastojaka, koji su nazočni u svakom ekstraktu.

### 5.1 Ekstrakcijski postupak — Extraction method

Relativno velik dio lipida u biomaterijalu vezan je s bjelančevinama u obliku kompleksnih spojeva proteolipida, pa je potrebno te komplekse razgraditi da se oslobode vezane lipidne komponente za ekstrakciju ukupnih lipida. U tu se svrhu upotrebljuju dehidrirana otapala metanol, etanol i aceton koja su toliko polarna da raskinu vez lipid-bjelančevina (2, 55) i denaturiraju bjelančevine (121).

Budući da većina lipida nije topljiva u polarnim otapalima metanolu i acetonu, potrebno je tim otapalima dodati nepolarnih otapala, kao što su petroleter, dietil eter i kloroform (2, 55).

Ekstrakcija se lipida može obaviti vrućim ili hladnim otapalima. »Hladnom ekstrakcijom«, tj. na sobnoj temperaturi, izbjeći će se oksidacija i razgradnja nekih lipidnih sastojaka. Osim toga, tijekom ekstrakcije na višoj temperaturi povećava se djelovanje lipolitičkih enzima (55). Ekstrakcija na temperaturama, nižim od 20 °C ograničuje topljivost lipida (55).

### 5.2 Izbor sredstva za ekstrakciju lipida — Choice of agent for the extraction of lipids

Petroleter, dietil eter (u daljnjem tekstu eter), kloroform, metanol i etanol najpoznatija su i veoma često upotrebljavana sredstva za ekstrakciju lipida (136). Neki autori preporučuju i n-butanol zasićen vodom (94, 137).

Petroleter ne ekstrahira potpuno sve lipidne sastojke, a ekstrahira i dosta nelipidnih tvari. Kloroform je u tom pogledu bolji. Još je bolja smjesa kloroforma i metanola jer ekstrahira gotovo sve lipidne tvari, a nelipidne tvari neznatno (114).

U. Beiss (9) ne preporučuje eter za ekstrakciju lipida, jer se tijekom ekstrakcije mogu razgraditi polarni lipidi (fosfolipidi i glikolipidi). Osim toga to ekstrakcijsko sredstvo ekstrahira manje nelipidnih tvari nego eter. Zbog toga on preporučuje smjesu kloroforma i etanola.

Prednost n-butanola zasićenog vodom pred petroleterom i etanolom je u tome, što on razgrađuje proteolipidske komplekse. No, n-butanol ima manu, što se zbog visokog vrelišta otapala prilikom otparivanja otapala mogu lako oksidirati i polimerizirati linolna i druge nezasićene masne kiseline (94).

Uzevši sve to u obzir, najbolje je ekstrakcijsko sredstvo za kvantitativnu ekstrakciju ukupnih lipida biomaterijala smjesa kloroforma i metanola u volumenskom omjeru 2 : 1, koju danas upotrebljavaju mnogi znanstveni istraživači (5, 27, 28, 30, 34, 35, 44, 50, 53, 56, 64, 69, 72, 75, 76, 80—82, 90, 96—98, 103, 112, 114, 115, 123, 125, 126, 128, 129, 132, 133, 134, 138, 147).

Otapalo (ekstrakcijsko sredstvo) se uklanja destilacijom pod nižim pritiskom (vakuum destilacija) na temperaturi koja ne smije biti viša od 40 °C. Ekstrakt se može upariti do suha ako se tako dobiveni lipidi odmah dalje analiziraju. A ako se ne analiziraju, onda se lipidi čuvaju u hladioniku otopljeni u kloroformu, benzenu, heksanu ili u smjesi kloroforma i metanola (2 : 1 v/v) u atmosferi inertnog plina (dušika) (121).

### 5.3 Uklanjanje nelipidnih tvari iz lipidnog ekstrakta — Removal of non-lipid substances from lipid extract

Odavno je poznato da nema takvoga selektivnog ekstrakcijskog sredstva, koje bi ekstrahiralo samo lipide i da svaki lipidni ekstrakt, bilo kako pripremljen sadrži manje ili veće količine nelipidnih tvari, koje su

topljive u vodi. To su slobodne aminske kiseline, bjelančevine, ugljikohidrati, urea i mnoge anorganske tvari. U nekim se slučajima steroli i sterolni esteri smatraju nelipidnim primjesama (55).

Osim što se ti nelipidni sastojci otapaju u organskim otapalima koja se upotrebljavaju za ekstrakciju lipida, njihova nazočnost i količina u lipidnom ekstraktu zavise o topljivosti (miješanju) jednih spojeva u drugima. Fosfolipidi biomaterijala pokazuju veću sposobnost otapanja nelipidnih tvari nego druge lipidne vrste. Tako na primjer, ako se u polarnoj (fosfolipidnoj) frakciji nalazi fosfatidil inozitol, ta polarna lipidna frakcija može sadržavati i do 8% slobodnih ugljikohidrata, dok ih nepolarna frakcija sadrži samo u tragovima (54, 121).

Zbog toga je prije daljnjih analitičkih istraživanja lipida potrebno odstraniti te nelipidne tvari iz lipidnog ekstrakta.

G. B. Ansell (2) spominje nekoliko načina za uklanjanje nelipidnih tvari iz lipidnog ekstrakta: dijaliza vodene lipidne emulzije, propuštanje lipidnog ekstrakta preko stupca celuloze, Folchov postupak pranja vodenom otopinom soli, a u novije se vrijeme primjenjuje propuštanje lipidnog ekstrakta preko stupca »Sephadex« (118, 129, 131, 151).

Dijalizom se uklanjaju dušični i fosforni spojevi. Kromatografijom na stupcu praškaste celuloze odstranjuju se slobodne aminske kiseline, ali na tom stupcu ostaju adsorbirani fosfatidil inozitoli (2, 55).

Iako neki istraživači uklanjaju nelipidne tvari iz lipidnog ekstrakta pranjem ekstrakta vodom (64, 89, 132, 133) danas se najčešće primjenjuje Folchov postupak (56, 75, 81, 82, 96, 103, 105, 148) i misli se da je najpouzdaniji za ukljanjanje svih prije spomenutih nelipidnih tvari (55).

J. Folch i suradnici (43) objavili su 1951. godine postupak za uklanjanje nelipidnih tvari iz lipidnog ekstrakta. Taj se postupak sastoji u tome da se kloroform-metanolni (2 : 1, v/v) ekstrakt lipida pomiješa s vodom i ostavi nekoliko sati na miru. Polagana difuzija metanola dopušta mehaničko miješanje i pomaže uklanjanje nelipidnih primjesa. Budući da se takvim postupkom gubi oko 1% lipida, Folch je sa svojim suradnicima (44) šest godina kasnije objavio novi postupak za uklanjanje nelipidnih tvari iz lipidnog ekstrakta. U tom se postupku umjesto vodom kloroform-metanolski lipidni ekstrakt (ili lipidi naknadno otopljeni u smjesi kloroforma i metanola u volumenskom omjeru 2 : 1) promućkaju razrijeđenim vodenim otopinama mineralnih soli natrija, kalija, kalcija ili magnezija (0,58% NaCl, 0,74% KCl, 0,04% CaCl<sub>2</sub> i 0,034% MgCl<sub>2</sub>). Lipidnom se ekstraktu doda volumen otopine soli koji je 20% od volumena ekstrakta, tj. toliko da volumenski omjer kloroform : metanol : otopina soli bude 8 : 4 : 3. Nakon razdvajanja u početku nastale emulzije, u gornjoj se metanolsko-vodenoj fazi nalaze nelipidne primjese, a u donjoj kloroformnoj fazi lipidi. Gubitak lipida, tj. njihov prijelaz u metanolsko-vodenu fazu sprečavaju kationi otopljenih anorganskih soli, koji smanjuju disocijaciju kiselih lipida (glicerol fosfolipida), pa lipidi ostaju u donjoj kloroformnoj fazi, a soli kvantitativno u gornjoj metanolno-vodenoj fazi.



## 6. Analitički postupci za određivanje konstitucije lipida — *Analytical methods for determining the constitution of lipids*

Do danas nema jedinstvenoga analitičkog postupka za kvantitativno određivanje individualnih sastojaka prirodnih lipida.

### 6.1 Klasični analitički postupci — *Classic analytical methods*

1. Određivanje analitičkih konstanata (brojeva) (40, 77),
2. Određivanje slobodnih masnih kiselina i neutralne masti (77),
3. Određivanje ukupnih masnih kiselina (77),
4. Određivanje neosapunjivih tvari (77): a) glicerola, b) sterola, c) ugljikovodika,
5. Određivanje lecitina (fosfolipida) (77) na temelju kvantitativnog određivanja fosfora.

Analitičke konstante ili karakteristični kemijski brojevi karakteristični su za pojedine skupine masnih kiselina, pa su na temelju toga i podijeljeni u pet skupina:

1. brojevi, koji se odnose na sve masne kiseline (kiselinski broj, broj osapunjenja, esterski broj);
2. brojevi, koji se odnose na niže masne kiseline ( $C_4$ — $C_{10}$ ) (*Reichert-Meisselov* broj, broj *Polenske*, broj A, broj B, ukupni broj nižih masnih kiselina, broj maslačne kiseline i broj ostatka);
3. brojevi za nezasićene masne kiseline (jodni broj, rodanski broj, dienski broj, broj hidriranja i termo broj);
4. brojevi za oksimasne kiseline (acetilni broj i hidroksilni broj);
5. broj za keto kiseline (karbonilni broj).

Ti brojevi su analitičke konstante, ali daju samo grubu sliku o nazočnosti određenih masnih kiselina.

Prirodni su lipidi heterogene smjese pa se primjenom samo klasičnih analitičkih postupaka ne mogu dobiti zadovoljavajući rezultati kvantitativnih omjera pojedinih lipidnih sastojaka.

Noviji se analitički postupci zasnivaju na razdvajanju lipidnih smjesa na polarne i nepolarne lipidne frakcije, a nakon toga se svaka frakcija odvojeno analizira određujući pojedinačne komponente.

Razdvajanje lipidnih smjesa obavlja se obradom acetonom (72, 78, 85, 90, 95, 96, 147, 150), protustrujnom razdiobom (46, 47, 55, 147) i kromatografskim postupcima.

### 6.2 Obrada acetonom — *Treatment with acetone*

S obzirom na činjenicu da su fosfolipidi slabo topljivi u acetonu, a nepolarni (neutralni) lipidi dobro, obradom lipidnog ekstrakta viškom acetona na niskim temperaturama ( $-20^{\circ}\text{C}$ ) moguće je iz lipidne smjese odvojiti istaložene fosfolipide. Odvajanje, međutim, ni na tako niskim temperaturama nije potpuno jer jedan manji dio fosfolipida ostaje otopljen u acetonu. Dodatkom anorganskih soli, kao što je magnezijski klorid

pospješuje se kvantitativno taloženje fosfolipida (95), ali kvantitativni rezultati nisu točni jer u talogu fosfolipida zaostaje i magnezijски klorid. Budući da su glicerolipidi bez fosfora, glikolipidi topljivi u acetonu, obradom acetonom odvoje se iz lipidne smjese samo fosfolipidi, a ne svi polarni lipidi.

### 6.3 Protustrujna razdioba — Countercurrent distribution

Princip je protustrujne razdiobe mnogokratna ekstrakcija. Volumeni jedne faze otapala napredujući u jednom smjeru dolaze u ravnotežu s drugom fazom otapala koja napreduje u obratnom smjeru. Zavisno o koeficijentu razdiobe i volumenu otapala, komponente rastopljene u jednoj fazi mogu se razdijeliti (prijeći) u jednu ili drugu fazu nemiješajućih otapala. Ta tehnika zahtijeva relativno velike količine materijala (lipidne smjese) i veliki broj prijenosa.

### 6.4 Kromatografija na stupcu — Column chromatography

Kromatografijom na stupcu adsorbensa, a osobito na stupcu silika-gela, mogu se lipidne smjese djelotvorno rastaviti na polarnu i nepolarnu lipidnu frakciju. Nanošenjem otopine lipidne smjese u kloroformu ili eteru na stupac silika-gela i pranjem stupca istim otapalom, eluiraju se nepolarni lipidi, a nakon toga se jače adsorbirani polarni lipidi eluiraju polarnim otapalom metanolom.

Velik broj autora metanolni eluat naziva fosfolipidnom frakcijom (27, 106, 109, 124, 149), dok *Stevan-Huston* (137) i *Sun-Horocks* (138) primjenjuju točan naziv polarni lipidi, jer se metanolom eluiraju svi polarni lipidi (»fosfolipidi« i »glikolipidi«).

*Shaw* (128, 129) i *Rouser* sa suradnicima (117) razdvajaju lipidne smjese na tri frakcije kromatografijom na stupcu silika-gela. Prva frakcija su nepolarni lipidi (kloroformni eluat), druga frakcija su glikolipidi (acetonski eluat), a treća su fosfolipidi (metanolni eluat).

Prosječno se nanosi 10 mg lipidne smjese na jedan gram silika-gela. Vanjski je promjer stupca (unutarnji promjer staklene cijevi, tj. kolone) najčešće 1 do 2,0 cm. Za 100 mg lipidne smjese potrebno je približno 70 ml eluenta. Brzina protoka eluata 1—2 ml u minuti.

Katkada se kromatografija na stupcu primjenjuje za razdvajanje lipidnih smjesa u više frakcija (15, 32, 76, 153). To se postiže postepenim mijenjanjem polarnosti eluenta. Kao primjer neka posluži postupak *D. R. Boday* i suradnika (15):

|                                   |   |
|-----------------------------------|---|
| Frakcija 1. heksan                | eluirea ugljikovodike                             |
| Frakcija 2. 15% benzena u heksanu | eluirea sterol-estere                             |
| Frakcija 3. 5% etera u heksanu    | eluirea trigliceride i slobodne<br>masne kiseline |
| Frakcija 4. kloroform             | eluirea mono-, digliceride i<br>slobodne sterole  |
| Frakcija 5. metanol               | eluirea fosfolipide                               |

Nakon kromatografskog razdvajanja lipidne smjese na stupcu silika-gela svaka se lipidna frakcija može dalje analizirati tako, da se nakon hidrolitičke razgradnje odrede masne kiseline ili se svaka frakcija rastavlja na pojedinačne komponente kromatografijom na tankom sloju adsorbenta.

### 6.5 Kromatografija na tankom sloju — *Thin-layer chromatography*

Kromatografija na tankom sloju adsorbenta je novija analitička kromatografska tehnika. Prvi istraživači koji su uveli u analizu razdvajanje na tankom sloju adsorbenta (aluminijev oksid), bili su *Izmailov* i *Shraiber*. Oni su 1938. godine objavili svoja istraživanja pod naslovom »*Primjena analize kromatografije kapi u farmaciji*: (65), ali je kromatografija na tankom sloju općenito prihvaćena i našla pravu primjenu istom 1958. godine i otada se na veliko primjenjuje u analitičkim istraživanjima (14, 87, 136).

U kromatografiji na tankom sloju adsorbenta najčešće se upotrebljavaju adsorbenti silika-gel, aluminijev oksid, diatomejska zemlja i praškasta celuloza.

U istraživanjima lipida kromatografija na tankom sloju adsorbenta našla je svoju potpunu primjenu pa je u velikom broju slučajeva potpuna konstitucijska analiza neke lipidne smjese skoro nemoguća bez te analitičke tehnike.

Prednosti kromatografije na tankom sloju adsorbenta pred kromatografijom na stupcu i na papiru jesu:

1. bolje rastavljanje analizirane smjese na pojedinačne sastojke;
2. brzo razvijanje kromatograma;
3. potrebne količine uzorka za analizu su veoma male (najčešće 0,1 mg analizirane smjese za jednu mrlju na kromatogramu).

### 7. Analitički postupci za određivanje masnih kiselina — *Analytical methods for determining fatty acids*

Analitički se postupci za kvalitativno i kvantitativno određivanje masnih kiselina mogu danas s punim pravom podijeliti na kemijske (u širem smislu) i kromatografske postupke.

#### 7.1 Kemijski postupci — *Chemical methods*

Kemijski postupci za određivanje masnih kiselina obuhvaćaju:

7.11 *Određivanje analitičkih konstanta — Determination of analytical constants* (6.1)

7.12 *Određivanje slobodnih masnih kiselina — Determination of free fatty acids*

Mučkanjem eterske otopine lipida 0,5 N vodenom otopinom kalijevog hidroksida odvoje se sapuni slobodnih masnih kiselina, a iz njih se masne kiseline oslobode sumpornom kiselinom. Oslobođene se masne kiseline ekstrahiraju eterom te nakon otparivanja otapala i sušenja izvažu (94).

### 7.13 *Određivanje ukupnih masnih kiselina — Determination of total fatty acids*

Lipidi se saponificiraju alkoholnom otopinom lužine (KOH), a iz nastalih se sapuna ukupne masne kiseline oslobode solnom ili sumpornom kiselinom. Tako oslobodene masne kiseline ekstrahiraju se eterom ili petroleterom, pa nakon otparivanja otapala osuše i izvažu.

### 7.14 *Odvajanje hlapljivih masnih kiselina od nehlapljivih — Separation of volatile fatty acids from non-volatile ones*

Ako istraživani lipidi sadrže hlapljive masne kiseline ( $C_4$ — $C_{10}$ ), kao na primjer mliječni lipidi, potrebno je hlapljive masne kiseline odvojiti od nehlapljivih i onda odrediti njihove količine. Hlapljive se masne kiseline odvajaju od nehlapljivih destilacijom hlapljivih masnih kiselina strujom vodene pare (40, 61).

### 7.15 *Rastavljanje nehlapljivih zasićenih masnih kiselina od nezasićenih — Separation of non-volatile saturated fatty acids from unsaturated fatty acids*

Smjesa nehlapljivih, tj. viših masnih kiselina (više od  $C_{10}$ ) rastavlja se na zasićene i nezasićene masne kiseline jednim od slijedećih postupaka:

#### 7.151 *Taloženje olovnim solima — Precipitation with lead salts* (26, 40, 60, 152)

Obradom alkoholne otopine masnih kiselina alkoholnom otopinom olovnog acetata iskristaliziraju olovne soli zasićenih masnih kiselina koje se uklone filtriranjem, a nezasićene se dobiju otparivanjem otapala iz filtrata. Taj se postupak može primijeniti samo onda ako smjesa masnih kiselina sadrži pretežno palmitinsku kiselinu i ako ne sadrži veće količine linolne i linolenske kiseline. U tom slučaju postoji opasnost oksidacijskih promjena polinezasićenih kiselina tijekom oslobađanja masnih kiselina iz njihovih olovnih soli.

#### 7.152 *Taloženje litijevim solima — Precipitation with lithium salts* (26, 60)

Litijske soli polinezasićenih kiselina dugih lanaca topljive su u 95% -tnom acetonu. Taj se postupak primjenjuje ako su u smjesi masnih kiselina nazočne polinezasićene masne kiseline s više od osamnaest ugljikovih atoma u lancu kao u ribljim uljima.

#### 7.153 *Tvorba urea-kompleksa — Urea complex formation* (26, 60)

Urea tvori sa svim ravnolančanim masnim kiselinama komplekse, adukte ili klatrate, zavisno od vrste masnih kiselina. Obradom smjese masnih kiselina metanolnom ili vodenom otopinom uree najprije iskristaliziraju urea-kompleksi zasićenih masnih kiselina, zatim urea-kompleksi

oleinske i na kraju urea-kompleksi polinezasićenih masnih kiselina. Oslobođanje je masnih kiselina iz urea-kompleksa veoma jednostavno, jer se raspadaju samim grijanjem u višku vode.

#### 7.154 *Bertramov postupak — Bertram's method* (11, 77)

Oksidacijom nezasićenih masnih kiselina (najčešće s  $\text{KMnO}_4$ ) nastaju dihidroksi kiseline, koje su netopljive u petroleteru, pa se tako mogu odvojiti od zasićenih iz smjese masnih kiselina.

#### 7.155 *Frakcijska kristalizacija — Fractional crystallization* (26, 40, 55, 61)

Postupak frakcijske kristalizacije masnih kiselina na niskim temperaturama ( $-50^\circ\text{C}$  i niže) veoma je jednostavan i praktičan postupak, a često se primjenjuje za rastavljanje zasićenih od nezasićenih masnih kiselina. Zasićene su masne kiseline slabije topljive od nezasićenih u nekim organskim otapalima (acetonu, petroleteru), pa se hlađenjem istalože.

Obradom smjese masnih kiselina acetonom rastavljaju se linolna, linolenska i polinezasićene masne kiseline od oleinske i zasićenih, a obradom eterom rastavlja se oleinska od zasićenih masnih kiselina.

#### 7.16 *Određivanje masnih kiselina frakcijskom destilacijom njihovih estera* *Determination of fatty acids through fractional distillation of their esters* (40)

Nakon rastavljanja smjese masnih kiselina na zasićene i nezasićene masne kiseline jednim od spomenutih postupaka: (7.151 — 7.155) u svakoj se frakciji masne kiseline esterificiraju metanolom uz 1% sumporne kiseline, koja djeluje katalitski. Dobiveni se metilni esteri frakcijski destiliraju pod sniženim pritiskom.

U izdvojenim se frakcijama metilnih estera odredi jedni broj i ekvivalent saponifikacije i na osnovi toga odredi se sastav dotične frakcije.

#### 7.17 *Određivanje nezasićenih masnih kiselina alkalnom izomerizacijom* *Determination of unsaturated fatty acids through alkali isomerization* (41, 55)

Zasićeni su alifatski spojevi bezbojni, osim u dalekom UV-području. Nazočnost je dvostrukog veza uzrokom selektivnoj apsorpciji u odgovarajućem valnom području. Budući da konjugirani sistemi, za razliku od nekonjugiranih, daju osjetljive apsorpcijske maksimume u lako pristupačnom ultravioletnom području, koji su dovoljno specifični da bi se mogli primijeniti za određivanje polinezasićenih masnih kiselina, potrebno je smjesu masnih kiselina prevesti u konjugirane sisteme i nakon toga obaviti spektrofotometrijsko mjerenje. Izomerizacija nezasićenih masnih kiselina obavlja se grijanjem smjese masnih kiselina alkalnim reagensom (obično glicerolnom ili glikolnom otopinom kalijskog hidroksida), po čemu je čitav postupak i dobio stručni naziv.

Taj se postupak upotrebljuje za određivanje polinezasićenih masnih kiselina od dien do pentaen cis-kiselina. Nazočnost trans-kiselina, pigmentata i konjugiranih masnih kiselina u istraživanom uzorku onemogućuju primjenu tog postupka.

Pojedine masne kiseline, koje se izluče iz smjese nekim od spomenutih postupaka, identificiraju se određivanjem kiselinskog broja, jedinog broja, infracrvenog i ultraljubičastog spektra, tališta, pripravom nekih karakterizacijskih derivata, a katkada i elementarnom analizom.

Zbog jednostavnijeg prikaza analitičkih postupaka za određivanje masnih kiselina, u »kemijskim postupcima« obuhvaćene su destilacija vodenom parom i frakcijska kristalizacija, koje se često kombiniraju s drugim kemijskim postupcima u analizi masnih kiselina, pa bi se mogle svrstati u »kemijske postupke u širem smislu«.

Razdvajanje i određivanje pojedinih masnih kiselina iz njihove smjese kemijskim postupcima vrlo je težak i gotovo neostvarljiv posao.

U tu se svrhu danas najčešće upotrebljuju kromatografski postupci, koji su mnogo djelotvorniji od kemijskih postupaka.

## 7.2 Kromatografski postupci — *Chromatographic methods*

U analitičkim istraživanjima masnih kiselina primjenjuju se svi kromatografski postupci. To su:

- 7.21 kromatografija na stupcu (koloni),
- 7.22 kromatografija na papiru,
- 7.23 kromatografija na tankom sloju adsorbensa,
- 7.24 plinska kromatografija.

Svi se kromatografski postupci osnivaju na micanju pokretne (mobilne) faze (plinovite ili tekuće), koja je u ravnoteži s nepokretnom (stacionarnom) fazom i na razdiobi sastojaka smjese koja se analizira između tih dviju faza.

Kromatografski postupak u kojem je nepokretna faza kruta, a sile djelovanja između nje i analizirane smjese adsorpcijske, naziva se adsorpcijska kromatografija.

Kromatografski postupak, u kojem je nepokretna faza tekućina ili tekućina vezana na krutom nosaču (adsorbentu), naziva se razdjelna kromatografija.

U adsorpcijskoj kromatografiji pokretna je faza nepolarno otapalo, a u razdjelnoj polarno otapalo.

Kada je u razdjelnoj kromatografiji nepokretna faza slabo polarna (hidrofobirani adsorbent), a pokretna je faza hidrofilno otapalo, onda je to razdjelna kromatografija obratnih faza.

### 7.21 Kromatografija na stupcu — *Column chromatography*

Adsorpcijskom kromatografijom na stupcu uglavnom se rastavljaju esteri masnih kiselina (mono-, di- i trigliceridi), a masne kiseline u slobodnom stanju rastavljaju se razdjelnom kromatografijom i razdjelnom kromatografijom obratnih faza na stupcu (koloni) (26).

### Razdjelna kromatografija na stupcu

Taj se postupak zasniva na razdiobi masnih kiselina između dva otapala (faze) koja se međusobno ne miješaju.

To se obavlja puštanjem pokretne (mobilne) faze da teče kroz nepokretnu (stacionarnu) fazu koja je vezana na adsorbent. Nepokretna faza je otapalo u kojemu su komponente analizirane smjese bolje topljive, a eluiraju se velikim volumenima pokretne faze u kojoj su slabije topljive. U eluatu se masne kiseline kvantitativno određuju titracijom lužinom (61).

### Razdjelna kromatografija obratnih faza na stupcu

Razdjelnom se kromatografijom obratnih faza dobivaju bolji rezultati nego razdjelnom kromatografijom. Jedan od boljih takvih postupaka je postupak *Martina* i *Howarda* za razdvajanje dugolančanih zasićenih masnih kiselina ( $C_{12}$ — $C_{24}$ ) (55, 61).

Nepokretna je faza u tom postupku hidrofobirani hyflosuper-cel parama diklor-dimetil silana, a pokretna faza je smjesa vode, metanola i oktana ili smjesa vode, acetona i parafina.

Razdvajanje je masnih kiselina kromatografskim postupcima na stupcu (koloni) ograničeno. Pokazalo se, da je svaki dvostruki vez u nezasićenoj kiselini uzrok eluiranju te kiseline zajedno sa zasićenom kiselinom, koja ima dva ugljikova atoma manje. Tako se oleinska kiselina eluira zajedno s palmitinskom, a linolna s miristinskom kiselinom (55, 61).

### 7.22 Kromatografija na papiru — Paper chromatography

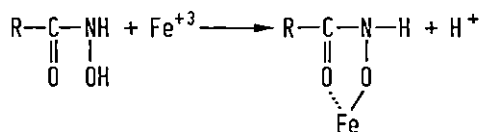
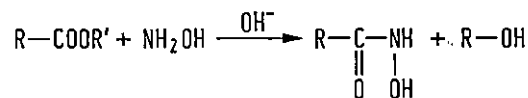
Kromatografija na papiru uglavnom je razdjelna kromatografija obratnih faza. Nepokretna je faza papir za filtriranje, hidrofobiran petrolejskim ugljikovodicima visokog vrelišta, silikonom, parafinskim ili mineralnim uljem. Pokretna je faza polarno otapalo ili smjesa polarnih otapala.

Na papiru za filtriranje koji je impregniran silikonom, a pokretna je faza 70%-tna octena kiselina, dobro se razdvajaju dugolančane zasićene od nezasićenih masnih kiselina (55).

Kad je papir obrađen mineralnim uljem, a pokretna je faza vodena otopina octene kiseline, mogu se rastaviti stearinska, oleinska, linolna i linolenska kiselina, ali mnogi parovi zasićenih i nezasićenih masnih kiselina ostaju nerastavljeni.

Uočavanje razdvojenih masnih kiselina na kromatogramu obavlja se obradom suhih kromatograma vodenom otopinom olovnog acetata pa sumporovodikom, vodenom otopinom bakrenog acetata pa kalijevim ferocijanidom i parama joda (za nezasićene masne kiseline).

Kromatografija na papiru primjenjuje se i za određivanje estera masnih kiselina, jer oni kvantitativno reagiraju s alkalnom otopinom hidroksilamina. Nastala hidroksilaminska kiselina tvori s feri ionima ( $FeCl_3$ ) plavi helatni kompleks (26).



plavi kompleks

### 7.23 Kromatografija na tankom sloju — *Thin-layer chromatography*

Kromatografijom na tankom sloju adsorbenta uglavnom se određuju metilni esteri masnih kiselina, i to razdjelnim kromatografskim postupkom obratnih faza.

Na silikoniziranom silika-gelu pokretna faza nitrometan-acetonitril-octena kiselina (75/10/10) razdvaja metilne estere masnih kiselina uključivši većinu kritičnih parova.

Pokretna faza eter-petroleter (1 : 9) rastavlja na silika-gelu impregniranom srebrnim nitratom metilne estere masnih kiselina na zasićene, mono-, di- i polinezasićene estere.

Za uočavanje razdvojenih estera najčešće se upotrebljuje univerzalni reagens 2,7-diklor fluorescein. Suhi se razvijeni kromatogrami prskaju etanolnom otopinom reagensa, a mrlje razdvojenih estera otkrivaju se u ultraljubičastom svjetlu (26).

Kromatografskim postupcima na stupcu, papiru i tankom sloju adsorbenta razdvajaju se pojedine vrste masnih kiselina, identificiraju i izdvajaju pojedine komponente. Međutim, tim postupcima se ne mogu odrediti sve masne kiseline prirodnih lipida.

### 7.24 Plinska kromatografija — *Gas chromatography* (34, 42, 62)

Plinska je kromatografija do sada najbolji analitički postupak za kvantitativno određivanje masnih kiselina prirodnih lipida. Tim se postupkom smjesa masnih kiselina, odnosno njihovih estera, jasno i potpuno rastavlja na pojedinačne sastojke, što nije moguće niti jednim drugim kemijskim ili fizikalnim postupkom.

Plinska kromatografija je kromatografski postupak, u kojemu je pokretna (mobilna) faza plin.

Rastavljanje komponenata plinskih smjesa postupkom plinske kromatografije obavlja se u kromatografskim kolonama na dva načina:

a) diferencijalnom adsorpcijom na krutom adsorbentu (plinska adsorpcijska kromatografija; *Gas-Solid-Chromatography* GSC);

b) diferencijalnim otapanjem ili razdjeljivanjem u odgovarajućoj tekućini (plinska tekućinsko-razdjelna kromatografija; *Gas-Liquid-Partition-Chromatography* GLC).



Iako je tekućinsko-razdjelna plinska kromatografija noviji postupak od adsorpcijske plinske kromatografije, našla je veću primjenu u istraživanjima zbog sustavnog rada velikog broja istraživača, osobito posljednjih dvadeset godina.

I u adsorpcijskoj i u razdjelnoj plinskoj kromatografiji mogu se primijeniti sva tri poznata kromatografska postupka razdvajanja: frontalna analiza, istiskivanje i eluiranje (ispiranje).

U frontalnoj se analizi smjesa kontinuirano propušta kroz kromatografsku kolonu. Jače adsorbirani ili apsorbirani sastojci ostaju u koloni dulje, a oni koji se slabo adsorbiraju, putuju brže pa izlaze iz kolone razdvojeni. Postupno izlaze iz kolone i ostali sastojci, ali nepotpuno međusobno razdvojeni, a na kraju izlazi smjesa izvornog sastava.

Postupak istiskivanjem zasniva se na istiskivanju selektivno sorbiranih sastojaka smjese plinom veće sorpcijske moći od one sastojaka uzorka.

Oba postupka — frontalna analiza i istiskivanje — ne dolaze u obzir kao analitički postupci. Oni se uspješno primjenjuju u preparativne svrhe za koncentriranje jednog sastojka iz smjese i za uklanjanje malih količina nečistoća.

Eluiranje ili ispiranje najviše se primjenjuje u plinskoj kromatografiji jer se kolona neprekidno obnavlja inertnim plinom nositeljem. Svi se sastojci mogu potpuno razdvojiti, a pomiješani su samo s inertnim plinom, što olakšava kvantitativno određivanje, a i vrijeme analize je kratko.

U postupku eluiranja određena količina istraživane smjese unosi se strujom inertnog plina nositelja u kromatografsku kolonu. Prolazeći kolonom, smjesa se razdjeljuje između nepokretne (stacionarne) faze i pokretne (mobilne) faze struje plina nositelja. Ako je razlika u sorpciji pojedinih sastojaka dosta velika, onda je i brzina putovanja toliko različita da nastaju razdvojeni slojevi ili vrpce u koloni. Plin nositelj ispire iz kolone pojedine frakcije, koje odijeljene slojevima čistog plina nositelja prolaze kroz uređaj za mjerenje koncentracije (detektor).

### *Obrada kromatografskih podataka*

Za kvalitativnu analizu značajan je podatak vrijeme zadržavanja ili volumen zadržavanja (umnožak vremena zadržavanja i protoka plina). Pod istim radnim uvjetima određuje se vrijeme zadržavanje supstance za baždarenje, pa se prema podacima iz literature odredi nepoznati sastojak.

Kvalitativna se analiza može obaviti tako da se nepoznata rastavljena frakcija analizira kojim drugim fizikalnim ili kemijskim postupkom.

Za kvantitativno određivanje sastojaka analizirane smjese upotrebljuju se visina brijega i površina brijega. Budući da linearna zavisnost visine brijega o koncentraciji sastojaka vrijedi samo za količine uzorka koje su manje od 10  $\mu\text{g}$ , češće se za kvantitativnu interpretaciju kromatografskih podataka koristi površina brijega.

Površina se brijega može izmjeriti planimetriranjem, množenjem visine brijega sa širinom brijega na polovici njegove visine, konstruiranjem trokuta što ga tvore tangente povučene u točkama infleksije brijega, vaganjem izrezanih bregova i automatskim integratorom.

Izračunavanje koncentracije pojedinih sastojaka analizirane smjese mjerenjem površina bregova obavlja se na dva načina.

Jedan je način upotreba baždarne krivulje koja prikazuje omjer koncentracije određivanog sastojka prema površini brijega.

Po drugom načinu površina brijega jedne komponente podijeli se zbrojem površina svih bregova, i koncentracija se komponente izrazi u težinskim postotcima.

### *Određivanje masnih kiselina plinskom kromatografijom*

Primjena plinske kromatografije u kvantitativnoj analizi masnih kiselina počela je 1954. godine. Prvi analitički postupak razradili su *A. T. James* i *A. J. P. Martin* (67). Tim je postupkom razdvojena smjesa masnih kiselina (do  $C_{11}$ ) na koloni stearinske kiseline, koja je bila obrađena silikonским uljem. Eluirane kiseline su kvantitativno određene titrimetrijski.

Iste su godine *F. R. Cropper* i *A. Heywood* (33) objavili postupak za razdvajanje metilnih estera masnih kiselina od  $C_{12}$  do  $C_{22}$  na silikoniziranom celitu. Razdvojeni metilni esteri masnih kiselina određeni su pomoću diferencijalnog detektora na toplinsku vodljivost.

Danas je općenito prihvaćena plinsko-tekućinska razdjelna kromatografija (GLC) metilnih estera masnih kiselina za kvantitativno određivanje pojedinih masnih kiselina u njihovim prirodnim smjesama (8, 21, 22, 31, 37, 52, 59, 63, 66, 67, 74, 107, 130, 139).

1957. godine *R. K. Berthuis* i *J. G. Keppler* (8) objavili su plinsko-kromatografski postupak za razdvajanje metilnih estera viših zasićenih i nezasićenih masnih kiselina. Tim se postupkom razdvajaju metilni esteri masnih kiselina ( $C_{12}$  do  $C_{20}$ ) na silikoniziranom celitu, na temperaturi 257 °C.

U tekućinskoj razdjelnoj plinskoj kromatografiji za dobro razdvajanje najvažnija je razdjelna tekućina (stacionarna faza). U novije doba (1965—1970.) najčešće se za rastavljanje metilnih estera zasićenih i nezasićenih masnih kiselina (od  $C_4$  dalje) upotrebljuje etilenglikolni ester jantarne kiseline (etilenglikol sukcinat) na krutom nosaču kromosorbu, različitih granulacija (21, 52, 74, 107, 139).

Velik je napredak u plinsko-tekućinskoj razdjelnoj kromatografiji metilnih estera masnih kiselina učinjen primjenom plameno-ionizacijskog detektora za mjerenje plinovitih tvari na izlasku iz kromatografske kolone. Taj je detektor prvi put opisao *J. E. Lovelock* (84) 1958. godine.

Plameno-ionizacijski detektor je oko 100 puta osjetljiviji od detektora na toplinsku vodljivost. Njegova relativna neosjetljivost na temperaturu i promjene brzine prolaza plina nositelja učinili su plinsku kromatografiju gotovo idealnim postupkom za kvantitativno određivanje masnih kiselina. Gotovo svi današnji uređaji plinske kromatografije imaju plameno-ionizacijski detektor.

## II. EKSPERIMENTALNI DIO — EXPERIMENTAL

### 8. Izbor gljiva za istraživanja — Choice of mushrooms for investigations

Za istraživanja su izabrane slijedeće gljive užeg i šireg zagrebačkog područja:

|  |                            |
|--|----------------------------|
| <b>A. Jestive gljive</b>                                   | <b>Nalazište</b>           |
| blagva ( <i>Amanita caesarea</i> ) Quel.                   | Velika Gorica (Zagreb)     |
| pečurka ( <i>Agaricus bisporus</i> ) Lange                 | Horvati (Zagreb)           |
| velika sunčanica<br>( <i>Macrolepiota procera</i> ) Sing.  | Zlatar (Hrvatsko Zagorje)  |
| kostanjevčica<br>( <i>Tricholoma conglobatum</i> ) Vitt.   | Stubica (Hrvatsko Zagorje) |
| grmačica ( <i>Clytocybe tabescens</i> ) Scop.              | Kraljevec (Zagreb)         |
| zlatnožuta griva ( <i>Clavaria aurea</i> ) Fr.             | Markuševac (Zagreb)        |
| vrganj ( <i>Boletus edulis</i> ) Bull.                     | Kraljevec (Zagreb)         |
| turčin ( <i>Leccinum aurantium</i> ) Bull.                 | Zlatar (Hrvatsko Zagorje)  |
| <b>B. Otrovne gljive</b>                                   | <b>Nalazište</b>           |
| zelena pupavka ( <i>Amanita phalloides</i> ) Fr.           | Duga Resa                  |
| žučkasta pupavka<br>( <i>Amanita citrina</i> ) Gray        | Medvednica (Zagreb)        |
| panterovka ( <i>Amanita pantherina</i> ) Quel.             | Duga Resa                  |
| muhara ( <i>Amanita muscaria</i> ) Hooke                   | Velika Gorica (Zagreb)     |
| brezovka ( <i>Lactarius torminosus</i> )<br>Fr. ex Schäff. | Duga Resa                  |
| ludara ( <i>Boletus satanas</i> ) Lenz.                    | Duga Resa                  |

Izabrane gljive za istraživanja brane su u jesen 1968. i 1969. godine.

Od jestivih gljiva izabrane su najpoznatije domaće gljive koje gotovo svake godine rastu u zagrebačkoj okolini, a neke se od njih kao grmačica (*Clytocybe tabescens*), kostanjevčica (*Tricholoma conglobatum*), vrganj (*Boletus edulis*) i blagva (*Amanita caesarea*) prodaju u velikim količinama na zagrebačkim tržnicama.

Grmačica (*Clytocybe tabescens*) je u Zagrebu vrlo cijenjena jestiva gljiva i mnogo je troše. To je zapravo prava zagrebačka gljiva, jer po dosadašnjem znanju nalazi se uglavnom u zagrebačkoj okolini, a nađena je još i u Gorskom Kotaru. Zanimljivo je da tu jestivu gljivu ne spominje nama pristupačna, inozemna stručna literatura, a ni domaća osim knjiga K. Blagaića (13) i M. Urbanija (143).

Budući da na zagrebačkom tržištu nema samonikle jestive gljive pečurke (*Agaricus campestris*), u istraživačke svrhe uzeta je industrijski uzgojena (kultivirana) pečurka (*Agaricus bisporus*) koja se, kad god je ima na tržištu, nalazi na jelovniku zagrebačkih ugostiteljskih poduzeća kao kulinarski specijalitet. Tu je gljivu do prije nekoliko godina industrijski proizvodio »Vrtnarski kombinat Žitnjak« u Zagrebu, a danas je proizvodi privatni proizvođač Đuro Petrović iz Horvata kraj Zagreba. Od njega je i nabavljena.

Prilikom izbora gljiva za istraživanja uzete su u obzir i morfološke značajke gljiva. Sve izabrane gljive, i jestive i otrovne, pripadaju podrazredu *Holobasidiomycetes* i redu *Hymenomycales* (plodničarke), u kojemu se nalaze gotovo sve prave gljive.

Što se tiče otrovnih gljiva, za istraživanja su izabrane najpoznatije, a i one, koje se zbog neupućenosti puka najlakše zamijene s nekom jestivom gljivom. Pri tome se imalo na umu, da izabrane otrovne gljive budu članovi istog roda ili porodice kao i izabrane jestive gljive. Tako je, na primjer, smrtna otrovnica (*Amanita phalloides*) član roda *Amanita* i porodice *Agaricaceae* kao i jestiva blagva (*Amanita caesarea*), a obadvije na osnovi morfoloških značajka pripadaju podredu *Agaricales* (lističarke). U tom se podredu nalaze gotovo sve jestive i otrovne gljive.

Jednako je mjerilo primijenjeno i u izboru gljiva podreda *Boletales* (vrganjevke).

Podjela je izabranih gljiva za istraživanja na osnovi botaničke sistematike prikazana u tabeli 3.

Tab. 3

|            |  |
|------------|--|
| Razred:    | <i>Basidiomycetes</i> — Stapčare   |
| Podrazred: | <i>Holobasidiomycetes</i> — Prave gljive   |
| Red I.     | <i>Hymenomycales</i> — Plodničarke   |
| Podred 1:  | <i>Agaricales</i> — Lističarke   |
| Porodica:  | <i>Agaricaceae</i>   |
| rod:       | <i>Amanita</i>   |
| vrsta:     | blagva ( <i>Amanita caesarea</i> ) Quel.<br>zeleno pupavka ( <i>Amanita phalloides</i> ) Fr.<br>žućkasta pupavka ( <i>Amanita citrina</i> ) Gray<br>panterovka ( <i>Amanita pantherina</i> ) Quel.<br>muhara ( <i>Amanita muscaria</i> ) Hooke |
| rod:       | <i>Agaricus</i>  |
| vrsta:     | pečurka ( <i>Agaricus bisporus</i> ) Lange   |
| rod:       | <i>Lepiota</i>   |
| vrsta:     | velika sunčanica ( <i>Macrolepiota procera</i> ) Sing.   |
| rod:       | <i>Tricholoma</i>  |
| vrsta:     | kostanjevića ( <i>Tricholoma conglobatum</i> ) Vitt.<br>grmačica ( <i>Clytocibe tabescens</i> ) Scop.  |
| Porodica:  | <i>Rusulaceae</i>  |
| rod:       | <i>Lactarius</i>   |
| vrsta:     | brezovka ( <i>Lactarius torminosus</i> ) Fr. ex Schöff.  |
| Podred 2:  | <i>Aphylliphorales</i> — Nelističarke  |
| Porodica:  | <i>Clavariaceae</i>  |
| rod:       | <i>Clavaria</i>  |
| vrsta:     | zlatnožuta griva ( <i>Clavaria aurea</i> ) Fr.   |
| Podred 3:  | <i>Boletales</i> — Vrganjevke  |
| Porodica:  | <i>Boletaceae</i>  |
| rod:       | <i>Boletus</i>   |
| vrsta:     | vrganj ( <i>Boletus edulis</i> ) Bull.<br>turčin ( <i>Leccinum aurantium</i> ) Bull.<br>ludara ( <i>Boletus satanas</i> ) Lenz.  |

## 9. Istraživački dio — Research

Istraživački se dio sastojao od:

- 9.1 *branja gljiva i priprave uzoraka za analizu,*
- 9.2 *određivanja količina vode odnosno suhe tvari,*
- 9.3 *određivanja količina ukupnih lipida:*
  - 9.31 *ekstrakcije ukupnih lipida,*
  - 9.32 *uklanjanja nelipidnih tvari iz lipidnog ekstrakta,*
- 9.4 *istraživanja izdvojenih lipida:*
  - 9.41 *određivanja količina nepolarnih i polarnih lipida,*
  - 9.42 *hidrolize nepolarnih i polarnih lipida,*
  - 9.43 *izdvajanja masnih kiselina iz hidrolizata,*
  - 9.44 *određivanja sastava masnih kiselina plinskom kromatografijom,*
    - 9.441 *priprave metilnih estera masnih kiselina,*
    - 9.442 *plinske kromatografije metilnih estera masnih kiselina.*

### 9.1 *Branje gljiva i priprava uzoraka za analizu — Collection of mushrooms and preparation of samples for analysis*

Zdrave i neoštećene gljive odmah su nakon branja na nalazištu očišćene od čestica tla, pijeska, iglica, ostataka lišća i drugih nečistoća. Istog je dana u svježim gljivama određena količina vode odnosno suhe tvari. Ubrane su gljive izrezane nožem od nerđajućeg čelika na tanke ploške oko 3 mm debljine, razastrte i dva dana sušene na zraku u zračnoj i suhoj prostoriji. Zračno sušeni naresci gljiva sušeni su zatim tri sata u vakuum-sušioniku na 50 °C pod sniženim pritiskom (40 mm Hg).

Tako osušeni uzorci gljiva ohlađeni su u eksikatoru sa silika-gelom, samljeveni u električnom mlinu čekićaru, prosijani kroz standardna sita 0,8 do 0,08\* i spremljeni u smeđe staklene boce s brušenim staklenim čepovima, u kojima su čuvani u laboratoriju do početka analize.

### 9.2 *Određivanje količine vode odnosno suhe tvari — Water and dry matter content determination*

Količine vode i ostalih hlapljivih tvari odnosno suhe tvari određivane su sušenjem uzoraka grijanjem sve dotle, dok se težina uzoraka nije više mijenjala (144).

### 9.3 *Određivanje količina ukupnih lipida — Determination of total lipids*

Određivanje količina ukupnih lipida u uzorcima gljiva sastojalo se od ekstrakcije ukupnih lipida i od uklanjanja nelipidnih tvari iz lipidnog ekstrakta.

\* Prüfsieb 0,8—0,08; TGL 4188, VEB Metallweberei, Neustadt — Orla.

### 9.31 Ekstrakcija ukupnih lipida — *Extraction of total lipids*

Ukupni su lipidi ekstrahirani smjesom kloroforma i metanola u volumenskom omjeru 2 : 1 (44, 81, 82, 96).

Na 10 g uzorka gljiva dodano je 170 ml kloroform-metanolne smjese (17 ml po gramu dehidriranog uzorka), ostavljeno preko noći i nastavljena ekstrakcija na električnoj mućkalici tri sata. Nakon filtriranja kroz kvalitativni papir za filtriranje ponovljena je ekstrakcija sa 100 ml kloroform-metanolne smjese, na električnoj mućkalici, i ponovno obavljeno filtriranje. Spojeni su filtrati sušeni bezvodnim natrijskim sulfatom. Iz osušenoga lipidnog ekstrakta natrijski je sulfat uklonjen filtriranjem.

### 9.32 Uklanjanje nelipidnih tvari iz lipidnog ekstrakta — *Removal of non-lipid substances from lipid extract*

Nelipidne su tvari uklanjane iz lipidnog ekstrakta obradom kloroform-metanolnoga lipidnog ekstrakta 0,1 M vodenom otopinom kalij-skog klorida (44, 56, 81, 96, 103, 105, 148). Nakon raslojavanja nastale emulzije nelipidne tvari prijeđu u gornji vodeno-metanolni sloj, a lipidi ostanu u donjem kloroformnom sloju. Prijelaz kiselih polarnih lipida u vodenometanolni sloj sprečavaju kalijjski ioni.

Iz kloroformnoga je sloja otpareno otapalo u rotirajućem vakuum isparivaču na 40 °C. Suhi su lipidi otopljeni u malom volumenu smjese kloroforma, metanola i vode u volumenskom omjeru 16 : 18 : 1 i otapalo je ponovno otpareno. To se ponovilo još dva puta, da se ostaci proteolipida potpuno razgrade. Nakon zadnjeg uparivanja, suhi je lipidni ostatak otopljen u smjesi kloroforma i metanola 1 : 1 (v/v) te filtriran kroz kvantitativni papir za filtriranje (bijelu vrpcu), da se uklone istaložene bjelančevine iz razgrađenih proteolipida.

### 9.4 Istraživanja izdvojenih lipida — *Investigation of isolated lipids*

Istraživanja izdvojenih lipida obuhvatila su:

- određivanje količina nepolarnih i polarnih lipida,
- hidrolizu nepolarnih i polarnih lipida,
- izdvajanje masnih kiselina iz hidrolizata i
- određivanje masnih kiselina plinskom kromatografijom.

### 9.41 Određivanje količina nepolarnih i polarnih lipida — *Determination of content of non-polar and polar lipids*

Ukupni su lipidi rastavljeni na nepolarne i polarne lipide kromatografijom na stupcu silika gela (»Riedel« — Hannover). Oko 300 mg ukupnih lipida otopljeno u što je moguće manje kloroforma nanijeto je na stupac adsorbenta (Ø 15 mm × 350 mm). Nepolarni su lipidi eluirani s 200 ml kloroforma, a polarni s 300 ml metanola. Otapala su iz eluata

uklonjena otparivanjem u rotirajućem vakuum isparivaču, te su nakon sušenja u vakuum sušioniku na 40 °C pod sniženim pritiskom (40 mm Hg) i vaganja dobivene količine nepolarnih i polarnih lipida.

#### 9.42 *Hidroliza nepolarnih i polarnih lipida — Hydrolysis of non-polar and polar lipids*

Hidroliza (saponifikacija) nepolarnih i polarnih lipida obavljena je kuhanjem tih lipida u vodenometanolnoj otopini kalijskog hidroksida uz dodatak nekoliko zrnaca plovučca pod povratnim hladilom dva i po sata. Na jedan gram lipida dodano je 10 ml vodenometanolne otopine kalijskog hidroksida (30 g KOH + 40 ml H<sub>2</sub>O + 30 ml CH<sub>3</sub>OH)\*.

#### 9.43 *Izdvajanje masnih kiselina iz hidrolizata — Isolation of fatty acids from hydrolizate*

Neosapunjive su tvari uklonjene iz hidrolizata ekstrakcijom petrol-eterom. Iz zaostalih alkalijskih sapuna masne su kiseline oslobođene solnom kiselinom, a zatim ekstrahirane petroleterom i eterom.

Petroletersko-eterski ekstrakt masnih kiselina je pran vodom do neutralne reakcije (crveni kongo indikatorski papir) i osušen bezvodnim natrijskim sulfatom, koji je uklonjen filtriranjem.

Nakon otparivanja otapala smjesa masnih kiselina je sušena jedan sat u vakuum sušioniku na 37 °C pod sniženim pritiskom (40 mm Hg) te je nakon hlađenja u eksikatoru izvagana.

#### 9.44 *Određivanje sastava masnih kiselina plinskom kromatografijom — Determination of the composition of fatty acids by means of gas chromatography*

Kvantitativni omjer (relativni postoci) masnih kiselina u nepolarnim i polarnim lipidima istraživanih gljiva određen je plinsko-tekućinskom razdjelnom kromatografijom (GLC) metilnih estera masnih kiselina.

Postupak se sastojao od priprave metilnih estera masnih kiselina i plinsko-kromatografske analize tih estera.

#### 9.441 *Priprava metilnih estera masnih kiselina — Preparation of methyl esters of fatty acids*

Metilni su esteri masnih kiselina pripravljeni *Metcalfe-Schmitzovim* postupkom (93), koji se zasniva na reakciji masnih kiselina i metanolne otopine bornog fluorida BF<sub>3</sub>.

U izvaganu smjesu masnih kiselina dodano je 5 ml 12,5%-tne metanolne otopine bornog fluorida (10 ml reagensa na 500 mg masnih kise-

\* Postupak Zavoda za patofiziologiju Veterinarskog fakulteta u Zagrebu.

lina), nekoliko zrnaca plovuĉca te je zagrijavano na parnoj kupelji pod povratnim hladilom toliko vremena, da reakcijska smjesa vrije toĉno dvije minute a zatim je odmah tikvica i njezin sadržaj ohlaĉena mlazom tekuće vode.

Nastali su metilni esteri masnih kiselina dvaput ekstrahirani petrol-eterom u lijevku za odjeljivanje. Petroleterski ekstrakti su prani vodom do neutralne reakcije (indikatorski kongo papir ne mijenja boju) i osušeni bezvodnim natrijskim sulfatom koji je uklonjen filtriranjem. Otapalo je iz filtrata uklonjeno otparivanjem u rotirajućem vakuum isparivaĉu na 37 °C.

Suhim je metilnim esterima masnih kiselina nakon uklanjanja petrol-etera dodano nekoliko kapi etera pa su kapilarnom pipetom prenijeti u male konične epruvete, iz kojih je eter uklonjen strujom dušika u vodenoj kupelji od 37 °C. Tragovi su etera uklonjeni sušenjem metilnih estera jedan sat u vakuum sušioniku na 37 °C pod sniženim pritiskom (40 mm Hg). Tako osušeni metilni esteri su u tim malim koničnim epru-vetama, zaĉepljenima gumenim ĉepovima ĉuvani u hladioniku do poĉetka plinsko-kromatografske analize.

#### 9.442 *Plinska kromatografija metilnih estera masnih kiselina — Gas chromatography of methyl esters of fatty acids*

Metilni su esteri masnih kiselina odreĉeni plinsko-tekućinskom raz-  
djelnom kromatografijom na plinskom kromatografu »Perkin-Elmer Va-  
por Refractometer« Model 154 D s plameno-ionizacijskim detektorom.  
Pri tome je primijenjen postupak Zavoda za patofiziologiju Veterinar-  
skog fakulteta u Zagrebu.

Āeliĉna kromatografska kolona duŹine 2 m i unutarnjeg promjera 1/8 inĉa (3,17 mm) napunjena je nepokretnom (stacionarnom) fazom eti-  
lenglikolnim esterom jantarne kiseline, koja je nanijeta na kruti nosaĉ  
Chromosorb GAW-DMCS 80 do 100 mesha u omjeru 20 : 80. Kolona  
se kondicionirala preko noći na 180 °C. Pokretna (mobilna) je faza bio  
plin dušik.

Radni uvjeti kromatografskog odreĉivanja metilnih estera masnih  
kiselina bili su:

- a) temperatura injekcijskog bloka (ureĉaja za unošenje uzoraka)  
bila je 280 °C,
- b) temperatura kromatografske kolone bila je 180 °C,
- c) brzina strujanja dušika, plina nositelja, bila je 30 ml u minuti,
- d) brzina strujanja vodika, koji izgara u struji zraka u mlaznici  
plameno-ionizacijskog detektora bila je 10 ml u minuti.

Uzorcji metilnih estera masnih kiselina unijeti su »Hamilton micro-  
syringe« brizgalicom (štrcaljkom) u injekcijski blok plinskog kroma-  
tografa.

Identifikacija pojedinih metilnih estera masnih kiselina obavljena je  
usporeĉivanjem dobivenih kromatograma s kromatogramima standardnih  
uzoraka metilnih estera masnih kiselina poznatog sastava.



Kvantitativni omjer pojedinih metilnih estera masnih kiselina određen je planimetrijskim mjerenjem površina bregova na kromatogramima i kontroliranjem vrijednostima, koje su dobivene integratorom.

Relativni postoci masnih kiselina dobiveni su množenjem kvocijenta pojedinačnih površina i ukupne površine bregova sa 100.

#### 10. Rezultati istraživanja — Results of the investigations

Rezultati su istraživanja prikazani u pet tabela (Tab. 4—8).

##### Količine vode i suhe tvari u 100 g istraživanih gljiva

Tab. 4

| Jestive gljive                                  | U svježim gljivama |                | U sušenim gljivama |                |
|---|--------------------|----------------|--------------------|----------------|
|   | voda<br>g          | suha tvar<br>g | voda<br>g          | suha tvar<br>g |
| Blagva<br><i>Amanita caesarea</i>               | 91,67              | 8,33           | 7,25               | 92,75          |
| Pečurka<br><i>Agaricus bisporus</i>             | 89,78              | 10,22          | 6,72               | 93,28          |
| Velika sunčanica<br><i>Macrolepiota procera</i> | 89,79              | 10,21          | 9,37               | 90,63          |
| Kostanjevčica<br><i>Tricholoma cnoglobatum</i>  | 89,66              | 10,34          | 8,87               | 91,13          |
| Grmačica<br><i>Clitocybe tabescens</i>          | 90,16              | 9,84           | 8,46               | 91,54          |
| Zlatnožuta griva<br><i>Clavaria aurea</i>       | 90,56              | 9,44           | 8,14               | 91,86          |
| Vrganj<br><i>Boletus edulis</i>                 | 88,32              | 11,68          | 9,16               | 90,84          |
| Turčin<br><i>Leccinum aurantium</i>             | 91,38              | 8,62           | 9,54               | 90,46          |
| <b>Otrovne gljive</b>                           |                    |                |                    |                |
| Zelena pupavka<br><i>Amanita phalloides</i>     | 93,10              | 6,90           | 8,91               | 91,09          |
| Žučkasta pupavka<br><i>Amanita citrina</i>      | 90,01              | 9,99           | 8,86               | 91,14          |
| Panterovka<br><i>Amanita pantherina</i>         | 91,85              | 8,15           | 9,75               | 90,25          |
| Muhara<br><i>Amanita muscaria</i>               | 91,07              | 8,93           | 9,12               | 90,88          |
| Brezovka<br><i>Lactarius torminosus</i>         | 91,97              | 8,03           | 9,56               | 90,44          |
| Ludara<br><i>Boletus satanas</i>                | 90,40              | 9,60           | 10,73              | 89,27          |

Tab. 5

## UKUPNI, NEPOLARNI I POLARNI LIPIDI U SUHOJ TVARI GLJIVA

| JESTIVE GLJIVE                                  | Ukupni % | Nepolarni od ukupnih % | Polarni od ukupnih % | Postotak nepolarnih | Postotak polarnih | Omjer nepolarnih prema polarnim |
|---|----------|------------------------|----------------------|---------------------|-------------------|---------------------------------|
|   |          |                        |                      | u suhoj tvari       | u suhoj tvari     |                                 |
| Blagva<br><i>Amanita caesarea</i>               | 8,64     | 75,80                  | 22,77                | 6,55                | 1,97              | 3,32 : 1                        |
| Pečurka<br><i>Agaricus bisporus</i>             | 2,89     | 57,56                  | 40,52                | 1,66                | 1,17              | 1,42 : 1                        |
| Velika sunčanica<br><i>Macrolepiota procera</i> | 5,42     | 61,82                  | 36,10                | 3,35                | 1,94              | 1,78 : 1                        |
| Kostanjevčica<br><i>Tricholoma conglabatum</i>  | 4,21     | 49,10                  | 49,12                | 2,07                | 2,07              | 1,00 : 1                        |
| Grmačica<br><i>Clitocybe tabescens</i>          | 4,48     | 64,92                  | 34,07                | 2,91                | 1,53              | 1,91 : 1                        |
| Zlatnožuta griva<br><i>Clavaria aurea</i>       | 5,28     | 58,34                  | 41,07                | 3,08                | 2,17              | 1,42 : 1                        |
| Vrganj<br><i>Boletus edulis</i>                 | 4,52     | 54,10                  | 44,92                | 2,45                | 2,03              | 1,20 : 1                        |
| Turčin<br><i>Leccinum aurantium</i>             | 6,17     | 70,91                  | 28,20                | 4,37                | 1,74              | 2,51 : 1                        |
| <b>OTROVNE GLJIVE</b>                           |          |                        |                      |                     |                   |                                 |
| Zelena pupavka<br><i>Amanita phalloides</i>     | 13,46    | 79,22                  | 20,12                | 10,66               | 2,71              | 3,92 : 1                        |
| Žučkasta pupavka<br><i>Amanita citrina</i>      | 15,74    | 79,21                  | 20,10                | 12,47               | 3,16              | 3,94 : 1                        |
| Panterovka<br><i>Amanita pantherina</i>         | 13,79    | 83,02                  | 15,96                | 11,45               | 2,20              | 5,24 : 1                        |
| Muhara<br><i>Amanita muscaria</i>               | 10,41    | 71,15                  | 28,76                | 7,41                | 2,99              | 2,47 : 1                        |
| Brezovka<br><i>Lactarius torminosus</i>         | 8,90     | 76,50                  | 22,34                | 6,81                | 1,99              | 3,42 : 1                        |
| Ludara<br><i>Boletus satanas</i>                | 6,64     | 68,02                  | 31,12                | 4,52                | 2,06              | 2,19 : 1                        |

Osim tabela nalaze se i dva kromatograma masnih kiselina (Sl. 3 i 4). To su kromatogrami mekih estera masnih kiselina u nepolarnim i polarnim lipidima samonikle jestive gljive blagve (*Amanita caesarea*). Planimetrijskim mjerenjem površina bregova na kromatogramima određeni su kvantitativni omjeri (relativni postoci) masnih kiselina u nepolarnim i polarnim lipidima (tabela 6, 7). Relativni postoci masnih kiselina u ukupnim lipidima dobiveni su računskim putem (Tab. 8).

## POSTOCI MASNIH KISELINA NEPOLARNIH LIPIDA U GLJIVAMA

Tab. 6

| JESTIVE GLJIVE         | zasićene<br>masne<br>kiseline<br>ukupno |      |      |      |       |      |       | Nezasiće-<br>ne masne<br>kiseline<br>ukupno |      |      |      |       |       |      |      | Omjer<br>zasićenih<br>prema ne-<br>zasićenim<br>masnim<br>kiselinama |      |      |         |
|------------------------|---|------|------|------|-------|------|-------|---|------|------|------|-------|-------|------|------|--|------|------|---------|
|                        |   | 12:0 | 14:0 | 15:0 | 16:0  | 17:0 | 18:0  |   | 44:1 | 16:1 | 17:1 | 18:1  | 18:2  | 18:3 | 20:3 |  | 20:4 | >C20 |         |
| Blagva                 |   |      |      |      |       |      |       |   |      |      |      |       |       |      |      |  |      |      |         |
| Amanita caesarea       | 23,46                                   | 0,16 | 0,80 | 0,20 | 17,95 |      | 4,35  | 76,56                                       |      | 0,69 |      | 55,46 | 20,41 |      |      |  |      |      | 1: 3,26 |
| Pečurka                |   |      |      |      |       |      |       |   |      |      |      |       |       |      |      |  |      |      |         |
| Agaricus bisporus      | 24,31                                   | trag | 6,74 | 1,37 | 10,71 |      | 5,49  | 75,42                                       |      | 0,87 |      | 5,94  | 67,41 | 1,20 |      |  |      |      | 1: 3,10 |
| Velika sunčanica       |   |      |      |      |       |      |       |   |      |      |      |       |       |      |      |  |      |      |         |
| Macrolepota procera    | 29,54                                   | 0,30 | 1,35 | 0,59 | 24,81 |      | 2,49  | 70,43                                       |      | 4,28 | 0,66 | 15,66 | 49,83 |      |      |  |      |      | 1: 2,38 |
| Kostanjevčica          |   |      |      |      |       |      |       |   |      |      |      |       |       |      |      |  |      |      |         |
| Tricholmma conglobatum | 21,64                                   | trag | 9,85 | trag | 10,82 |      | 0,97  | 78,04                                       |      | 0,44 |      | 13,94 | 63,66 |      |      |  |      |      | 1: 3,61 |
| Grmačica               |   |      |      |      |       |      |       |   |      |      |      |       |       |      |      |  |      |      |         |
| Clitocybe tabescens    | 21,97                                   | 1,23 | 0,94 | 0,94 | 17,29 |      | 1,57  | 78,01                                       |      | 5,67 |      | 32,25 | 40,09 |      |      |  |      |      | 1: 3,55 |
| Zlatnožuta griva       |   |      |      |      |       |      |       |   |      |      |      |       |       |      |      |  |      |      |         |
| Clavaria aurea         | 21,28                                   | 0,30 | 0,70 | 0,74 | 16,12 |      | 3,42  | 78,32                                       |      | 0,41 |      | 48,10 | 29,81 |      |      |  |      |      | 1: 3,68 |
| Vrganj                 |   |      |      |      |       |      |       |   |      |      |      |       |       |      |      |  |      |      |         |
| Boletus edulis         | 16,66                                   | trag | 0,98 | 0,50 | 12,89 |      | 2,29  | 83,22                                       |      | 1,19 |      | 24,64 | 57,39 |      |      |  |      |      | 1: 4,99 |
| Turčin                 |   |      |      |      |       |      |       |   |      |      |      |       |       |      |      |  |      |      |         |
| Leccinum aurantium     | 22,95                                   |      | 0,49 | 3,18 | 18,25 |      | 1,03  | 77,04                                       |      | 3,03 | 0,37 | 27,55 | 46,09 |      |      |  |      |      | 1: 3,36 |
| <b>OTROVNE GLJIVE</b>  |   |      |      |      |       |      |       |   |      |      |      |       |       |      |      |  |      |      |         |
| Zelena pupavka         |   |      |      |      |       |      |       |   |      |      |      |       |       |      |      |  |      |      |         |
| Amanita phalloides     | 28,00                                   |      | 0,32 | 0,82 | 23,96 |      | 2,90  | 71,98                                       |      | 1,28 |      | 54,06 | 16,64 |      |      |  |      |      | 1: 2,57 |
| Žučkasta pupavka       |   |      |      |      |       |      |       |   |      |      |      |       |       |      |      |  |      |      |         |
| Amanita citrina        | 26,57                                   |      | trag | trag | 23,81 |      | 2,76  | 72,72                                       |      | 0,88 |      | 53,24 | 18,60 |      |      |  |      |      | 1: 2,74 |
| Panterovka             |   |      |      |      |       |      |       |   |      |      |      |       |       |      |      |  |      |      |         |
| Amanita pantherina     | 21,00                                   |      | trag | trag | 12,10 |      | 8,90  | 78,67                                       |      | 0,22 |      | 57,84 | 20,61 |      |      |  |      |      | 1: 3,75 |
| Muhara                 |   |      |      |      |       |      |       |   |      |      |      |       |       |      |      |  |      |      |         |
| Amanita muscaria       | 15,99                                   |      | 0,29 | 0,45 | 10,09 |      | 5,16  | 83,98                                       |      | 0,30 |      | 70,41 | 13,27 |      |      |  |      |      | 1: 5,25 |
| Brezovka               |   |      |      |      |       |      |       |   |      |      |      |       |       |      |      |  |      |      |         |
| Lactarius torminosus   | 39,28                                   | trag | 0,39 | 0,35 | 53,5  |      | 33,16 | 60,57                                       |      | 0,51 |      | 37,95 | 22,11 |      |      |  |      |      | 1: 1,54 |
| Ludara                 |   |      |      |      |       |      |       |   |      |      |      |       |       |      |      |  |      |      |         |
| Boletus satanas        | 23,78                                   | trag | 0,42 | 1,41 | 20,94 |      | 1,41  | 76,17                                       |      | 2,47 | 0,26 | 25,91 | 47,52 |      |      |  |      |      | 1: 3,20 |

POSTOCI MASNIH KISELINA POLARNIH LIPIDA U GLJIVAMA

Tab. 7

| JESTIVE GLJIVE                                  | Zasićene<br>masne<br>kiseline<br>ukupno |      |       |      |       |      |      | Nezasiće-<br>ne masne<br>kiseline<br>ukupno |      |       |       |       |       |       |      | Omjer<br>zasićenih<br>prema ne-<br>zasićenim<br>masnim<br>kiselinama |      |        |
|---|---|------|-------|------|-------|------|------|---|------|-------|-------|-------|-------|-------|------|--|------|--------|
|   |   | 12:0 | 14:0  | 15:0 | 16:0  | 17:0 | 18:0 |   | 14:1 | 16:1  | 17:1  | 18:1  | 18:2  | 18:3  | 20:3 |  | 20:4 | >C20   |
| Blagva<br><i>Amanita caesarea</i>               | 18,71                                   | 0,50 | 1,62  | 0,33 | 14,02 |      | 2,24 | 81,26                                       |      | 2,04  | 2,52  | 39,96 | 32,82 |       | 1,17 | 2,77   |      | 1:4,34 |
| Pečurka<br><i>Agaricus bisporus</i>             | 30,99                                   |      | 15,24 | 1,55 | 10,21 |      | 3,99 | 68,81                                       |      | 1,14  | 0,57  | 3,67  | 57,74 | 0,44  |      | 2,78   | 2,47 | 1:2,22 |
| Velika sunčanica<br><i>Macrolepiota procera</i> | 31,26                                   |      | 2,45  | 0,49 | 26,85 |      | 1,47 | 68,72                                       |      | 10,23 | 6,55  | 13,18 | 35,49 |       |      | 3,27   |      | 1:2,2  |
| Kostanjevčica<br><i>Tricholoma conglobatum</i>  | 24,27                                   |      | 6,55  | 0,43 | 15,87 |      | 1,42 | 75,70                                       |      | 0,42  | 0,74  | 3,91  | 67,23 |       |      | 3,40   |      | 1:3,12 |
| Grmačica<br><i>Clitocybe tabescens</i>          | 19,91                                   | 1,50 | 1,20  | 0,90 | 15,26 |      | 1,05 | 80,06                                       |      | 3,15  | 4,06  | 33,83 | 34,51 |       |      | 4,51   |      | 1:4,02 |
| Zlatnožuta griva<br><i>Clavaria aurea</i>       | 31,94                                   |      | 0,79  | 1,27 | 26,57 | 1,02 | 2,29 | 68,06                                       |      | 2,03  | 1,95  | 23,41 | 40,67 |       |      |  |      | 1:2,13 |
| Vrganj<br><i>Boletus edulis</i>                 | 18,57                                   | 0,47 | 1,07  | 0,59 | 15,49 |      | 0,95 | 81,37                                       |      | 0,95  |       | 12,53 | 62,05 |       |      | 5,84   |      | 1:4,38 |
| Turčin<br><i>Leccinum aurantium</i>             | 22,11                                   |      | 0,80  | 2,83 | 16,78 |      | 1,70 | 77,85                                       |      | 3,34  | 2,25  | 24,31 | 42,08 |       |      | 5,87   |      | 1:3,52 |
| <b>OTROVNE GLJIVE</b>                           |   |      |       |      |       |      |      |   |      |       |       |       |       |       |      |  |      |        |
| Zelena pupavka<br><i>Amanita phalloides</i>     | 30,56                                   |      | 4,46  | 0,68 | 22,98 |      | 2,44 | 69,40                                       |      | 3,82  | 10,99 | 4,88  | 32,76 | 12,83 |      | 4,12   |      | 1:2,27 |
| Žučkasta pupavka<br><i>Amanita citrina</i>      | 35,93                                   |      | 5,44  | 1,09 | 24,50 |      | 4,90 | 64,04                                       |      | 1,36  | 9,80  | 2,04  | 32,67 | 12,39 |      | 5,78   |      | 1:1,81 |
| Panterovka<br><i>Amanita pantherina</i>         | 20,64                                   |      | 5,16  | 0,41 | 9,03  |      | 6,04 | 79,34                                       |      | 2,48  | 1,44  | 43,98 | 19,36 | 2,32  |      | 9,76   |      | 1:3,84 |
| Muhara<br><i>Amanita muscaria</i>               | 18,20                                   |      | 0,53  | 0,71 | 12,50 |      | 4,46 | 81,77                                       |      | 0,93  | 0,53  | 53,75 | 26,56 |       |      |  |      | 1:4,48 |
| Brezovka<br><i>Lactarius torminosus</i>         | 31,86                                   |      | 2,18  | 0,50 | 27,78 |      | 1,40 | 68,11                                       |      | 9,33  | 4,76  | 14,81 | 35,48 |       |      | 3,73   |      | 1:2,14 |
| Ludara<br><i>Boletus satanas</i>                | 19,69                                   |      | 0,89  | 1,79 | 14,78 | 0,53 | 1,70 | 80,25                                       |      | 4,78  | 1,52  | 28,42 | 43,74 |       |      | 1,79   |      | 1:4,07 |

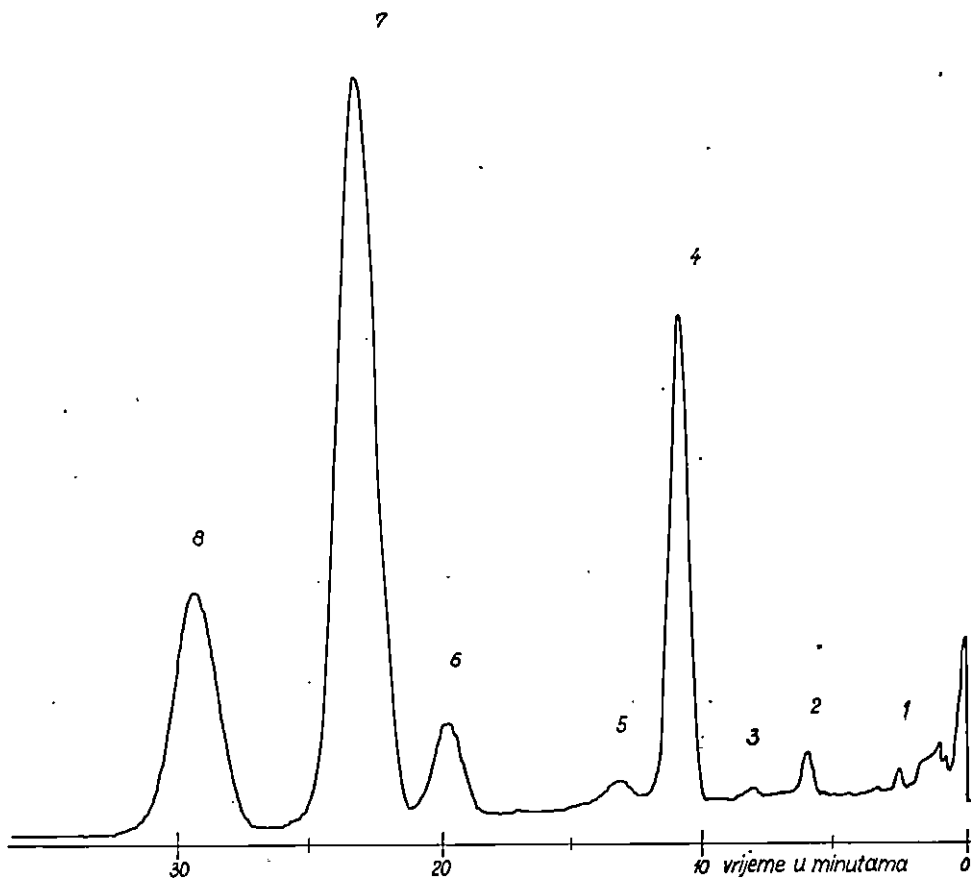
## POSTOCI MASNIH KISELINA U UKUPNIM LIPIDIMA GLJIVA

Tab.8

| JESTIVE GLJIVE         | zasićene<br>masne<br>kiseline<br>ukupno |      |       |      |       |      |       | nezasiće-<br>ne masne<br>kiseline<br>ukupno |      |      |      |       |       |       |      | Omjer<br>zasićenih<br>prema ne-<br>zasićenim<br>masnim<br>kiselinama |      |        |
|------------------------|---|------|-------|------|-------|------|-------|---|------|------|------|-------|-------|-------|------|--|------|--------|
|                        |   | 12:0 | 14:0  | 15:0 | 16:0  | 17:0 | 18:0  |   | 14:1 | 16:1 | 17:1 | 18:1  | 18:2  | 18:3  | 20:3 |  | 20:4 | >C20   |
| Blagva                 |   |      |       |      |       |      |       |   |      |      |      |       |       |       |      |  |      |        |
| Amanita caesarea       | 22,05                                   | 0,23 | 0,98  | 0,23 | 16,80 |      | 3,81  | 76,53                                       |      | 0,98 | 0,57 | 51,14 | 22,94 |       | 0,27 | 0,63   |      | 1:3,47 |
| Pečurka                |   |      |       |      |       |      |       |   |      |      |      |       |       |       |      |  |      |        |
| Agaricus bisporus      | 26,56                                   |      | 10,06 | 1,42 | 10,30 |      | 4,78  | 71,30                                       |      | 0,96 | 0,23 | 4,91  | 62,20 | 0,87  |      | 1,13   | 1,00 | 1:2,68 |
| Velika sunčanica       |   |      |       |      |       |      |       |   |      |      |      |       |       |       |      |  |      |        |
| Macrolepiota procera   | 29,54                                   | 0,19 | 1,71  | 0,54 | 25,03 |      | 2,07  | 68,34                                       |      | 6,34 | 2,77 | 14,44 | 43,61 |       |      | 1,18   |      | 1:2,31 |
| Kostanjevčica          |   |      |       |      |       |      |       |   |      |      |      |       |       |       |      |  |      |        |
| Tricholoma conglobatum | 22,56                                   | trag | 8,06  | 0,21 | 13,11 |      | 1,18  | 75,50                                       |      | 0,43 | 0,36 | 8,76  | 64,28 |       |      | 1,67   |      | 1:3,35 |
| Grmačica               |   |      |       |      |       |      |       |   |      |      |      |       |       |       |      |  |      |        |
| Clitocybe tabescens    | 21,05                                   | 1,31 | 1,02  | 0,92 | 16,42 |      | 1,38  | 77,93                                       |      | 4,75 | 1,38 | 32,47 | 37,79 |       |      | 1,54   |      | 1:3,70 |
| Zlatnožuta griva       |   |      |       |      |       |      |       |   |      |      |      |       |       |       |      |  |      |        |
| Clavaria aurea         | 25,53                                   | 0,18 | 0,73  | 0,95 | 20,31 | 0,42 | 2,94  | 73,63                                       |      | 1,07 | 0,80 | 37,67 | 34,09 |       |      |  |      | 1:2,88 |
| Vrganj                 |   |      |       |      |       |      |       |   |      |      |      |       |       |       |      |  |      |        |
| Boletus edulis         | 17,36                                   | 0,21 | 1,01  | 0,54 | 13,93 |      | 1,67  | 81,57                                       |      | 1,07 |      | 18,96 | 58,92 |       |      | 2,62   |      | 1:4,69 |
| Turčin                 |   |      |       |      |       |      |       |   |      |      |      |       |       |       |      |  |      |        |
| Leccinum aurantium     | 22,51                                   |      | 0,58  | 3,05 | 17,67 |      | 1,21  | 76,59                                       |      | 3,09 | 0,89 | 264,0 | 44,55 |       |      | 1,66   |      | 1:3,40 |
| <b>OTROVNE GLJIVE</b>  |   |      |       |      |       |      |       |   |      |      |      |       |       |       |      |  |      |        |
| Zelena pupavka         |   |      |       |      |       |      |       |   |      |      |      |       |       |       |      |  |      |        |
| Amanita phalloides     | 28,33                                   |      | 1,15  | 0,79 | 23,60 |      | 2,79  | 70,98                                       |      | 0,77 | 3,22 | 0,98  | 49,42 | 15,76 |      |  | 0,83 | 1:2,50 |
| Zučkasta pupavka       |   |      |       |      |       |      |       |   |      |      |      |       |       |       |      |  |      |        |
| Amanita citrina        | 28,24                                   |      | 1,09  | 0,22 | 23,75 |      | 3,18  | 70,47                                       |      | 0,27 | 2,67 | 0,41  | 48,74 | 17,22 |      |  | 1,16 | 1:2,50 |
| Panterovka             |   |      |       |      |       |      |       |   |      |      |      |       |       |       |      |  |      |        |
| Amanita pantherina     | 20,73                                   |      | 0,82  | 0,07 | 11,49 |      | 8,35  | 77,99                                       |      | 0,58 | 0,23 | 55,04 | 20,21 | 0,37  |      |  | 1,56 | 1:3,76 |
| Muhara                 |   |      |       |      |       |      |       |   |      |      |      |       |       |       |      |  |      |        |
| Amanita muscaria       | 16,60                                   |      | 0,35  | 0,52 | 10,78 |      | 4,95  | 83,25                                       |      | 0,47 | 0,15 | 65,55 | 17,08 |       |      |  |      | 1:5,01 |
| Brezovka               |   |      |       |      |       |      |       |   |      |      |      |       |       |       |      |  |      |        |
| Lactarius torminosus   | 37,16                                   | trag | 0,78  | 0,38 | 10,32 |      | 25,68 | 61,54                                       |      | 2,47 | 1,06 | 32,34 | 24,84 |       |      |  | 0,83 | 1:1,66 |
| Ludara                 |   |      |       |      |       |      |       |   |      |      |      |       |       |       |      |  |      |        |
| Boletus satanas        | 22,30                                   | trag | 0,56  | 1,52 | 18,57 | 0,16 | 1,49  | 76,77                                       |      | 3,17 | 0,65 | 26,46 | 45,93 |       |      |  | 0,56 | 1:3,44 |

Slika 3

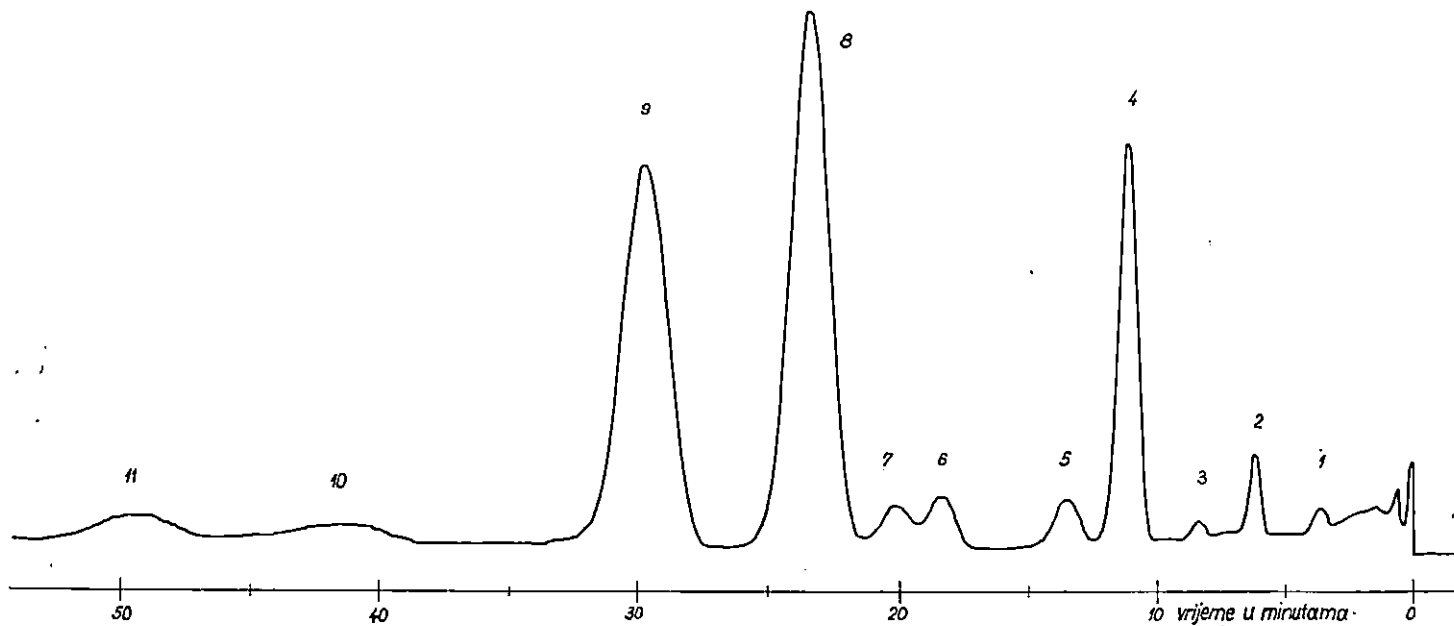
KROMATOGRAM METILNIH ESTERA MASNIH KISELINA NEPOLARNIH  
LIPIDA BLAGVE (*Amanita caesarea*)



- 1.Laurinska 2.miristinska 3.pentadekan 4.palmitinska  
5.palmitoleinska 6.stearinska 7.oleinska 8.linolna kiselina

Slika 4

KROMATOGRAM METILNIH ESTERA MASNIH KISELINA POLARNIH LIPIDA BLAGVE (Amanita caesarea)



1.Laurinska 2.miristinska 3.pentadekan 4.palmitinska 5.palmitoleinska 6.heptadecen  
7.stearinska 8.oleinska 9.linolna 10.eikosatrien 11.arahidonska kiselina

### III. RASPRAVA O REZULTATIMA — DISCUSSION OF RESULTS

#### 1. Voda i suha tvar

Iz dobivenih istraživačkih rezultata (tabela 4) vidi se da od svih istraživanih jestivih gljiva najviše vode sadrži svježa blagva (*Amanita caesarea*), tj. 91,67%, a najmanje svježi vrganj (*Boletus edulis*) 88,32%. To znači da u 100 g svježeg vrganja ima najviše suhe tvari, tj. 11,68 g, a najmanje u svježoj blagvi i to 8,33 g.

Prosječna količina vode u istraživanim jestivim gljivama bila je 90,16%, a suhe tvari 9,84%.

U istraživanim otrovnim gljivama najviše vode sadrži svježa zelena pupavka (*Amanita phalloides*), tj. 93,10%, a najmanje svježa žućkasta pupavka (*Amanita citrina*) 90,01%. To znači, da u 100 g svježe žućkaste pupavke ima najviše suhe tvari, tj. 9,99 g, a najmanje u svježoj zelenoj pupavci i to 6,90 g.

Prosječna količina vode u istraživanim otrovnim gljivama bila je 91,40%, a suhe tvari 8,60%.

Prosječna količina vode u svim istraživanim i jestivim i otrovnim gljivama bila je 90,69%, a suhe tvari 9,31%.

U sušenim gljivama bilo je prosječno 8,44% vode u jestivim i 9,49% u otrovnim gljivama.

#### 2. Ukupni lipidi

U 100 suhe tvari istraživanih jestivih gljiva ima prosječno 5,20 g ukupnih lipida. Najviše ih sadrži blagva (*Amanita caesarea*), tj. 8,64 g, a najmanje pečurka (*Agaricus bisporus*) i to samo 2,89 g ukupnih lipida u 100 g suhe tvari (Tab. 5).

U 100 g suhe tvari istraživanih otrovnih gljiva ima prosječno 11,49 g ukupnih lipida. Najviše ih je nađeno u suhoj tvari žućkaste pupavke (*Amanita citrina*) i to 15,74 g, a najmanje u suhoj tvari ludare (*Boletus satanas*) i to 6,64 g ukupnih lipida u 100 g suhe tvari (Tab. 5).

Jestiva gljiva pečurka (*Agaricus bisporus*) jedina je industrijski uzgojena gljiva od svih istraživanih gljiva. Suha tvar pečurke sadrži najmanje ukupnih lipida od svih istraživanih jestivih i otrovnih gljiva, tj. samo 2,89 g ukupnih lipida u 100 g suhe tvari. S obzirom na to da i samonikle pečurke prema literaturnim podacima (22, 48) sadrže lipida u količinama istog reda veličine kao i uzgojena pečurka, ne može se zaključiti, da uzgojene gljive iste vrste odnosno roda sadrže manje lipida od samoniklih gljiva.

#### 3. Nepolarni i polarni lipidi

Ukupni lipidi istraživanih jestivih gljiva sadrže nepolarnih lipida od 49,10% do 75,80%, prosječno 61,57%, a polarnih od 22,77% do 49,12%, prosječno 37,09% (Tab. 5). Omjer je između nepolarnih i polarnih lipida u istraživanim jestivim gljivama od 1:1 do 3,32:1.



Najviše se nepolarnih lipida nalazi u suhoj tvari blagve (*Amanita caesarea*, tj. 6,55%, a najmanje u suhoj tvari konstanjevčice (*Tricholoma conglobatum*) 2,07%. U konstanjevčici se nalazi jednaka količina nepolarnih i polarnih lipida i njihov je međusobni omjer 1 : 1.

Ukupni lipidi istraživanih otrovnih gljiva sadrže nepolarnih lipida od 68,02% do 83,02%, prosječno 76,18%, a polarnih od 15,96% do 31,12%, prosječno 23,06%. Omjer je između nepolarnih i polarnih lipida u istraživanim otrovnim gljivama od 2,19 : 1 do 5,24 : 1.

Najviše se nepolarnih lipida nalazi u suhoj tvari žučkaste pupavke (*Amanita citrina*), tj. 12,47%, a najmanje u suhoj tvari ludare (*Boletus satanas*) 4,52%.

Iz prikazanih rezultata u tabeli 5 vidljivo je, da istraživane otrovne gljive sadrže znatno više nepolarnih lipida od istraživanih jestivih gljiva.

#### 4. Masne kiseline nepolarnih lipida (Tab. 6)

##### A. Jestive gljive

U nepolarnim lipidima jestivih gljiva ima više nezasićenih nego zasićenih masnih kiselina. Omjer između zasićenih i nezasićenih masnih kiselina je od 1 : 2,38 do 1 : 4,99. Najviše se nezasićenih masnih kiselina nalazi u nepolarnim lipidima vrganja (*Boletus edulis*) i to 83,22%, a najmanje u nepolarnim lipidima velike sunčanice (*Macrolepiota procera*), tj. 70,43% od ukupnih masnih kiselina.

Od zasićenih masnih kiselina nazočne su laurinska (12 : 0), miristin-ska (14 : 0), pentadekan (15 : 0), palmitinska (16 : 0) i stearinska kiselina (18 : 0).

Najviše ima palmitinske kiseline i to od 10,71% (pečurka — *Agaricus bisporus*) do 24,81% (velika sunčanica — *Macrolepiota procera*), pa stearinske od 0,97% (konstanjevčica — *Tricholoma conglobatum*) do 5,49% (pečurka). Nepolarni lipidi pečurke sadrže i dosta miristin-ske kiseline, 6,74% od ukupnih masnih kiselina.

U nepolarnim lipidima svih istraživanih jestivih gljiva od nezasićenih masnih kiselina nađene su palmitoleinska (16 : 1), oleinska (18 : 1), i linolna kiselina (18 : 2), a samo u nepolarnim lipidima velike sunčanice i turčina (*Leccinum aurantium*) heptadecen kiselina (17 : 1), dok se lino-lenska kiselina (18 : 3) nalazi samo u nepolarnim lipidima pečurke (1,20%).

Od nezasićenih masnih kiselina ima mnogo oleinske i linolne kiseline. Zanimljivo je da nepolarni lipidi pečurke (*Agaricus bisporus*) sadrže najmanje oleinske kiseline, samo 5,94%, a najviše linolne kiseline i to 67,41%, od ukupnih masnih kiselina.

##### B. Otrovnne gljive

U nepolarnim lipidima otrovnih gljiva također ima više nezasićenih nego zasićenih masnih kiselina. Omjer je između zasićenih i nezasićenih masnih kiselina od 1 : 1,54 do 1 : 5,25. Najviše se nezasićenih masnih kiselina nalazi u nepolarnim lipidima muhare (*Amanita muscaria*), i to 83,98%, a najmanje u nepolarnim lipidima brezovke (*Lactarius torminosus*), i to 60,57% od ukupnih masnih kiselina (Tab. 6).

U nepolarnim lipidima istraživanih otrovnih gljiva nađene su iste zasićene masne kiseline kao i u nepolarnim lipidima istraživanih jestivih gljiva.

Najviše ima palmitinske kiseline (16:0) od 5,38% (brezovka — *Lactarius torminosus*) do 23,96% (zelena pupavka — *Amanita phalloides*). Od toga uočljivo odstupa brezovka (*Lactarius torminosus*), u čijim nepolarnim lipidima ima najviše stearinske kiseline, i to čak 33,16% od svih masnih kiselina.

Palmitoleinska (16:1), oleinska (18:1) i linolna kiselina (18:2) glavni su predstavnici nezasićenih masnih kiselina, koje su nađene u nepolarnim lipidima istraživanih otrovnih gljiva. Jedino nepolarni lipidi ludare (*Boletus satanas*) sadrže heptadecen kiselinu (17:1) i to samo 0,26% od ukupnih masnih kiselina.

U nepolarnim lipidima pravih otrovnica zelene pupavke (*Amanita phalloides*), žučkaste pupavke (*Amanita citrina*), panterovke (*Amanita pantherina*) i muhare (*Amanita muscaria*) nalazi se mnogo više oleinske nego linolne kiseline. Najviše je nezasićenih masnih kiselina nađeno u nepolarnim lipidima muhare, i to 83,98% od ukupnih masnih kiselina, a od toga je samo oleinske kiseline 70,41%.

Nepolarni lipidi i jestivih, i otrovnih gljiva sadrže više nezasićenih masnih kiselina nego zasićenih.

Nepolarni lipidi otrovnih gljiva sadrže mnogo više oleinske kiseline nego linolne, a nepolarni lipidi jestivih gljiva više linolne nego oleinske kiseline. Iznimka su nepolarni lipidi jestive gljive blagve (*Amanita caesarea*), u kojima je nađeno više oleinske nego linolne kao i u otrovnicama, a također i nepolarni lipidi otrovne gljive ludare (*Boletus satanas*), koji sadrže više linolne kiseline nego oleinske kao i nepolarni lipidi jestivih gljiva.

## 5. Masne kiseline polarnih lipida

### A. Jestive gljive

U polarnim lipidima istraživanih jestivih gljiva ima više nezasićenih masnih kiselina nego zasićenih. Omjer između zasićenih i nezasićenih masnih kiselina je od 1:2,13 do 1:4,38. Najviše se nezasićenih masnih kiselina nalazi u polarnim lipidima vrganja (*Boletus edulis*), i to 81,37%, a najmanje u polarnim lipidima zlatnožute grive (*Clavaria aurea*), odnosno 68,06% od ukupnih masnih kiselina (Tab. 7).

U polarnim lipidima svih istraživanih jestivih gljiva od zasićenih masnih kiselina nazočne su miristinska (14:0), pentadekan (15:0), palmitska (16:0) i stearinska kiselina (18:0). Laurinska je kiselina (12:0) nađena u polarnim lipidima blagve (*Boletus caesarea*), grmačice (*Clitocybe tabescens*) i vrganja (*Boletus edulis*), a margarinska kiselina (17:0) samo u polarnim lipidima zlatnožute grive (*Clavaria aurea*).

Najviše je nađeno palmitinske kiseline, i to od 10,21% (pečurka — *Agaricus bisporus*) do 26,85% (velika sunčanica — *Macrolepiota procera*). Ostale su zasićene masne kiseline zastupljene u mnogo manjim količinama.

Polarni se lipidi pečurke (*Agaricus bisporus*) razlikuju od polarnih lipida drugih istraživanih jestivih gljiva po tome, što sadrže veoma mnogo miristinske kiseline, i to 15,24% i relativno mnogo stearinske kiseline, 3,99% od ukupnih masnih kiselina.

U polarnim lipidima svih istraživanih jestivih gljiva nađene su slijedeće nezasićene masne kiseline: palmitoleinska (16 : 1), heptadecen (17 : 1), osim u vrganju (*Boletus edulis*), oleinska (18 : 1), linolna (18 : 2) i arahidonska kiselina (20 : 4), osim u zlatnožutoj grivi *Clavaria aurea*. Jedino polarni lipidi pečurke (*Agaricus bisporus*) sadrže linolensku kiselinu (18 : 3), i to 0,44% i 2,47% neidentificirane masne kiseline s više od 20 ugljikovih atoma u molekuli. Eikosatrien kiselina (20 : 3) nađena je samo u polarnim lipidima blagve (*Amanita caesarea*).

Od nezasićenih masnih kiselina u polarnim lipidima jestivih gljiva najviše ima linolne kiseline, od 32,82% (blagva — *Amanita caesarea*) do 67,23% (kostanjevčica — *Tricholoma conglobatum*). Polarni lipidi pečurke (*Agaricus bisporus*) i kostanjevčice (*Tricholoma conglobatum*) sadrže prema polarnim lipidima drugih jestivih gljiva neobično malo oleinske kiseline.

Palmitoleinska kiselina je nađena u polarnim lipidima jestivih gljiva u malim količinama. Iznimka su polarni lipidi velike sunčanice (*Macrolepiota procera*), koji sadrže 10,23% palmitoleinske kiseline.

## B. Otrovnne gljive

I u polarnim lipidima istraživanih otrovnih gljiva ima više nezasićenih nego zasićenih masnih kiselina. Omjer između zasićenih i nezasićenih masnih kiselina je od 1 : 1,81 do 1 : 4,48. Najviše se nezasićenih masnih kiselina nalazi u polarnim lipidima muhare (*Amanita muscaria*), i to 81,77%, a najmanje u polarnim lipidima žučkaste pupavke (*Amanita citrina*), 64,04% od ukupnih masnih kiselina (Tab. 7).

U polarnim lipidima otrovnih gljiva nađene su iste zasićene masne kiseline kao i u polarnim lipidima jestivih gljiva. Jedino nije nađena laurinska kiselina. Najviše se nalazi palmitinske kiseline, do 24,50%, uz iznimku panterovke (*Amanita pantherina*), čiji polarni lipidi sadrže samo 9,03% palmitinske kiseline.

U polarnim lipidima svih istraživanih otrovnih gljiva nađene su slijedeće nezasićene masne kiseline: palmitoleinska, heptadecen, oleinska, linolna i arahidonska kiselina (osim u muhari — *Amanita muscaria*). Polarni lipidi zelene i žučkaste pupavke (*Amanita phalloides* i *Amanita citrina*) sadrže i miristoleinsku kiselinu (14 : 1), a panterovke još i lino-lensku kiselinu.

U polarnim lipidima otrovnih gljiva, kao i u nepolarnim lipidima, nađeno je mnogo više oleinske nego linolne kiseline. Iznimka su polarni lipidi ludare (*Boletus satanas*), koji sadrže više linolne nego oleinske kiseline.

## 6. Masne kiseline u ukupnim lipidima gljiva

Množenjem relativnih postotaka masnih kiselina nepolarnih i polarnih lipida postocima nepolarnih i polarnih lipida u ukupnim lipidima i zbrajanjem dobivenih vrijednosti izračunati su relativni postoci masnih kiselina u ukupnim lipidima (Tab. 8).

### A. Jestive gljive

U ukupnim lipidima istraživanih jestivih gljiva ima više nezasićenih nego zasićenih masnih kiselina. Najviše ih ima u ukupnim lipidima vrganja (*Boletus edulis*) i to 81,57%, a najmanje u ukupnim lipidima velike sunčanice (*Macrolepiota procera*), 68,34%. Omjer između zasićenih i nezasićenih masnih kiselina je od 1 : 2,31 do 1 : 4,69.

Od zasićenih su masnih kiselina nađene laurinska, miristinska, pentadekan, palmitinska i stearinska kiselina. Jedino u pečurci (*Agaricus bisporus*) i turčinu (*Leccinum aurantium*) nema laurinske kiseline. Margarina je kiselina nađena samo u zlatnožutoj grivi (*Clavaria aurea*).

U ukupnim lipidima istraživanih jestivih gljiva ima najviše palmitske kiseline, i to od 10,30% u pečurci (*Agaricus bisporus*) do 25,03% u velikoj sunčanici (*Macrolepiota procera*), pa stearinske kiseline od 1,18% u kostanjevčici (*Tricholoma conglobatum*) do 4,78% u pečurci. Pečurka su i kostanjevčica bogate i miristinskom kiselinom (10,06% odnosno 8,06% od ukupnih masnih kiselina).

Palmitoleinska, heptadecen, oleinska, linolna i arahidonska kiselina glavni su predstavnici nezasićenih masnih kiselina u ukupnim lipidima jestivih gljiva. Jedino vrganj (*Boletus edulis*) ne sadrži heptadecen kiselinu, a zlatnožuta griva (*Clavaria aurea*) arahidonsku kiselinu. Eikosatrien kiselina nađena je u blagvi (*Amanita caesarea*), a linolenska i jedna neidentificirana kiselina koja ima više od dvadeset ugljikovih atoma u molekuli nađene su u pečurci (*Agaricus bisporus*).

Od nezasićenih masnih kiselina najviše ima linolne kiseline, a zatim oleinske kiseline. Najviše je linolne kiseline nađeno u ukupnim lipidima kostanjevčice (*Tricholoma conglobatum*), i to 64,28%, a oleinske u lipidima blagve (*Amanita caesarea*) 51,14%. Lipidi pečurke (*Agaricus bisporus*) i kostanjevčice sadrže iznimno malo oleinske kiseline (4,91% odnosno 8,76%). Zanimljivo je, da je u ukupnim lipidima tih dviju jestivih gljiva nađeno razmjerno mnogo miristinske kiseline, i to 10,06% odnosno 8,06% od ukupnih masnih kiselina.

Od esencijalnih masnih kiselina linolne, linolenske i arahidonske kiseline, jedino pečurka (*Agaricus bisporus*) sadrži sve tri. Ostale istraživane jestive gljive sadrže linolnu i arahidonsku kiselinu. Iznimka je zlatnožuta griva (*Clavaria aurea*), koja ne sadrži arahidonsku nego samo linolnu kiselinu.

Kostanjevčica (*Tricholoma conglobatum*), pečurka (*Agaricus bisporus*) i vrganj (*Boletus edulis*) razlikuju se od ostalih istraživanih jestivih gljiva po tome, što njihovi ukupni lipidi sadrže velike količine esencijalnih masnih kiselina (linolna + linolenska + arahidonska kiselina), i to kostanjevčice 65,95%, pečurke 64,20%, a vrganja 61,54% od ukupnih

masnih kiselina. Preračunavanjem relativnih postotaka esencijalnih masnih kiselina u lipidima istraživanih jestivih gljiva na suhu tvar gljiva, dobiveni su rezultati koji pokazuju da najviše esencijalnih masnih kiselina sadrži turčin (*Leccinum aurantium*) i to 2,85%, pa vrganj (*Boletus edulis*) i kostanjevčica (*Tricholoma conglobatum*) 2,78% od ukupnih masnih kiselina.

#### B. Otrovne gljive

I u ukupnim lipidima istraživanih otrovnih gljiva ima više nezasićenih nego zasićenih masnih kiselina. Najviše nezasićenih masnih kiselina sadrže ukupni lipidi muhare (*Amanita muscaria*), i to 83,25%, a najmanje ukupni lipidi brezovke (*Lactarius torminosus*) 61,54% od ukupnih masnih kiselina. Omjer između zasićenih i nezasićenih masnih kiselina je od 1:1,66 do 1:5,01.

U otrovnim su gljivama nađene iste zasićene masne kiseline kao i u istraživanim jestivim gljivama, jedino nema laurinske kiseline. Samo su u brezovci (*Lactarius torminosus*) i ludari (*Boletus satanas*) nađeni tragovi laurinske kiseline. Margarinska je kiselina nađena samo u ludari.

Od zasićenih masnih kiselina u ukupnim lipidima istraživanih otrovnih gljiva najviše ima palmitinske kiseline, i to od 10,32% u brezovci (*Lactarius torminosus*) do 23,75% u žučkastoj pupavci (*Amanita citrina*) i stearinske kiseline od 1,49% u ludari (*Boletus satanas*) do 8,35% u panterovci (*Amanita pantherina*). Iznimka je brezovka lipidi koje sadrže neobično mnogo stearinske kiseline, tj. 25,68% od ukupnih masnih kiselina.

Palmitoleinska, heptadecen, oleinska, linolna i arahidonska kiselina jesu nezasićene masne kiseline koje su nađene u istraživanim otrovnim gljivama. Jedina je iznimka muhara (*Amanita muscaria*) koja ne sadrži arahidonsku kiselinu. Osim spomenutih nezasićenih masnih kiselina u zelenoj pupavci (*Amanita phalloides*) i u žučkastoj pupavci (*Amanita citrina*) nađene su vrlo male količine miristoleinske kiseline (0,77% odnosno 0,27%). Samo panterovka (*Amanita pantherina*) sadrži linolensku kiselinu, i to 0,37% od ukupnih masnih kiselina u ukupnim lipidima.

Od nezasićenih masnih kiselina najviše ima oleinske i linolne kiseline. U ukupnim je lipidima muhare (*Amanita muscaria*) nađeno najviše oleinske kiseline, i to 65,55%, a najmanje u lipidima ludare (*Boletus satanas*), 26,46%. Ukupni lipidi ludare sadrže najviše linolne kiseline, i to 45,93%, a zelene pupavke (*Amanita phalloides*) najmanje, 15,76% od ukupnih masnih kiselina. Ukupni lipidi muhare (*Amanita muscaria*) sadrže najviše nezasićenih masnih kiselina, od kojih oleinske kiseline ima 65,55% od ukupnih masnih kiselina.

#### IV. ZAKLJUČCI — CONCLUSIONS

Sistematski su istraživane jestive i otrovne gljive užega i šireg zagrebačkog područja. Od toga je bilo osam jestivih i šest otrovnih gljiva. Sve su istraživane gljive osim jedne jestive (pečurka — *Agaricus bisporus*) samonikle gljive zagrebačkog područja.

Istraživane su slijedeće gljive:

- I. *Samonikle jestive gljive*:  
blagva (*Amanita caesarea* Quel.),  
velika sunčanica (*Macrolepiota procera* Sing.),  
kostanjevčica (*Tricholoma conglobatum* Vitt.),  
grmačica (*Clitocybe tabescens* Scop.),  
zlatnožuta griva (*Clavaria aurea* Fr.),  
vrganj (*Boletus edulis* Bull.),  
turčin (*Leccinum aurantium* Bull.).
- II. *Industrijski uzgojene jestive gljive*:  
pečurka (*Agaricus bisporus* Lange).
- III. *Samonikle otrovne gljive*:  
zeleno pupavka (*Amanita phalloides* Fr.),  
žučkasta pupavka (*Amanita citrina* Gray),  
panterovka (*Amanita pantherina* Quel),  
muhara (*Amanita muscaria* Hooke),  
brezovka (*Lactarius torminosus* Fr. ex Schöff.),  
ludara (*Boletus satanas* Lenz.).

U svježim su gljivama određivane količine vode odnosno suhe tvari, a u sušenim gljivama količine vode i ukupnih lipida.

U izdvojenim su ukupnim lipidima određivane količine nepolarnih i polarnih lipida i u njima sastav viših masnih kiselina (relativni postoci) plinsko-tekućinskom razdjelnom kromatografijom (GLC).

Na osnovi dobivenih rezultata određivanja količina vode, suhe tvari i ukupnih lipida (Tab. 4 i 5) može se zaključiti:

1. U svježim istraživanim jestivim gljivama bilo je prosječno 90,16% vode i 9,84% suhe tvari.

Najviše je suhe tvari bilo u svježem vrganju (*Boletus edulis*) 11,68%, a najmanje u svježoj blagvi (*Amanita caesarea*), i to 8,33%.

2. U svježim istraživanim otrovnim gljivama bilo je prosječno 91,40% vode i 8,60% suhe tvari. Najviše je suhe tvari bilo u svježoj žučkastoj pupavci (*Amanita citrina*) 9,90%, a najmanje u svježoj zelenoj pupavci (*Amanita phalloides*), i to 6,90%.

3. U suhoj tvari istraživanih jestivih gljiva nađeno je manje ukupnih lipida nego u suhoj tvari istraživanih otrovnih gljiva.

Prosječna količina ukupnih lipida u jestivim gljivama bila je 5,20 g, a u otrovnim gljivama 11,49 g u 100 g suhe tvari.

4. Istraživane gljive roda *Amanita* sadrže veće količine ukupnih lipida nego istraživane gljive drugih rodova.

U rodu *Amanita* nalaze se jedine tri smrtno otrovne gljive. Osim tih nalaze se četiri otrovne gljive, koje oštećuju živčani sustav i dvije jestive gljive. Od tih su gljiva istraživane jedna jestiva i četiri otrovne.

U 100 g suhe tvari istraživanih gljiva roda *Amanita* nađene su slijedeće količine ukupnih lipida:

|   |         |
|---|---------|
| u jestivoj blagvi ( <i>Amanita caesarea</i> )                   | 8,64 g  |
| u smrtno otrovnoj zelenoj pupavci ( <i>Amanita phalloides</i> ) | 13,46 g |
| u otrovnoj žučkastoj pupavci ( <i>Amanita citrina</i> )         | 15,74 g |
| u otrovnoj panterovci ( <i>Amanita pantherina</i> )             | 13,79 g |
| u otrovnoj muhari ( <i>Amanita muscaria</i> )                   | 10,41 g |

Ti podaci potkrepljuju zaključak, da otrovne gljive sadrže veće količine ukupnih lipida od jestivih gljiva.

Na temelju eksperimentalnih rezultata istraživanja izdvojenih ukupnih lipida može se zaključiti slijedeće:

1. Sve istraživane otrovne gljive sadrže mnogo veće količine nepolarnih lipida nego polarnih (Tab. 5).

I istraživane jestive gljive sadrže veće količine nepolarnih lipida ali ne sve, kao što je slučaj kod otrovnih gljiva (Tab. 5).

Omjeri između polarnih (PL) i nepolarnih lipida (NL) u istraživanim gljivama (Tab. 5) jesu:

| Jestive gljive:               | PL/NL    | Otrovne gljive:             | PL/NL    |
|-------------------------------|----------|-----------------------------|----------|
| blagva                        |          | panterovka                  |          |
| <i>Amanita caesarea</i>       | 1 : 3,32 | <i>Amanita pantherina</i>   | 1 : 5,24 |
| turčin                        |          | žučkasta pupavka            |          |
| <i>Leccinum aurantium</i>     | 1 : 2,51 | <i>Amanita citrina</i>      | 1 : 3,94 |
| grmačica                      |          | zelena pupavka              |          |
| <i>Clitocybe tabescens</i>    | 1 : 1,91 | <i>Amanita phalloides</i>   | 1 : 3,92 |
| velika sunčanica              |          | brezovka                    |          |
| <i>Macrolepiota procera</i>   | 1 : 1,78 | <i>Lactarius torminosus</i> | 1 : 3,42 |
| pečurka                       |          | muhara                      |          |
| <i>Agaricus bisporus</i>      | 1 : 1,42 | <i>Amanita muscaria</i>     | 1 : 2,47 |
| zlatnožuta griva              |          | ludara                      |          |
| <i>Clavaria aurea</i>         | 1 : 1,42 | <i>Boletus satanas</i>      | 1 : 2,19 |
| vrganj                        |          |                             |          |
| <i>Boletus edulis</i>         | 1 : 1,20 |                             |          |
| kostanjevčica                 |          |                             |          |
| <i>Tricholoma conglobatum</i> | 1 : 1    |                             |          |

Iz prikazanih omjera između polarnih i nepolarnih lipida vidljive su razlike u količinama polarnih i nepolarnih lipida u istraživanim jestivim i otrovnim gljivama.

Jestiva gljiva kostanjevčica (*Tricholoma conglobatum*) sadrži jednake količine i polarnih i nepolarnih lipida. Ostale jestive gljive sadrže malo veće količine nepolarnih nego polarnih lipida, a jedino lagva (*Amanita caesarea*) i turčin (*Leccinum aurantium*) mnogo više nepolarnih nego polarnih lipida. Iz toga slijedi zaključak, da nazočnost veće količine nepolarnih lipida od polarnih nije značajka jestivih gljiva.

Na osnovi omjera između polarnih i nepolarnih lipida u istraživanim otrovnim gljivama može se zaključiti, da je značajka otrovnih gljiva ta, da sadrže mnogo veće količine nepolarnih nego polarnih lipida.

Međutim, ne može se tvrditi da se povećanjem otrovnosti gljive jednoliko povećava količina nepolarnih lipida. To je vidljivo iz prikazanog omjera između polarnih i nepolarnih lipida. Najotrovnija gljiva, smrtna otrovnica zelena pupavka (*Amanita phalloides*) ne sadrži najveću količinu nepolarnih lipida, pa se prema omjeru između polarnih i nepolarnih lipida nalazi na trećem mjestu.

2. U lipidima istraživanih jestivih i otrovnih gljiva nađene su slijedeće masne kiseline:

*Žasićene masne kiseline:*

12 : 0 — laurinska kiselina, 14 : 0 — miristinska kiselina, 15 : 0 — pentadekan kiselina, 16 : 0 — palmitinska kiselina, 17 : 0 — margarinska kiselina, 18 : 0 — stearinska kiselina.

*Nezasićene masne kiseline:*

14 : 1 — miristoleinska kiselina, 16 : 1 — palmitoleinska kiselina, 17 : 1 — heptadecen kiselina, 18 : 1 — oleinska kiselina, 18 : 2 — linolna kiselina, 18 : 3 — linolenska kiselina, 20 : 3 — eikosatrien kiselina, 20 : 4 — arahidonska kiselina,  $\text{C}_{20}$  — neidentificirana kiselina s više od 20, C-atoma u molekuli.

3. U lipidima svih istraživanih, i jestivih, i otrovnih gljiva nađene su zasićene masne kiseline miristinska, pentadekan, palmitinska i stearinska kiselina, i nezasićene palmitoleinska, oleinska i linolna kiselina (Tab. 6, 7 i 8).

4. U kvalitativnom sastavu masnih kiselina istraživanih jestivih i otrovnih gljiva nema većih razlika.

5. I u nepolarnim i u polarnim lipidima i jestivih i otrovnih gljiva nalaze se veće količine nezasićenih nego zasićenih masnih kiselina (Tab. 6 i 7).

Omjeri između zasićenih (ZMK) i nezasićenih masnih kiselina (NMK) u nepolarnim lipidima istraživanih gljiva (Tab. 6) jesu:

| <i>Jestive gljive:</i>        | ZMK/NMK  | <i>Otrovne gljive:</i>      | ZMK/NMK  |
|-------------------------------|----------|-----------------------------|----------|
| vrganj                        |          | muhara                      |          |
| <i>Boletus edulis</i>         | 1 : 4,99 | <i>Amanita muscaria</i>     | 1 : 5,25 |
| zlatnožuta griva              |          | panterovka                  |          |
| <i>Clavaria aurea</i>         | 1 : 3,68 | <i>Amanita pantherina</i>   | 1 : 3,75 |
| kostanjevčica                 |          | ludara                      |          |
| <i>Tricholoma conglobatum</i> | 1 : 3,61 | <i>Boletus satanas</i>      | 1 : 3,20 |
| grmačica                      |          | žučkasta pupavka            |          |
| <i>Clitocybe tabescens</i>    | 1 : 3,55 | <i>Amanita citrina</i>      | 1 : 2,74 |
| turčin                        |          | zeleno pupavka              |          |
| <i>Leccinum aurantium</i>     | 1 : 3,36 | <i>Amanita phalloides</i>   | 1 : 2,57 |
| blagva                        |          | brezovka                    |          |
| <i>Amanita caesarea</i>       | 1 : 3,26 | <i>Lactarius torminosus</i> | 1 : 1,54 |
| pečurka                       |          | Srednja vrijednost          | 1 : 3,17 |
| <i>Agaricus bisporus</i>      | 1 : 3,10 |                             |          |
| velika sunčanica              |          |                             |          |
| <i>Macrolepiota procera</i>   | 1 : 2,38 |                             |          |
| Srednja vrijednost            | 1 : 3,62 |                             |          |

Od jestivih istraživanih gljiva najviše nezasićenih masnih kiselina sadrže nepolarni lipidi vrganja (*Boletus edulis*), a od otrovnih gljiva nepolarni lipidi muhare (*Amanita muscaria*).

Omjeri između zasićenih (ZMK) i nezasićenih masnih kiselina (NMK) u polarnim lipidima istraživanih gljiva (Tab. 7) jesu:



| <i>Jestive gljive:</i>        | ZMK/NMK  | <i>Otrovne gljive:</i>      | ZMK/NMK  |
|-------------------------------|----------|-----------------------------|----------|
| vrganj                        |          | muvara                      |          |
| <i>Boletus edulis</i>         | 1 : 4,38 | <i>Amanita muscaria</i>     | 1 : 4,48 |
| blagva                        |          | ludara                      |          |
| <i>Amanita caesarea</i>       | 1 : 4,34 | <i>Boletus satanas</i>      | 1 : 4,07 |
| grmačica                      |          | panterovka                  |          |
| <i>Clitocybe tabescens</i>    | 1 : 4,02 | <i>Amanita pantherina</i>   | 1 : 3,84 |
| turčin                        |          | zelena pupavka              |          |
| <i>Laccinum aurantium</i>     | 1 : 3,52 | <i>Amanita phalloides</i>   | 1 : 2,27 |
| kostanjevčica                 |          | brezovka                    |          |
| <i>Tricholoma conglobatum</i> | 1 : 3,12 | <i>Lactarius torminosus</i> | 1 : 2,14 |
| pečurka                       |          | žučkasta pupavka            |          |
| <i>Agaricus bisporus</i>      | 1 : 2,22 | <i>Amanita citrina</i>      | 1 : 1,81 |
| velika sunčanica              |          |                             |          |
| <i>Macrolepiota procera</i>   | 1 : 2,20 | Srednja vrijednost          | 1 : 3,10 |
| zlatnožuta griva              |          |                             |          |
| <i>Clavaria aurea</i>         | 1 : 2,13 |                             |          |
| Srednja vrijednost            | 1 : 3,24 |                             |          |

Od istraživanih jestivih gljiva najviše nezasićenih masnih kiselina sadrže polarni lipidi vrganja (*Boletus edulis*), zatim blagve (*Amanita caesarea*) i grmačice (*Clitocybe tabescens*), a od istraživanih otrovnih gljiva polarni lipidi muhare (*Amanita muscaria*) i ludare (*Boletus satanas*).

Omjeri između zasićenih (ZMK) i nezasićenih masnih kiselina (NMK) u ukupnim lipidima istraživanih gljiva (Tab. 8) jesu:

| <i>Jestive gljive:</i>        | ZMK/NMK  | <i>Otrovne gljive:</i>      | ZMK/NMK  |
|-------------------------------|----------|-----------------------------|----------|
| vrganj                        |          | muvara                      |          |
| <i>Boletus edulis</i>         | 1 : 4,69 | <i>Amanita muscaria</i>     | 1 : 5,01 |
| grmačica                      |          | panterovka                  |          |
| <i>Clitocybe tabescens</i>    | 1 : 3,70 | <i>Amanita pantherina</i>   | 1 : 3,76 |
| blagva                        |          | ludara                      |          |
| <i>Amanita caesarea</i>       | 1 : 3,47 | <i>Boletus satanas</i>      | 1 : 3,44 |
| turčin                        |          | zelena pupavka              |          |
| <i>Leccinum aurantium</i>     | 1 : 3,40 | <i>Amanita phalloides</i>   | 1 : 2,50 |
| kostanjevčica                 |          | žučkasta pupavka            |          |
| <i>Tricholoma conglobatum</i> | 1 : 3,35 | <i>Amanita citrina</i>      | 1 : 2,50 |
| zlatnožuta griva              |          | brezovka                    |          |
| <i>Clavaria aurea</i>         | 1 : 2,88 | <i>Lactarius torminosus</i> | 1 : 1,66 |
| pečurka                       |          |                             |          |
| <i>Agaricus bisporus</i>      | 1 : 2,68 | Srednja vrijednost          | 1 : 3,14 |
| velika sunčanica              |          |                             |          |
| <i>Macrolepiota procera</i>   | 1 : 2,31 |                             |          |
| Srednja vrijednost            | 1 : 3,31 |                             |          |

Od istraživanih jestivih gljiva najviše nezasićenih masnih kiselina sadrže ukupni lipidi vrganja (*Boletus edulis*), i to 81,57%, a od istraživanih otrovnih gljiva ukupni lipidi muhare (*Amanita muscaria*), i to 83,25% od ukupnih masnih kiselina (Tab. 8).

Kada su postoci masnih kiselina u lipidima bili preračunani na suhu tvar gljiva, dobiveni su rezultati koji pokazuju da najviše nezasićenih masnih kiselina sadrži od jestivih gljiva blagva (*Amanita caesarea*) i to 6,62%, a od otrovnih žučkasta pupavka (*Amanita citrina*) 11,09% od ukupnih masnih kiselina.

Otrovnost gljiva i količina nezasićenih masnih kiselina ne zavise uzajamno jedna od druge. Smrtna se otrovnica zelena pupavka (*Amanita phalloides*) po količini nezasićenih masnih kiselina u suhoj tvari gljive nalazi na trećem mjestu, a po količini nezasićenih masnih kiselina u ukupnim lipidima istom na četvrtom mjestu.

6. Od zasićenih masnih kiselina najviše ima u svim istraživanim gljivama, i jestivim i otrovnim, palmitinske kiseline, a od nezasićenih oleinske i linolne kiseline (Tab. 8).

7. Sve istraživane jestive gljive osim blagve (*Amanita caesarea*) i zlatnožute grive (*Clavaria aurea*) sadrže više linolne nego oleinske kiseline.

Sve istraživane otrovne gljive osim ludare (*Boletus satanas*) sadrže više oleinske nego linolne kiseline.

Zanimljivo je, da jestiva gljiva blagva (*Amanita caesarea*) sadrži mnogo više oleinske nego linolne kiseline kao i otrovne gljive istog roda *Amanitae* zelena pupavka (*Amanita phalloides*), žučkasta pupavka (*Amanita citrina*), panterovka (*Amanita pantherina*) i muhara (*Amanita muscaria*).

Obratan je slučaj kod gljiva roda *Boletus*. Jestive gljive tog roda vrganj (*Boletus edulis*) i turčin (*Leccinum aurantium*) i otrovna gljiva ludara (*Boletus satanas*) sadrže više linolne nego oleinske kiseline.

8. Nazočnost esencijalne arahidonske kiseline nije bitna značajka ni jestivih, ni otrovnih gljiva. Ta kiselina nije nađena u jednoj jestivoj gljivi zlatnožutoj grivi (*Clavaria aurea*) i u jednoj otrovnoj gljivi muhari (*Amanita muscaria*), a nađena je u drugim istraživanim gljivama (Tab. 8).

9. Esencijalna arahidonska kiselina nađena je samo u polarnim lipidima istraživanih jestivih i otrovnih gljiva (Tab. 7), pa je za potpunu analizu masnih kiselina (kvalitativnu i kvantitativnu) potrebno ekstrahirati ukupne lipide, a ne kao što se u većini dosadašnjih slučajeva iz bilja ekstrahiralo samo nepolarne lipide (petroleterški ili eterski ekstrakt) poznatije pod nazivom masti i ulja odnosno neutralni lipidi.

10. Od istraživanih jestivih gljiva turčin (*Leccinum aurantium*), vrganj (*Boletus edulis*) i kostanjevčica (*Tricholoma conglobatum*) sadrže najviše esencijalnih masnih kiselina (str. 142) pa su s tog stajališta prehrambeno najvrednije.

To su tri najpoznatije domaće jestive gljive i skoro svake godine ih ima mnogo u okolici Zagreba.

11. Na osnovi pokusnih rezultata (količina ukupnih lipida, omjera između polarnih i nepolarnih lipida i količinskih razlika između oleinske i linolne kiseline) vidljivo je, da se istraživane gljive botaničkog roda *Amanita* razlikuju od istraživanih gljiva drugih rodova.

Bile su istraživane slijedeće gljive roda *Amanita*:

|  |                |
|--|----------------|
| blagva ( <i>Amanita caesarea</i> )           | jestiva gljiva |
| zelena pupavka ( <i>Amanita phalloides</i> ) | smrtno otrovna |
| žučkasta pupavka ( <i>Amanita citrina</i> )  | otrovna gljiva |
| panterovka ( <i>Amanita pantherina</i> )     | otrovna gljiva |
| muhara ( <i>Amanita muscaria</i> )           | otrovna gljiva |

Sve istraživane gljive tog roda sadrže veće količine ukupnih lipida u suhoj tvari gljiva (Tab. 5) od drugih istraživanih gljiva.

Osim toga sve nabrojene gljive roda *Amanita* sadrže mnogo više nepolarnih nego polarnih lipida (Tab. 5).

Za sve je istraživane gljive roda *Amanita* značajno to što sadrže mnogo veće količine oleinske nego linolne kiseline.

Na osnovi tih podataka može se zaključiti, da gljive istog roda, i jestive i otrovne, imaju određene kemijske sličnosti. To su u prvom redu količine ukupnih lipida, omjeri između polarnih i nepolarnih lipida, i količine oleinske i linolne kiseline.

#### LITERATURA — REFERENCES

1. Allen C. F. and P. Good, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 42, 610 (1965).
2. Ansell G. B. and J. N. Hawthorne, *Phospholipids*, Elsevier Publishing Company, Amsterdam—London—New York, 1964, str. 1—79.
3. Balenović K., D. Cerar, B. Gašpert i T. Galijan, *Arhiv Kem.*, 27, 107 (1955).
4. Balenović K., D. Cerar, Z. Pučar i V. Škarić, *Arhiv Kem.*, 27, 15 (1955).
5. Balint A. J., E. Kyriakides, L. H. Spitzer and S. E. Morrison, *J. Lipid Res.*, 6, 96 (1965).
6. Bamberger M. und A. Landsiedl, *Monatsh. Chem.*, 26, 1109 (1905).
7. Bard L. und J. Zellner, *Monatsh. Chem.*, 44, 9 (1923).
8. Beerthuis R. K. and J. G. Keppler, *Nature*, 179, 731 (1957).
9. Beiss U., *Planta Med.*, 12, 252 (1964).
10. Belcher R. and A. L. Codberg, *Semimicro Quantitative Organic Analysis*, Longmans, Green and Co., 1945.
11. Bertram S. H., *Z. Deutsche Öl- und Fett-Ind.*, 45, 733 (1925).
12. Bissinger T., *Arch. Pharm.*, 221, 321 (1883).
13. Blagaić K., *Gljive naših krajeva, vlastita naklada*, Zagreb, 1931, str. 71—262.
14. Bobbit J. M., *Thin-layer Chromatography*, Reinhold Publishing Corporation, New York, 1963, str. 1—30.
15. Body D. R., F. B. Shorland and J. P. Gass, *Biochim. Biophys. Acta*, 125, 207 (1966).
16. Bogojevski D., Ž. Prošić i B. Vračarić, *Hrana i ishrana*, 5, 293 (1967).
17. Bonner J. and J. E. Varner, *Plant Biochemistry*, Academic Press, New York—London, 1965, str. 66—72.
18. Bonnet J. L., *Application de la chromatographie sur papier à l'étude de divers champignons*, monografija, I, 1959, str. 239—291.
19. Bougault J. et C. Charaux, *C. R. Acad. Sci. Fr.*, 153, 572 (1911).
20. Bouillon — E. Lagrange, *Ann. Chim.*, 51, 75 (1804), loc. cit. 18.
21. Bowman R. D. and R. O. Mumma, *Biochim. Biophys. Acta*, 144, 501 (1967).
22. Bracco U., J. J. Wuhrmann et R. H. Egli, *Rev. Franç. Corps Gras*, 14, 707 (1967).
23. Braconnot H., *Ann. Chim.*, 80, 272 (1811), loc. cit. 18.
24. Braconnot H., *Ann. Chim.*, 87, 237 (1813), loc. cit. 18.
25. Eregant N. und Z. Turk, *Bull. Scientifique*, 15, 158 (1970).
26. Browning B. L., *Methods of Wood Chemistry*, Interscience Publishers, New York—London—Sydney, Vol. I., 1967, str. 138—159.
27. Butkus A. and J. N. Berretoni, *Lipids*, 2, 212 (1967).
28. Bygrave F. L., *J. Biol. Chem.*, 244, 4768 (1969).

29. *Cerbulis J., Agr. Food Chem., 5, 784 (1967).*
30. *Clayton P. A. and C. E. Rowe, Biochem. J., 101, 674 (1966).*
31. *Craig B. M. and N. L. Murty, J. Am. Oil Chemists 'Soc., 36, 549 (1959).*
32. *Crider Q. E., P. Alaupović, J. Hillsberry, C. Yen and R. H. Bradford, J. Lipid Res., 5, 479 (1964).*
33. *Crooper F. R. and A. Heywood, Nature, 174, 1063 (1954).*
34. *Davis J. T., R. B. Bridges and J. G. Coniglio, Biochem. J., 98, 342 (1966).*
35. *De Bohner L. S., E. F. Soto and T. De Cohan, J. Chromatog., 17, 513 (1965).*
36. *Deur-Šiftar Đ., Osnove plinske kromatografije, Tehnološki fakultet u Zagrebu, 1968, str. 1—38.*
37. *Dolev A. and H. S. Olcott, J. Am. Oil Chemists 'Soc., 42, 1046 (1965).*
38. *Ellis M. T., Biochem. J., 12, 173 (1918).*
39. *Fieser L. F. i M. Fieser, Uvod u organsku hemiju, I. knjiga, Savez studenata Prirodno-matematičkog fakulteta, Beograd, 1960, str. 360.*
40. *Filajdić M., Kemija u industriji, IV. 41 (1955).*
41. *Filajdić M., D. Viličić i D. Štrucelj, Kemija u industriji, 9, 757 (1965).*
42. *Filipović I. i P. Sabioncello, Laboratorijski priručnik I/3, Tehnička knjiga Zagreb, 1965, str. 99—114.*
43. *Folch J., I. Ascoli, M. Lees, J. A. Meath and N. F. Le Baron, J. Biol. Chem., 191, 833 (1951).*
44. *Folch J., M. Lees and G. H. Sloane-Stanley, J. Biol. Chem., 226, 497 (1957).*
45. *Fritsch K., Arch. Pharm., 227, 193 (1889).*
46. *Galanos D. S. and V. M. Kapoulas, J. Lipid Res., 3, 134 (1962).*
47. *Galanos D. S. and V. M. Kapoulas, Biochim. Biophys. Acta, 98, 293 (1965).*
48. *Gobley M., J. Pharm., III. 81 (1856), loc. cit. 18.*
49. *Goris A. et M. Mascré, C. R. Acad. Sci. Fr., 153, 1082 (1911).*
50. *Gray G. M. and M. Macfarlane, Biochem. J., 70, 409 (1958).*
51. *Grom J., Gobe, Mladinska knjiga, Ljubljana, 1964.*
52. *Hadorn H. und K. Zürcher, Dtsch. Lebensm.-Rdsch., 66, 77 (1970).*
53. *Hagan S. N., E. W. Murphy and L. M. Shelley, J. Ass. Agr. Chemists, 50, 250 (1967).*
54. *Hanahan D. J. and J. N. Olley, J. Biol. Chem., 231, 318 (1958).*
55. *Hanahan D. J., Lipids Chemistry, John Wiley & Sons Inc. New York, 1960, str. 1—39 i 217.*
56. *Harris P. and A. T. James, Biochem. J., 112, 331 (1969).*
57. *Hartmann E. und J. Zellner, Monatsh. Chem., 50, 193 (1928).*
58. *Heinisch W. und J. Zellner, Monatsh. Chem., 25, 537 (1904).*
59. *Herb S. F., P. Magidman and R. W. Riemenschneider, J. Am. Oil Chemists 'Soc., 37, 127 (1960).*
60. *Hilditch T. P., The Chemical Constitution of Natural Fats, Third edition, Champan & Hall Ltd., London, 1956, str. 574—581.*
61. *Hilditch T. P. and P. N. Williams, The Chemical Constitution of Natural Fats, fourth edition, Chapman & Hall, London, 1964, str. 676—699.*
62. *Holjkin J. I., Hromatografija v himii drevesiny, Lesnaja promyšlennost', Moskva, 1968, str. 20—23.*
63. *Hughes D. H., Proc. Intern. Conf. Sci. Aspects Mushroom Growing, 5th, Philadelphia, 1962, str. 540—546.*
64. *Hughes B. P. and F. F. Frais, Biochem. J., 96, 6P (1965).*
65. *Izmailov N. A. & M. S. Shraiber, Farmatsiya, 3, 1 (1938), Chem. Abstr., 34, 855 (1940).*
66. *Jack R. C. M., J. Am. Oil Chemists 'Soc., 42, 1051 (1965).*
67. *James A. T. and A. J. P. Martin, Brit. Med. Bull., 10, 170 (1954).*
68. *Jasinska M. and J. Szymczak, Roczniki Panstwowego Zakladu Hig., 17, 193 (1966), Chem. Abstr., 65, 9625 d (1966).*
69. *Johnston P. V. and B. I. Roots, Biochem. J., 98, 157 (1966).*
70. *Kaić M., D. Viličić, F. Mihelić i L. Barišić, Farm. Glas., 23, 317 (1967).*
71. *Kaufmann H. P., Analyse der Fette und Fettprodukte, Springer, Berlin—Göttingen—Heidelberg, 1958.*
72. *Kaufmann H. P., S. S. Radwan und A. K. S. Ahmad, Fette — Seifen — Anstrichmittel, 68, 261 (1966).*
73. *Kelley T. F., J. Chromatog., 22, 456 (1966).*
74. *Kolattukudy P. E., Lipids, 5, 398 (1970).*

75. Kopaczyk C. K. and S. N. Radin, *J. Lipid Res.*, 6, 140 (1965).
76. Kotani M., K. Seiki, A. Yamashita, A. Takashima, T. Nakagawa and I. Horii, *J. Lipid Res.*, 8, 181 (1967).
77. Krajčinović M., Analiza masti i ulja i drugih produkata organske kemijske industrije, Sveučilišna litografija, Zagreb, 1950, str. 69—139.
78. Lee F. A. and L. R. Mattick, *J. Food sci.*, 26, 273 (1961).
79. Leopold H., *Z. Lebensm. Untersuch.—Forsch.*, 86, 220 (1943).
80. Lepage M., *Lipids*, 2, 244 (1967).
81. Long C. and D. A. Staples, *Biochem. J.*, 73, 385 (1959).
82. Long C. and D. A. Staples, *Biochem. J.*, 78, 179 (1961).
83. Lösecke A., *Arch. Pharm.*, 209, 133 (1876).
84. Lovelock J. E., *J. Chromatog.*, 1, 1 (1958).
85. Lucas C.C., J. M. Patterson und J. H. Ridout, *Arch. Biochem. Biophysics*, 78, 546 (1958).
86. Maggioni A., C. Passera, F. Renosto and E. Benetti, *J. Agr. Food Chem.*, 16, 517 (1968).
87. Mangold H. K., *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 38, 708 (1961).
88. Margewicz K., Dissert. Kaisl. Med. Akad. St. Petersburg, 1883, loc. cit. 18.
89. Marinetti G. V., *J. Lipid Res.*, 3, 1 (1962).
90. Marshal C. L. and A. D. Brown, *Biochem. J.*, 110, 441 (1968).
91. Mc Killican M. E., R. P. A. Sims, F. B. Johnston and J. C. Mes, *Cereal Chem.*, 45, 512 (1968).
92. Medcalf D. G., V. L. Youngs and K. A. Gilles, *Cereal Chem.*, 45, 88 (1968).
93. Metcalfe L. D. and A. A. Schmitz, *Anal. Chem.*, 33, 363 (1961).
94. Mihajlović M. Lj., G. A. Garton, M. Antić i D. Hadžijev, *Glasnik Hem. Društva*, 28, 179 (1963).
95. Monasterio G. & G. Berti, *Arch. Ricambio*, 15, 165 (1951).
96. Mondy N. I., A. Bourque, B. Breslow and L. R. Mattick, *J. Food Sci.*, 30, 420 (1965).
97. Nelson G. J., *Lipids*, 2, 323 (1967).
98. Newman H. A., S. E. Gordesky, C. Hoppel and C. Cooper, *Biochem. J.*, 107, 381 (1968).
99. Nicols B. W., *Biochim. Biophys. Acta*, 70, 417 (1963).
100. Nicolaidis N., *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 42, 691 (1965).
101. Nikolić B., Biohemija, Naučna knjiga, Beograd, 1963, str. 60.
102. Opitz E., *Arch. Pharm.*, 229, 290 (1891).
103. Owens K., *Biochem. J.*, 100, 354 (1966).
104. Petkovšek V. i I. Stanič, Gobe, Mladinska knjiga, Ljubljana, 1965, str. 34—145.
105. Phillips B. M. and N. Robinson, *Clin. Chim. Acta*, 8, 832 (1963).
106. Pomeranz Y., O. Chung and J. Robinson, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 43, 45 (1966).
107. Pons W. A. Jr., and V. L. Frampton, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 42, 786 (1965).
108. Rac M. Ulja i masti, Poslovno udruženje proizvođača biljnih ulja, Beograd, 1964, str. 23—24.
109. Rahn J. J. and R. T. Holman, *J. Lipid Res.*, 5, 169 (1964).
110. Ratcliffe A., *Biochem. J.*, 31, 240 (1937).
111. Rogina B., Biokemija, Sveučilište u Zagrebu, 1968, str. 35.
112. Roots I. B. and P. V. Johnston, *Biochem. J.*, 94, 61 (1965).
113. Rosenthal R., *Monatsh. Chem.*, 43, 237 (1922).
114. Rouser G., G. Kritchevsky, D. Heller and E. Lieber, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 40, 425 (1963).
115. Rouser G., C. Galli, E. Lieber, M. L. Blank and O. S. Privett, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 41, 836 (1964).
116. Rouser G., G. Kritchevsky, C. Galli and D. Heller, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 42, 215 (1965).
117. Rouser G., G. Kritchevsky, G. Simon and G. J. Nelson, *Lipids*, 2, 37 (1967).
118. Rouser G., and G. Kritchevsky, *Lipids*, 4, 599 (1969).
119. Sarudi I., *Z. Lebensm. Untersuch.—Forsch.*, 82, 451 (1941).
120. Sastry P. S. and M. Kates, *Biochemistry*, 3, 1271 (1964).
121. Schettler G., *Lipids and lipidoses*, Springer—Verlag, Berlin—Heidelberg—New York, 1967, str. 1—25.
122. Schormüller J., *Handbuch der Lebensmittelchemie*, Band I., Springer—Verlag, Berlin, 1965, str. 308—310.

123. Scott T. W., B. F. Good and K. A. Ferguson, *Endocrinology*, 79, 949 (1966).
124. Scott T. W., J. K. Voglmayer and B. P. Setchel, *Biochem. J.*, 102, 456 (1967).
125. Scott T. W. and R. M. C. Davson, *Biochem. J.*, 108, 457 (1968).
126. Scott T. W., W. Hansel and L. E. Donaldson, *Biochem. J.*, 108, 317 (1968).
127. Secchi G., *Ann. Fac. Econ. Commer. Univ. Studi Messina*, 4, 623 (1966).
128. Shaw N., *Biochem. J.*, 107, 329 (1968).
129. Shaw N. and F. Dinglinger, *Biochem. J.*, 112, 769 (1969).
130. Sheppard A. J., *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 40, 545 (1963).
131. Stakotos A. N. and G. Rouser, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 42, 913 (1965).
132. Skipski V. P., R. F. Peterson and M. Barclay, *Biochem. J.*, 90, 374 (1964).
133. Skipski V. P., M. Barclay, F. M. Archibald, O. Terebus—Kekish, E. S. Reichman and J. J. Good, *Life Sci.*, 4, 1673 (1965).
134. Skipski V. P., A. F. Smolowe, R. C. Sullivan and M. Barclay, *Biochim. Biophys. Acta*, 106, 386 (1965).
135. Skipski V. P., J. J. Good, M. Barclay and R. B. Regio, *Biochim. Biophys. Acta*, 152, 10 (1968).
136. Stahl E., *Thin-Layer Chromatography*, Acad. Press Inc. Publishers, New York—London, 1965, str. 75—127.
137. Stevan M. A. and D. F. Houston, *Cereal. Chem.*, 43, 353 (1966).
138. Sun G. Y. and L. A. Horrocks, *Lipids*, 3, 79 (1968).
139. Suzuki M., and M. Kobayashi, *Lipids*, 5, 539 (1970).
140. Šumarska enciklopedija, I. dio, Leksikografski zavod FNRJ, Zagreb, 1959, str. 450—459.
141. Thörner W., *Ber. Chem. Gessellsch.*, 12, 1635 (1879).
142. Tinker O. D. and D. J. Hanahan, *Biochemistry*, 5, 423 (1966).
143. Urbani M., Gljive — meso naših šuma, Poljoprivredna naklada, Zagreb, 1946, str. 17—47.
144. Vajić B., Živežne namirnice — određivanje osnovnih sastojaka, Sveučilište u Zagrebu, 1964, str. 115.
145. Vogel W. C., W. M. Doizaki and L. Zieve, *J. Lipid Res.*, 3, 138 (1962).
146. Vouk V. i I. Pevalak, *Prirodoslovna istraživanja Hrvatske i Slavonije*, 8, 18 (1916).
147. Wagenknecht A. C., *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 34, 509 (1967).
148. Wajda M., *Biochem. J.*, 95, 252 (1965).
149. Ways P. and D. J. Hanahan, *J. Lipid Res.*, 5, 318 (1964).
150. Weernink R. O., *J. Sci. Food Agr.*, 12, 34 (1961).
151. Wells M. A. and J. C. Dittmer, *Biochemistry*, 2, 1259 (1963).
152. White A., P. Handler and E. L. Smith, *Principles of Biochemistry*, Mc Graw—Hill Book Comp., New York—Toronto—London, 1964, str. 61—90.
153. Wiese H. F., E. Coon, W. Yamanaka, S. Barber and P. Johnson, *J. Lipid res.*, 8, 313 (1967).
154. Zellner J., *Monatsh. Chem.*, 26, 727 (1905).
155. Zellner J., *Monatsh. Chem.*, 27, 295 (1906).
156. Zellner J. und E. Zikmunda, *Monatsh. Chem.*, 56, 200 (1930).

### Summary

Investigated were systematically edible and poisonous mushrooms of the narrower and wider environs of Zagreb, of which eight were edible, and six poisonous. All the investigated mushrooms except one edible mushroom (*Agaricus bisporus*) were wild-growing mushrooms of the Zagreb region.

Investigated were the following mushrooms:

I. Wild-growing edible mushrooms: *Amanita caesarea* Quel., *Macrolepiota procera* Sing., *Tricholoma conglobatum* Vitt., *Clitocybe tabescens* Scop., *Clavaria aurea* Fr., *Boletus edulis* Bull., *Leccinum aurantium* Bull.

II. The industrially grown edible mushroom *Agaricus bisporus* Lange.

III. Wild-growing poisonous mushrooms: *Amanita phalloides* Fr., *Amanita citrina* Gray, *Amanita pantherina* Quel., *Amanita muscaria* Hooke, *Lactarius torminosus* Fr. ex Schöff., *Boletus satanas* Lenz.

In fresh mushrooms were determined the amounts of water and dry matter.

In dried mushrooms were determined the amounts of water and total lipids.

In isolated total lipids were determined the amounts of non-polar and polar lipids, and in them the composition of higher fatty acids (relative percents) by means of gas-liquid chromatography (GLC).

On the basis of the results obtained by the determination of water, dry matter and total lipids it may be concluded as follows:

1. Fresh edible mushrooms had an average of 90,16% of water and 9,84% of dry matter.

Most of the dry matter was found in fresh *Boletus edulis* — 11,68% and least of it in *Amanita caesarea* — 8,33%.

2. Fresh poisonous mushrooms had an average of 91,40% of water and 8,60% of dry matter.

The largest amount of dry matter was found in fresh *Amanita citrina* — 9,99%, and the smallest in fresh *Amanita phalloides* — 6,90%.

3. In the dry matter of the investigated edible mushrooms were found smaller amounts of total lipids than in the dry matter of the investigated poisonous mushrooms.

The average contents of total lipids in the edible mushrooms was 5,20 g., and in the poisonous mushrooms 11,49 g. in 100 g. of dry matter.

4. The investigated mushrooms of the genus *Amanita* contain considerably greater quantities of total lipids than the investigated mushrooms of other genera.

In the genus *Amanita* are to be found only three death-causing mushrooms. In addition, there are to be found four poisonous mushrooms damaging the nervous system, and two edible mushrooms. Of these mushrooms were investigated one edible mushroom and four poisonous mushrooms.

The amounts of total lipids found in 100 g. of dry matter of the investigated mushrooms of the genus *Amanita* are:

|  |         |
|--|---------|
| in the edible <i>Amanita caesarea</i>          | 8.64 g  |
| in the death-causing <i>Amanita phalloides</i> | 13.46 g |
| in the poisonous <i>Amanita citrina</i>        | 15.74 g |
| in the poisonous <i>Amanita pantherina</i>     | 13.79 g |
| in the poisonous <i>Amanita muscaria</i>       | 10.41 g |

These data bear out the conclusion that the poisonous mushrooms contain a greater amount of total lipids than the edible mushrooms.

On the basis of the experimental results of investigating the isolated total lipids it may be concluded as follows:

1. All the investigated poisonous mushrooms had considerably greater amounts of non-polar than polar lipids (Tab. 5).

Also the investigated edible mushrooms had greater amounts of non-polar lipids, but not all of them, as in the case with poisonous mushrooms (Tab. 5).

The ratios of polar (PL) to non-polar lipids (NL) in the investigated mushrooms (Tab. 5) amount to:

| Edible mushrooms              | PL/NL    | Poisonous mushrooms         | PL/NL    |
|-------------------------------|----------|-----------------------------|----------|
| <i>Amanita caesarea</i>       | 1 : 3.32 | <i>Amanita pantherina</i>   | 1 : 5.24 |
| <i>Leccinum aurantium</i>     | 1 : 2.51 | <i>Amanita citrina</i>      | 1 : 3.94 |
| <i>Clitocybe tabescens</i>    | 1 : 1.91 | <i>Amanita phalloides</i>   | 1 : 3.92 |
| <i>Macrolepiota procera</i>   | 1 : 1.78 | <i>Lactarius torminosus</i> | 1 : 3.42 |
| <i>Agaricus bisporus</i>      | 1 : 1.42 | <i>Amanita muscaria</i>     | 1 : 2.47 |
| <i>Clavaria aurea</i>         | 1 : 1.42 | <i>Boletus satanas</i>      | 1 : 2.19 |
| <i>Boletus edulis</i>         | 1 : 1.20 |                             |          |
| <i>Tricholoma conglobatum</i> | 1 : 1    |                             |          |

From the presented ratios of polar to non-polar lipids are visible the differences between the amounts of polar and non-polar lipids in the investigated edible and poisonous mushrooms.

The edible mushroom *Tricholoma conglobatum* had equal amounts of polar and non-polar lipids. The rest of edible mushrooms contained slightly greater amounts of non-polar lipids than polar ones, and only *Amanita caesarea* and *Leccinum aurantium* had considerably more non-polar than polar lipids. From which it follows that the presence of greater quantity of non-polar than polar lipids is not a characteristic phenomenon of edible mushrooms.

On the basis of ratios of polar to non-polar lipids in the investigated poisonous mushrooms, it may be concluded that the characteristic of poisonous mushrooms is to contain considerably greater amounts of non-polar than polar lipids.

However, it cannot be asserted that through increase of poisonousness of the mushroom the quantity of non-polar lipids uniformly increases. This is visible from the presented ratios of polar to non-polar lipids. The most toxic mushroom viz. the death-causing *Amanita phalloides*, did not contain the greatest quantity of non-polar lipids, and thus, according to the ratio of polar to non-polar lipids, it was found to rank third.

2. In the lipids of the investigated edible and poisonous mushrooms the following fatty acids were found:

Saturated fatty acids: 12 : 0 — lauric acid, 14 : 0 — myristic acid, 15 : 0 — pentadecane acid, 16 : 0 — palmitic acid, 17 : 0 — margaric acid, 18 : 0 — stearic acid.

Unsaturated fatty acids: 14 : 1 — myristoleic acid, 16 : 1 — palmitoleic acid, 17 : 1 — heptadecene acid, 18 : 1 — oleic acid, 18 : 2 — linoleic acid, 18 : 3 — linolenic acid, 20 : 3 — eicosatrienoic acid, 20 : 4 — arachidonic acid, ) C<sub>20</sub> — a non-identified acid with more than 20 C-atoms per molecule.



3. In the lipids of all the investigated edible and poisonous mushrooms were found saturated acids such as myristic, pentadecane, palmitic and stearic acids, as well as unsaturated acids such as palmitoleic, oleic and linoleic acids (Tabs. 6—8).

4. Non-significant differences were found as to the qualitative composition of the fatty acids of the investigated edible and poisonous mushrooms.

5. Both in the non-polar and polar lipids of the edible and poisonous mushrooms were found greater amounts of unsaturated fatty acids than saturated ones (Tabs. 6—7).

The ratios of saturated fatty acids (ZMK) to unsaturated ones (NMK) in the non-polar lipids of the investigated mushrooms (Tab. 6) amount to:

| Edible mushrooms              | ZMK/NMK  | Poisonous mushrooms         | ZMK/NMK  |
|-------------------------------|----------|-----------------------------|----------|
| <i>Boletus edulis</i>         | 1 : 4.99 | <i>Amanita muscaria</i>     | 1 : 5.25 |
| <i>Clavaria aurea</i>         | 1 : 3.68 | <i>Amanita pantherina</i>   | 1 : 3.75 |
| <i>Tricholoma conglobatum</i> | 1 : 3.61 | <i>Boletus satanas</i>      | 1 : 3.20 |
| <i>Clitocybe tabescens</i>    | 1 : 3.55 | <i>Amanita citrina</i>      | 1 : 2.74 |
| <i>Leccinum aurantium</i>     | 1 : 3.36 | <i>Amanita phalloides</i>   | 1 : 2.57 |
| <i>Amanita caesarea</i>       | 1 : 3.26 | <i>Lactarius torminosus</i> | 1 : 1.54 |
| <i>Agaricus bisporus</i>      | 1 : 3.10 |                             |          |
| <i>Macrolepiota procera</i>   | 1 : 2.38 |                             |          |
| Mean value                    | 1 : 3.62 | Mean value                  | 1 : 3.17 |

Of the edible investigated mushrooms most of unsaturated fatty acids contained non-polar lipids of *Boletus edulis*, and of poisonous mushrooms non-polar lipids of *Amanita muscaria*.

The ratios of saturated fatty acids (ZMK) to unsaturated ones (NMK) in the polar lipids of the investigated mushrooms (Tab. 7) amount to:

| Edible mushrooms              | ZMK/NMK  | Poisonous mushrooms         | ZMK/NMK  |
|-------------------------------|----------|-----------------------------|----------|
| <i>Boletus edulis</i>         | 1 : 4.38 | <i>Amanita muscaria</i>     | 1 : 4.48 |
| <i>Amanita caesarea</i>       | 1 : 4.34 | <i>Boletus satanas</i>      | 1 : 4.07 |
| <i>Clitocybe tabescens</i>    | 1 : 4.02 | <i>Amanita pantherina</i>   | 1 : 3.84 |
| <i>Leccinum aurantium</i>     | 1 : 3.52 | <i>Amanita phalloides</i>   | 1 : 2.27 |
| <i>Tricholoma conglobatum</i> | 1 : 3.12 | <i>Lactarius torminosus</i> | 1 : 2.14 |
| <i>Agaricus bisporus</i>      | 1 : 2.22 | <i>Amanita citrina</i>      | 1 : 1.81 |
| <i>Macrolepiota procera</i>   | 1 : 2.20 |                             |          |
| <i>Clavaria aurea</i>         | 1 : 2.13 |                             |          |
| Mean value                    | 1 : 3.24 | Mean value                  | 1 : 3.10 |

Of the edible investigated mushrooms the largest amount of unsaturated fatty acids had the polar lipids of *Boletus edulis*, *Amanita caesarea* and *Clitocybe tabescens*, and of poisonous mushrooms the polar lipids of *Amanita muscaria* and *Boletus satanas*.

The ratios of saturated fatty acids (ZMK) to unsaturated ones (NMK) in the total lipids of the investigated mushrooms (Tab. 8) amount to:

| Edible mushrooms              | ZMK/NMK  | Poisonous mushrooms         | ZMK/NMK  |
|-------------------------------|----------|-----------------------------|----------|
| <i>Boletus edulis</i>         | 1 : 4.69 | <i>Amanita muscaria</i>     | 1 : 5.01 |
| <i>Clitocybe tabescens</i>    | 1 : 3.70 | <i>Amanita pantherina</i>   | 1 : 3.76 |
| <i>Amanita caesarea</i>       | 1 : 3.47 | <i>Boletus satanas</i>      | 1 : 3.44 |
| <i>Leccinum aurantium</i>     | 1 : 3.40 | <i>Amanita phalloides</i>   | 1 : 2.50 |
| <i>Tricholoma conglobatum</i> | 1 : 3.35 | <i>Amanita citrina</i>      | 1 : 2.50 |
| <i>Clavaria aurea</i>         | 1 : 2.88 | <i>Lactarius torminosus</i> | 1 : 1.66 |
| <i>Agaricus bisporus</i>      | 1 : 2.68 |                             |          |
| <i>Macrolepiota procera</i>   | 1 : 2.31 | Mean value                  | 1 : 3.14 |
| Mean value                    | 1 : 3.31 |                             |          |

Of the edible mushrooms investigated it is *Boletus edulis* whose total lipids contain the largest amount of unsaturated fatty acids — 81,57%, to be followed by poisonous mushrooms investigated, among which the total lipids of *Amanita muscaria* contain 83,25% of total fatty acids.

When the percentages of fatty acids in lipids were converted to the dry matter of mushrooms, the author obtained results showing that the largest amount of unsaturated fatty acids found in edible mushrooms was in *Amanita caesarea* — 6,62%, while of poisonous mushrooms *Amanita citrina* contained 11,09% of total fatty acids.

The toxicity of mushrooms and the contents of unsaturated fatty acids are not interdependent. According to the amount of unsaturated fatty acid in the dry matter of a mushroom the death-causing *Amanita phalloides* ranks third, while according to the amount of unsaturated fatty acids in the total lipids it hardly ranks fourth.

6. Palmitic acid ranks first as to the quantity among saturated acids in all the investigated mushrooms, edible and poisonous, while oleic acid and linoleic acid first among unsaturated acids (Tab. 8).

7. All the investigated edible mushrooms — except *Amanita caesarea* and *Clavaria aurea* — contained more linoleic than oleic acid.

All the investigated poisonous mushrooms — except *Boletus satanas* — contained more oleic than linoleic acid.

It is not without interest to note that the edible mushroom *Amanita caesarea* had a larger amount of oleic than linoleic acid, as is the case with poisonous mushrooms of the same *Amanita* genus: *Amanita phalloides*, *Amanita citrina*, *Amanita pantherina* and *Amanita muscaria*.

It was quite the obverse with mushrooms of the genus *Boletus*. Edible mushrooms of this genus, *Boletus edulis* and *Leccinum aurantium*, and the poisonous mushroom *Boletus satanas*, had more linoleic than oleic acid.

8. The presence of the essential arachidonic acid is not an essential characteristic either of edible or poisonous mushrooms. This acid was not found in one edible mushroom, i. e. *Clavaria aurea*, also in one poisonous mushroom, *Amanita muscaria*, while it was found in other investigated mushrooms (Tab. 8).

9. Essential arachidonic acid was found only in the polar lipids of the investigated edible and poisonous mushrooms (Tab. 7). Thus for a complete (qualitative and quantitative) analysis of fatty acids is necessary

to extract from plants the total lipids and not only — as has been done so far in most cases — non-polar lipids (petroleum-ether or ether extracts) better known under the term of fats and oils or neutral lipids.

10. Of the investigated edible mushrooms *Leccinum aurantium*, *Boletus edulis* and *Tricholoma conglobatum* had the largest quantities of essential fatty acids (p. 142), so that from the nutritional viewpoint they are most valuable.

These three mushrooms are the best known domestic edible mushrooms, and they occur in abundance almost every year in the environs of Zagreb.

11. On the basis of experimental results (amounts of total lipids, polar to non-polar lipid ratios, and quantitative differences between oleic and linoleic acids) it is visible that the mushrooms of the botanical genus *Amanita* differ from the investigated mushrooms of other genera.

Investigated were the following mushrooms of the genus *Amanita*:

|                           |                        |
|---------------------------|------------------------|
| <i>Amanita caesarea</i>   | edible mushroom        |
| <i>Amanita phalloides</i> | death-causing mushroom |
| <i>Amanita citrina</i>    | poisonous mushroom     |
| <i>Amanita pantherina</i> | poisonous mushroom     |
| <i>Amanita muscaria</i>   | poisonous mushroom     |

All the investigated mushrooms of this genus contained greater quantities of total lipids in the dry matter (Tab. 5) than other investigated mushrooms.

In addition, all the enumerated mushrooms of the genus *Amanita* contained considerably more non-polar lipids than polar ones (Tab. 5).

Of all the investigated mushrooms of the genus *Amanita* it is characteristic that they had considerably greater amounts of oleic than linoleic acid (Tab. 8).

From the data obtained it may be inferred that mushrooms of the same genus, both edible and poisonous, have definite chemical similarities. These similarities are in the first place the amounts of total lipids, ratios of polar to non-polar lipids, and the amounts of oleic and linoleic acids.

Dr BOŽIDAR PETRIĆ

UTJECAJ STAROSTI I ŠIRINE GODA  
NA STRUKTURU I VOLUMNU TEŽINU  
BIJELE BOROVI NE  
(*Pinus sylvestris* L.)

INFLUENCE OF THE AGE AND WIDTH OF THE ANNUAL RING  
ON THE STRUCTURE AND DENSITY OF SCOTS PINE WOOD  
(*Pinus sylvestris* L.)

UDK 631.0.01:634.0.174.7 *Pinus sylvestris*

Sadržaj — Contents

1. Uvod — Introduction
2. Zadatak rada — Aim of study
3. Metodika rada — Working method
  - 3.1 Materijal za ispitivanje i terenski radovi — Material for investigation and field work
  - 3.2 Laboratorijski rad — Laboratory work
4. Rezultati rada — Results of investigation
  - 4.1 Godovi — Annual rings
  - 4.2 Duljina traheida — Tracheid length
  - 4.3 Debljina membrana traheida — Thickness of tracheid walls
  - 4.4 Nominalna volumna težina — Nominal density
5. Zaključak — Conclusion
- Literatura — References
- Summary

1. UVOD — INTRODUCTION

1.1 Areal — Area

Prirodno nalazište bijelog bora (*Pinus sylvestris* L.) vrlo je veliko. Areal mu se pruža skoro preko čitave Evrope i velikog dijela sjeverne Azije.

Prema O. Kirchneru, E. Loewu i C. Schröteru (52) sjeverna granica prirodne rasprostranjenosti bijelog bora proteže se uz sjeverozapadnu obalu Norveške do 70°20' sjeverne širine prolazeći kroz Laponiju ispod 68°50' do područja rijeke Pečore, odakle skreće na Ural do 64° sjeverne širine te se dalje proteže nešto niže od

Primljeno 19. IV. 1967.

sjevernoga polarnog kruga sve do Verhojanskog gorja. Istočna mu granica počinje kod Verhojanskoga, tj. kod 150° istočne dužine pružajući se na jug prema Stanovoj-skom gorju, te prolazi kroz područje rijeke Zeje preko gornjeg Amura sve do Altaja. Južna mu se granica od Altaja spušta ispod 52° sjeverne širine prolazeći južnom Rusijom do Urala. Zatim se uzdiže do 54°30' u Tulskoj pokrajini i opet spušta do 49° kod Harkova. Odatle se preko Karpata proteže do Kopaonika, a zatim kroz Dalmatinske planine do Lombardije. Odavle se dalje pruža na Ligurske Apenine, istočne Pirineje, Kataloniju, južnu Aragoniju, sjevernu Valenciju i završava u Sierra Nevadi kod 37° sjeverne širine. Zapadna mu se granica proteže od Sierra Nevade kroz planine Avila i pokrajine Leon do Škotske, gdje se preko sjevero-zapadne obale Norveške spaja sa sjevernom granicom.

Osim navedenog areala bijeli bor ima i nekoliko izoliranih areala na planinama Krima, Kavkaza i Perzije.

Od južne granice, gdje je izrazito planinska vrsta, bijeli bor se prema sjeveru sve više spušta, te je u sjevernoj i centralnoj Evropi kao i Sjevernoj Aziji nizinska vrsta. Tako u Španjolskoj tvori šumu do 2100 m nadmorske visine, na Pirinejima do 1600 m, u Švicarskim Alpama do 1800 m, u Vogeziima do 1200 m, u Schwarzwaldu do 1000 m, u južnoj Norveškoj do 940 m, u srednjoj Norveškoj do 630 m, a na poluotoku Kola do 250 m. Ovdje bijeli bor u predjelima iznad 250 m nadmorske visine više ne tvori sklopljene šume.

U Hrvatskoj, prema *Fekette-Blatnyju*, V. *Stefanović* (91, 92) navodi prirodna nalazišta bijelog bora u područjima Velike Kapele, u gornjem tijeku rijeke Kupe, u predjelu Brod-Moravice-Čabar, u predjelima Male Kapele, kod Babina Potoka, Saborskoga, Vrhovina, u predjelima Borik, Kordin Vrh, Samar i Odonova Kosa.

Zatim dolazi u okolici Varaždina, Križovljana, Klenovnika, Drenovca, Trakošćana i Višnjice. Nalazimo ga i uz obale Bednje, oko Glogovnice, Novigrada i Đurđevca.

Osim navedenih područja ima manjih kultura bijelog bora, koje naša literatura ne spominje.

## 1.2 Morfologija — Morphology

Po L. *Beissneru*, W. *Dalliboreu*, A. B. *Jacksonu*, G. *Krüssmannu* i A. *Rehderu* (4, 17, 57, 75) bijeli bor je 20—40 m visoko drvo s vitkim deblom. Habitus mu je u početku rasta piramidalan, kasnije kupolast, a na kraju kišobranast s rijetkom krošnjom. Na siromašnim tlima deblo mu je čvorasto isprespavijeno, a u području Arktika ili na veoma siromašnim tlima formira se kao grm. *Kerner V.* i *Märilaun A.* prema *O. Kirchneru* i dr. (52) navode njegovu najveću dosad postignutu visinu 48 m, a maksimalni prsni promjer 1 m. Kora je na mladim stablima i granama crvenkasta do žućkastocrvena i tanka. Ljušti se u tankim prugama. Na starijim je stablima u donjim dijelovima debla sivosmeđa, duboko ispucana, iznutra crvena. Mladi izbojci, koji mogu biti dugi i kratki, su zelenkasti, a u 2. godini života sivosmeđi. Pupovi su duguljasto-jajoljki, 6—12 mm dugi, šiljati, besmolni, crvenkastosmeđi. Iglice su krute, po 2 u čuperku, obično su nešto uvijene, plavo ili sivozelene, dužine 4—7 cm, širine do 2 mm, šiljate, na rubovima napiljene, otpadaju nakon 2—3 godine. Muški su cvjetovi jajoljki, sumporastožuti, a ženski smeđi ili crvenkasti. Češeri su većinom pojedinačni ili rjeđe 2—3 zajedno, s dužom ili kraćom stapkom, okruglo-jajoljki, 2,5—7 cm dugi, 2—3,5 cm široki, smeđesivi, tamni, obično vise. Grbica je većinom bez šiljka. Sjeme je sitno jajoljiko, 3—4 mm dugo, crvenkasto ili sivo, s 3—4 puta dužim smeđastim krilcem. Klija kroz 15—20 dana s 4—7 supki.

## 1.3 Sistematika — Taxonomy

Bijeli bor (*Pinus sylvestris* L.) prema klasifikaciji A. *Englera* (22, 23), spada u porodicu *Pinaceae*, rod *Pinus* L., podrod *Diploxylon* Koehne, sekciju *Eupitys*.

Ekstremno veliki areal bijelog bora te velike razlike klimatskih i ostalih ekoloških faktora uvjetovali su filogenetski razvitak više geografskih varijeteta i rasa.

Trifunović D. (99) prema Beissner-Fitschenu navodi slijedeće geografske varijetete bijelog bora:

1. *P. sylvestris* var. *rigensis* Hort. Raspostranjen je u južnoj i zapadnoj Skandinaviji.
2. *P. sylvestris* var. *scotica* Schott. Raste u Škotskoj.
3. *P. sylvestris* var. *lapponica* Fries. Rasprostranjen je u Laplandu, srednjoj i sjevernoj Skandinaviji te sjevernoj Finskoj.
4. *P. sylvestris* var. *engadensis* Heer. Nalazi se u Engadinskim Alpama u gornjoj Italiji.
5. *P. sylvestris* var. *armena* (syn. *P. armena* K. Koch). Rasprostranjen je na Krimu, Kavkazu, Maloj Aziji i Perziji.
6. *P. sylvestris* var. *Kochiana* Klotzsch. Rasprostranjen je po nekim predjelima Zakavkaza.
7. *P. sylvestris* var. *turfösa* Woerlein. Ima ga po blatnim terenima u Danskoj, sjevernoj Rusiji i sjeverozapadnoj Njemačkoj.
8. *P. sylvestris* var. *Katakeimenos* Graebner. Raste po dunama Istočnog mora Danske, Švedske i sjeverne Rusije.

Osim gore spomenutih geografskih varijeteta Sukačev V. N. (94) navodi još i ove:

9. *P. sylvestris* var. *hamata* Fom. Rasprostranjen po glavnom kavkaskom grebenu i u Zakavkazju.
10. *P. sylvestris* var. *sibirica* Ledeb. Raste po Altaju.
11. *P. sylvestris* var. *echinata* Lamb. Rasprostranjen je po Zabajkalu i Amuru.
12. *P. sylvestris* var. *cretacea* Kalem. Nalazi ga se po južnom i jugoistočnom dijelu Kurske oblasti.

Iako postoji velik broj geografskih varijeteta i rasa bijelog bora, nismo se upuštali u određivanje potpunog identiteta materijala za ispitivanje zbog slijedećih razloga.

Razmotrimo li mikroskopske karakteristike drva bijelog bora, uočiti ćemo da su skoro identične s mikroskopskim karakteristikama crnog bora (*Pinus nigra* Arn.), planinskog bora (*Pinus montana* Mill.), američkog crvenog bora (*Pinus resinosa* Ait.) i japanskog crvenog bora (*Pinus densiflora* Sieb. et Zucc.), iako se dendrološki sasvim sigurno razlikuju. Uzrok je tome velika konzervativnost u varijacijama mikroskopskih karakteristika sekundarnog ksilema na filogenetske promjene, uvjetovane razlikama ekoloških, klimatskih i genetskih faktora.

## 1.4 Biologija — Biology

S obzirom na golem areal bijeli bor ima prema O. Kirchneru, E. Loewu, C. Schröteru (52) veliku sposobnost prilagođivanja. Podnosi ekstremne temperature i zadovoljava se s minimalnim sadržajem vlage u uzduhu, kao i s minimalnim količinama vode i hraniva u tlu. Nalazimo ga u istočnom Sibiru, gdje su zimske temperature često i do  $-40^{\circ}\text{C}$  a vegetacijska perioda traje tek 3 mjeseca. S druge strane, bijeli bor dolazi i u područjima, gdje vegetacijsko mirovanje traje svega 3 do 4 mjeseca, a ljetne temperature često dosežu do  $+35^{\circ}\text{C}$ .

Za vrijeme vegetacijske periode, po B. Stefanovu i Kirchneru i dr. (52,90) bijeli bor zahtijeva, naročito u mladosti, intenzivno sunčano svjetlo te je zbog toga izrazito heliofilna vrsta. U planinama zauzima izrazito sunčane položaje. U Schwarzwaldu i Kavkazu, gdje dolazi na srednjim i boljim tlima, zauzima na jako nagnutim terenima južne, jugozapadne i zapadne položaje i tu konkurira jeli.

Zbog dubokoga i daleko raširenog korijenova sistema u stanju je koristiti vodu iz jako suhих tala. Najbolje uspijeva na dubokim, rahlim, vlažnim ilovasto-pjeskovitim tlima. Dobro uspijeva i na svježim, humoznim i plodnim tlima, a raste, iako slabo, i na jako teškim tresetnim tlima.

Prvenstveno dolazi na silikatima, no javlja se i na granitu, kristalnom škriļjevcu, porfiru, bazaltu, dolomitu, vapnencu i pješčenjaku.

Bijeli bor ima veoma male zahtjeve na mineralnim hranivima u tlu. Borovi, stari 80—100 godina troše godišnje po 1 ha 12—16 kg mineralnih hraniva, od čega na K otpada 2—3 kg, na Ca 7—11,5 kg, na P 0,8—1,8 kg. U mladosti su zahtjevi za mineralnim hranivima znatno veći.

Prema A. Schwappachu, Kirchner i dr. (52) navode, da visinski prirast bijelog bora ima krivulju s jasno izraženim usponom i blagim padom, što svakako zavisi o staništu. Najjači visinski prirast na I. bonitetu tla doseže već u 15. godini života, na II. i III. bonitetu u 15—20. godini, a na IV. i V. bonitetu u 20—25. godini.

Prema A. v. Guttenbergu, Trendelenburg, Mayer-Wegelin (98) navode da debljinski prirast bijelog bora naglo pada do starosti stabla od cca 30 godina. Pad debljinskog prirasta iza 30. godine starosti stabla znatno je sporiji.

Debljinski i visinski prirast bijelog bora iz područja naše Republike ispitaio je 1965. godine Dokuš A. (18). Istraživanja su obavljena na 69 stabala bijelog bora iz kultura različitih provenijencija. Starost stabala kretala se od 30—80 godina, većinom 50 godina i više. Rezultati istraživanja su pokazali, da debljinski prirast isprva raste do određene starosti stabla, a kasnije blago pada. Prosječna širina goda raste od 2,80 mm u 5. godu, do 3,85 mm u 15. godu, u kojem postiže maksimum. Iza toga prosječna širina goda blago pada, tako da u 35. godu iznosi 2,35 mm, u 55. 1,95 mm, a u 75. godu 1,35 mm. Prirast u visinu pokazuje isti trend. Visinski prirast u 5. godini starosti stabla iznosi u prosjeku 0,43 m, a u 15. godini postiže maksimum od 0,57 m. Iza toga visinski prirast stabala pada. U 35. godini iznosi 0,37 m, u 55. 0,24 m, a u 75. godini samo 0,14 m.

### 1.5 Anatomska građa drva — Anatomical structure of wood

Prema E. V. Butkeviću, P. Gregussu, C. Jacquotu, E. W. J. Phillipsu, L. Piccioliu, B. J. Rendleu i E. Schmidtu (10, 11, 31, 32, 44, 72, 73, 74, 76, 80) drvo bijelog bora izgrađeno je iz aksijalnih traheida, parenhima drvnih trakova, traheida trakova i parenhima epitela smolenica.

Smolenice, koje mogu biti radijalne i aksijalne, tankostijenog su epitela. Promjer aksijalnih smolenica, prema L. Piccioliu, (74), P. Gregussu (31) i C. Jacquotu (44) iznosi 100...133...150  $\mu$ , a gustoća prosječno 45 smolenica na 1 cm<sup>2</sup> poprečnog presjeka. Po R. H. Hudsonu (40) promjer radijalnih smolenica, koje se nalaze uglavnom centralno smještene u višerednim trcima, iznosi 35—60  $\mu$ .

Traci su izgrađeni iz parenhima i traheida trakova. Jednoredni su, prema E. V. Butkeviću (11) visine 1—15 stanica, i višeredni (2—3 redni) s centralno smještenim radijalnim smolenicama, prema P. Gregussu i R. H. Hudsonu (31, 40) visine 15—18 stanica. Membrane traheida trakova su prema lumenu jako nazubljene. Traheide trakova s najjače nazubljenim membranama formiraju se u zoni uz granicu goda. U trcima s više nizova traheida trakova najjače nazubljene membrane imaju traheide, koje se nalaze bliže centru traka. Traheide trakova se obično formiraju na rubovima traka, no kod visokih trakova često su i uklopljene. Katkada su traci sastavljeni samo iz traheida trakova. Parenhimske stanice traka imaju slabo ojažičene poprečne membrane. Tangentne membrane su im tanke, glatke i bez jažica. Na tangentnom presjeku drva su eliptičnog oblika, dimenzija 12—15  $\times$  9—12  $\mu$ . U poljima ukrštavanja formiraju se 1—2 fenestriformne jažice rombičnoga do eliptičnog oblika veličine 21—24  $\times$  12—18  $\mu$ .

Prijelaz ranoga u kasno drvo, izuzev u nekoliko prvih godina uz srčiku, je nagao.

Traheide ranog drva su poligonalno sploštene. Prema E. Schwartzu (83) tangentni promjer traheida iznosi prosječno 30—40  $\mu$ . Radijalni promjer traheida ranog drva, prema istom autoru, raste sa starošću goda od cca 37  $\mu$  do cca 55  $\mu$ , dok radijalni promjer traheida kasnog drva ostaje više manje konstantan. Prema D. Johanssonu (47) tangentni promjer traheida ranog drva iznosi prosječno 25,3  $\mu$ , a kasnog drva prosječno 23,5  $\mu$ . Radijalni promjer traheida ranog drva iznosi prosječno 30,2  $\mu$ , a kasnog drva 20,8  $\mu$ . Prema E. V. Butkeviću (11) širina traheida ranog drva iznosi 20—30  $\times$  20  $\mu$ , a prema L. Vorreiteru (106) tangentni promjer traheida ranog i kasnog drva iznosi 14... 35... 46  $\mu$ . Traheide ranog drva tankih su membrana, prema E. V. Butkeviću (11) debljine 1,5—3  $\mu$ , a prema D. Johanssonu (47) u prosjeku 1,54  $\mu$ . Traheide kasnog drva su tangentno sploštene. Debelih su

membrana, prema E. V. Butkeviću (11) debljine 3,5—4  $\mu$ , a prema D. Johanssonu (47) u prosjeku 3,38  $\mu$ . Na radijalnim stijenkama aksijalnih traheida ranog drva formiraju se pojedinačne, rjeđe u parovima nasuprotnog rasporeda ograđene jažice promjera 18—21  $\mu$ . Na tangentnim membranama aksijalnih traheida kasnog drva nema jažica.

Po navedenim mikroskopskim karakteristikama drvo bijelog bora, kao što je već prije spomenuto, veoma je slično drvu crnog bora (*P. nigra* Arnold), američkog crvenog bora (*P. resinosa* Ait.), japanskog crvenog bora (*P. densiflora* Sieb. et Zucc.), planinskog bora (*P. montana* Mill.) i japanskog bora (*P. pumila* Reg.), te se od njih po mikroskopskim karakteristikama ne može lučiti.

Novija istraživanja elektronskim mikroskopom, koja su obavljali A. Frey — Wyssling, H. H. Bosshard, K. Mühlethaler, W. Liese, I. Johann i drugi (12, 27, 62) pokazala su, da borovi s nazubljenim traheidama trakova imaju i bradavičaste izrasline s unutarnje strane nadsvođenja ograđenih jažica aksijalnih traheida.

Iz istraživanja gore citiranih autora R. H. Hudson (40) je uočio, da postoji pozitivna korelacija između veličine i gustoće bradavičastih izraslina i stupnja nazubljenja traheida trakova, te da bi se te karakteristike mogle dobro primijeniti u identifikaciji roda *Pinus*.

Ispitujući anatomske karakteristike drva iz 3 stabla bijelog bora različite provenijencije, R. H. Hudson (40) je utvrdio, da nema signifikantnih varijacija strukture drva u odnosu na horizontalni i vertikalni položaj u deblu za slijedeće anatomske karakteristike: stupanj nazubljenja traheida trakova, promjer radijalnih smolenica, broj radijalnih smolenica na 1 cm<sup>2</sup> tangentnog presjeka, visinu trakova prema broju stanica, broj nizova rubnih i uklopljenih traheida trakova.

Ostale anatomske karakteristike unutar debla znatno variraju. Među najvažnije varijacije anatomske građe drva u deblu spadaju varijacije u duljini traheida, varijacije u debljini njihovih membrana, varijacije udjela kasnog drva u godu i varijacije širine goda.

Varijacije udjela kasnog drva u godu, varijacije u debljini membrane traheida i varijacije širine goda, kao što je poznato, uvjetuju promjene volumne težine drva, a s time i promjene u njegovim tehničkim svojstvima.

### 1.51 Varijacije duljine traheida — Variations of tracheid length

Varijacije u duljini traheida unutar stabla četinjača predmet su istraživanja već 100 godina.

Prva opširnija istraživanja o promjenama duljine traheida unutar stabla obavio je 1872. godine Sanio K. (78) na bijelom boru (*Pinus sylvestris* L.).

Rezultate njegovih istraživanja prikazao je 1885. godine Hartig R. (36) kako slijedi: u visini panja duljina traheida raste od 1,87 mm u 20. godu do 2,65 mm u 31. godu, a zatim ostaje konstantna. U presjeku debla na 11,3 m od tla traheide postižu veću duljinu. Duljina traheida naglo raste do 30. goda od srčike. Iza 30. goda njihova duljina još neznatno raste postičući maksimum od 4,21 mm u 45. godu, a nakon toga ostaje konstantna. U krošnji je maksimalna duljina traheida opet manja te iznosi svega 2,82 mm.

Omeis E. (68) je 1895. godine ispitivao varijacije duljine traheida na jednom 110 godina starom bijelom boru. Rezultati njegovih istraživanja su pokazali, da duljina traheida u presjeku debla na prsnoj visini raste od srčike prema periferiji debla do cca 40. godine, a kasnije blago pada. Ispitujući duljinu traheida duž debla u 6. godu od kore, autor je utvrdio, da duljina traheida raste od visine panja do približno 5. m od tla, a zatim prema vrhu debla postepeno pada.

Ispitujući varijacije duljine traheida na smreci (*Picea abies* Karst.) i jeli (*Abies alba* Mill.), Bertog H. (5) je 1895. godine došao do zaključka, da u presjeku debla na prsnoj visini duljina traheida naglo raste do 20. goda od srčike, a zatim ne ostaje konstantna, već dalje postepeno raste. Ispitujući isti god duž debla, utvrdio je, da duljina traheida raste s udaljivanjem od tla do određene visine, a zatim prema vrhu debla postepeno pada.

Bailey I. W. i Shepard H. B. (3) su 1915. godine rezultate Saniovih istraživanja sveli na slijedeće zakonitosti:



1. Duljina traheida na bilo kojem presjeku debla raste kroz određeni broj godina od srčike prema periferiji postizujući svoju maksimalnu duljinu, koja dalje ostaje konstantna.
2. Maksimalna duljina traheida varira prema udaljenosti presjeka debla od tla: od visine panja do određene visine debla raste, a zatim prema krošnji pada.

Daljnje tri točke ovih zakonitosti odnose se na varijacije duljina traheida u korijenu i granama te nisu od značenja za ova istraživanja.

Shepard H. B. i Bailey I. W. (85) su 1914. godine istraživali varijacije duljine traheida na presjeku debla u visini panja, na vajmutovcu (*Pinus strobus* L.), koloradskoj jeli (*Abies concolor* Engelm.), dugoigličavu boru (*Pinus palustris* Mill.) i kanadskoj čugi (*Tsuga canadensis* Carr.). Rezultati njihovih istraživanja su pokazali, da duljina traheida sa starošću goda raste od srčike prema periferiji presjeka debla do određene udaljenosti od srčike, a kasnije kod starijih godina jako varira. Ispitujući u raznim udaljenostima presjeka debla od tla jedno 50-godišnje stablo crvene smreke (*Picea rubra* Link), njihova su istraživanja pokazala iste rezultate, koje je dobio 1872. godine Sanio K.

Slična istraživanja obavljala je Gerry E. (28) 1916. godine na dugoigličavu boru (*Pinus palustris* Mill.) i duglaziji (*Pseudotsuga taxifolia* Britt.). Rezultati njezina istraživanja pokazali su, da do 20. goda od srčike duljina traheida naglo raste, a kasnije u starijim godovima jako varira.

Proučavajući 7 stabala kanadskog bora (*Pinus banksiana* Lamb.) Kribs D. A. (56) je 1928. godine došao do zaključka, da porastom udaljenosti presjeka debla od tla zavisnost duljine traheida o starosti goda postepeno prelazi iz krivolinijske u linearnu korelaciju. U presjecima debla od visine panja do cca 12,5 m od tla duljina traheida raste naglo od srčike do cca 40. goda, a zatim slabo prema kori pada ili ostaje konstantna. U presjecima debla iznad 12,5 m od tla pa do vrha debla duljina traheida naglo raste od srčike prema kori. U prvim godinama uz srčiku duljina traheida prema udaljenosti presjeka debla od tla raste od visine panja do cca 6,5 m, a zatim ostaje konstantna. U intervalu od 2. do 40. goda od srčike duljina traheida porastom udaljenosti presjeka debla raste do cca 12,5 m, a zatim prema vrhu debla slabo pada. U intervalu od 45 do 80. goda od srčike duljina traheida raste s udaljenošću od tla do cca 9,5 m, a zatim ostaje konstantna ili slabo pada prema vrhu debla.

Bailey I. W. i Faull F. A. (2) su 1934. godine istraživali varijacije duljine traheida u visini panja na 420 godina starom obalnom mamutovcu (*Sequoia sempervirens* Endl.). Rezultati istraživanja su pokazali, da duljina traheida raste od srčike do 210. goda. Od 210. do 380. goda duljina traheida ostaje konstantna, a od 380. goda na dalje postepeno pada.

Ispitujući 6 stabala tada bora (*Pinus taeda* L.) podjednake starosti, Bethel J. S. (6) je 1941. godine došao do istih rezultata, koje je postavio Sanio K. Ujedno je zavisnost duljine traheida o starosti goda i udaljenosti presjeka debla od tla izrazio formulom:  $y = 2,7743 + 13,6795 h - 15,4573 h^2 + 2,8526 \log l$ , gdje je  $y$  = duljina traheida,  $h$  = visina presjeka debla a  $l$  = broj godina od srčike.

Hata K. (38) je 1949. godine ispitujući duljinu traheida na japanskom crvenom boru (*Pinus densiflora* Sieb. et Zucc.) donio slijedeće zaključke: a) duljina traheida raste od srčike prema periferiji presjeka debla dosižući maksimum, a zatim ostaje konstantna, b) u određenom godu duljina traheida porastom visine presjeka debla u početku raste dosižući maksimum, a kasnije prema vrhu debla pada, c) u 1. godu uz srčiku duljina traheida raste do visine od 1,5—3,00 m, a zatim ostaje konstantna ili nepravilno varira.

Anderson E. A. (1) je 1951. godine obavio mjerenja duljine traheida na 2 stabla duglazije (*Pseudotsuga taxifolia* Britt.), jednom stablu koloradske jele (*Abies concolor* Engelm.) i na jednom stablu srebrynaste jele (*Abies procera* Rehd.). Rezultati njegovih istraživanja kod svih ispitanih vrsta pokazuju, da duljina traheida raste prema periferiji presjeka debla s udaljenošću od srčike, bez obzira na broj godina. U početku do određene udaljenosti od srčike duljina traheida raste naglo, a kasnije postepenije. U svim visinama presjeka debla, izuzev visine panja gdje su traheide znatno kraće, krivulja porasta duljina traheida je podjednaka te ne zavisi o udaljenosti presjeka debla od tla. Isključujući traheide u visini panja, autor je postavio jednadžbe za određivanje duljine traheida u slijedećem obliku:  $L = a \cdot Rb$ , gdje je

L = duljina traheida, R = udaljenost od srčike u milimetrima, dok su a i b konstante, koje zavise o vrsti drva. Unutar vrste, a donekle i unutar roda, te su jednadžbe veoma slične, pa prema sličnosti krivulja autor pretpostavlja, da bi se mogle primijeniti za čitavu vrstu, a vjerojatno i za čitav rod.

Kenedy R. W. i Wilson I. W. (51) su 1954. godine ispitivali varijacije duljine traheida na 8 cca 110 godina starim zapadnoameričkim balzamastim jelama (*Abies lasiocarpa* Nutt.), koje se javljaju u dvije forme, i to s glatkom i hrapavom korom. Rezultati njihovih istraživanja su pokazali, da kod forme s glatkom korom duljina traheida od srčike prema periferiji presjeka debla u prsnoj visini stalno raste, a kod forme s hrapavom korom duljina traheida raste do cca 70. goda, a zatim prema kori postepeno pada.

Kramer P. R. (55) je istraživao 1957. godine varijacije duljina traheida u prsnoj visini na 12 stabala cca 70 godina starih teda bora (*Pinus taeda* L.). Rezultati istraživanja su pokazali, da duljina traheida stalno raste od srčike prema periferiji presjeka debla. Porast duljina traheida u godovima bliže srčike je nagao, a kod starijih godova postepeniji.

Proučavajući varijaciju duljina traheida na dva 45, odnosno 65 godina stara stabla kubanskog bora (*Pinus caribaea* Morelet), Jackson L. W. R. i Green J. T. (41, 42) su 1958. godine došli do rezultata, da u prsnoj visini duljina traheida naglo raste od srčike do 15–25. goda, a zatim prema kori polagano pada. Rezultati, koje su dobili istraživanjem na druga dva, 18 i 20 godina stara kubanska bora, pokazuju da s porastom udaljenosti presjeka debla od tla u prvom godu uz srčiku gotovo nema razlike u duljini traheida. U 5. i 10. godu od srčike duljina traheida raste do određene visine, a zatim prema vrhu debla pada.

Jackson L. W. R. (43) je 1959. godine ispitivao dva stabla cca 24 godine starih teda bora (*Pinus taeda* L.). Rezultati njegovih istraživanja odgovaraju rezultatima, koje je već 1872. dobio Sanio K.

Stevens S. H. I. (93) je 1959. godine, ispitujući kubanski bor (*Pinus caribaea* Morelet) iz britanskog Hondurasa, utvrdio, da porast duljine traheida od srčike prema kori pokazuje veću zavisnost o udaljenosti od srčike u milimetrima nego o broju godova od srčike.

Ispitavši jedno 41-godišnje stablo sitkanske smreke (*Picea sitchensis* Carr.), Elliott G. K. (20) je 1960. godine došao do rezultata, da duljina traheida raste brojem godova od srčike prema periferiji presjeka debla. Duljina traheida raste od visine panja postižući maksimum u 1/3 visine debla, a zatim prema vrhu debla pada. Međutim, njegova se istraživanja osnivaju na stablima relativno male starosti. Zbog toga ne pokazuju kod koje udaljenosti od srčike traheide dostižu maksimalnu duljinu, te da li iza te točke duljina traheida pada, ostaje konstantna ili dalje slabo raste.

Rezultati, koje je 1960. godine ispitivanjem 18 cca 60 godina starih stabala čuge (*Tsuga heterophylla* Sarg.) dobio Wellwood R. W. (108) u skladu su sa Saniovim rezultatima. Međutim, za godove iste udaljenosti od srčike njegovi rezultati pokazuju, da nema signifikantnih razlika između duljina traheida u presjeku na sredini i vrhu debla, izuzev u visini panja, gdje su traheide znatno kraće. Ta je tvrdnja skoro identična s rezultatima, koje je dobio Anderson E. A.

Prva istraživanja o varijacijama duljina traheida unutar goda obavila je na duglaziji (*Pseudotsuga taxifolia* Britt.) i dugoigličavu boru (*Pinus palustris* Mill.) 1916. godine Gerry E. (28). Rezultati njezina istraživanja su pokazali, da su traheide ranog drva općenito nešto dulje od traheida kasnog drva.

Iste su godine Lee H. N. i Smith E. M. (60), ispitujući također duglaziju, došli do oprečnih rezultata, tj. da su traheide ranog drva u prosjeku nešto kraće od traheida kasnog drva.

Kribs D. A. (56) je 1928. godine ispitavši duljinu traheida unutar goda na kanadskom boru (*Pinus banksiana* Lamb.) potvrdio rezultate H. N. Lee i E. M. Smitha, tj. da su traheide ranog drva u prosjeku nešto kraće od traheida kasnog drva.

Rezultati, koje je 1930. godine dobio Chalk L. (12) ispitujući razlike duljine traheida unutar goda na sitkanskoj smreci (*Picea sitchensis* Carr.), u skladu su s rezultatima Kribsa i Lee i Smitha. Traheide kasnog drva u prosjeku su cca 12% dulje od traheida ranog drva.

Bisset I. J. W. i Dadswell H. E. (7) su 1950. godine ispitali odnos duljina traheida ranoga i kasnog drva na duglaziji (*Pseudotsuga taxifolia* Britt.), sitkanskoj smreci (*Picea sitchensis* Carr.), kanadskom boru (*Pinus banksiana* Lamb.) i Monte-

reyovu boru (*Pinus radiata* D. Don). Rezultati njihovih istraživanja su pokazali, da je kod svih ispitanih vrsta duljina traheida kasnog drva do cca 11% veća od duljine traheida ranog drva.

Izučavajući 1951. godine razlike u duljini traheida ranoga i kasnog drva, Anderson E. A. (1) je utvrdio, da su kod koloradske jele (*Abies concolor* Engelm.) traheide ranog drva za 6—7% kraće od traheida kasnog drva.

Vasiljević S. (104) je 1955. godine ispitivao varijacije duljine traheida unutar goda na običnoj smreci (*Picea abies* Karst.). Rezultati pokazuju, da su traheide ranog drva kraće od traheida kasnog drva, da duljina traheida postepeno raste od početka do kraja istog goda.

Kramer P. R. (55) je istražio 1957. godine promjene u duljini traheida unutar goda na 12 stabala teda bora (*Pinus taeda* L.). Rezultati istraživanja su pokazali, da duljina traheida raste od zone ranoga prema zoni kasnog drva, te da je prosječna duljina traheida zone ranog drva uvijek manja od prosječne duljine traheida zone kasnog drva.

Do istih je rezultata došao i Stevens S. H. I. (93) istražujući 1959. godine varijacije duljine traheida na kubanskom boru (*Pinus caribaea* Morelet.).

Jackson L. W. R. (43) je utvrdio, ispitujući iste godine dva stabla teda bora (*Pinus taeda* L.), da nema signifikantnih razlika između duljine traheida ranoga i kasnog drva.

Istraživanja o utjecaju širine goda na promjenu duljine traheida prvi su obavljali Shepard H. B. i Bailey I. W., 1914. i 1915. godine (3,85), Gerry E., 1916. godine (28) te Lee H. N. i Smith E. M., 1916. godine (60). Rezultati njihovih istraživanja su pokazali, da nema korelacija između širine goda i duljine traheida.

Međutim, Lee H. N. (61) je 1917. godine utvrdio, ispitujući bijelu smrču (*Picea glauca* Voss), da je kod stabala s velikim debljinskim prirastom, tj. sa širim gofovima duljina traheida u prosjeku 10% veća, nego što je kod stabala s normalnim prirastom, tj. s užim godovima.

Ispitujući 1925. godine crvenu smrču (*Picea rubens* Sarg.), McMillan W. B. (63) je utvrdio, da su traheide u stablima, koja su rasla na osami, dulje od traheida u potisnutim stablima sastojina. Prosječna je duljina traheida u stablima na osami 2,79 mm, a u potisnutim stablima sastojina samo 2,52 mm.

Godine 1972. Harlow W. M. (34) je istraživao varijacije duljine traheida u običnoj američkoj tuji (*Thuja occidentalis* L.). Rezultati istraživanja su pokazali, da u stablima s dobrog vapnenastog tla duljina traheida naglije raste sa starošću goda, a u stablima sa slaboga tresetnog tla znatno sporije. Krivulja porasta duljina traheida kod stabala s dobrog vapnenastog tla skoro je uvijek viša od krivulje kod stabala sa slaboga tresetnog tla.

Hägglund E. (33) je 1935. godine ispitivao utjecaj širine goda na promjene duljine traheida na smreci (*Picea abies* Karst.) iz Švedske. Autor je utvrdio, da godovi širine ispod 1 mm imaju dulje traheide od godova, širina kojih prelazi 2 mm.

Hata K. (38) je 1949. godine utvrdio, da je duljina traheida u japanskom crvenom boru (*Pinus densiflora* Sieb. et Zucc.) upravno proporcionalna sa širinom goda. Stabla sa širokim godovima imaju u prosjeku dulje traheide od stabala s uskim godovima.

Ispitujući 1951. godine varijacije duljine traheida u Montereyovu boru (*Pinus radiata* D. Don.) i primorskom boru (*Pinus pinaster* Ait.) Bisset I. J. W., Dadswell H. E. i Wardrop A. B. (8) su došli do rezultata, da drvo sa širokim godovima ima u prosjeku kraće traheide od drva s uskim godovima, što je u suprotnosti s prijašnjim istraživanjima.

Ispitujući 1957. godine odnos širine goda i duljine traheida na teda boru (*Pinus taeda* L.) Kramer P. R. (55) je utvrdio, da između stabala s velikim prirastom, tj. sa širokim godovima i stabala s malim prirastom, tj. s uskim godovima nema signifikantne razlike u duljini traheida. Autor je ujedno uočio da nagle promjene u širini goda uzastopnih godova ne moraju izazvati i promjene u duljini traheida.

Echols R. M. (19) je ispitujući duljinu traheida na bijelom boru (*Pinus sylvestris* L.) utvrdio 1958. godine da porastom širine goda pada duljina traheida. Njegovi su rezultati u skladu s nalazima Bisseta, Dadswella i Wardropa.

Uočljivo je, da se skoro svi dosadašnji istraživači slažu u mišljenju, da duljina traheida u presjeku debla na bilo kojoj udaljenosti od tla naglo raste od srčike prema kori do određene starosti goda, tj. određene udaljenosti prema broju godova od srčike. Međutim, postoje oprečna mišljenja o tome, da li duljina traheida daljnjim porastom starosti goda nakon postignutog maksimuma pada, ostaje konstantna ili dalje postepeno raste.

Nadalje, varijacije duljine traheida u longitudinalnom smjeru debla ispitivane su na dva različita načina. Neki autori su istraživali varijacije duljine traheida u longitudinalnom smjeru debla prateći isti god od visine panja prema vrhu debla. Starost goda, tj. udaljenost goda prema broju godova od srčike kod ovoga načina ispitivanja varijacija duljine traheida pada od visine panja prema vrhu debla, jer se konkretni god udaljivanjem od tla sve više približava srčici. Ostali autori su ispitivali varijacije duljine traheida u longitudinalnom smjeru debla, tako da su slijedili godove jednake starosti, tj. prema broju godova jednake udaljenosti od srčike. Ovdje se autori također ne slažu u mišljenjima. Neki tvrde, da duljina traheida u godovima jednake starosti raste u longitudinalnom smjeru debla od visine panja do određene udaljenosti od tla, a kasnije prema vrhu debla pada. Drugi smatraju da duljina traheida raste od visine panja do određene udaljenosti od tla, a kasnije ostaje konstantna.

Oprečna mišljenja postoje i u pogledu utjecaja širine goda na promjene duljine traheida. Dok neki autori smatraju, da porastom širine goda duljina traheida raste, drugi tvrde, da je korelacija negativna, a ostali smatraju da korelacije uopće nema.

Isto tako postoje različita gledišta i o varijacijama duljine traheida unutar goda. Neki autori smatraju, da su traheide ranog drva u prosjeku dulje od traheida kasnog drva. Većina istraživača tvrdi upravo obrnuto, tj. da su traheide ranog drva u prosjeku kraće od traheida kasnog drva, a neki opet smatraju, da razlika u duljini traheida ranoga i kasnog drva uopće nema.

## 1.52 Varijacije volumne težine drva — Variations of density of wood

Ispitivanjem volumne težine drva bijelog bora s obzirom na njegov veliki areal, kvalitetu i upotrebu bavio se niz istraživača, kojih se rezultati znatno razlikuju.

U Njemačkoj su volumnu težinu bijele borovine iz područja Bavarske ispitali 1874. odnosno 1895. godine *Hartig R.* (35) i *Omeis E.* (68). Volumnu težinu bijele borovine iz pruskog područja ispitao je 1892. odnosno 1897. godine *Schwappach A.* (81, 82), a 1934. godine *Mayer-Wegelin H.* i *Brunn G.* (64). *Kollmann F.* (54) je 1934. godine ispitao volumnu težinu bijele borovine iz pokrajine Pfalz.

*Lassila J.* (59), *Jalava M.* (45) i *Simmès F. E.* (86) su 1929, 1933. i 1938. godine ispitali volumnu težinu bijele borovine iz Finske. *Wijkander A.* (109) i *Johansson D.* (47) su 1897. odnosno 1940. godine ispitali volumnu težinu bijele borovine iz Švedske. Godine 1932. *Hempel H.* (39) je istražio volumnu težinu bijele borovine iz Norveške, a 1930. godine *Kalnins A.* (50) volumnu težinu bijele borovine iz Latvijske SSR. *Savkov E. S.* (79) i *Melechov I. S.* (65) su 1930. odnosno 1932. godine ispitali volumnu težinu bijele borovine iz Rusije, a *Zankoff N.* (110) 1943. godine volumnu težinu bijele borovine iz Bugarske.

Na temelju vlastitih istraživanja 1934. i 1936. godine (95, 96) i na osnovi istraživanja ostalih autora *Trendelenburg R.* (97) je sastavio prikaz varijacija volumne težine drva bijelog bora unutar granica njegova prirodnog geografskog rasprostranjenja, kako slijedi: (vidi str. 166).

Unutar granica prirodnoga geografskog rasprostranjenja bijelog bora volumna težina bijele borovine pada od južnih prema sjevernim područjima.

Volumna težina bijele borovine iz visinskih položaja manja je od volumne težine bijele borovine iz nizinskih položaja. Tako je 1948. godine *Burger H.* (9) utvrdio, da volumna težina standardno suhog drva 32 godine staroga bijelog bora iz Švicarske pri nadmorskoj visini od 410 m iznosi  $0,45 \text{ g/cm}^3$ , pri nadmorskoj visini od 1070 m  $0,40 \text{ g/cm}^3$ , a pri nadmorskoj visini od 1920 m samo  $0,38 \text{ g/cm}^3$ .

| Područje:   | Nom. volumna težina       |
|---|---------------------------|
| Sjeverna granica prirodnog rasprostranjenja, kontinentalna Sibirija i visoki položaji srednje i južne Evrope. | 360—380 kg/m <sup>3</sup> |
| Srednji položaji Finske i Švedske. Viši položaji srednje i južne Evrope.                                      | 390—410 kg/m <sup>3</sup> |
| Široko područje kontinentalne Rusije. Mnoga staništa srednje i sjeverne Evrope.                               | 410—430 kg/m <sup>3</sup> |
| Južna Švedska i Finska, Latvijska SSR i većina borovih sastojina Njemačke.                                    | 430—450 kg/m <sup>3</sup> |

Na volumnu težinu bijele borovine znatno utječe i tip staništa. *Lassila J.* (59), *Jalava M.* (45) i *Simes F. E.* (86) su utvrdili, da bijeli bor ima najveću volumnu težinu na *Calluna* tipu, manju na *Myrtillus* tipu, a najmanju na *Oxalis-Myrtillus* tipu.

Volumna težina drva bijele borovine varira u longitudinalnom smjeru od visine panja prema vrhu debla.

*Hartig R.* (35, 36, 37) je ispitujući bijeli bor iz Njemačke utvrdio, da volumna težina njegova drva pada od visine panja do početka krošnje, a zatim do vrha debla slabo raste.

Godine 1897. *Schwappach A.* (81, 82) je utvrdio, da volumna težina drva u deblu bijelog bora pada naglo do visine od 8—10 m od tla, a zatim je to smanjenje znatno slabije prema vrhu debla.

Ispitujući volumnu težinu drva bijelog bora iz Njemačke, *Trendelenburg R.* (95, 96, 97) je 1934. godine došao do istih rezultata. Ujedno je utvrdio, da su varijacije u volumnoj težini najveće u donjem dijelu debla te da prema vrhu debla padaju. Kumulativni frekvencijski poligon volumne težine drva iz cijelog debla desno je asimetričan.

*Burger H.* (9) ispitujući 1948. godine bijelu borovinu iz Švicarske i *Nylinder P.* (67), ispitujući 1953. godine bijelu borovinu iz Švedske došli su do sličnih rezultata, koje je utvrdio 1897. godine *A. Schwappach*.

*Göhre K.* (29) je 1958. godine došao do istih rezultata, tj. volumna težina drva bijelog bora pada od visine panja prema vrhu debla. Ispitujući probe bijelog bora iz gornjega i donjeg dijela debla, autor je utvrdio, da su varijacije volumne težine drva znatno veće u donjem dijelu debla. Sumarni frekvencijski poligon volumne težine drva iz cijelog debla također je desno asimetričan.

Volumna težina drva bijelog bora znatno varira i u poprečnom smjeru debla od srčike prema kori.

*Schwappach A.* (81, 82) je 1882. odnosno 1927. godine utvrdio, da volumna težina drva bijelog bora iz pruskog područja raste od sredine prema periferiji presjeka debla do određene udaljenosti od srčike, a kasnije prema kori pada.

*Burger A.* (9) je 1948. godine ispitujući bijelu borovinu iz Švicarske došao do istih rezultata.

*Kalniņš A.* (50) je 1930. godine svojim istraživanjima volumne težine drva bijelog bora iz Latvijske SSR također utvrdio, da volumna težina drva bijelog bora raste od srčike prema periferiji do određene udaljenosti od srčike, a kasnije pada prema kori.

*Trendelenburg R.* (97) je 1939. godine ispitujući bijelu borovinu iz Njemačke došao do zaključka, da volumna težina drva bijelih borova sa širokim godovima uz srčiku raste od sredine debla do određene udaljenosti, a kasnije prema kori pada. Kod bijelih borova, koji su u mladosti rasli pod zasjenom, prema tome s uskim godovima uz srčiku, volumna težina njihova drva varira znatno manje, iako se dobro razabire isti trend.

Göhre K. (29) 1958. godine utvrđuje da volumna težina drva bijele borovine raste od srčike prema periferiji do sredine radiusa presjeka debla, a kasnije prema kori pada.

O volumnoj težini drva bijelog bora iz područja naše Republike i njezinim varijacijama unutar debla ima veoma malo podataka.

Ugrenović A. i Šolaja B. (103) su 1931. godine obavili istraživanja volumne težine drva na jednom 163 godine starom bijelom boru iz Male Kapele. Rezultati istraživanja su pokazali, da se volumna težina ispitane borovine, pri cca 10% vlage (kiln-suho drvo) kreće u granicama od 0,292 do 0,765 kg/m<sup>3</sup> s prosjekom od 0,456 kg/m<sup>3</sup>. Volumna težina drva bijelog bora pada od visine panja prema vrhu debla. Tako je u visini panja prosječna volumna težina pri istom % vlage 0,549 kg/m<sup>3</sup>. U čistom deblu volumna težina drva iznosi 0,429 kg/m<sup>3</sup>, a u krošnji 0,420 kg/m<sup>3</sup>. Autori su nadalje utvrdili, da volumna težina drva raste od srčike gotovo do početka bjeljike, a kasnije prema kori pada. Takav trend promjene volumne težine drva u transversalnom smjeru uočljiv je samo u donjim dijelovima debla. U gornjim dijelovima debla volumna težina drva pada od srčike prema kori.

Ispitujući utjecaj širine goda na promjene volumne težine drva četinjača, prijašnji su istraživači smatrali, da porastom širine goda volumna težina drva konstantno pada. Novija su istraživanja pokazala, da se to pravilo ne može primijeniti na sve rodove drva četinjača.

Ispitujući bijelu borovinu Wandt R. (107) je 1937. godine utvrdio, da postoji optimalna širina goda, kod koje je volumna težina drva najveća. Autor je utvrdio, da je za bijelu borovinu iz Njemačke optimalna širina goda između 1 i 2 mm. Porastom ili smanjenjem širine goda izvan ovih granica volumna težina drva pada. Autor je nadalje utvrdio, da volumna težina drva podjednakih širina godova pada od visine panja prema vrhu debla.

Burger H. (9) je 1948. godine utvrdio, da optimalna širina goda, kod koje je volumna težina drva najveća, iznosi za bijelu borovinu iz Švicarske između 1 i 2 mm.

Istraživanja, koja je 1951. godine obavljao Ylänen A. (112) na bijelom boru iz Finske pokazala su također, da kod bijelog bora iz Finske volumna težina drva porastom širine goda isprva raste do širine goda od cca 1 mm postičući maksimum, a kasnije daljnjim porastom širine goda postupno pada. Ispitujući na istom materijalu odnos širine goda i postotka kasnog drva u godu, autor je utvrdio, da se krivulja odnosa širine goda i nominalne volumne težine podudara s krivuljom odnosa širine goda i postotka kasnog drva. Postotak kasnog drva raste povećanjem širine goda do 1—1,5 mm, a kasnije daljnjim povećanjem širine goda postepeno pada.

U novije vrijeme sve se više raspravlja o pitanju, nisu li možda dosadašnji rezultati ispitivanja odnosa širine goda i volumne težine drva bazirani na pogrešnim pretpostavkama.

Naime, prema S. H. Spurru i W. H. Stungu (89) drvo nastoji proizvesti svake godine približno istu količinu drvne tvari tako dugo, dok mu životni prostor za rast i ostali ekološki faktori ostaju više manje konstantni. S obzirom na porast promjera debla godovi su zbog toga sve uži. Drugim riječima, kod stabala koja su rasla u sastojini normalnog sklopa, širina godova pada od srčike prema periferiji presjeka debla.

Dosadašnji radovi o istraživanju utjecaja širine goda na promjene volumne težine drva obavljani su uglavnom na ovakvom materijalu. Rezultati tih istraživanja su pokazali, da volumna težina drva raste od srčike prema periferiji presjeka debla i da drvo širokih godova, tj. drvo bliže srčiki ima manju volumnu težinu od drva uskih godova, tj. drva bliže periferiji presjeka debla.

Istraživanja J. M. Turnbulla i C. P. du Plessisa (100, 101) 1946. i 1947. godine na brzorastućem kalifornijskom i meksičkom boru (*Pinus insignis* Dougl. i *Pinus patula* Schl. et Cham.) kultiviranim u južnoj Africi pokazala su upravo oprečne rezultate.

Materijal na kojem su obavljena spomenuta istraživanja pokazao je suprotan trend, tj. veću širinu godova u perifernim dijelovima presjeka debla, a uže godove uz srčiku. Iako je širina godova kod ispitanog materijala rasla od srčike prema periferiji presjeka debla, rasla je i volumna težina njegovih drva. Na temelju dobivenih rezultata autori zaključuju, da je volumna težina drva ovisna o starosti goda te da je zavisnost volumne težine o širini goda samo slučajna.

Volumna težina ispitanih vrsta drva može se izraziti jednadžbom slijedećeg oblika:

$$s = C \cdot a^x$$

gdje je  $s$  = volumna težina drva,  $a$  = starost goda, a  $C$  i  $x$  konstante koje ovise o vrsti drva.

Međutim, *Chalk L.* (14) je 1953. godine, ispitujući duglaziju iz Velike Britanije utvrdio, da nema razlika u volumnoj težini drva različite starosti godova, iako su stabla od srčike prema periferiji presjeka debla imala podjednake širine godova.

*Mayer-Wegelin H.* (98) je, ispitujući japanski ariš (*Larix leptolepis* Gord.) kultiviran u Zapadnoj Njemačkoj, dokazao da volumna težina japanske ariševine zavisi o širini goda uz uvjet da su visinski položaj proba u deblu i starost goda konstantni.

Naprotiv *Spurr S. H.* i *Hsiung W.* (89) su 1954. godine ispitujući Bankseov bor (*Pinus banksiana* Lamb.) došli do zaključka, da nema signifikantne korelacije između širine goda i volumne težine drva. Međutim, volumna težina drva signifikantno raste povećanjem starosti goda.

*Rendle B. J.* i *Phillips E. W. J.* (77) su 1958. godine ispitujući duglaziju (*Pseudotsuga taxifolia* Britt.) i kalabrijski crni bor (*Pinus nigra* var. *calabrica* Schneid.) iz južne Engleske došli do slijedećih zaključaka: volumna težina drva duglazije zavisi o starosti goda, drvo bliže srčiki ima znatno manju volumnu težinu od drva iste širine goda iz periferije presjeka debla, nema signifikantnih razlika između širine goda i volumne težine drva duglazije. Za volumnu težinu drva kalabrijskog bora utvrdili su, da zavisi također o starosti goda, tj. volumna težina drva jednakih širina godova raste od srčike prema periferiji. Međutim, kod navedenog bora volumna težina drva jednake starosti godova varira s njihovom širinom. Drvo širokih godova ima manju volumnu težinu od drva uskih godova iste starosti goda. Nadalje su autori uočili, da volumna težina ispitanih vrsta drva više zavisi o starosti goda nego o udaljenosti od srčike.

Iste je godine *Göhre K.* (29, 30), ispitujući zelenu duglaziju, došao do istih rezultata. Volumna težina drva zelene duglazije u jačoj je korelaciji s udaljenosti probe od srčike ( $r = 0,66$ ) nego sa širinom goda ( $r = -0,54$ ).

Godinu dana kasnije *Možina I.* (66) je ispitivao istu vrstu drva i utvrdio, da je volumna težina duglazijevine u slaboj korelaciji sa širinom goda te da jače zavisi o udaljenosti proba od sredine debla nego o starosti goda.

Ispitujući 1902. odnosno 1913. godine drvo smreke i ariša, *Ciesler A.* i *Janka G.* (16, 46) su utvrdili, da volumna težina drva zavisi o postotku kasnog drva, i da između gornjih varijabli postoji pozitivna korelacija.

*Jalava M.* (45) i *Klem G. G.* (53) su 1933. odnosno 1934. godine došli do istih rezultata ispitujući bijeli bor i smreku.

Na osnovi njihovih radova i na temelju vlastitih istraživanja 1939. god. *Trendelenburg R.* (97) zaključuje, da volumna težina drva četinjača stoji približno u linearnoj korelaciji s postotkom kasnog drva. Ispitujući drvo ariša, autor je utvrdio, da kod istog postotka kasnog drva drvo širokih godova pokazuje manju volumnu težinu od drva uskih godova. Uzrok tome, kako on navodi, treba tražiti u varijacijama strukture zone ranoga odnosno kasnog drva.

Već 1895. godine *Omeis E.* (68) je ispitujući drvo bijele borovine utvrdio, da debljina membrana traheida kasnog drva istog goda — 6. god od kore — pada s udaljenosti od tla. Nadalje, membrane traheida kasnog drva stabla dominantnog razreda konstantno su deblje od membrana traheida kasnog drva stabla potisnutog razreda. Debljina membrana traheida ranog drva istog goda neznatno raste udaljavanjem od tla. Kod stabala dominantnog razreda membrane traheida ranog drva konstantno su tanje od membrana traheida ranog drva stabala potisnutog razreda.

Ispitujući odnos između postotka kasnog drva i nominalne volumne težine drva bijelog bora, ariša, duglazije i jele, *Vintila E.* (105) je 1939. godine došao do zaključka, da kod navedenih vrsta postoji između gornjih varijabli pozitivna linearna korelacija. Povećanje postotka kasnog drva najjače utječe na porast nominalne volumne težine u drvu ariša i duglazije, slabije u drvu bijelog bora, a najmanje u drvu jele. Uzrok tome su veće odnosno manje razlike u nominalnoj volumnoj težini između ranoga i kasnog drva iste vrste. Rezultati njegovih istraživanja su nadalje pokazali, da kod navedenih vrsta nominalna volumna težina ranog drva varira

znatno manje od nominalne volumne težine kasnog drva. Razlike u nominalnoj volumnoj težini između najlakše i najteže probe iznose u ranom drvu cca 70 kg/m<sup>3</sup>, a u kasnom cca 288 kg/m<sup>3</sup>. Nominalna volumna težina ranog drva bijele borovine u prosjeku iznosi cca 306 kg/m<sup>3</sup>, a kasnoga cca 674 kg/m<sup>3</sup>.

Iste godine Paul B. H. (69) je ispitao varijacije volumne težine ranog i kasnog drva na četiri južnoamerička bora, *P. caribaea* Morelet., *P. taeda* L., *P. echinata* Mill., *P. palustris* Mill. Rezultati njegovih istraživanja su pokazali, da volumna težina ranog drva varira u granicama od 150—500 kg/m<sup>3</sup>, a kasnoga u granicama od 200—1100 kg/m<sup>3</sup>. U poprečnom smjeru debla volumna težina ranog drva ili neznatno pada od srčike prema kori, ili ostaje konstantna. U uzdužnom smjeru volumna težina ranog drva neznatno pada od visine panja prema vrhu debla. Volumna težina kasnog drva raste od srčike prema kori, a pada od visine panja prema vrhu debla. Uz pretpostavku da je duž cijelog debla postotni udio kasnog drva u godovima konstantan, autor smatra, da bi se najteže drvo moralo nalaziti u donjem dijelu debla, a da bi u poprečnom smjeru volumna težina drva trebala rasti od srčike prema kori.

Johansson D. (47) daje 1940. godine podatke o volumnoj težini ranoga i kasnog drva bijele borovine iz Švedske. Volumna težina ranog drva iznosi u prosjeku 316 kg/m<sup>3</sup>, a volumna težina kasnog drva u prosjeku 763 kg/m<sup>3</sup>. Navedenim volumnim težinama odgovara prosječna debljina membrana traheida ranog drva 1,54  $\mu$ , a kasnog drva 3,38  $\mu$ .

Istražujući bijelu borovinu iz Finske, Ylinen A. (111) je 1942. godine došao do istih zaključaka. Volumna težina drva linearno raste porastom postotka kasnog drva u godu. On je ujedno dao i formulu za određivanje volumne težine standardno suhog drva o zavisnosti postotka kasnog drva, koja glasi:

$$t_0 = 0,28 + 0,84 \cdot s$$

gdje je  $t_0$  = volumna težina standardno suhog drva, a  $s$  = udio kasnog drva u godu.

Godine 1951. (112) spomenuti autor je utvrdio, da gornja korelacija odgovara samo drvu podjednake širine godova. Ujedno je došao do zaključka, da ovisnost volumne težine o promjenama postotka kasnog drva pada porastom širine goda. Kod istog postotka kasnog drva u godu drvo užih godova ima veću volumnu težinu od drva širokih godova. Istražujući varijacije volumne težine ranoga i kasnog drva, autor je utvrdio, da volumna težina ranoga i kasnog drva pada porastom širine goda. Volumna težina kasnog drva varira jače od volumne težine ranog drva. Volumna težina ranog drva kreće se u granicama od 288—309 kg/m<sup>3</sup>, a kasnog drva u granicama od 714—809 kg/m<sup>3</sup>.

Chalk L. (13) je 1953. godine utvrdio velike razlike u volumnoj težini drva zelene duglazije pri istom postotku kasnog drva. Mikroskopskim istraživanjem autor je ustanovio, da su velike razlike u volumnoj težini posljedica razlika u strukturi kasnog drva.

Smith M. D. (87) je 1955. godine ispitujući brzorastuću duglaziju iz sjeverozapadnog dijela pacifičke regije Sjeverne Amerike, utvrdila veoma jaku linearnu korelaciju između postotka kasnog drva i volumne težine. Korelacijski koeficijent iznosio je  $r = 0,943$ . Volumna težina ranog drva znatno je manje varirala od volumne težine kasnog drva. Autorica je utvrdila, da porastom postotka kasnog drva u godu raste volumna težina ranoga i kasnog drva.

Godinu dana kasnije (88) autorica je ispitujući isti materijal utvrdila, da volumna težina kasnog drva raste od srčike prema periferiji presjeka debla, dok volumna težina ranog drva ostaje konstantna.

Ispitivanjem kubanskog bora (*Pinus caribaea* Morelet.) Larson P. R. (58) je 1957. godine utvrdio, da debljina membrana traheida kasnog drva i postotak kasnog drva rastu od srčike prema periferiji presjeka debla.

Göhre K. (30) je 1958. godine utvrdio jaku linearnu korelaciju između volumne težine i postotka kasnog drva kod duglazijevine s iste visine presjeka debla. Korelacijski koeficijent iznosio je 0,739. Ispitujući istu korelaciju kod različitih visina presjeka debla, autor je dobio veoma malen korelacijski koeficijent,  $r = 0,196$ . Istražujući uzroke koji su uvjetovali te promjene, autor je utvrdio, da debljina membrana traheida kasnog drva raste u horizontalnom smjeru od srčike prema periferiji presjeka debla. U uzdužnom smjeru debljina membrana traheida kasnog drva pada od visine panja prema vrhu debla. Uslijed toga vrlo jako varira volumna težina kasnog drva krećući se u granicama od 560—1080 kg/m<sup>3</sup>.



Ispitujući 1959. godine varijacije nominalne volumne težine kasnog drva dugla-  
zije *Možina I.* (66) je utvrdio, da volumna težina kasnog drva raste u horizontalnom  
smjeru od srčike prema periferiji debla. Godovi relativne starosti 11—13 godina  
pokazuju prosječnu volumnu težinu kasnog drva 810 kg/m<sup>3</sup>, godovi starosti 37—39  
godina 940 kg/m<sup>3</sup>, a godovi starosti 63—65 godina 970 kg/m<sup>3</sup>.

## 2. Zadatak rada — Aim of investigation

Bijeli bor predstavlja ekonomski jednu od naših važnijih vrsta četi-  
njača obzirom na rasprostranjenost, kvalitetu i veliku primjenu njegova  
drva u građevnoj industriji, industriji ploča, kao i u industriji papira.  
Usprkos tome bijela borovina kod nas je veoma malo istražena.

U uvodnom dijelu ovog rada istaknuto je da postoji niz oprečnih  
gledišta o utjecaju širine i položaja goda u deblu na promjene duljine  
traheida i promjene volumne težine drva četinjača.

Radi toga je zadatak ovog rada da upravo na drvu bijelog bora iz  
područja naše Republike pokušam osvijetliti ova još neistovjetna, za  
praksu interesantna gledišta.

Da bi se moglo pristupiti rješavanju ovog zadatka potrebno je pret-  
hodno analizirati godove unutar debla. Prema tome treba ispitati:

- 2.1 Varijacije širine goda unutar debla — *Variations of annual-ring width within stem*
- 2.2 Varijacije širine kasnog drva unutar debla — *Variations of late-wood width within stem*
- 2.3 Varijacije postotka kasnog drva unutar debla — *Variations of late-wood % within stem*
- 2.4 Utjecaj širine goda na promjene postotnog udjela kasnog drva u godu — *Influence of annual-ring width on changes of percentage share of late-wood in the ring*
- 2.5 Utjecaj starosti goda na promjene postotnog udjela kasnog drva u godu — *Influence of annual-ring age on changes of percentage share of late-wood in the ring*
- 2.6 Varijacije duljine traheida unutar debla — *Variations of tracheid length within stem*
- 2.7 Utjecaj širine goda na promjene duljine traheida — *Influence of annual-ring width on changes of tracheid length*
- 2.8 Varijacije debljine membrana traheida ranog i kasnog drva unutar debla — *Variations of tracheid wall thickness of early- and late-wood within stem*
- 2.9 Varijacije nominalne volumne težine drva unutar debla — *Variations of nominal density of wood within stem*
- 2.10 Utjecaj postotnog udjela kasnog drva u godu na promjene nominalne volumne težine drva — *Influence of percentage share of late-wood in the annual ring on changes of nominal density of wood*
- 2.11 Utjecaj širine goda na promjene nominalne volumne težine drva — *Influence of annual-ring width on changes of nominal density of wood*

2.12 Utjecaj starosti goda na promjene nominalne volumne težine drva — *Influence of annual-ring age on changes of nominal density of wood.*

3. Metodika rada — *Working method*

3.1 Materijal za ispitivanje i terenski radovi — *Material for investigation and field work*

Materijal za ova istraživanja potječe iz područja Like, Šumskog gospodarstva Gospić, Šumarije Vrhovine.

Karakteristike sastojine i opis staništa prikupljeni su iz gospodarске osnove šumarije Vrhovine, a prikazane su na tabeli 2.

Stabla su izabrana metodom slučajnih uzoraka. Pri izboru stabala vodilo se računa o tome da budu zdrava, bez truleži, da nisu bila smolarena, da su pravna i da nisu nagnuta.

Prije obaranja, na svakom stablu označena je sjeverna strana i broj stabla, koji su poslije obaranja označeni duž čitavog debla. Stabla su oborena tokom mjeseca studenoga 1961. godine. Ukupno je oboreno 5 stabala, što prema A. Ugrenoviću zahtjevima JUS-a (102, 49) zadovoljava propise.

Za svako stablo uzeti su slijedeći dendrometrijski podaci — *For each tree the following mensurational data were taken:*

- a) totalna visina stabla — *Total height of tree*
- b) dužina krošnje — *Crown length*
- c) promjer projekcije krošnje — *Diameter of crown projection*
- d) promjer debla u prsnoj visini — *Diameter of stem at breast height*
- e) starost stabla — *Tree age*
- f) položaj stabla u sastojini — *Position of tree in stand.*

Dendrometrijski podaci probnih stabala prikazani su u tabeli 1.

Tab. 1

| Oznaka stabla<br>No. of tree | Starost stabla<br>Age of tree | Prsni promjer<br>D. b. h. | Totalna visina<br>stabla<br>Total height | Visina krošnje<br>Crown height | Promjer krošnje<br>Crown diameter | Šumski predio<br>Forest area | Odjel<br>Compartment | Položaj u<br>sastojini<br>Position in stand |
|------------------------------|-------------------------------|---------------------------|--|--------------------------------|-----------------------------------|------------------------------|----------------------|---|
|                              | god.<br>Yrs.                  | cm                        | m  | m                              | m                                 |                              |                      |   |
| 4                            | 152                           | 54                        | 24,70                                    | 12,60                          | 7,50                              | Samar                        | 9                    | kodomin.                                    |
| 5                            | 115                           | 52                        | 27,40                                    | 9,10                           | 5,30                              | Samar                        | 10                   | domin.                                      |
| 6                            | 88                            | 48                        | 23,60                                    | 14,70                          | 8,30                              | Vrbica                       | 37                   | kodomin.                                    |
| 10                           | 106                           | 50                        | 23,90                                    | 13,20                          | 6,30                              | Vrbica                       | 37                   | domin.                                      |
| 11                           | 59                            | 47                        | 18,20                                    | 12,50                          | 9,00                              | Vrbica                       | 37                   | kodomin.                                    |

1: Predio — Region, 2: Odjel — Compartment No., 3: Šumska površina — Forest area, 4: Nadmorska visina — Altitude, 5: Ekspozicija — Aspect, 6: Inklinacija — Slope

A) 1: Samar, 2 : 9, 3 : 36,82 ha, 4 : 820—960 m, 5 : SW, 6 : 5—25°

*Opis staništa i sastojina*

*Geološka podloga:* dolomitni vapnenac gornje krede koji mjestimično izbija na površinu.

*Tlo:* skeletoidna karbonatna crnica, plitke dubine do 10 cm. Mrtvi pokrov mjestimično tanki sloj listinca. Čistine i progale se ne ističu.

*Teren:* srednje strm, s većim i manjim uvalama, prema koti Ružica nešto blaži.

*Sastojina:* visoka mješovita prijeborna sastojina bijelog bora, bukve te jele i smreke. *Smjesa:* bor 0,5; bukva 0,3; jela/smreka 0,2. *Sklop:* potpun. Podmladak se slabo razvija. *Bonitet:* bor III; bukva IV; jela/smreka II. *Temeljnica:* bor 12,8 m<sup>2</sup>/ha, jela /smreka 7,1 m<sup>2</sup>/ha, bukva 9,5 m<sup>2</sup>/ha. *Drvena masa:* bor 174 m<sup>3</sup>/ha, jela/smreka 81 m<sup>3</sup>/ha, bukva 94 m<sup>3</sup>/ha. *Broj stabala po ha:* bor 65, jela/smreka 116, bukva 118.

*Description of site and stand*

*Parent rock:* Dolomitic limestone of the Upper Cretaceous - outcropping in places.

*Soil:* Skeletoid carbonate black earth down to 10 cm. depth, shallow. Dead soil cover consists in places of a thin layer of litter. Blanks and overthinning are not conspicuous.

*Terrain:* Medium steep with major and smaller valleys; towards the elevation of Ružica somewhat more gentle.

*Stand:* Mixed selection stand of Scots Pine, Beech, Norway Spruce and Silver Fir. *Proportion of mixture:* Pine 0'5, Beech 0'3, Fir/Spruce 0'2. *Canopy:* complete. Young reproduction develops poorly. *Site class:* Pine III, Beech IV, Fir/Spruce II. *Basal area:* Pine 12'8 sq.m/ha., Fir/Spruce 7'1 sq./ha., Beech 9'5 sq.m/ha. *Growing-stock volume:* Pine 174 cu. m/ha., Fir/Spruce 81 cu. m/ha., Beech 94 cu. m/ha. *Stem number per hectare:* Pine 65, Fir/Spruce 116, Beech 118.

B) 1: Samar, 2 : 10, 3 : 75'06 ha, 4 : 842—1030 m, 5 : različita — varying, 6 : 5—25°

*Opis staništa i sastojine*

*Geološka podloga:* dolomitni vapnenac gornje krede, koji mjestimično izbija na površinu.

*Tlo:* skeletoidna karbonatna crnica-rendzina, plitka 10—15 cm. Mrtvi pokrov mjestimično tanki sloj listinca. Veće progale i čistine se ne ukazuju.

*Teren:* strm do srednje strm, a prema sjeveru do odjela 9 prelazi u dosta blagu padinu.

**Sastojina:** visoka mješovita prijeborna sastojina bijelog bora, bukve te jele i smreke. U jugozapadnom dijelu dolazi čista sastojina bijelog bora. **Sklop:** potpun mjestimično isprekidan. Uzrast i zdravstveno stanje jele, smreke i bora dobro, dok je bukva više klekastog oblika. **Podmladak:** dobar, a prevladava podmladak jele i smreke. **Bonitet:** bor III/IV, jela/smreka IV, bukva V. **Temeljnica:** bor 12,2 m<sup>2</sup>/ha, jela/smreka 13,9 m<sup>2</sup>/ha, bukva 1,0 m<sup>2</sup>/ha. **Smjesa:** bor 0,4, jela/smreka 0,4, bukva 0,2. **Drvena masa:** bor 131 m<sup>3</sup>/ha, jela/smreka 118 m<sup>3</sup>/ha, bukva 11 m<sup>3</sup>/ha. **Broj stabala po ha:** bor 75, jela/smreka 226, bukva 18.

*Description of site and stand*

**Parent rock:** Dolomitic limestone of the Upper Cretaceous — outcropping in places.

**Soil:** Skeletoid carbonate black earth — rendzina, 10—15 cm, shallow. Dead soil cover consists in places of a thin layer of litter. Larger overthinnings and blanks are not conspicuous.

**Terrain:** Steep to medium steep; northwards towards compartment No. 9 it passes over to a rather gentle slope.

**Stand:** a mixed selection stand of Scots Pine, Beech, Silver Fir and Norway Spruce. In the southwestern part there occurs a pure stand of Scots Pine. **Canopy:** complete, broken in places. **Growth and health condition** of Silver Fir, Norway Spruce and Beech are good, while Beech is rather crooked in form. **Reproduction** is good, with Fir and Spruce prevailing. **Site class:** Pine III/IV., Fir/Spruce IV., Beech V. **Basal area:** Pine 12'2 sq. m./ha., Fir/Spruce 13'9 sq. m./ha., Beech 1'0 sq. m./ha. **Proportion of mixture:** Pine 0'4, Fir/Spruce 0'4, Beech 0'2. **Growing-stock volume:** Pine 131 cu. m./ha., Fir/Spruce 118 cu. m./ha. **Stem number per hectare:** Pine 75, Fir/Spruce 226, Beech 18.

C) 1: Vrbica, 2: 37, 3: 84'29 ha, 4: 700—900 m, 5: S/SE, 6: 5—35°

*Opis staništa i sastojine*

**Geološka podloga:** dolomitni vapnenac gornje krede, koji mjestimično izbija na površinu kao sitni kamen.

**Tlo:** skeletoidna crnica do pjeskovito, suho, dubine 10—15 cm. Mrtvi pokrov se slabo ukazuje. Ukazuju se manje čistine.

**Teren:** strm do umjereno strm, isprekidan dubokim jarugama i grebenima.

**Sastojina:** visoka prijeborna sastojina bijelog bora. **Sklop:** potpun. **Podmladak** se dobro razvija. **Bonitet:** IV. **Temeljnica:** 14,1 m<sup>2</sup>/ha. **Drvena masa:** 106 m<sup>3</sup>/ha. **Smjesa:** bor 1,0.

*Description of site and stand*

**Parent rock:** Dolomitic limestone of the Upper Cretaceous-outcropping in places as small stones.

**Soil:** Skeletoid to sandy black earth, dry, 10—15 cm deep. Dead soil cover occurs poorly. Occurrences of small blanks.

**Terrain:** Steep to medium steep, broken with deep ravines and ridges.

**Stand:** Selection stand of Scots Pine. **Canopy:** complete. **Reproduction** develops well. **Site class:** IV. **Basal area:** 14'1 sq. m./ha. **Growing-stock volume:** 106 cu. m./ha. **Proportion of mixture:** Pine 1'0.

Totalna visina stabla, dužina i promjer krošnje mjereni su čeličnim lancem, a vrijednosti zaokruživane na pune decimetre. Promjer debla u prsnoj visini mjeran je zajedno s korom promjerkom točnošću 1 cm. Totalna visina stabla i dužine krošnje mjereni su nakon obaranja stabla. Promjer projekcije krošnje i promjer debla u prsnoj visini mjereni su na dubecem stablu u 2 okomita pravca i obračunate aritmetičke sredine. Starost stabla određena je brojenjem godova na panju. Visina panja kretala se u granicama od 7 do 14 cm.

Nakon obaranja stabla iz debla su izrezani koluti visine 10 cm nakon svakih 390 cm dužine debla, počev od visine panja. Uobičajeni kolut iz prsne visine izostavljen je zbog financijskih poteškoća. Koluti su označeni brojevima stabla, oznakama strana svijeta i velikim slovima počevši abecedno od visine panja. Nakon označivanja koluti su dopremljeni u Katedru za anatomiju i zaštitu drva Šumarskog fakulteta u Zagrebu, gdje se obavljalo daljnje laboratorijsko ispitivanje.

### 3.2 Laboratorijski rad — Laboratory work

U laboratoriju su obavljani slijedeći radovi — *The following works were carried out in the laboratory:*

- 3.20 Mjerenje širine godova i širine kasnog drva — *Measurement of annual-ring width and late-wood width*
- 3.21 Maceracija proba i izrada preparata maceriranog materijala — *Maceration of samples and making of preparations from macerated material*
- 3.22 Mjerenje duljine traheida — *Tracheid length measurement*
- 3.23 Rezanje poprečnih presjeka drva i izrada preparata — *Cutting of cross-sections of wood and making of preparations*
- 3.24 Mjerenje debljine membrana traheida — *Measurement of tracheid wall thickness*
- 3.25 Volumetranje proba za određivanje nominalne volumne težine — *Volume measurement of samples for determining nominal density*
- 3.26 Vaganje proba za određivanje nominalne volumne težine — *Weighing of samples for determining nominal density*
- 3.27 Statistička obrada podataka — *Statistical processing of data*

Pošto su koluti dopremljeni u Katedru, odstajali su u laboratoriju cca 3 mjeseca, da se uspostavi vlaga ravnoteže. Prosječna vlažnost koluta kretala se u granicama od cca 11—14%. Mjerenja su obavljena RIZ-ovim vlagomjerom.

3.20 — Iz koluta su smjerom glavnih strana svijeta ispiljena 4 segmenta širine cca 4 cm. Svi su segmenti s gornje strane na tanjurastom brusnom stroju brušeni brusnim papirom finoće 160. Na tako brušenim segmentima obavljeno je mjerenje širine godova i širina kasnog drva.

Nakon izmjera širina godova i širina kasnog drva segmenti su ispiljeni u probe za određivanje nominalne volumne težine drva.

Način označivanja i uzimanja uzoraka za mjerenje širine godova, udjela kasnog drva, proba za određivanje nominalne volumne težine, debljine membrana i duljine traheida prikazuje slika 1.

Mjerenje širina godova i širine, odnosno udjela kasnog drva obavljeno je na aparatu za mjerenje širine godova, izrađenom u Katedri za anatomiju i zaštitu drva po konstrukciji prof. dr Špoljarić Zvonimira, točnosti očitavanja 0,05 mm.

Na svakom su kolutu iz segmenata sjever i jug mjereni godovi smjedom od srčike prema kori, te obračunate aritmetičke sredine. Ukupno je izmjereno 3818 godova.

3.21 — Mjerenju duljina traheida ranoga i kasnog drva prethodila je maceracija i izrada preparata maceriranog materijala. Iz segmenata, označenih smjerom sjever i jug vađene su probe od srčike prema kori, veličine 5 mm × 10 mm × širina goda, svakog 10-og goda počevši u petom godu od srčike.

Probe su stavljene u označene epruvete i macerirane *Franklinovim* reagensom (25), tj. 30% vodikovim superoksidom (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) i anhidridom octene kiseline (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH), u omjeru 1 : 1.

Maceracija je obavljena u termostatu pri temperaturi od 65 ± 2 °C i trajanju od 24<sup>h</sup>. Nakon maceracije probe su oprezno isprane 3 do 4 puta destiliranom vodom, a iza toga trešnjom epruvete razvlaknjene.

Iz svake su probe izrađena po dva preparata maceriranog materijala, uklopljenoga u glicerín-želatinu pripremljenu po *Keiseru* (15). U glicerín-želatinu dodano je nekoliko kapi 1% vodene otopine safranina, da se macerat oboji. Na preparate su olovkom za staklo označene pozicija i širina goda probe, a preparati su zatim pohranjeni najmanje 5 dana, da se glicerín-želatina skrutne. Ukupno je izrađeno 776 preparata.

3.22 — Mjerenje duljina traheida obavljeno je na monokularnom mikroskopu tvrtke Reichert povećanja 10 ×. Mikroskop je horizontalno postavljen na povišeno postolje, ispred kojega je smještena mikroskopska svjetiljka velike svjetlosne jakosti.

Preko optičke prizme slika objekta projicirana je na bijelu podlogu stola. Pomoću objekt-mikrometra izrađeno je kartonsko mjerilo točnosti 0,01 mm, kojim je obavljeno mjerenje duljina vlakanaca. Za svaku je probu mjereno po 15 traheida ranoga i 15 traheida kasnog drva. Podaci su uneseni u za tu svrhu izrađene manuale. Ukupno je izmjereno 11640 vlakanaca.

3.23 — Mjerenje debljine membrana traheida ranoga i kasnog drva obavljeno je na stablima br. 4 i 5.

Da se mjerenje omogući, prethodno je obavljeno rezanje i izrada preparata poprečnih presjeka drva. Presjeci su rezani iz istih proba, tj. istih godova, iz kojih je obavljena maceracija, odnosno mjerenje duljina traheida.

Radi lakšeg rezanja drva probe su prije rezanja omekšane natapanjem u mješavini glicerina i 96% alkohola omjera 1 : 1 u za tu svrhu označenim i pripremljenim petrijevim posudama (24).

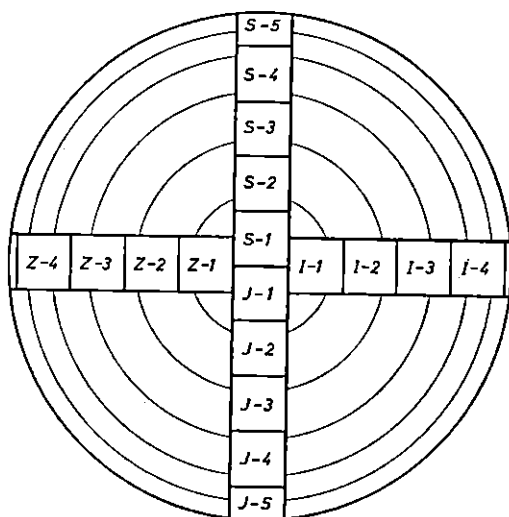
Rezanje je obavljeno na mikrotomu tvrtke Reichert. Debljina pojedinog reza iznosila je 20 do 25 μ.

Presjeci su nakon rezanja uklopljeni u glicerín-želatinske preparate, na koje su olovkom za staklo označene pozicija i širina goda probe. Ukupno je izrađeno 104 preparata.

3.24 — Mjerenje debljine membrana traheida obavljeno je na fibroskopu tvrtke Reichert povećanja  $500\times$ . Točnost očitavanja iznosila je  $0,5\mu$ . U svakoj je probi izmjereno 15 traheida ranoga i 15 traheida kasnog drva. Ukupno je izmjereno 3120 traheida.

3.25 — Za određivanje nominalne volumne težine probe su izrađene u dimenzijama  $2\times 2\times 3$  cm. Takve dimenzije proba prilagođene su živinom volumenometru, izrađenom u tu svrhu, a ujedno odgovaraju uvjetima propisanim po JUS-u (48).

Raspored proba izrađenih iz probnih trupčića prikazuje slika 1.



Sl. — Fig. 1. Raspored proba za određivanje nominalne volumne težine drva, debljine membrana i duljine traheida — Distribution of samples for determining the nominal density of wood, cell-wall thickness and tracheid length.

Probe su označene brojem stabla, oznakom visine koluta, oznakom strane svijeta i rednim brojem počev od srčike nadalje. Na svakoj je probi ujedno označena starost goda, koji se nalazi u sredini probe, prosječna širina cijelih godova u probi, prosječna širina kasnog drva i prosječni % kasnog drva. Ukupno je izrađeno 721 proba.

Pošto je za određivanje nominalne volumne težine drva potrebno odrediti volumen probe u sirovom stanju, tj. pri vlažnosti iznad točke zasićenosti žice, probe su prije volumetiranja pohranjene u laboratorijske tave. Tave su zatim napunjene destiliranom vodom do polovine visine probe kroz 6 dana. Nakon toga probe su prebačene u kemijske čaše, napunjene destiliranom vodom. Probe su u kemijskim čašama ležale sve dotle dok su potpuno napojene vodom potonule.

Volumetriranje je obavljeno na živinom volumenometru konstrukcije prof. dr Špóljarića, mr. Šćukanca i ing. Petrića.

Točnost volumetra je  $0,03 \text{ cm}^3$ , što za standardne probe veličine  $2 \times 2 \times 3 \text{ cm}$  iznosi cca  $0,25\%$ . Ovakva točnost potpuno zadovoljava propise JUS-a (48).

3.26 — Nakon volumetriranja probe su stavljene u termostat na temperaturu od  $60 \pm 2^\circ \text{C}$  kroz 48 sati. Kasnije je temperatura termostata postupno povišena na  $103 \pm 2^\circ \text{C}$ . Pri toj su temperaturi probe ostale tako dugo, dok kontrolne probe nisu nakon 3 uzastopna vaganja pokazale istu težinu. Tako osušene probe stavljene su u eksikator, u kojima se nalazio kalcijev klorid, da se ohlade.

Vaganje proba obavljeno je odmah nakon vađenja proba iz eksikatora na poluautomatskoj vagi tvrtke Labor iz NR Mađarske, točnosti  $0,001$  grama, što za minimalne težine proba dimenzija  $2 \times 2 \times 3 \text{ cm}$  zadovoljava propisima JUS-a (48).

Nominalna volumna težina računata je po formuli:

$$t_n = \frac{T_o}{V_s}$$

gdje je  $V_s$  = volumen probe pri vlažnosti drva iznad točke zasićenosti žice, a  $T_o$  = težina standardno suhe probe.

Kako bijeli bor spada u grupu četinjača, drvo kojih sadrži smole-nice, to će fiziološka smola, koju je epitel smolenica izlučio u smolne kanale svakako utjecati na volumnu težinu drva.

Ugrenović A. i Šolaja B., (103) obavili su 1931. godine ispitivanje sadržaja smole na jednom 163 godine starom bijelom boru iz Male Kapele. Rezultati njihovih istraživanja su pokazali, da  $1 \text{ m}^3$  prosušenog drva pri cca  $10\%$  vlage sadrži u prosjeku  $26,1 \text{ kg}$  fiziološke smole. Najveću količinu smole sadrži srž, cca  $33,7 \text{ kg/m}^3$  prosušenog drva. Periferni dio bjeljike sadrži cca  $18,4 \text{ kg/m}^3$ , a unutrašnji dijelovi bjeljike cca  $16,8 \text{ kg/m}^3$  prosušenog drva. Postotni udio smole naglo pada od visine panja, gdje iznosi cca  $15\%$  do prsne visine, a zatim manje više nepravilno varira između  $3\text{--}6,5\%$  volumne težine prosušenog drva.

Zankoff N. (110) je 1943. godine ispitivao sadržaj smole u jednom 120 godina starom bijelom boru iz Bugarske. Njegovi se rezultati poklapaju s rezultatima istraživanja Ugrenovića i Šolaje. Naime, količina smole naglo pada od visine panja, gdje iznosi  $4,7\%$  u bjeljici odnosno  $23\%$  u srži, do prsne visine, a zatim je manje više gotovo konstantna, iznoseći  $3,2\%$  u bjeljici odnosno  $6,4\%$  u srži. U poprečnom smjeru količina smole raste od srčike do sredine srži, zatim slabo pada do početka bjeljike, gdje se ponovno znatno smanjuje. U bjeljici iznad prsne visine sadržaj smole je u prosjeku 2 puta manji od sadržaja smole u srži.

Prilikom sušenja proba za određivanje nominalne volumne težine drva jedan dio smole — lako hlapljivi terpeni — ishlape i smanjuju težinski udio smole, a u drvu ostaju samo viši terpeni — kolofonij. Budući da su sve probe prilikom sušenja jednako tretirane, težinski utjecaj smole je zbog toga smanjen i na rezultate istraživanja manje utječe.



§.27 — Nakon svih izmjera dobiveni podaci su statistički obrađeni uobičajenim metodama varijacijske statistike (21, 70, 84).

Srednje vrijednosti podataka, koji su grupirani u razrede, računati su po formuli:

$$\bar{x} = \frac{\sum fx}{\sum f} = \frac{f_1x_1 + f_2x_2 + \dots + f_nx_n}{f_1 + f_2 + \dots + f_n},$$

gdje je  $f$  = broj podataka u razredu, a  $x$  = srednje vrijednosti razreda.

Odstupanja podataka od srednje vrijednosti — standardne devijacije — računati su po formuli:

$$s = \sqrt{\frac{\sum f(x - \bar{x})^2}{n - 1}} = \sqrt{\frac{\sum fx^2 - \bar{x}^2 \sum f}{\sum f - 1}}$$

S obzirom da su podaci razvrstani u razrede, izraz pod korijenom — varijanca — smanjen je za veličinu *Sheppardove* korekture, koja iznosi:

$$\frac{h^2}{12}, \text{ gdje je } h = \text{širina razreda.}$$

Srednja grubeška aritmetičke sredine računata je po formuli :

$$s_{\bar{x}} = \frac{s}{n},$$

gdje je  $s$  = standardna devijacija, a  $n$  = ukupan broj podataka.

Korelacijski račun izveden je na slijedeći način:

Pomoću srednjih vrijednosti podataka pojedinih razreda ispitivani su razni oblici jednadžbi regresijskih krivulja. Nakon što je odabran najpovoljniji analitički izraz korelacijske krivulje, tj. oblik jednadžbe regresijske krivulje, koji se najviše približio dobivenim podacima, parametri korelacijskih krivulja su određeni metodom najmanjih kvadrata.

Kod podataka za koje se nije mogao naći analitički izraz korelacijske krivulje, krivulje su određene grafički metodom klizajućih ponderiranih sredina.

Indeksi korelacije računati su po slijedećim izrazima:

$$R = \sqrt{\frac{1 \pm s_{y,x}^2}{s_y^2}}; \quad s_{y,x}^2 = \frac{\sum f(y - Y)^2}{n - k}; \quad s_y^2 = \frac{\sum f(y - \bar{y})^2}{n - 1},$$

gdje je  $s_{y,x}$  = standardna devijacija odstupanja podataka oko krivulje izjednačenja,  $s_y$  = standardna devijacija odstupanja  $y$  podataka od njihove aritmetičke sredine,  $y$  = stvarne vrijednosti podataka,  $Y$  = teoretske vrijednosti podataka prema korelacijskoj krivulji,  $\bar{y}$  = aritmetička sredina stvarnih  $y$ -vrijednosti,  $n$  = broj podataka, a  $k$  = broj parametara.

#### 4. Rezultati rada — Results of study

##### 4.1 Godovi — Annual rings

##### 4.1.1 Širina goda — Annual-ring width

Rezultati mjerenja 3818 godina s ukupno 5 stabala kumulativno su prikazani u slici 2. Godovi su prema presjecima debla zadanih udaljenosti od tla razvrstani u razrede po svojoj širini. Širina razreda iznosi 0,5 mm. U slikama su podaci u visini panja označeni radi lakše izrade oznakom 0,0 m od tla.

Dobiveni podaci pokazuju da su frekvencijski poligoni u svim presjecima debla desno asimetrični.

U visini panja širina godova kreće se u granicama od 0,30 do 8,25 mm. Prosječna širina goda iznosi  $2,60 \pm 0,0425$  mm, a standardna devijacija  $s = 1,37$  mm.

U presjeku debla na 4,00 m od tla širina godova kreće se u granicama od 0,45 do 6,90 mm. Prosječna širina goda iznosi  $2,21 \pm 0,0446$  mm, sa standardnom devijacijom  $s = 1,32$  mm.

U presjeku debla na 8,00 m od tla širina godova kreće se u granicama od 0,30 do 5,90 mm. Prosječna im je širina  $2,13 \pm 0,0424$  mm, a standardna devijacija  $s = 1,18$  mm.

U presjeku debla na 12,00 m od tla širina godova kreće se u granicama od 0,40 do 5,60 mm, s prosječnom širinom goda od  $1,97 \pm 0,0380$  mm i standardnom devijacijom  $s = 0,98$  mm.

U presjeku debla na visini od 16,00 m širina godova kreće se u granicama od 0,55 do 5,25 mm, s prosječnom širinom goda od  $1,75 \pm 0,0394$  mm i standardnom devijacijom  $s = 0,86$  mm.

Iz dobivenih se rezultata vidi, da prosječna širina goda postepeno pada od visine panja prema vrhu debla. Odstupanja širine godova od njihove prosječne vrijednosti najveća su u visini panja, a s udaljivanjem od tla također se postepeno smanjuju.

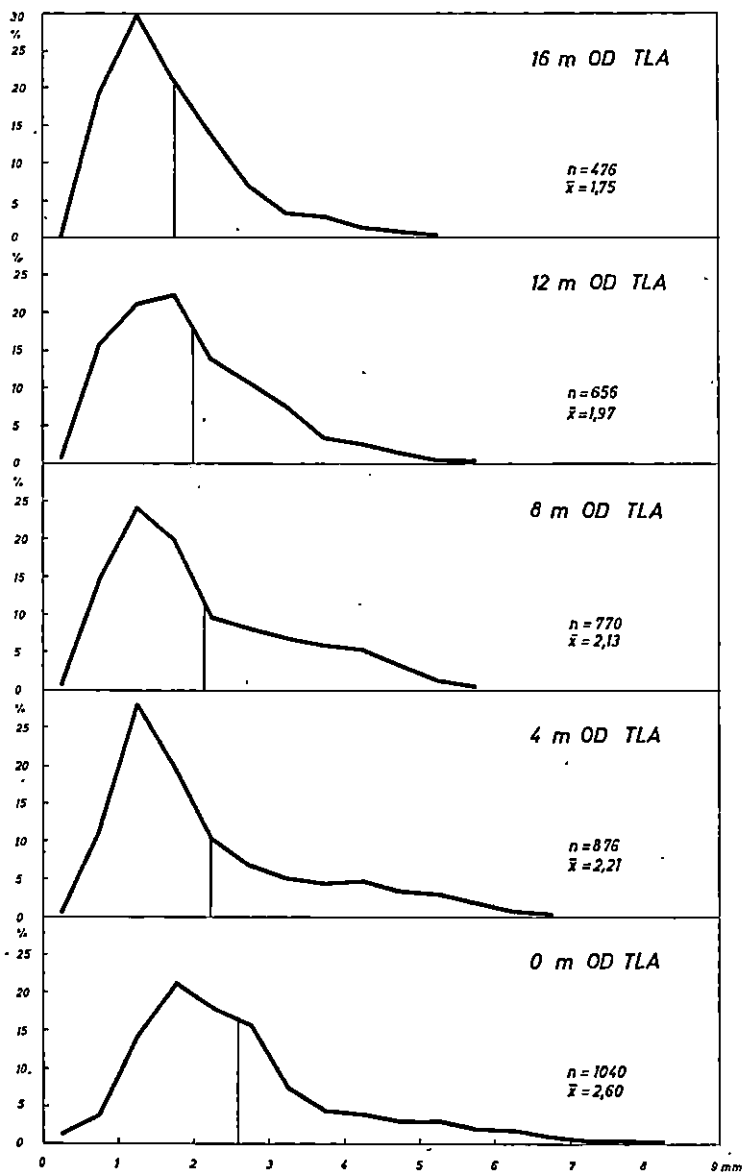
Učestalost godova svrstanih u razrede širine goda, kumulativno za sve presjeke debla, prikazuje frekvencijski poligon u slici 3.

Širina godova kreće se u granicama od 0,30 mm do 8,25 mm. Prosječna širina goda za sve visine presjeka debla iznosi  $2,20 \pm 0,0200$  mm, a standardna devijacija  $s = 1,24$  mm. Najviše su zastupljeni godovi širine od 1,01 do 2,00 mm. Oni sudjeluju s 43,36% od ukupnog broja godova. Godovi širine od 2,01 do 3,00 mm čine 23,57% zastupljenosti. Godovi ispod 1,00 mm zastupljeni su s 12,52%. Godova širine od 3,01 do 4,00 mm ima 10,47% a godovi iznad 4,00 mm čine preostatak zastupljenosti od 10,08%.

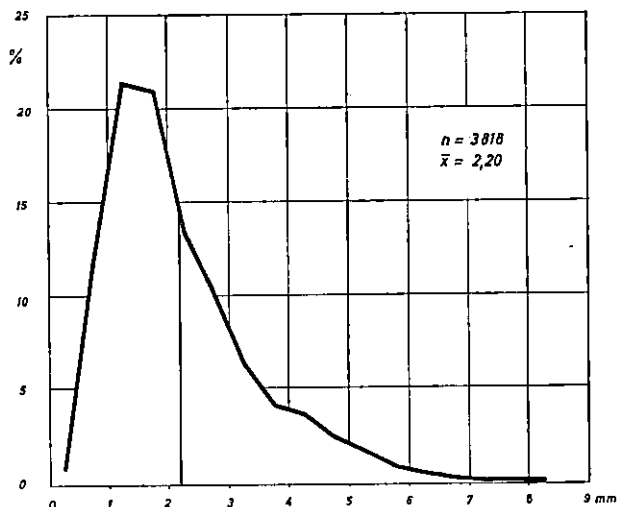
##### 4.1.2 Širina kasnog drva — Late-wood width

Rezultate mjerenja širine kasnog drva prethodno ispitanih godina prikazuje frekvencijski poligon u slici 4. Godovi su na presjecima debla zadanih udaljenosti od tla razvrstani u razrede prema širini kasnog drva. Širina razreda iznosi 0,10 mm. Iz slike 4 se vidi da su svi frekvencijski poligoni širine kasnog drva desno podjednako asimetrični.

U visini panja širina kasnog drva kreće se u granicama od 0,05 mm do 2,20 mm. Prosječna širina kasnog drva iznosi  $0,70 \pm 0,0116$  mm, a standardna devijacija  $s = 0,374$  mm.



Sl. — Fig. 2. Frekvencijski poligoni širine goda na zadanim udaljenostima presjeka debla od tla — Frequency polygons of annual-ring width at given levels of stem cross-section above ground.



Sl. — Fig. 3. Frekvencijski poligon širine goda — Frequency polygon of annual-ring width.

U presjeku debla na 4,00 m iznad tla širina kasnog drva kreće se u granicama od 0,05 do 1,80 mm. Prosječna širina kasnog drva na toj visini iznosi  $0,54 \pm 0,101$  mm sa standardnom devijacijom  $s = 0,298$  mm.

U presjeku debla na 8,00 m iznad tla širina kasnog drva kreće se u granicama od 0,05 do 1,85 mm. Prosječna širina kasnog drva iznosi  $0,41 \pm 0,0103$  mm, a standardna devijacija  $s = 0,285$  mm.

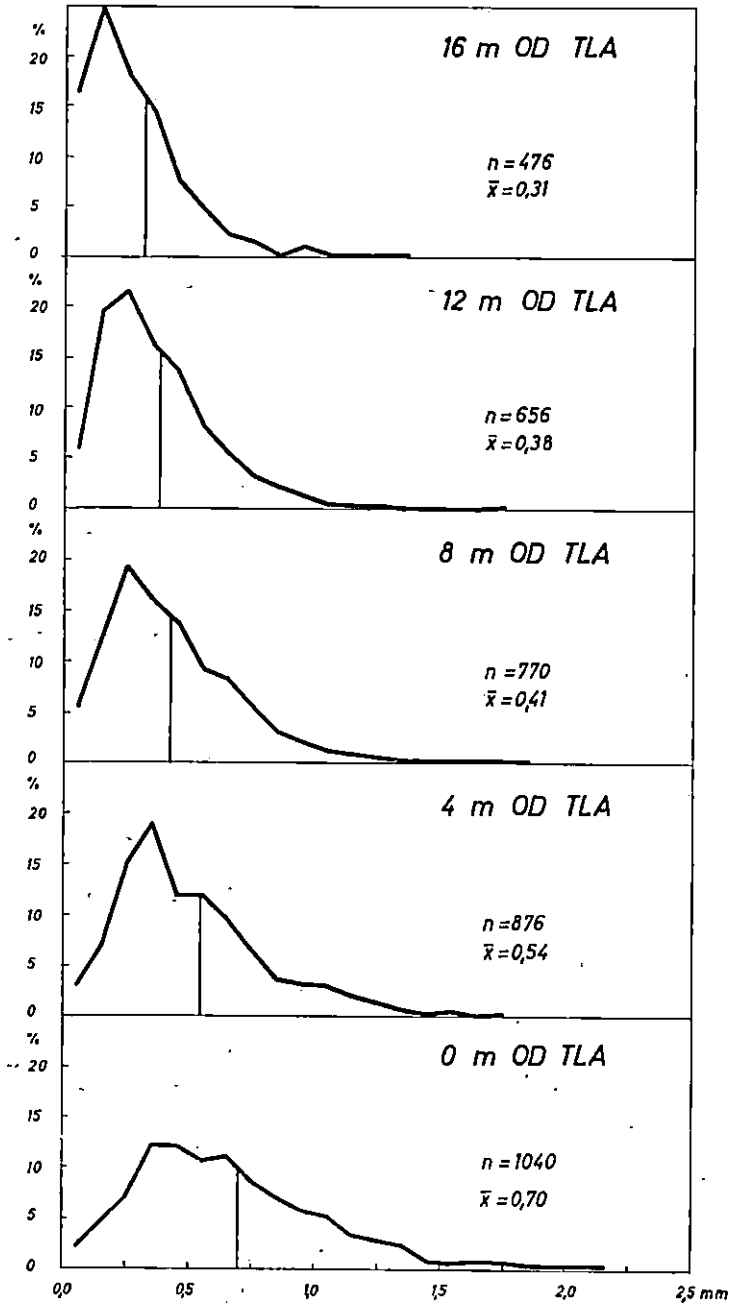
U presjeku debla na visini od 12,00 m širina kasnog drva kreće se u granicama od 0,05 do 2,15 mm s prosječnom širinom kasnog drva  $0,38 \pm 0,0092$  mm i standardnom devijacijom  $s = 0,234$  mm.

U presjeku debla na 16,00 m od tla širina kasnog drva kreće se u granicama od 0,05 do 1,50 mm. Prosječna širina kasnog drva iznosi  $0,31 \pm 0,0145$  mm, a standardna devijacija  $s = 0,228$  mm.

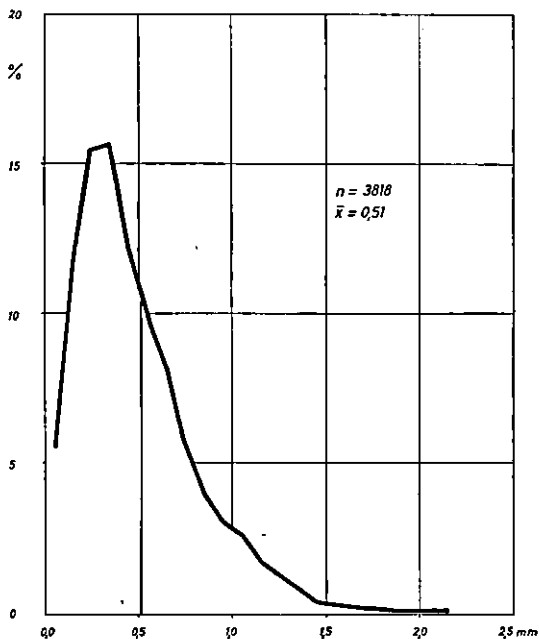
Iz gornjih se podataka uočuje, da se prosječna širina kasnog drva smanjuje od visine panja prema vrhu debla, a ujedno se smanjuju i odstupanja podataka širine kasnog drva od njihove prosječne vrijednosti.

Na temelju podataka iz slike 4 izrađen je frekvencijski poligon zastupljenosti kasnog drva, kumulativno za sve visine presjeka debla, koji prikazuje slika 5.

Širina kasnog drva kreće se u granicama od 0,05 do 2,20 mm. Prosječna širina kasnog drva iznosi  $0,51 \pm 0,0053$  mm sa standardnom devijacijom  $s = 0,326$  mm. Najviše su zastupljeni godovi sa širinom kasnog drva od 0,21—0,40 mm. Oni čine 31,02% od ukupnog broja podataka. Godovi sa širinom kasnog drva ispod 0,20 mm čine 18,16% zastupljenosti, a sa širinom kasnog drva od 0,41—0,60 mm sudjeluju s 21,76%. Godovi sa širinom kasnog drva od 0,61—0,80 mm čine 13,90%,



Sl. — Fig. 4. Frekvencijski poligoni širine kasnog drva na zadanim udaljenostima presjeka debla od tla — Frequency polygons of late-wood width at given levels of stem cross-section above ground.



Sl. Fig. 5. Frekvencijski poligon širine kasnog drva — Frequency polygon of late-wood width.

a godova sa širinom kasnog drva od 0,81—1,00 mm ima 7,05%. Preostatak zastupljenosti od 8,11% čine godovi sa širinom kasnog drva iznad 1,01 mm. Kod tih godova s porastom širine kasnog drva zastupljenost se postepeno smanjuje.

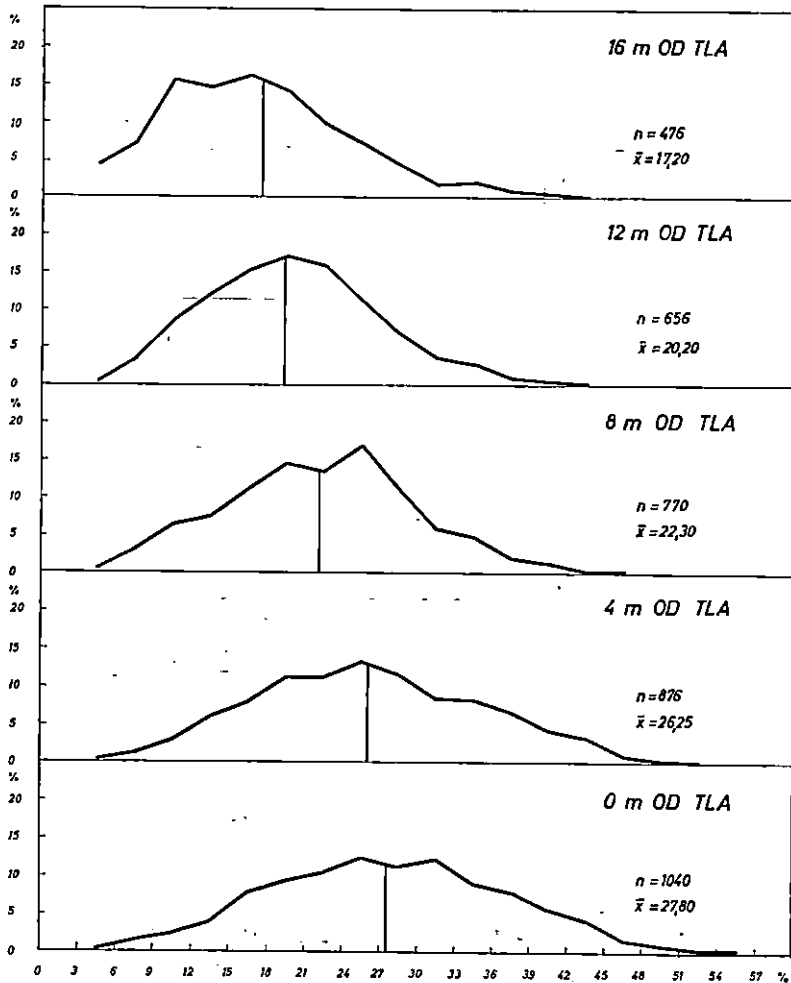
#### 4.13 Postotak kasnog drva — Late-wood %

Nakon izmjera širina goda i širina kasnog drva izračunati su postoci udjela kasnog drva za svaki pojedini god. Unutar presjeka debla zadanih udaljenosti od tla godovi su prema postotku kasnog drva svrstani u razrede. Širina pojedinog razreda iznosi 3%. Rezultate grafički prikazuje slika 6.

U presjeku debla na visini panja postotak kasnog drva kreće se u granicama od 4,60 do 56,10%. Prosječni postotak kasnog drva na toj visini iznosi  $27,80 \pm 0,284\%$  sa standardnom devijacijom  $s = 9,15\%$ .

U presjeku debla na 4,00 m od tla postotak kasnog drva kreće se u granicama od 4,40 do 54,80%. Prosječni postotak kasnog drva na toj visini iznosi  $27,80 \pm 0,284\%$  sa standardnom devijacijom  $s = 9,15\%$ . Na visini iznosi  $26,25 \pm 0,340\%$ ; a standardna devijacija  $s = 9,86\%$ .

U presjeku debla na 8,00 m od tla postotak kasnog drva kreće se u granicama od 4,10 do 47,20%. Prosječni postotak kasnog drva u toj visini iznosi  $22,30 \pm 0,278\%$  sa standardnom devijacijom  $s = 7,72\%$ .



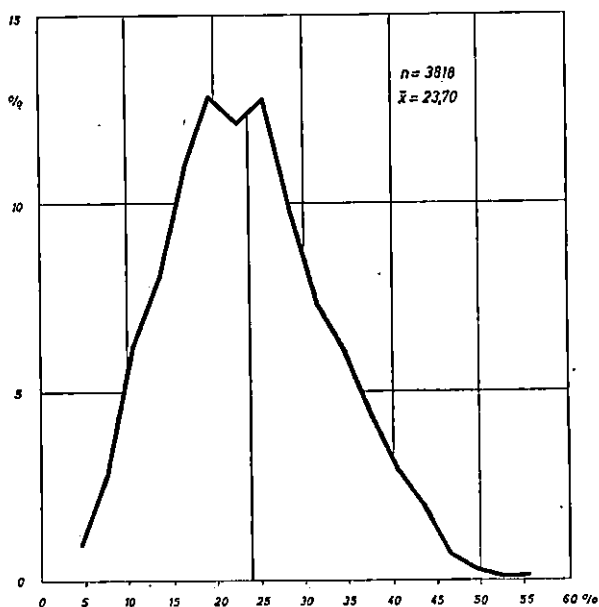
Sl. — Fig. 6. Frekvencijski poligoni postotka kasnog drva na zadanim udaljenostima presjeka debla od tla — Frequency polygons of late-wood % at given levels of stem cross-section above ground.

U presjeku debla na 12,00 m od tla postotak kasnog drva kreće se u granicama od 5,10 do 54,70%. Prosječni postotak kasnog drva iznosi  $20,20 \pm 0,278\%$ , a standardna devijacija  $s = 7,11\%$ .

U presjeku debla na 16,00 m od tla postotak kasnog drva kreće se u granicama od 3,80 do 52,00%. Prosječni postotak kasnog drva na toj visini iznosi  $17,20 \pm 0,345\%$  sa standardnom devijacijom  $s = 7,52\%$ .

Prosječni postotak kasnog drva, kako se iz dobivenih rezultata vidi, pada s udaljenošću presjeka debla od tla. Isto tako se smanjuje i odstupanje podataka od njihovih prosječnih vrijednosti.

Udio kasnog drva, kumulativno za sve visine presjeka debla prikazuje frekvencijski poligon u slici 7. Postotak kasnog drva kreće se u granicama od 3,80% do 56,10%. Prosječni postotak kasnog drva iznosi



Sl. — Fig. 7. Frekvencijski poligon % kasnog drva — Frequency polygon of late-wood %.

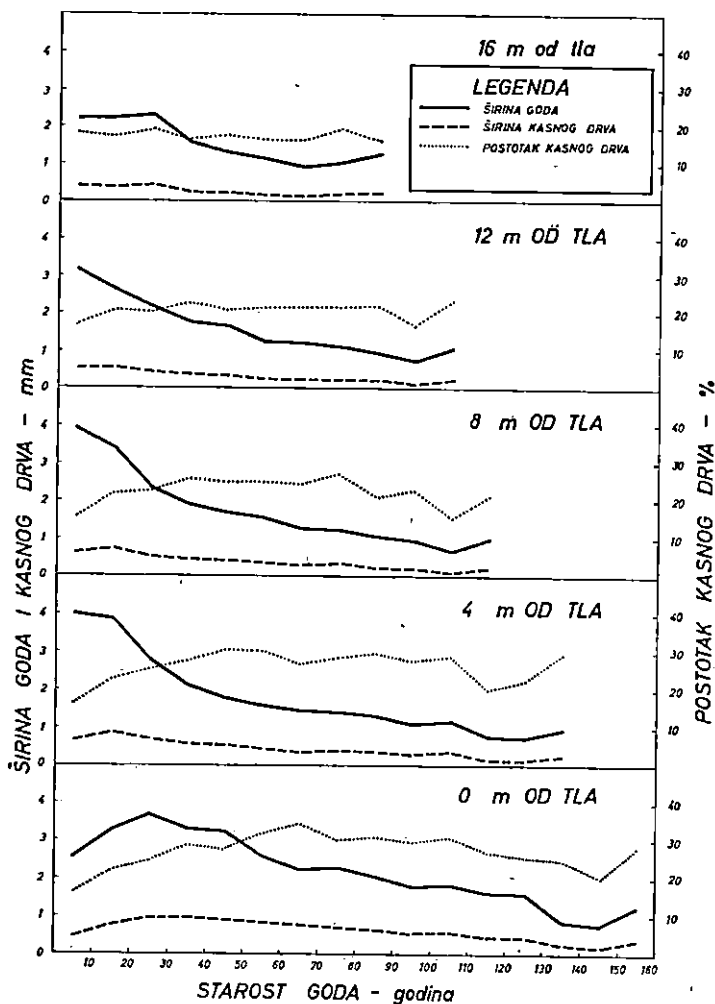
$23,70 \pm 0,149\%$ , a standardna devijacija  $s = 9,19\%$ . Najviše su zastupljeni godovi s postotkom kasnog drva od 15,00% do 30,00%. Oni čine 58,35% od ukupnog broja podataka. Godovi s postotkom kasnog drva ispod 15,00% čine 17,79% udjela. Godovi s postotkom kasnog drva od 30,00—45,00% zastupljeni su s 22,70%, a godovi s postotkom kasnog drva iznad 45,00% sudjeluju sa svega 1,16%.

#### 4.14 Varijacije širine goda u poprečnom smjeru debla — Variations of annual-ring width across the stem

Varijacije širine goda u poprečnom smjeru debla na zadanim udaljenostima presjeka debla od tla prikazuje slika 8. Godovi su u slici razvrstani u razrede prema svojoj relativnoj starosti, tj. po udaljenosti prema broju godova od srčike — u daljnjem tekstu starost goda. Širina pojedinog razreda iznosi 10 godina. Prosječna širina goda unutar razreda dobivena je sumiranjem svih širina godova dotičnog razreda, a suma podijeljena s brojem godova, koji ulaze u razred.

Iz slike 8 vidi se da bijeli bor kao tipična heliofilna vrsta tvori u svojoj mladosti relativno široke godove. Prosječna širina godova u svim





Sl. — Fig. 8. Varijacije širine goda, širine i postotka kasnog drva u poprečnom smjeru na zadanim visinama presjeka debla — Variations of annual-ring width, width and % of late-wood in transverse direction at given heights of stem cross-section.

visinama presjeka debla, osim u visini panja, smanjuje se sa starosti goda. U mlađim je godovima padanje širine godova naglo, a kasnije kod starijih godova postepenije.

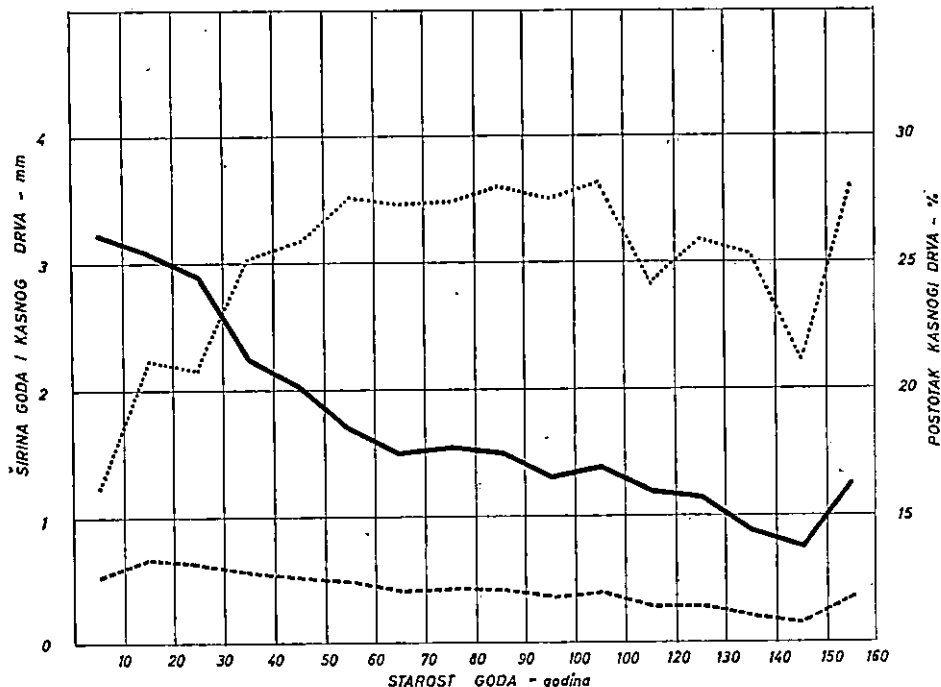
U visini panja prosječna širina godova isprva raste do približno 25. godine, a zatim prema kori postepeno pada.

U presjecima debla na 4,00, 8,00, 12,00 i 16,00 m od tla prosječna širina godova konstantno pada.

Iz dobivenih podataka vidi se, da je prosječna širina godova pojedinih razreda iste starosti goda obrnuto proporcionalna s udaljenosti pre-

sjeka debla od tla. Skoro u svim razredima jednake starosti goda prosječna je širina godova najveća u visini panja, a porastom udaljenosti presjeka debla od tla postepeno se smanjuje.

Odnos širine i starosti goda, kumulativno za sve visine presjeka debla, prikazuje grafikom na slici 9. Iz podataka se vidi, da prosječna



Sl. — Fig. 9. Varijacije širine goda, širine i % kasnog drva u poprečnom smjeru debla  
— Variations of annual-ring width, width and % of late-wood across the stem.

širina godova naglo pada od srčike prema kori. Gotovo do 45. godine njihova je prosječna širina iznad 2,00 mm. Širina godova se dalje postepeno smanjuje, tako da tek kod 130. godine padne ispod 1,00 mm.

#### 4.15 Varijacije širine kasnog drva u poprečnom smjeru debla Variations of late-wood width across the stem

Varijacije širine kasnog drva u poprečnom smjeru debla na zadanim udaljenostima presjeka debla od tla grafički prikazuje slika 8. Zone kasnog drva su u grafikonu razvrstane u razrede prema relativnoj starosti, tj. prema udaljenosti njihovih godova od srčike. Prosječna širina kasnog drva unutar razreda starosti goda dobivena je sumiranjem svih širina kasnog drva dotičnog razreda, a suma podijeljena brojem podataka, koji ulaze u razred. Širina pojedinog razreda iznosi 10 godina. Prosječna širina kasnog drva u svim visinama presjeka debla, osim u visini panja,

skoro linearno pada sa starosti goda. U visini panja širina kasnog drva u početku raste do cca 30. goda, a zatim se prema kori postepeno smanjuje.

Iz dobivenih rezultata se vidi, da je prosječna širina kasnog drva pojedinih razreda iste starosti goda obrnuto proporcionalna s udaljenosti presjeka debla od tla. Gotovo u svim razredima jednake starosti goda prosječna je širina kasnog drva najveća u visini panja, a s porastom udaljenosti presjeka debla od tla postepeno pada prema vrhu debla.

Slika 9 prikazuje odnos širine kasnog drva i starosti goda kumulativno ne uzimajući u obzir utjecaj udaljenosti presjeka debla od tla. Iz grafikona se vidi, da širina kasnog drva u prosjeku do cca 15. godine raste, gdje postiže maksimum, a kasnije gotovo linearno prema kori pada.

#### 4.16 Varijacije postotka kasnog drva u poprečnom smjeru debla *Variations of late-wood % across the stem*

Varijacije postotka kasnog drva u poprečnom smjeru debla na zadanim udaljenostima presjeka debla od tla grafički prikazuje slika 8. Prosječni postotak kasnog drva unutar pojedinog razreda starosti goda dobiven je obračunavanjem na temelju podataka prosječnih širina goda i prosječnih širina kasnog drva dotičnog razreda.

Iz podataka grafikona na slici 8 proizlazi, da postotak kasnog drva raste od srčike prema periferiji presjeka debla do određene starosti goda, a kasnije prema kori postepeno pada. Taj trend dobro je vidljiv na presjeku debla u visini panja. Udaljivanjem presjeka debla od tla taj se trend sve više gubi, tako da je u presjeku debla na 16 m od tla postotak kasnog drva gotovo neovisan o starosti goda.

Grafikon na slici 9 prikazuje odnos postotka kasnog drva i starosti goda kumulativno bez obzira na utjecaj udaljenosti presjeka debla od tla. Iz podataka se vidi, da postotak kasnog drva isprva raste do cca 50—60. goda, a kasnije se prema kori postepeno smanjuje.

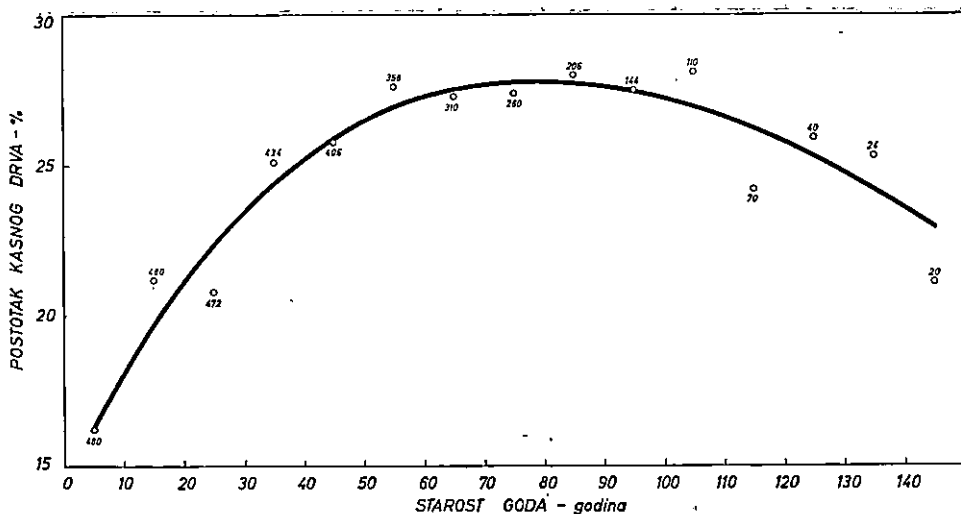
Da se ispita, kolika je zavisnost postotka kasnog drva o starosti goda, obavljen je na osnovi mjerenja 3.818 godina korelacijski račun. Godovi su, bez obzira na longitudinalni položaj u deblu i njihovu širinu, razvrstani u razrede prema njihovoj starosti, tj. po udaljenosti prema broju godina od srčike i prema postotku kasnog drva. Širina pojedinog razreda pri razvrstavanju prema starosti goda iznosi 10 godina, a pri razvrstavanju prema postotku kasnog drva 3%.

Prema srednjim vrijednostima razreda starosti goda u korelacijskom računu taj se odnos može najbolje prikazati slobodno povučenom krivuljom, prikazanom na slici 10. Krivulja je u slici dobivena metodom klizajućih ponderiranih sredina.

Za gornju je krivulju ujedno izračunat indeks korelacije koji iznosi:

$$R = 0,527$$

Prema *Reemer-Orphalovoj* tabeli (21, 70, 84) dobiveni indeks korelacije kazuje, da je, prema gornjoj krivulji, ovisnost postotnog udjela kasnog drva u godu u jakoj korelaciji sa starosti goda.



Sl. — Fig. 10. Odnos postotka kasnog drva i starosti goda — Relation between late-wood % and age of annual-ring.

#### 4.17 Kasno drvo i širina goda — Late-wood and annual-ring width

Da se ustanovi odnos između širine goda i širine kasnog drva, izvršen je na osnovi mjerenja 3.818 godova korelacijski račun. Bez obzira na položaj goda u deblu, godovi su razvrstani u razrede širine 0,50 mm, a širine kasnog drva u razrede širine 0,10 mm.

Prema srednjim vrijednostima razreda starosti goda u korelacijskom računu taj se odnos može najbolje prikazati regresijskom krivuljom. U tu svrhu ispitani su različiti oblici jednadžbi regresijskih krivulja. Kao najpovoljniji oblik jednadžbe, tj. oblik jednadžbe regresijske krivulje, koji se najviše približuje stvarnim podacima, pokazala se jednadžba:

$$y = a + bx + cx^2$$

Nakon obračunavanja parametara po metodi najmanjih kvadrata dobivena je slijedeća korelacijska jednadžba:

$$y = -0,034217 + 0,274931x - 0,014243x^2,$$

gdje je  $y$  = širina kasnog drva, a  $x$  = širina goda. Gornja jednadžba odgovara podacima u intervalu širine goda od 0,25 do 6,00 mm, a grafički je prikazana na slici 11.

Za dobivenu jednadžbu izračunat je indeks korelacije koji iznosi:  $R = 0,778$ .

Prema Reemer-Orphalovoj tabeli (21, 70, 84) dobiveni indeks korelacije kazuje, da je prema gornjoj jednadžbi ovisnost širine goda u vrlo jakoj korelaciji sa širinom kasnog drva.

Postotak kasnog drva u godu određuje se po formuli:

$$u = \frac{m}{l} \cdot 100 (\%),$$

gdje je  $u$  = postotak kasnog drva,  $m$  = širina kasnog drva, a  $l$  = širina goda.

Supstitucijom izraza » $m$ « s ranije izračunatom jednadžbom:

$$y = -0,034217 + 0,274931x - 0,014243x^2$$

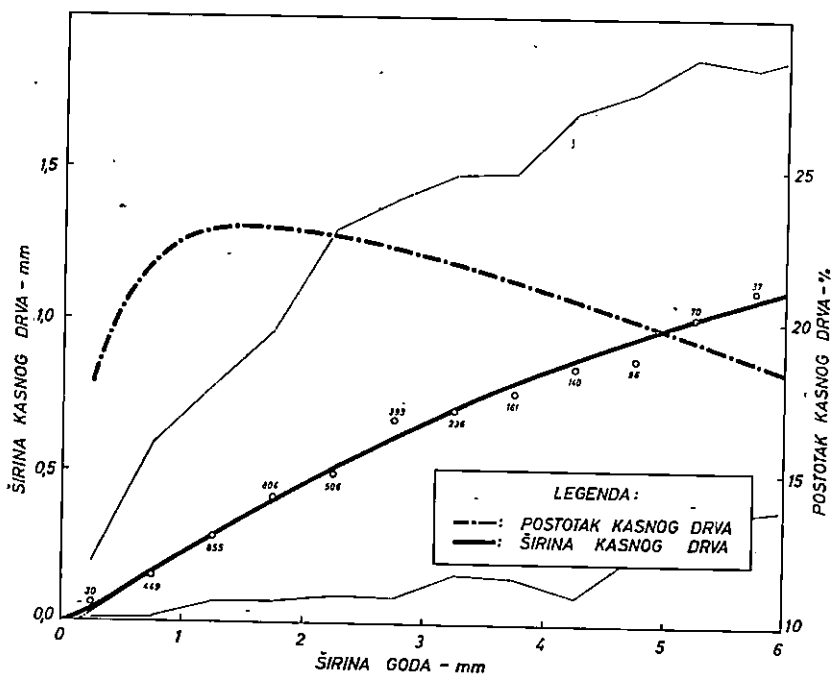
koja predstavlja odnos širine goda i širine kasnog drva, gdje je  $y$  = širina kasnog drva, a  $x$  = širina goda, dobiva se jednadžba koja prikazuje odnos širine goda i postotka kasnog drva:

$$u = \frac{-0,034217 + 0,274931x - 0,014243x^2}{x} \cdot 100 (\%)$$

odnosno:

$$u = 27,4931 - 1,4243x - \frac{3,4217}{x} (\%),$$

gdje je  $u$  = postotak kasnog drva, a  $x$  = širina goda. Tako transpiriranu krivulju prikazuje slika 11.



Sl. — Fig. 11. Odnos širine goda i širine odnosno postotka kasnog drva — Relation between annual-ring width and late-wood width and %.

Iz krivulje se vidi, da postotak kasnog drva s porastom širine goda u granicama od 0,25 do 6,00 mm isprva naglo raste do širine goda od približno 1 mm, a zatim s daljnjim porastom širine goda postepeno pada. Prema tome najveći postotak kasnog drva imaju godovi širina od 1,00 do 3,00 mm.

Iz dosadašnjih je rezultata vidljivo, da je postotak kasnog drva u jakoj korelaciji sa širinom i starosti goda (točka 4.16 i 4.17). S obzirom da širina godova pada od srčike prema kori, (točka 4.14) te da minimalni postotak kasnog drva imaju ekstremno široki odnosno ekstremno uski godovi, koji se nalaze uz srčiku odnosno uz koru, i da najveći postotak kasnog drva imaju godovi širine 1—3 mm, koji se nalaze u sredini radiusa presjeka debla (točka 4.16 i 4.17), krivulje ovisnosti postotka kasnog drva o širini i starosti goda gotovo se podudaraju. Zbog toga se ne može utvrditi, da li je ovisnost postotka kasnog drva o starosti ili širini goda posve slučajna, iako utjecaj širine goda na promjene postotnog udjela kasnog drva u godu pokazuje nešto jaču korelaciju.

Da bi se dobio točan odgovor na ovo pitanje, potrebno je eliminirati jedan od gornjih čimbenika, tj. ispitati godove podjednake širine a različite starosti, ili godove podjednake starosti a različite širine goda. U ovom radu s obzirom na raspoloživi materijal to nije bilo moguće, te bi ovo pitanje predstavljalo predmet daljnjeg istraživanja.

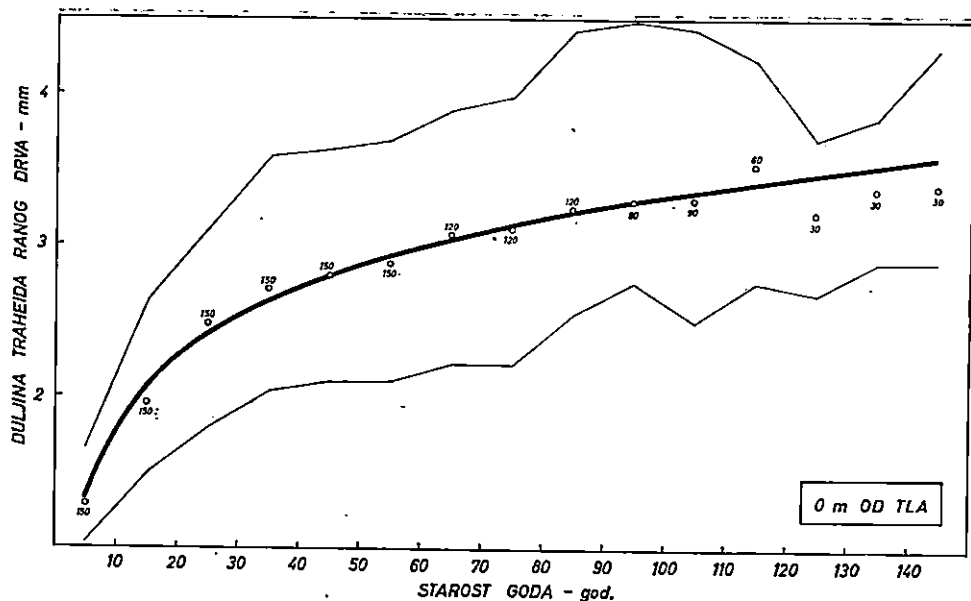
## 4.2 Duljina traheida — *Tracheid length*

### 4.21 Duljina traheida i starost goda — *Tracheid length and age of annual ring*

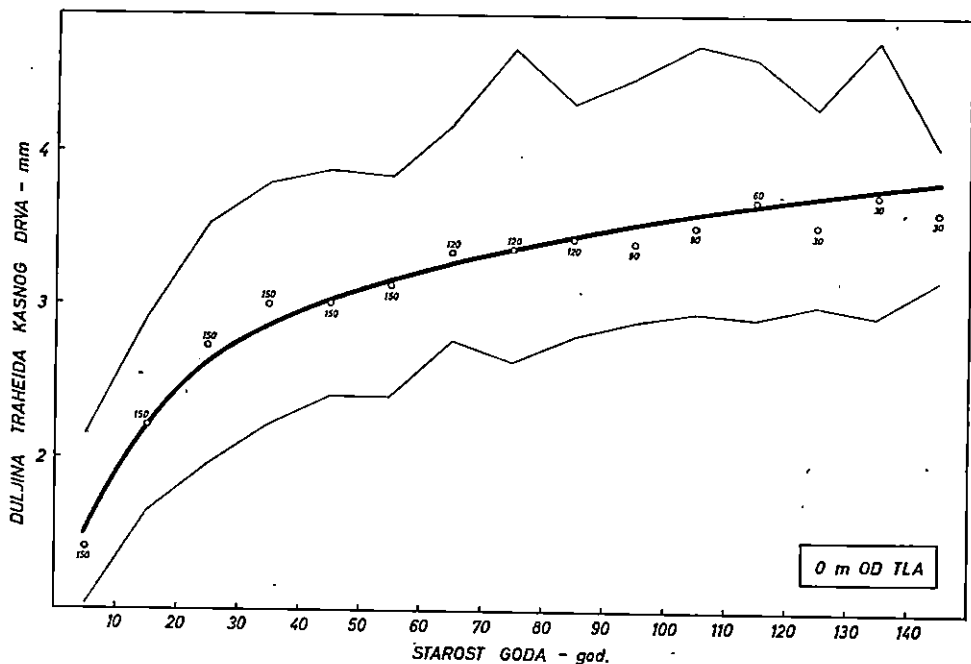
Minimalne, srednje i maksimalne vrijednosti duljina traheida zadanih godova određene na osnovi mjerenja 5750 traheida ranoga i 5750 traheida kasnog drva prikazane su u slikama 12 do 21.

Iz gornjih se slika vidi, da duljina traheida varira u veoma širokom intervalu od 0,80—5,79 mm u ranom, odnosno 1,02—6,18 mm u kasnom drvu. U visini panja duljina traheida kreće se u granicama od 0,80—4,49 mm u ranom, odnosno 1,02—4,74 mm u kasnom drvu. U presjeku debla na 4 m od tla ta duljina varira od 1,01—5,70 mm u ranom, odnosno 1,27—5,82 mm u kasnom drvu. U presjeku debla na 8 m od tla duljina traheida kreće se u granicama od 1,32—5,45 mm u ranom, odnosno 1,52—5,70 mm u kasnom drvu. Duljina traheida u presjeku debla na 12 m od tla varira od 1,30—5,51 mm u ranom, odnosno 1,67—6,18 mm u kasnom drvu. U presjeku debla na 16 m od tla njihova duljina varira od 1,18—5,10 mm u ranom, odnosno 1,38—5,80 mm u kasnom drvu. Nadalje, uočljivo je da u svim presjecima debla duljina traheida zavisi o relativnoj starosti goda, tj. udaljenosti goda po broju godova od srčike — u daljnjem tekstu starost goda.

Da se ispita kakav je odnos starosti goda i duljine traheida u presjecima debla zadanih visina, obavljani su korelacijski računi. Godovi su raspoređeni prema starosti goda, tj. prema broju godova od srčike. U svakom je godu, kako je prije navedeno, izmjereno po 15 traheida ra-



Sl. — Fig. 12. Zavisnost duljine traheida ranog drva o starosti goda u presjeku debla na visini panja — Dependence of early-wood tracheid length on the age of annual-ring at stem cross-section at stump height.



Sl. — Fig. 13. Zavisnost duljine traheida kasnog drva o starosti goda u presjeku debla na visini panja — Dependence of late-wood tracheid length on the age of annual-ring at stem cross-section at stump height.

noga, odnosno 15 traheida kasnog drva, a njihove aritmetičke-sredine razvrstane su u razrede širine 0,20 mm, U svim su ispitanim godovima traheide ranog drva u prosjeku kraće od traheida kasnog drva.

U visini panja, kao što se vidi iz slika 12 i 13, taj se odnos može prikazati regresijskom krivuljom. U tu svrhu ispitani su različiti oblici jednadžbi regresijskih krivulja. Kao najpovoljniji oblik, tj. oblik jednadžbe regresijske krivulje koji se najviše približuje stvarnim podacima, pokazala se logaritamska jednadžba:

$$Y = a + b \log X$$

gdje je  $Y$  = duljina traheida, a  $X$  = starost goda.

Obračunavanjem parametara po metodi najmanjih kvadrata dobivene su slijedeće korelacijske jednadžbe:

a) za traheide ranog drva:  $Y = 0,2443 + 1,5359 \log X$

a) za traheide kasnog drva:  $Y = 0,3994 + 1,5805 \log X$

Budući da regresijska krivulja ima oblik logaritamske jednadžbe koja raste u beskonačnost, gornje se jednadžbe odnose samo na prosječne vrijednosti duljine traheida u granicama od 5. do 145. goda, a prikazane su na slikama 12 i 13.

Za gornje jednadžbe ujedno su izračunati indeksi korelacije, koji iznose:

a) za traheide ranog drva:  $R = 0,965$

b) za traheide kasnog drva:  $R = 0,972$

Prema *Reemer-Orphalovoj* tabeli (21, 70, 84) dobiveni indeksi korelacije kazuju, da je u gornjim jednadžbama zavisnost duljine traheida skoro u potpunoj korelaciji sa starosti goda.

U presjeku debla na 4 m od tla, kao što se vidi iz slika 14 i 15, duljina traheida naglo raste s brojem godina od srčike prema periferiji presjeka debla do cca 75. goda, a kasnije kod starijih godina postepeno pada.

Nakon ispitivanja najpovoljnijeg oblika jednadžbe regresijske krivulje taj se odnos može najbolje prikazati jednadžbom trećeg stupnja:

$$y = a + b x + c x^2 + d x^3,$$

gdje je  $y$  = duljina traheida, a  $x$  = starost goda.

Obračunavanjem parametara po metodi najmanjih kvadrata dobivene su slijedeće korelacijske jednadžbe:

a) za traheide ranog drva:

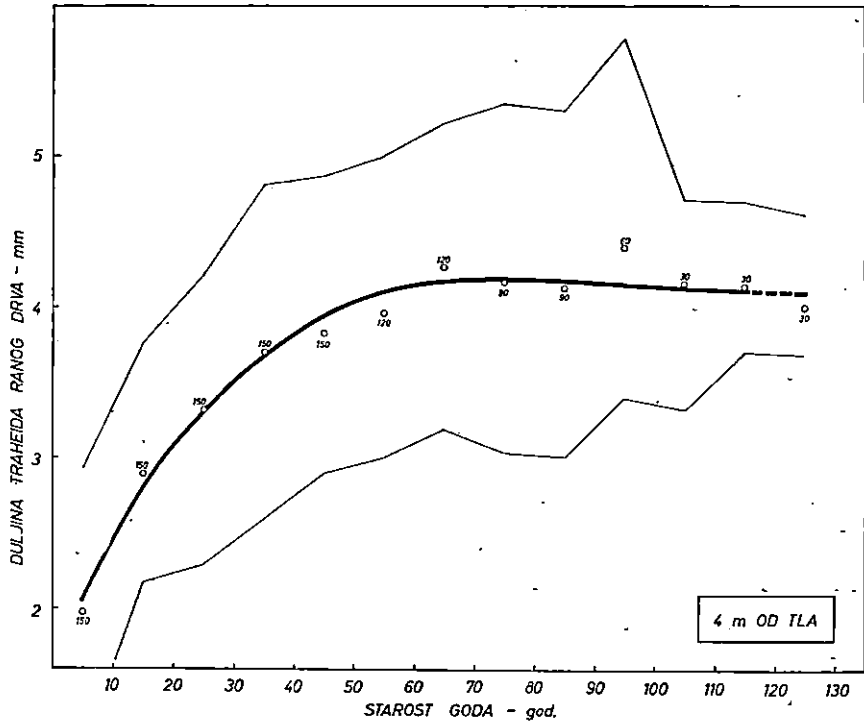
$$y = 1,6150 + 0,09120 x - 0,001055 x^2 + 0,00000394 x^3$$

b) za traheide kasnog drva:

$$y = 1,9393 + 0,08758 x - 0,000975 x^2 + 0,00000345 x^3$$

Za gornje jednadžbe ujedno su izračunati indeksi korelacije, koji iznose:





Sl. — Fig. 14. Zavisnost duljine traheida ranog drva o starosti goda u presjeku debla na 4 m od tla — Dependence of early-wood tracheid length on the age of annual ring at stem cross-section 4 m. above ground level.

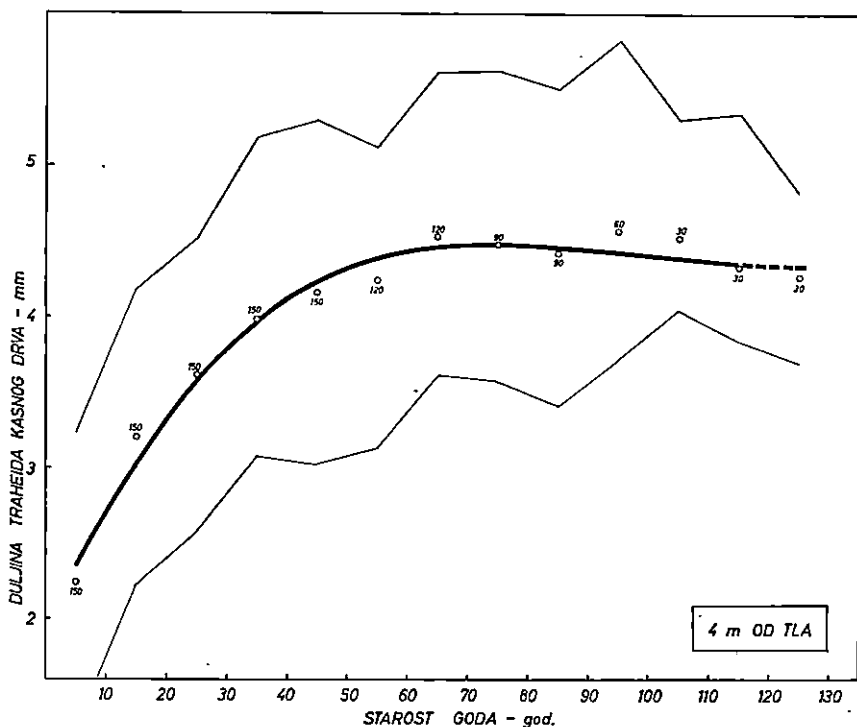
a) za traheide ranog drva:  $R = 0,911$

b) za traheide kasnog drva:  $R = 0,933$

Dobiveni indeksi korelacije pokazuju, da je prema gornjim jednadžbama zavisnost duljine traheida skoro u potpunoj korelaciji sa starosti goda.

Jednadžbe su grafički prikazane na slikama 14 i 15. Budući da regresijske krivulje imaju oblik jednadžbe trećeg stupnja, koje sadrže dvije točke infleksije, tj. nakon postignutog maksimuma padaju do minimuma, a kasnije rastu u beskonačnost i jer mjerenjem dobiveni podaci ukazuju, da iza postignutog maksimuma duljina traheida lagano pada, u slikama se regresijske krivulje iza 115. goda, tj. iza postignutog minimuma izvučene crtkano. Zbog toga korelacijske jednadžbe odgovaraju samo vrijednostima duljina traheida u granicama od 5. do 115. goda.

Odnos duljine traheida i starosti goda u presjeku debla na visini od 8 m prikazuju slike 16 i 17. Taj se odnos i u ovoj visini presjeka može najpovoljnije prikazati jednadžbom 3. stupnja. Nakon obračunavanja parametara po metodi najmanjih kvadrata dobivene su slijedeće korelacijske jednadžbe:



SL — Fig. 15. Zavisnost duljine traheida kasnog drva o starosti goda u presjeku debla na 4 m od tla — Dependence of late-wood tracheid length on the age of annual-ring at stem cross-section 4 m. above ground level.

a) za traheide ranog drva:

$$y = 1,8619 + 0,08334 x - 0,000960 x^2 + 0,00000360 x^3$$

s indeksom korelacije:  $R = 0,941$

b) za traheide kasnog drva:

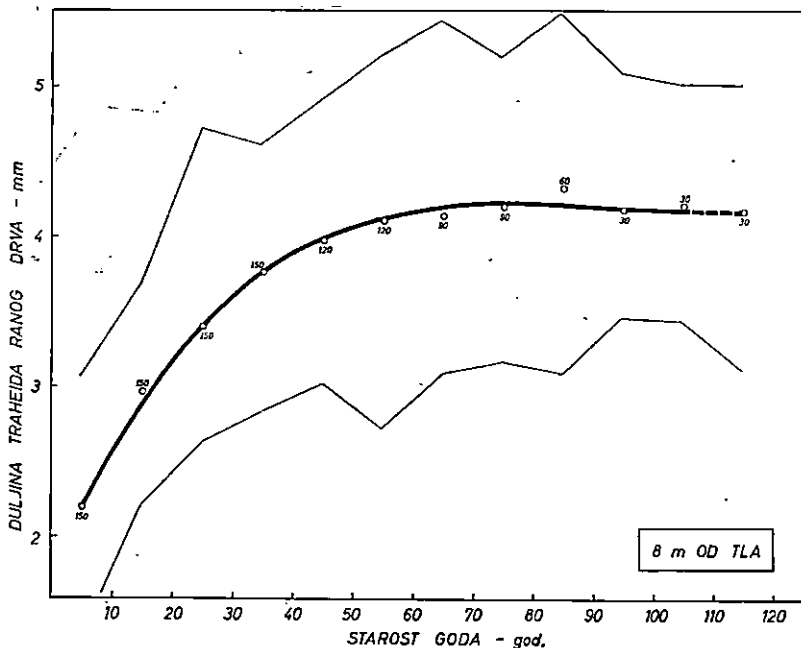
$$y = 2,0689 + 0,09005 x - 0,001090 x^2 + 0,00000420 x^3$$

s indeksom korelacije:  $R = 0,940$

Prema *Reemer-Orphalovoj* tabeli dobiveni indeksi korelacije kazuju, da je u gornjim jednadžbama zavisnost duljine traheida o starosti goda skoro u potpunoj korelaciji.

Navedene korelacijske jednadžbe odgovaraju samo prosječnim vrijednostima duljina traheida u granicama od 5. do 105. goda, a prikazane su na slikama 16 i 17. Regresijske krivulje su u gornjim slikama iza 105. goda izvučene crtkano zbog već ranije spomenutog razloga.

Duljina traheida u presjeku debla na visini od 12 m, kako se iz slika 18 i 19 vidi, naglo raste s brojem godina od srčike prema periferiji



Sl. — Fig. 16: Zavisnost duljine traheida ranog drva o starosti goda u presjeku debla na 8 m od tla — Dependence of early-wood tracheid length on the age of annual-ring at stem cross-section 8 m. above ground level.

presjeka debla do cca 65. goda, a kasnije postepeno prema kori pada. Taj odnos može se i u ovoj visini presjeka debla najpovoljnije prikazati jednadžbom 3. stupnja. Nakon obračunavanja parametara po metodi najmanjih kvadrata dobivene su ove korelacijske jednadžbe:

a) za traheide ranog drva:

$$y = 1,6732 + 0,09420 x - 0,001110 x^2 + 0,00000410 x^3$$

s indeksom korelacije:  $R = 0,952$

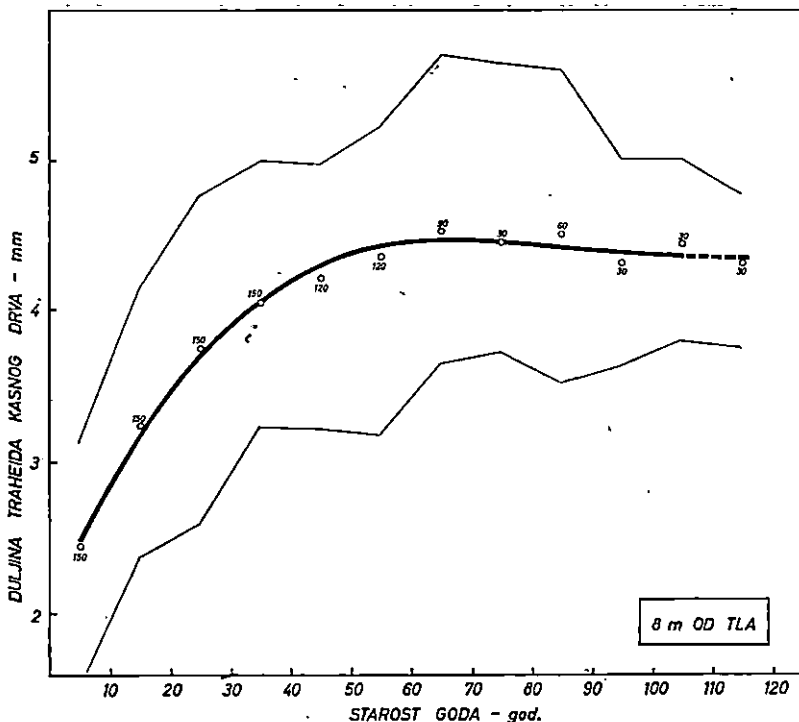
b) za traheide kasnog drva

$$y = 1,9361 + 0,09520 x - 0,001120 x^2 + 0,00000410 x^3$$

s indeksom korelacije:  $R = 0,950$

Dobiveni indeksi korelacije ukazuju, da su i ovdje, prema gornjim jednadžbama, duljina traheida i starosti goda skoro u potpunoj korelaciji. Korelacijske jednadžbe odgovaraju samo za prosječne vrijednosti duljine traheida u granicama od 5. do 105. goda, a regresijske krivulje prikazane su na slikama 18 i 19.

Kao i u svim presjecima debla, osim u visini panja, tako i u presjeku debla na 16 m od tla duljina traheida raste brojem godina od



Sl. — Fig. 17. Zavisnost duljine traheida kasnog drva o starosti goda u presjeku debla na 8 m od tla — Dependence of late-wood tracheid length on the age of annual-ring at stem cross-section 8 m. above ground level.

srčike prema periferiji presjeka debla do cca 50. goda, a kasnije se postupno prema kori smanjuje. Iz slika 20 i 21 vidljivo je, da se i na toj visini odnos duljine traheida i starosti goda može najpovoljnije prikazati jednadžbom 3. stupnja. Nakon obračunavanja parametara po metodi najmanjih kvadrata dobivene su slijedeće korelacijske jednadžbe:

a) za traheide ranog drva:

$$y = 1,3597 + 0,11650 x - 0,001700 x^2 + 0,00000770 x^3$$

s indeksom korelacije:  $R = 0,958$

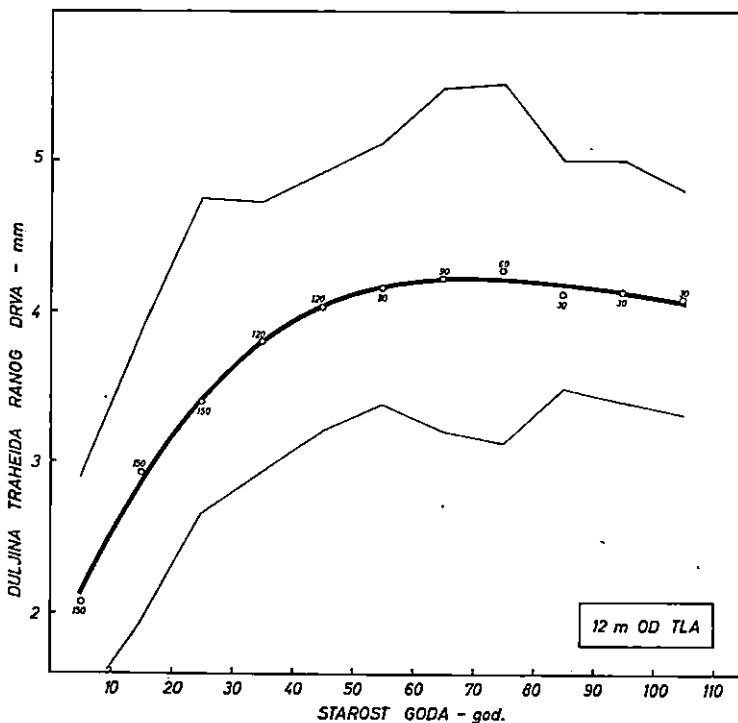
b) za traheide kasnog drva

$$y = 1,5357 + 0,12956 x - 0,001994 x^2 + 0,00000981 x^3$$

s indeksom korelacije:  $R = 0,961$

U izračunatim jednadžbama su prema dobivenim indeksima korelacije odnos duljine traheida i starosti goda skoro u potpunoj korelaciji.

Ove korelacijske jednadžbe odgovaraju samo odnosu duljina traheida i starosti goda u granicama od 5. do 85. goda, a regresijske krivulje su prikazane na slikama 20 i 21.



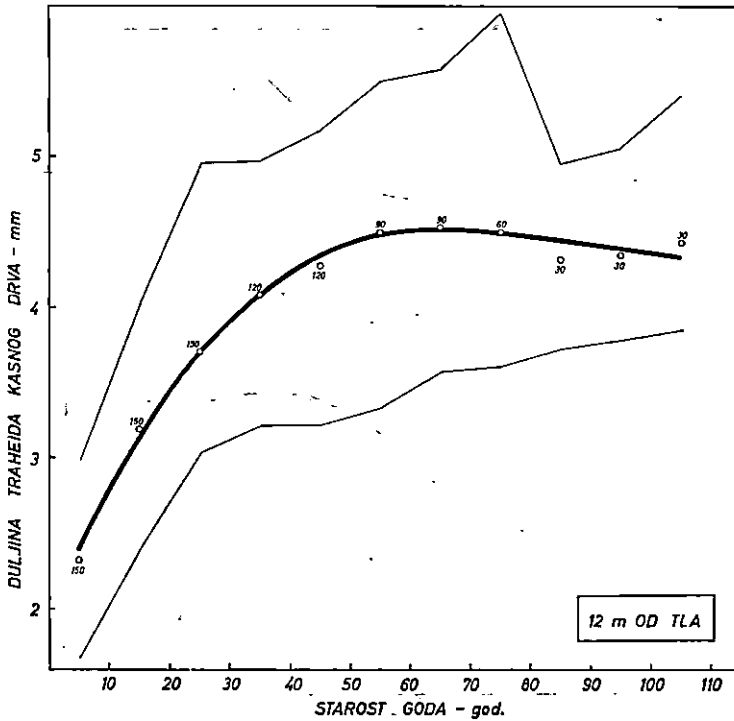
Sl. — Fig. 18. Zavisnost duljine traheida ranog drva o starosti goda u presjeku debla na 12 m od tla — Dependence of early-wood tracheid length on the of annual-ring at stem cross-section 12 m. above ground level.

#### 4.22 Duljina traheida i visinski položaj u deblu — Tracheid length and its height position in the stem

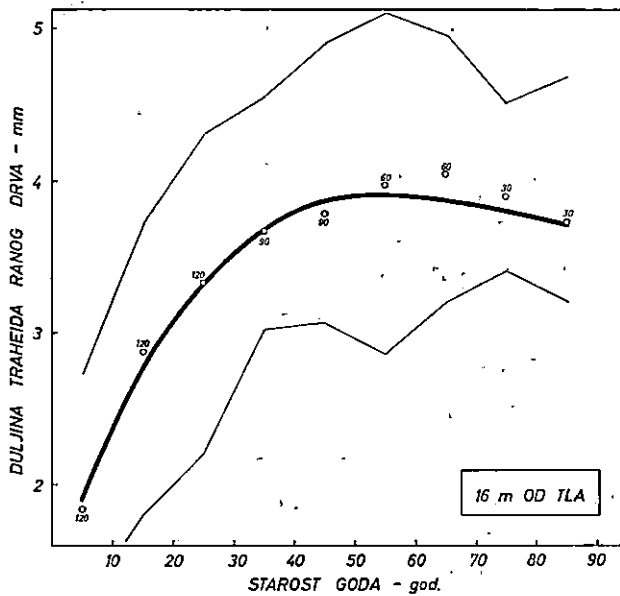
Razmotrimo li zajednički sve krivulje iz prošle točke (točka 4.21), tj. krivulje zavisnosti duljine traheida o starosti goda, kako to prikazuju slike 22 i 23, očito je, da se osim krivulje u presjeku debla na visini panja skoro poklapaju.

Uzmemo li u obzir rasipanja podataka oko krivulja izjednačenja, koja se baziraju na aritmetičkim sredinama sa svojim rasipanjima od 15 mjerenja te da su parametri krivulja izjednačenja približno isti, sa stopostotnom sigurnosti možemo smatrati, da nema signifikantnih razlika za krivulje u presjecima debla na visini od 4, 8, 12 i 16 metara od tla. Upravo zbog ove očiglednosti nismo se upuštali u proračune signifikantnosti razlika unutar navedenih krivulja.

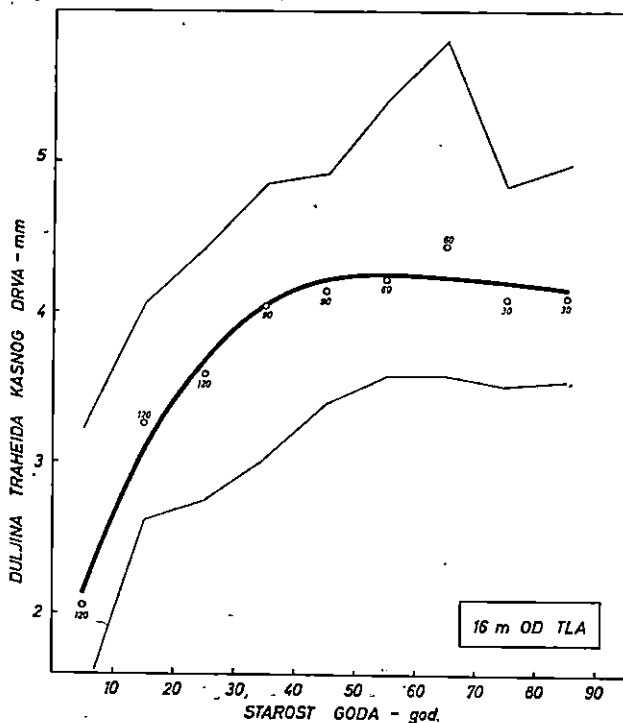
Prema gore izloženom, iako postoji tendencija da prosječna duljina traheida s udaljenosti presjeka debla od tla skoro u svim godovima iste starosti isprva blago raste, a zatim prema vrhu debla postepeno pada, duljina traheida u deblu nije signifikantno zavisna o visinskom položaju



Sl. — Fig. 19. Zavisnost duljine traheida kasnog drva o starosti goda u presjeku debla na 12 m od tla — Dependence of late-wood tracheid length on the age of annual-ring at stem cross-section 12 m. above ground level.



Sl. — Fig. 20. Zavisnost duljine traheida ranog drva o starosti goda u presjeku debla na 16 m od tla — Dependence of early-wood tracheid length on the age of annual-ring at stem cross-section 16 m. above ground level.



Sl. — Fig. 21. Zavisnost duljine traheida kasnog drva o starosti goda u presjeku debla na 16 m od tla — Dependence of late-wood tracheid length on the age of annual-ring at stem cross-section 16 m. above ground level.

u deblu u granicama od 4 m od tla — a vjerojatno već i od prsne visine — do vrha debla.

U vezi s time, a na temelju podataka iz presjeka debla na 4, 8, 12 i 16 m od tla izračunate su jednadžbe odnosa duljine traheida i starosti goda u deblu kako slijedi:

a) za traheide ranog drva:

$$y = 1,8244 + 0,0798 x - 0,000874 x^2 + 0,00000308 x^3$$

b) za traheide kasnog drva

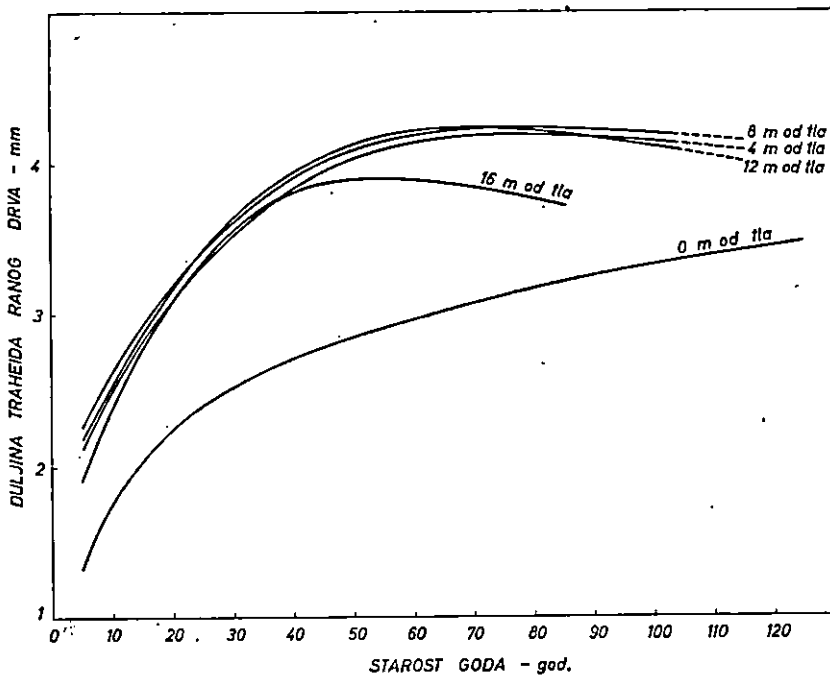
$$y = 2,0587 + 0,0846 x - 0,000964 x^2 + 0,00000450 x^3$$

Za gornje jednadžbe indeksi korelacije iznose:

a) za traheide ranog drva:  $R = 0,933$

b) za traheide kasnog drva:  $R = 0,936$

Prema *Reemer-Orphalovoj* tabeli dobiveni indeksi korelacije kazuju, da je u deblu zavisnost duljine traheida o starosti goda prema gornjim jednadžbama skoro u potpunoj korelaciji.



Sl. — Fig. 22. Zavisnost duljine traheida ranog drva o starosti goda na različitim visinama presjeka debla — Dependence of early-wood tracheid length on the age of annual-ring at various heights of stem cross-section.

Duljina traheida ranog drva na temelju podataka iz presjeka debla na 4, 8, 12 i 16 m od tla iznosi u prosjeku  $3,513 \pm 0,062$  mm sa standardnom devijacijom:  $s = 0,733$  mm.

Duljina traheida kasnog drva na temelju podataka iz istih presjeka debla iznosi u prosjeku  $3,789 \pm 0,065$  mm sa standardnom devijacijom:  $s = 0,777$  mm.

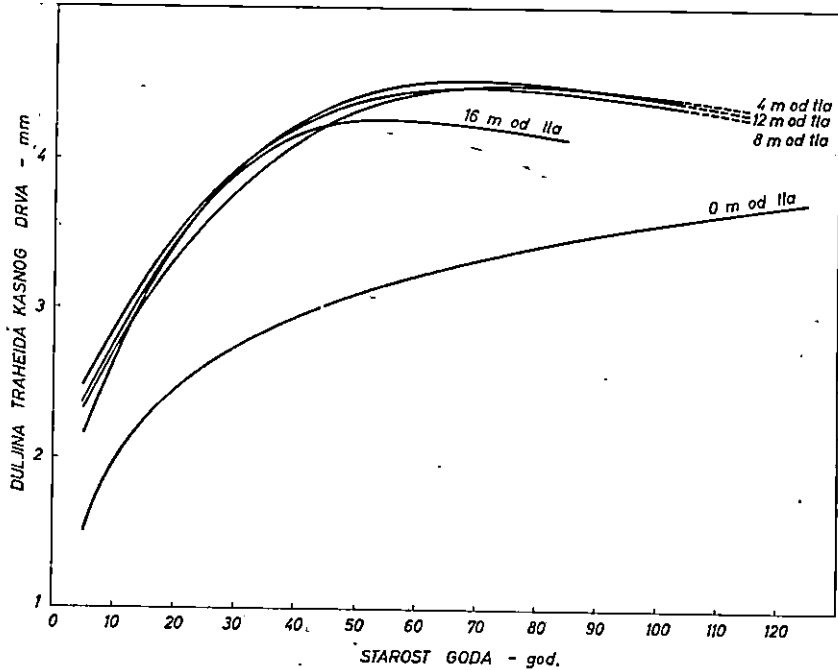
Prema tome su traheide ranog drva u prosjeku kraće za 0,285 mm, odnosno 7,50% od traheida kasnog drva.

Iz dobivenih rezultata vidljivo je, da duljina traheida ranoga i kasnog drva u svim presjecima debla osim na presjeku debla u visini panja naglo raste od srčike do određene starosti goda, a kasnije se prema kori postupno smanjuje. U presjeku debla na visini panja duljina traheida konstantno raste od srčike prema kori. U prvim godinama uz srčiku porast duljine traheida je nagao, a kasnije kod starijih godova postupniji.

U intervalu od 1. do cca 40. goda od srčike duljina traheida raste od visine panja od cca 4 m od tla. Duljina traheida istog intervala starosti godova ne zavisi o visinskom položaju u deblu u granicama od 4 m — a vjerojatno već i od prsne visine — pa do vrha debla.

U intervalu starosti od 40. goda na dalje duljina traheida također raste od visine panja do cca 4 m od tla. Duljina traheida istog inter-





Sl. — Fig. 23. Zavisnost duljine traheida kasnog drva o starosti goda na različitim visinama presjeka debla — Dependence of late-wood tracheid length on the age of annual-ring at various heights of stem cross-section.

vala starosti godova ne zavisi o visinskom položaju u deblu u granicama od 4 m — a vjerojatno već i od prsne visine — do 12 m od tla. Duljina traheida istog intervala starosti goda neznatno pada od 12 m od tla prema vrhu debla. S obzirom na mali broj podataka i njihova odstupanja od krivulje izjednačenja smanjenje je nesignifikantno i može se zanemariti.

Prema tome, duljina traheida iste starosti goda raste od visine panja do cca 4 m, a dalje prema vrhu debla ostaje konstantna.

#### 4.23 Duljina traheida i širina goda — Tracheid length and annual-ring width

Utjecaj širine goda na promjene duljine traheida ispitan je na osnovi mjerenja 4230 traheida ranoga, odnosno 4230 traheida kasnog drva i 282 goda s pet stabala i svih presjeka debla, izuzev podataka iz presjeka debla u visini panja. Podaci o duljini traheida u visini panja izostavljeni su zbog toga što se, kako je vidljivo iz prethodne točke (4.22), duljina traheida u toj visini bitno razlikuje od duljina traheida u ostalim presjecima debla.

Da se utvrdi kakav je odnos duljine traheida i širine goda, obavljen je korelacijski račun. Godovi su bez obzira na položaj u deblu razvrstani u razrede prema širini goda. Širina pojedinog razreda iznosi 0,5 mm. U svakom je godu, kako je već prije spomenuto, izmjereno po 15 traheida ranoga, odnosno kasnog drva, a njihove aritmetičke sredine razvrstane su u razrede širine 0,25 mm.

Odnos duljine traheida i širine goda može se prikazati regresijskom krivuljom. Kao najpovoljniji oblik, tj. oblik jednadžbe regresijske krivulje koji se najviše približuje stvarnim podacima, pokazala se jednadžba:

$$y = a + bx + cx^2,$$

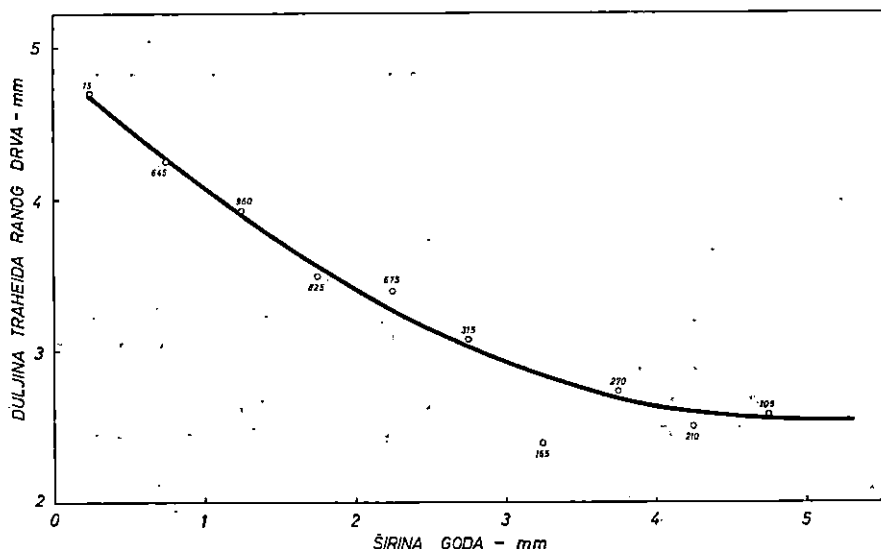
gdje je  $y$  = duljina traheida, a  $x$  = širina goda.

Obračunavanjem parametara po metodi najmanjih kvadrata dobivene su slijedeće korelacijske jednadžbe:

a) za traheide ranog drva:  $y = 4,952 - 0,972 x + 0,098 x^2$

b) za traheide kasnog drva:  $y = 5,426 - 0,975 x + 0,098 x^2$

Gornje jednadžbe odgovaraju samo prosječnim vrijednostima duljine traheida u granicama širine goda od 0,25—5,25 mm, a prikazane su na slikama 24 i 25.

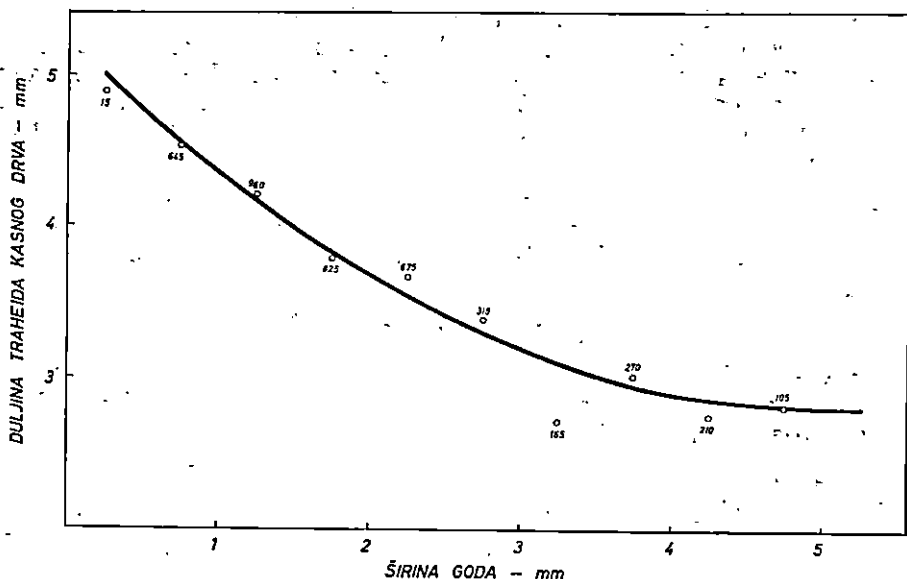


Sl. — Fig. 24. Utjecaj širine goda na promjene duljine traheida ranog drva — Influence of annual-ring width on changes of length of early-wood tracheids.

Za gornje su jednadžbe ujedno izračunati indeksi korelacije koji iznose:

a) za traheide ranog drva:  $R = 0,509$

b) za traheide kasnog drva:  $R = 0,551$



Sl. — Fig. 25. Utjecaj širine goda na promjene duljine traheida kasnog drva — Influence of annual-ring width on changes of length of late-wood tracheids.

Prema *Reemer-Orphalovoj* tabeli dobiveni indeksi korelacije pokazuju, da je u gornjim jednadžbama zavisnost duljine traheida o širini goda u jakoj korelaciji.

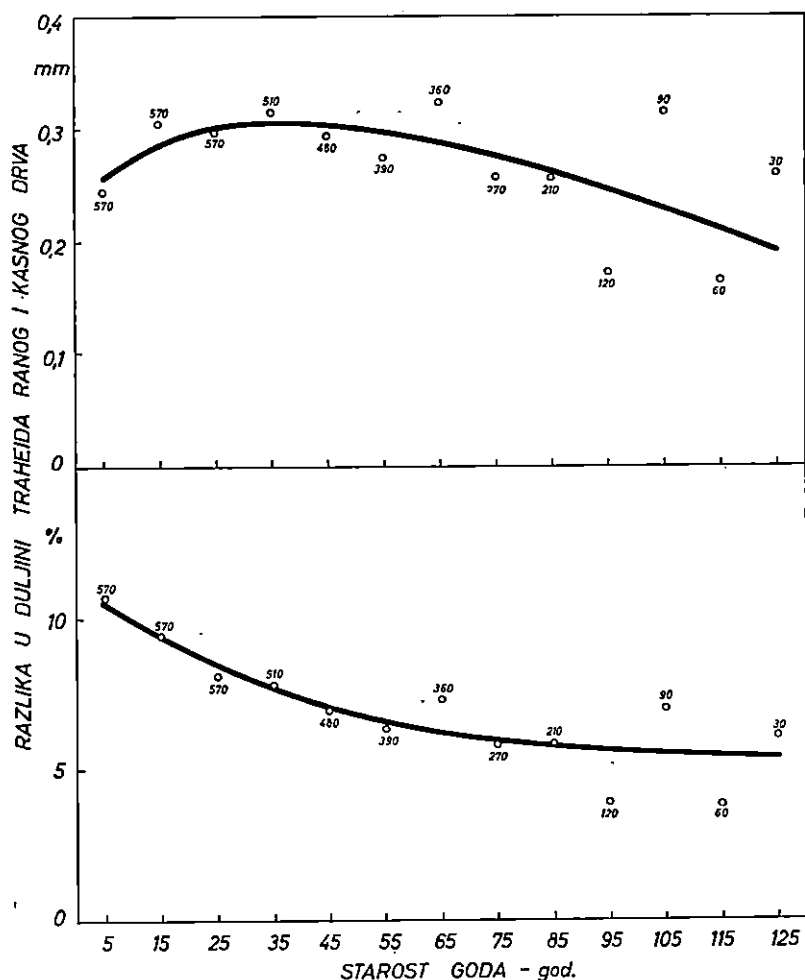
Međutim, kako širina godova pada od srčike prema periferiji presjeka debla, i kako je duljina traheida skoro u potpunoj korelaciji sa starosti goda, tj. raste od srčike prema periferiji presjeka debla do određene starosti goda a kasnije prema kori blago pada, otvoreno je pitanje, nije li zavisnost duljine traheida o širini goda posve slučajna upravo zbog činjenice, što se široki godovi, u kojima je duljina traheida najmanja, nalaze uz srčiku, a uski godovi, u kojima je duljina traheida najveća, nalaze se uz koru.

Da se odgovori na to pitanje, potrebno je ispitati utjecaj širine goda na promjene duljine traheida samo u godovima podjednake starosti. Kao što je već prije spomenuto, u ovom radu s obzirom na raspoloživi materijal za istraživanja to nije bilo moguće, te predstavlja predmet daljnjeg istraživanja.

#### 4.24 *Duljina traheida ranog i kasnog drva — Tracheid length of early- and late-wood*

Traheide ranog drva, kako je već spomenuto u točki 4.21, u svim su ispitanim godovima kraće od traheida kasnog drva.

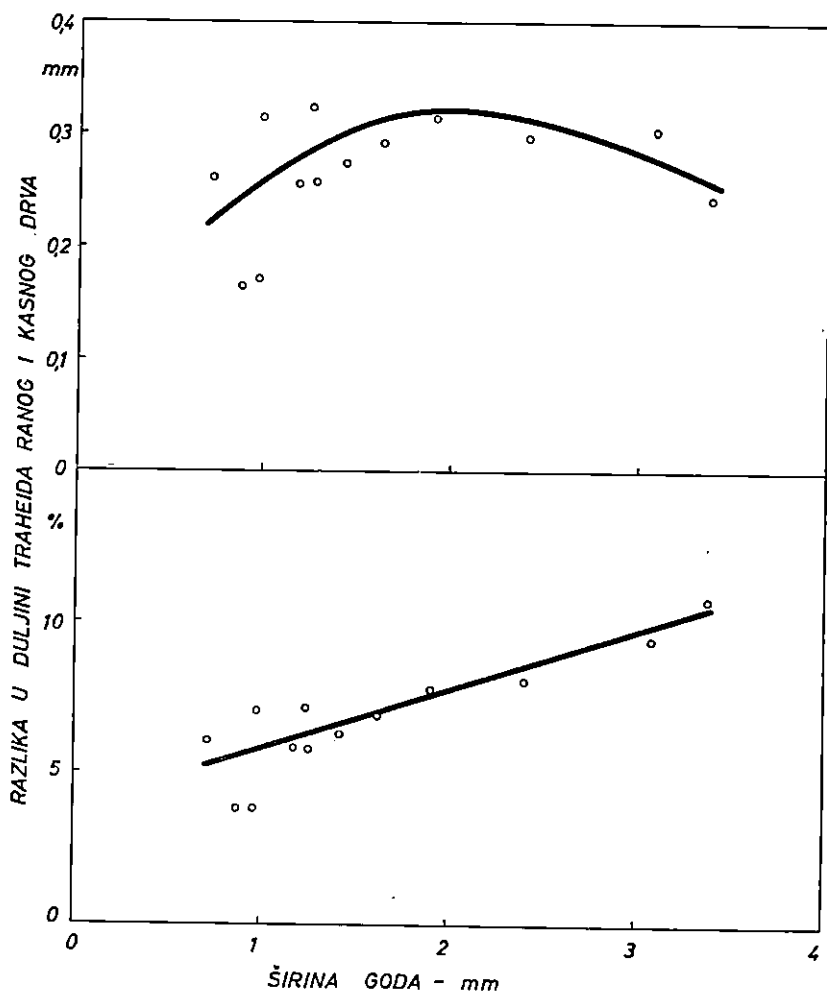
U vezi s time nameće se pitanje, utječe li širina, odnosno starost goda na razlike u duljini između traheida ranoga i kasnog drva.



Sl. — Fig. 26. Utjecaj starosti goda na razlike u duljini traheida ranoga i kasnog drva — Influence of annual-ring age on differences in tracheid length of early- and late-wood.

U tu je svrhu izvršen korelacijski račun na osnovi mjerenja duljine traheida s 5 stabala i svih visina presjeka debla osim traheida u visini panja. Traheide u visini panja izostavljene su, jer se njihove duljine bitno razlikuju od duljina traheida na ostalim presjecima debla. Godovi su u korelacijskom računu razvrstani prema starosti. Za godove iste starosti obračunata je prosječna širina goda i prosječna razlika u duljini između traheida ranoga i kasnog drva. Slika 26 prikazuje utjecaj starosti goda na promjene u razlici duljine između traheida ranoga i kasnog drva.

Iz slike se vidi, da razlika u duljini između traheida ranoga i kasnog drva, izražena u milimetrima, sa starosti goda u početku raste, a



SI. — Fig. 27. Utjecaj širine goda na razlike u duljini traheida ranoga i kasnog drva  
 — Influence of annual-ring width on differences in tracheid length of early- and late-wood.

kasnije se daljnjim porastom starosti goda postupno smanjuje. Međutim, kako duljina traheida raste sa starosti goda od srčike prema periferiji presjeka debla (točka 4.22), razlika u duljini traheida ranoga i kasnog drva, izražena u postocima stalno pada.

Krivulje su metodom klizajućih ponderiranih sredina uklopljene u stvarne podatke.

Za gornju krivulju ujedno je izračunat indeks korelacije, koji iznosi:  $R = 0,691$

Dobiveni indeks korelacije pokazuje, da su razlike u duljini između traheida ranoga i kasnog drva u jakoj korelaciji sa starosti goda.

Na temelju dobivenih podataka ispitan je i utjecaj širine goda na razlike u duljini između traheida ranoga i kasnog drva. Dobiveni podaci nanесeni su u grafikon, koji je prikazan na slici 27.

Grafikon pokazuje, da je razlika u duljini između traheida ranoga i kasnog drva — izražena u milimetrima — zavisna o širini goda, tj. ona u početku raste, a kasnije, s daljnjim porastom širine goda pada. Budući da se duljina traheida s porastom širine goda smanjuje (točka 4.23), razlika u duljini između traheida ranoga i kasnog drva izražena u postocima stalno raste.

Za gornju krivulju ujedno je izračunat indeks korelacije, koji iznosi:  
 $R = 0,594$

Dobiveni indeks korelacije pokazuje, da je zavisnost razlike u duljini traheida ranoga i kasnog drva u jakoj korelaciji sa širinom goda.

S obzirom da širina godova pada od srčike prema periferiji, otvoreno je pitanje, da li je utjecaj širine goda ili utjecaj starosti goda na razlike u duljini između traheida ranoga i kasnog drva posve slučajan. Da se odgovori na to pitanje, potrebna su daljnja istraživanja.

#### 4.3 Debljina membrana aksijalnih traheida — *Wall thickness of axial tracheids*

Vrijednosti debljina membrana traheida ranoga i kasnog drva ispitane na osnovi mjerenja 3120 traheida ranoga i 3120 traheida kasnog drva iz svih udaljenosti presjeka debla od tla stabala oznake 4 i 5 prikazane su u slici 28. Krivulje su u grafikonu izvučene metodom ponderiranih klizajućih sredina.

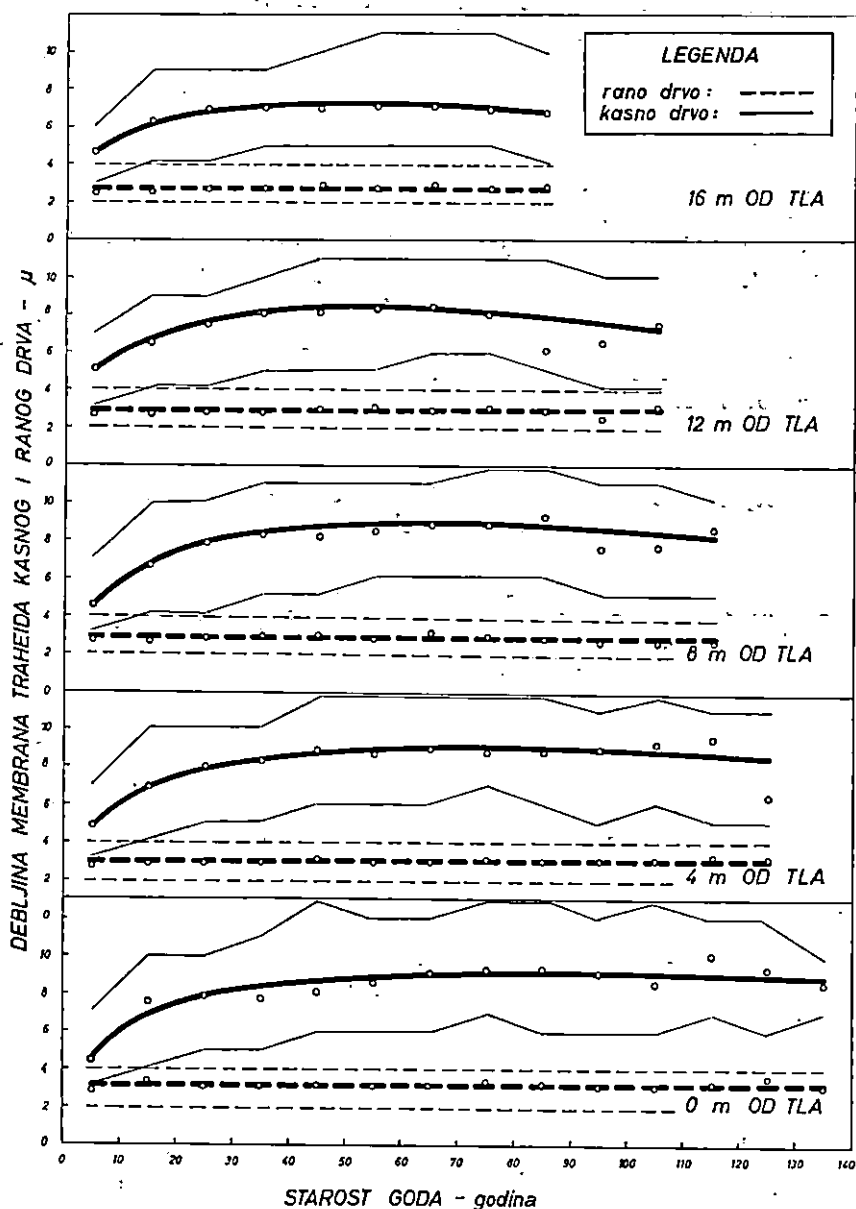
Podaci iz slike 28 pokazuju, da se debljina membrana traheida ranog drva kreće u granicama od 2—4  $\mu$ . Prosječna debljina membrana traheida ranog drva za sve presjeke debla zadanih udaljenosti od tla obaju stabala iznosi  $2,94 \pm 0,002\mu$  sa standardnom devijacijom  $s = 0,115\mu$ .

Iz dobivenih rezultata proizlazi, da debljina membrana traheida ranog drva ne zavisi o starosti goda. Nadalje, vidljivo je, da porastom udaljenosti presjeka debla od tla debljina membrana traheida ranog drva pada, iako nesignifikantno, od visine panja prema vrhu debla. Debljina membrana traheida ranog drva u visini panja iznosi u prosjeku 3,18  $\mu$ . U presjeku debla na 4 m od tla prosječna je debljina membrana traheida ranog drva 2,97  $\mu$ . U presjeku debla na 8 m od tla iznosi u prosjeku 2,89  $\mu$ , u presjeku debla na 12 m od tla 2,85  $\mu$ , a u presjeku debla na 16 m od tla iznosi u prosjeku 2,71  $\mu$ .

Podaci iz slike 28 pokazuju, da se debljina membrana traheida kasnog drva kreće u granicama od 3—13  $\mu$ . Prosječna debljina membrana traheida kasnog drva za sve presjeke debla zadanih udaljenosti od tla obaju stabala iznosi  $7,78 \pm 0,020\mu$ , sa standardnom devijacijom  $s = 0,986\mu$ .

Debljina membrana traheida kasnog drva, kako se iz slike 28 vidi, varira znatno jače od debljina membrana traheida ranog drva te u

svim presjecima debla raste od srčike prema periferiji presjeka debla do određene starosti goda, a zatim ostaje više manje konstantna ili se slabo smanjuje prema kori.



Sl. — Fig. 28. Varijacije debljine membrana traheida ranoga i kasnog drva u poprečnom presjeku debla različitih udaljenosti od tla — Variations of wall thickness of early- and late-wood tracheids at stem cross-section at various levels above ground.

Da se utvrdi zakonitost utjecaja starosti goda na promjene debljine membrana traheida kasnog drva u deblu, obavljen je korelacijski račun. Bez obzira na visinski položaj u deblu podaci su razvrstani prema starosti goda i prema debljini membrana traheida kasnog drva iz do-  
tičnog goda.

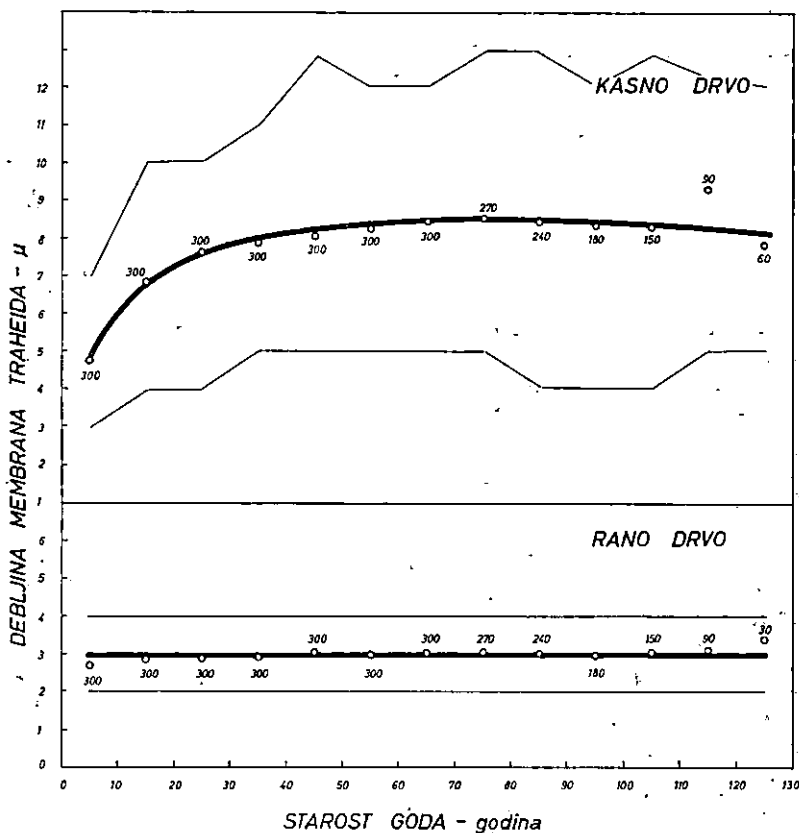
Kako se iz slike 29 vidi, taj se odnos može prikazati regresijskom krivuljom. Kao najpovoljniji oblik jednadžbe regresijske krivulje poka-  
zala se jednadžba četvrtog stupnja.

Nakon obračunavanja parametara po metodi najmanjih kvadrata  
dobivena je korelacijska jednadžba slijedećeg oblika :

$$y = 3,71753 + 0,22850x - 0,0041726x^2 + 0,000033787x^3 - 0,00000010134x^4,$$

gdje je  $y$  = debljina membrana, a  $x$  = starost goda.

Premda je gornji oblik jednadžbe najpovoljniji, jer se najviše pri-  
bližio stvarnim podacima, slobodno povučena krivulja, dobivena metodom  
ponderiranih klizajućih sredina ovaj odnos bolje karakterizira. Krivulja



Sl. — Fig. 29. Varijacije debljine membrana traheida ranoga i kasnog drva u  
poprečnom smjeru debla — Variations of wall thickness of early- and late-wood  
tracheids across the stem.



je prikazana na slici 29. Za gornju je krivulju ujedno izračunat indeks korelacije, koji iznosi:  $R = 0,962$

To znači, da je prema gornjoj, slobodno ucrtanoj krivulji korelacija između debljine membrana traheida kasnog drva i starosti goda skoro potpuna.

Debljina membrana traheida kasnog drva također porastom udaljenosti presjeka debla od tla postupno, iako nesignifikantno, pada od visine panja prema vrhu debla.

U visini panja debljina membrana traheida kasnog drva iznosi u prosjeku  $8,20 \mu$ . U presjeku debla na 4 m od tla debljina membrana traheida kasnog drva prosječno iznosi  $8,16 \mu$ , a u presjeku debla na 8 m od tla prosječno  $7,94 \mu$ . U presjeku debla na 12 m od tla debljina membrana traheida kasnog drva iznosi u prosjeku  $7,40 \mu$ , a na 16 m od tla iznosi u prosjeku samo  $6,74 \mu$ .

#### 4.4 Nominalna volumna težina — Nominal density

##### 4.41 Frekvencijski poligoni nominalne volumne težine — Frequency polygons of nominal density

Na osnovi mjerenja 721 probe s ukupno 5 stabala izrađeni su frekvencijski poligoni nominalnih volumnih težina, prikazani na slici 30. Probe su prema zadanim udaljenostima presjeka debla od tla, razvrstane u težinske razrede. Širina pojedinog razreda iznosi  $10 \text{ kg/m}^3$ .

U visini panja nominalna volumna težina kreće se u granicama od  $354$  do  $597 \text{ kg/m}^3$ . Prosječna nominalna volumna težina na toj visini iznosi  $454 \pm 3,54 \text{ kg/m}^3$  sa standardnom devijacijom  $s = 53,0 \text{ kg/m}^3$ .

U presjeku debla na 4 m od tla nominalna volumna težina kreće se u granicama od  $334$  do  $506 \text{ kg/m}^3$ . Prosječna nominalna volumna težina iznosi  $407 \pm 2,60 \text{ kg/m}^3$ , a standardna devijacija  $s = 33,25 \text{ kg/m}^3$ .

Nominalna volumna težina u presjeku debla na 8 m od tla kreće se u granicama od  $332$  do  $438 \text{ kg/m}^3$  s prosječnom nominalnom volumnom težinom od  $386 \pm 1,97 \text{ kg/m}^3$  i standardnom devijacijom  $s = 23,8 \text{ kg/m}^3$ .

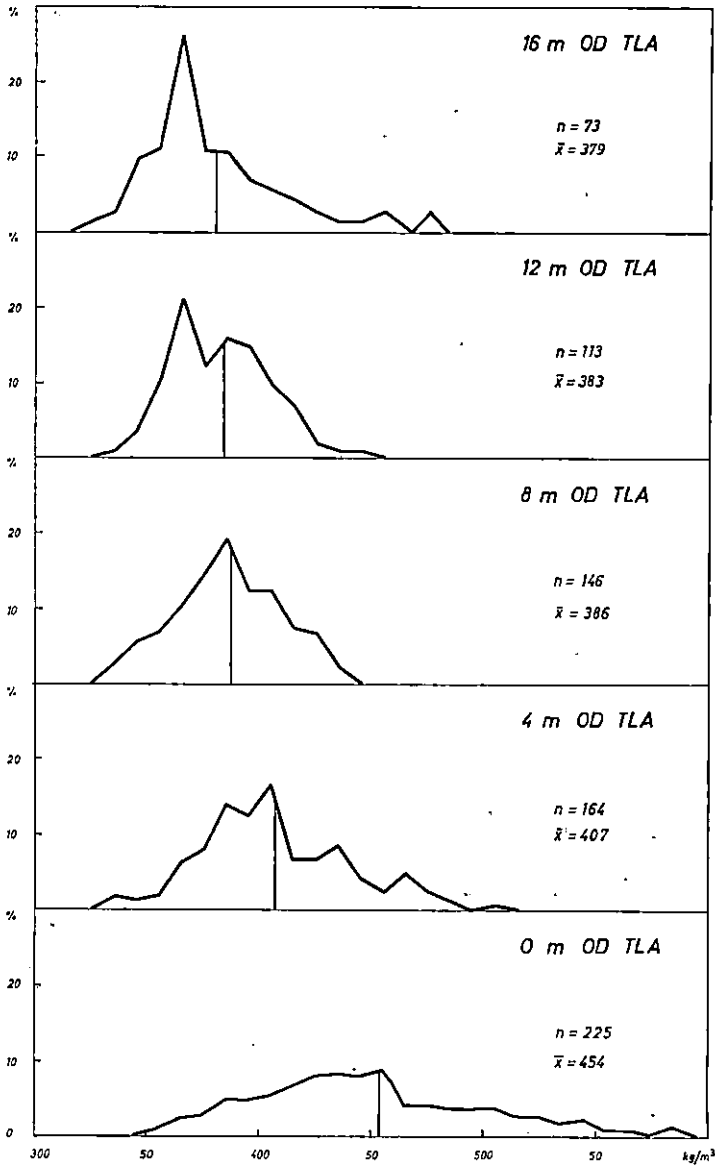
U presjeku debla na 12 m od tla nominalna volumna težina kreće se u granicama od  $335$  do  $442 \text{ kg/m}^3$ . Prosječna nominalna volumna težina na toj visini presjeka debla iznosi  $383 \pm 2,24 \text{ kg/m}^3$  sa standardnom devijacijom  $s = 23,95 \text{ kg/m}^3$ .

U presjeku debla na 16 m od tla nominalna volumna težina kreće se u granicama od  $327$ — $473 \text{ kg/m}^3$ . Prosječna nominalna volumna težina iznosi  $379 \pm 3,72 \text{ kg/m}^3$ , a standardna devijacija  $s = 31,9 \text{ kg/m}^3$ .

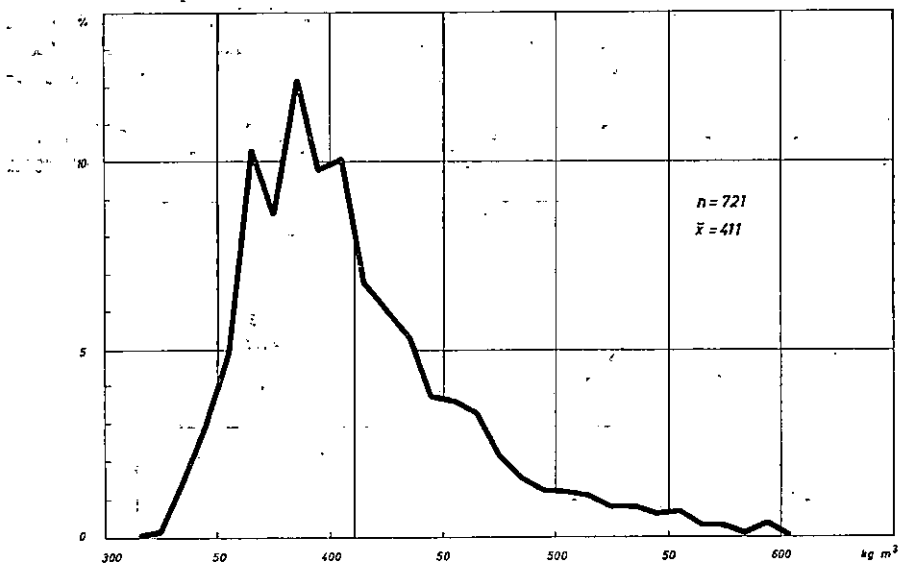
Zastupljenost nominalne volumne težine kumulativno za sva stabla i sve presjeke debla prikazuje frekvencijski poligon prikazan na slici 31. Nominalna volumna težina u deblu kreće se u granicama od  $332$  do  $597 \text{ kg/m}^3$ . Prosječna nominalna volumna težina iznosi  $411 \pm 1,80 \text{ kg/m}^3$ , a standardna devijacija  $s = 48,10 \text{ kg/m}^3$ . Probe nominalne volumne težine od  $300$ — $349 \text{ kg/m}^3$  zastupljene su s  $4,4\%$  od ukupnog broja proba. Probe sa nominalnom volumnom težinom od  $350$ — $399 \text{ kg/m}^3$  sudjeluju s

45,8%, probe nominalne volumne težine od 400—449 kg/m<sup>3</sup> sudjeluju s 31,8%. Probe nominalne volumne težine od 450—499 kg/m<sup>3</sup> sudjeluju s 11,7%, a probe nominalne volumne težine iznad 500 kg/m<sup>3</sup> čine preostatak zastupljenosti od 5,1%.

Dobiveni rezultati pokazuju, da je u deblu prosječna nominalna volumna težina najveća u visini panja. Nadalje je vidljivo, da se porastom



SL — Fig. 30. Frekvencijski poligoni nominalne volumne težine na zadanim udaljenostima presjeka debla od tla — Frequency polygons of nominal density at given levels of stem cross-section above ground.



Sl. — Fig. 31. Frekvencijski poligon nominalne volumne težine — Frequency polygon of nominal density.

udaljenosti presjeka debla od tla prosječna nominalna volumna težina smanjuje prema vrhu debla. Padanje nominalne volumne težine je naglo do 8 m od tla. Od te visine nominalna volumna težina i dalje se smanjuje prema vrhu debla, ali su te razlike znatno manje.

#### 4.42 Nominalna volumna težina i postotak kasnog drva — Nominal density and late-wood %

Utjecaj postotnog udjela kasnog drva u godu na promjene nominalne volumne težine bijele borovine ispitan je na 496 proba. U tu je svrhu izveden korelacijski račun. U računu su zastupljene probe iz svih 5 stabala i svih visina presjeka debla osim proba u visini panja, koje su s obzirom na jaku zasmoljenost izostavljene. Bez obzira na položaj u deblu probe su razvrstane u razrede prema nominalnoj volumnoj težini i postotku kasnog drva. Širina razreda pri razvrstavanju proba prema nominalnoj volumnoj težini iznosi  $10 \text{ kg/m}^3$ , a pri razvrstavanju proba prema postotku kasnog drva iznosi 1 posto.

U intervalu postotka kasnog drva od 8 do 39% taj se odnos može matematički najbolje prikazati jednadžbom pravca. Nakon obračunavanja parametara po metodi najmanjih kvadrata izračunata je slijedeća korelacijska jednadžba:

$$y = -81,281 + 0,264 x$$

gdje je  $y$  = postotak kasnog drva, a  $x$  = nominalna volumna težina.

Za dobivenu jednadžbu izračunat je korelacijski koeficijent, koji iznosi:  $R = 0,936$ .

Prema *Reemer-Orphalovoj* tabeli dobiveni koeficijent korelacije pokazuje, da je prema gornjoj jednadžbi zavisnost nominalne volumne težine skoro u potpunoj korelaciji s postotnim udjelom kasnog drva u godu.

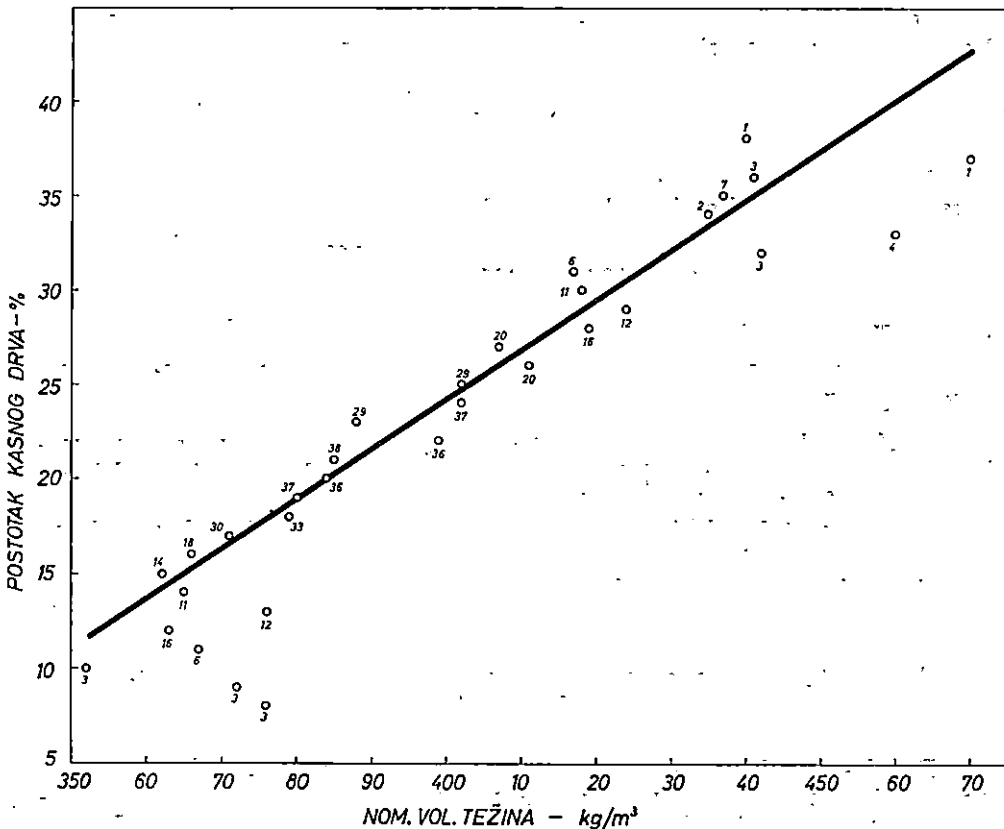
Gornja se jednadžba može pisati u slijedećem obliku:

$$x = \frac{y + 81,281}{0,264}$$

odnosno

$$x = 3,79 y + 308$$

Odnos nominalne volumne težine i postotka kasnog drva u godu prema dobivenoj jednadžbi prikazuje slika 32.



Sl. — Fig. 32. Utjecaj postotnog udjela kasnog drva u godu na promjene nominalne volumne težine bijele borovine — Influence of percentage share of late-wood in the annual-ring on changes of nominal density of Scots Pine wood.

#### 4.43 Nominalna volumna težina i širina goda — Nominal density and annual-ring width

Rezultati ispitivanja utjecaja postotnog udjela kasnog drva u godu na promjene nominalne volumne težine (točka 4.42) pokazuju, da nominalna volumna težina linearno raste s porastom postotka kasnog drva u godu. Nadalje, utjecaj širine goda na promjene postotka kasnog drva u godu prikazan u točki 4.17 pokazuje, da s porastom širine goda postotak kasnog drva isprva naglo raste a kasnije daljnjim porastom širine goda postepeno pada.

Prema tome bi i nominalna volumna težina morala porastom širine goda slijediti isti trend te isprva rasti, a kasnije postupno padati.

Da se potvrdi gornja postavka izveden je korelacijski račun. Ispitivanje je obavljeno na istim probama kao i u prethodnoj točki. Probe su bez obzira na položaj u deblu razvrstane u razrede prema nominalnoj volumnoj težini i prosječnoj širini goda. Širina razreda pri razvrstavanju prema nominalnoj volumnoj težini iznosi  $10 \text{ kg/m}^3$ , a pri razvrstavanju prema širini goda  $0,25 \text{ mm}$ .

U intervalu širine goda od  $0,50$  do  $6,50 \text{ mm}$  taj se odnos može najbolje prikazati regresijskom krivuljom slijedećeg oblika:

$$y = a + bx + \frac{c}{x}$$

Nakon obračunavanja parametara po metodi najmanjih kvadrata dobivena je slijedeća korelacijska jednadžba:

$$y = 417,889 - 6,925 x - \frac{21,369}{x},$$

gdje je  $y$  = nominalna volumna težina, a  $x$  = širina goda.

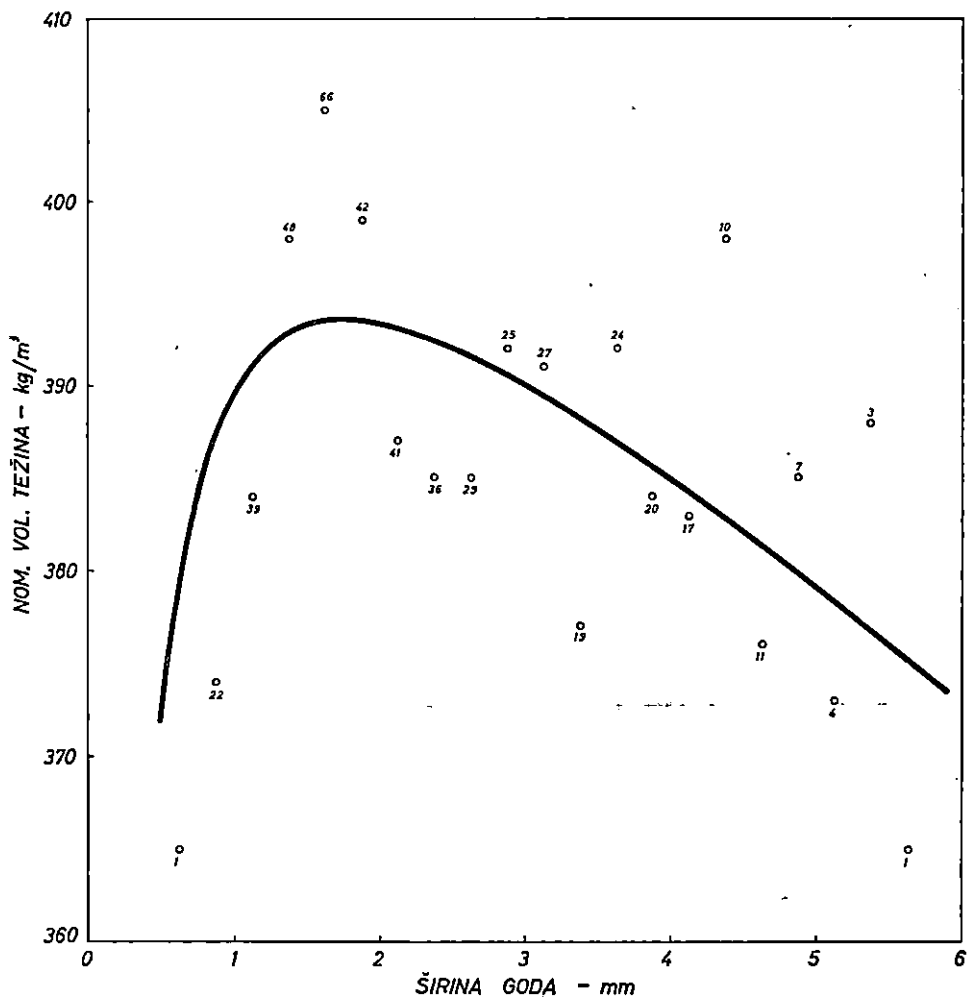
Za dobivenu korelacijsku jednadžbu izračunat je indeks korelacije, koji iznosi:  $R = 0,493$ .

Dobiveni indeks korelacije pokazuje, da je zavisnost nominalne volumne težine prema gornjoj jednadžbi u srednjoj korelaciji sa širinom goda. Slika 33 grafički prikazuje taj odnos.

Na toj slici je vidljivo, da nominalna volumna težina drva bijelog bora porastom širine goda naglo raste do širine goda od  $1-3 \text{ mm}$ , a kasnije daljnjim porastom širine goda postepeno pada.

#### 4.44 Nominalna volumna težina i starost goda — Nominal density and age of annual ring

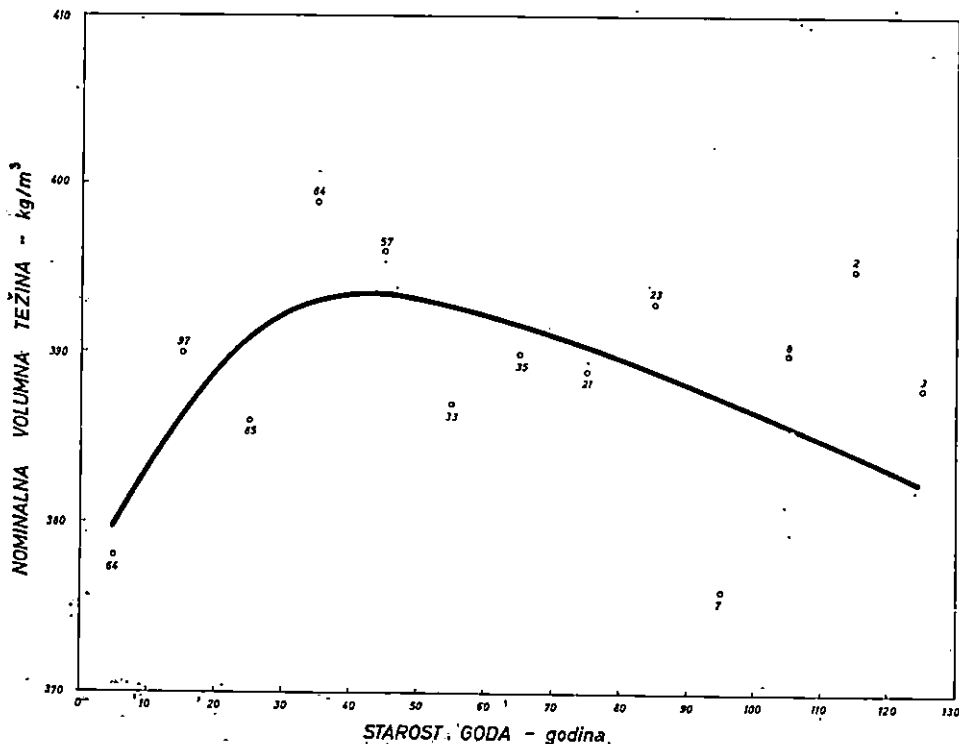
Rezultati ispitivanja utjecaja postotnog udjela kasnog drva u godu na promjene nominalne volumne težine (točka 4.42) pokazuju, da nominalna volumna težina linearno raste porastom postotka kasnog drva u godu. Nadalje, utjecaj starosti goda na promjene postotka kasnog drva u godu, prikazan u točki 4.16, pokazuje, da porastom starosti goda postotak kasnog drva raste do određene starosti goda, a kasnije prema kori



Sl. — Fig. 33. Utjecaj širine goda na promjene nominalne volumne težine — Influence of annual-ring width on changes of nominal density.

postepeno pada. Prema tome  $\bar{\rho}_i$  i nominalna volumna težina morala slijediti isti trend, te od srčike u početku rasti do određene starosti goda, a kasnije prema kori padati.

Da se potvrdi gornja postavka, izveden je korelacijski račun. Probe su bez obzira na širinu goda i visinski položaj u deblu razvrstane u razrede prema nominalnoj volumnoj težini i starosti srednjeg goda u probi. Širina razreda pri razvrstavanju prema nominalnoj volumnoj težini iznosi  $10 \text{ kg/m}^3$ , a pri razvrstavanju prema starosti goda 10 godina. Na osnovi razvrstanih podataka u korelacijskom računu sastavljen je grafikon prikazan na slici 34. Krivulja je u grafikonu ucrtana metodom klizajućih ponderiranih sredina.



Sl. — Fig. 34. Utjecaj starosti goda na promjene nominalne volumne težine  
Influence of age of annual-ring on changes of nominal density.

Iz krivulje prikazane na slici 34 vidljivo je, da nominalna volumna težina drva bijele borovine zavisi o starosti goda. Ona sa starošću goda raste od srčike do zone godova starosti 40—50 godina, a kasnije se daljnjim porastom starosti goda prema kori postupno smanjuje.

Za gornju krivulju izračunat je indeks korelacije koji iznosi:  $R = 0,472$ .

Prema *Reemer-Orphalovoj* tabeli dobiveni indeks korelacije pokazuje, da je prema gornjoj krivulji zavisnost nominalne volumne težine u srednjoj korelaciji sa starošću goda.

Razmotrimo li ponovno rezultate ispitivanja utjecaja širine odnosno starosti goda na promjene nominalne volumne težine drva bijelog bora, utvrdit ćemo slijedeće:

Porastom širine goda nominalna volumna težina drva isprva naglo raste do širine goda od 1—3 mm, a kasnije daljnjim porastom širine goda postepeno pada.

Porastom starosti goda nominalna volumna težina drva u početku raste od srčike do određene starosti goda, a kasnije se daljnjim porastom starosti goda postupno prema kori smanjuje.

U oba slučaja korelacija je relativno malena. Ovako malu korelaciju uvjetovao je način uzimanja uzoraka. Probe za određivanje korelacije između nominalne volumne težine i širine odnosno starosti goda uzete su iz različitih udaljenosti presjeka debla od tla.

Iz rezultata ispitivanja varijacija širine goda i postotka kasnog drva unutar debla (točka 4.11 i 4.13) vidljivo je, da prosječna širina goda pada od visine panja prema vrhu debla, a isti trend slijedi i postotak kasnog drva. Nadalje, iz točke 4.3 vidljivo je, da debljina traheida ranoga i kasnog drva također pada, iako nesignifikantno, od visine panja prema vrhu debla.

Upravo zbog toga došlo je do znatnijih odstupanja u nominalnoj volumnoj težini unutar razreda jednakih širina odnosno starosti goda, a prema tome i do relativno malenih indeksa korelacije.

S obzirom da širina godova pada sa starošću goda od srčike prema kori (točka 4.14), krivulje zavisnosti nominalne volumne težine o širini odnosno starosti goda (Sl. 33 i 34) skoro se podudaraju, jer se drvo ekstremno širokih odnosno ekstremno uskih godova, gdje je nominalna volumna težina minimalna, nalazi uz srčiku odnosno uz koru, a drvo širine godova od 1—3 mm, u kojem je nominalna volumna težina maksimalna, nalazi se u sredini radiusa presjeka debla. Uslijed toga i indeksi korelacije pokazuju, da je zavisnost nominalne volumne težine drva bijele borovine u podjednako korelaciji sa širinom i starošću goda.

Budući da je debljina membrana traheida kasnog drva skoro u potpunosti korelaciji sa starošću goda (točka 4.3) te raste od srčike prema periferiji presjeka debla do određene starosti goda, a kasnije slabo prema kori pada, starost goda svakako mora utjecati na promjene nominalne volumne težine drva.

Vjerojatno oba faktora — starost i širina goda — utječu na promjene nominalne volumne težine drva istodobno. Otvoreno je pitanje, koji od navedenih čimbenika ima veći utjecaj na promjene nominalne volumne težine drva.

Da se odgovori na postavljena pitanja, bilo bi potrebno, da se jedan od tih čimbenika drži konstantnim. To znači, da treba ispitati utjecaj širine goda na promjene nominalne volumne težine drva podjednake starosti goda, odnosno ispitati utjecaj starosti goda na promjene nominalne volumne težine drva podjednake širina godova.

S obzirom na raspoloživi materijal za ova istraživanja, kao što je već prije spomenuto, u ovom radu to nije bilo moguće izvršiti. Mišljenja sam, da bi to trebao biti predmet daljnjih istraživanja.

## 5. Zaključak — Conclusion

U ovoj radnji prikazani su rezultati istraživanja varijacija širine godova, širine kasnog drva, postotka kasnog drva, duljine traheida, debljine membrana traheida i nominalne volumne težine drva unutar debla bijele borovine (*Pinus sylvestris* L.) iz područja Šumskog gospodarstva Vrhovine. Na osnovi dobivenih rezultata mogu se utvrditi slijedeći zaključci:



1. Širina godova kreće se u granicama od 0,30—8,25 mm s prosjekom od  $2,20 \pm 0,020$  mm i standardnom devijacijom  $s = 1,24$  mm. Frekvencijski poligon širine godova desno je asimetričan (Sl. 3). Širina godova postepeno pada od visine panja prema vrhu debla (Sl. 2). Skoro u svim presjecima debla širina godova se smanjuje od srčike prema kori. Padanje širine godova u početku je naglo, a kasnije postupnije (Sl. 8 i 9).

2. Širina kasnog drva kreće se u granicama od 0,05—2,20 mm, s prosjekom od  $0,51 \pm 0,0053$  mm i standardnom devijacijom  $s = 0,326$  mm. Frekvencijski poligon širine kasnog drva također je desno asimetričan (Sl. 5). Širina kasnog drva postupno pada od visine panja prema vrhu debla. Skoro u svim presjecima debla širina kasnog drva postepeno se smanjuje od srčike prema kori (Sl. 8 i 9).

Širina kasnog drva u veoma je jakoj korelaciji sa širinom goda ( $R = 0,778$ ). Odnos između širine kasnog drva i širine goda može se prikazati slijedećim analitičkim izrazom:

$$y = -0,034217 + 0,274931 x - 0,014243 x^2$$

gdje je  $y$  = širina kasnog drva, a  $x$  = širina goda (Sl. 10).

3. Postotak kasnog drva kreće se u granicama od 3,80—56,10%, s prosjekom od  $23,70 \pm 0,149\%$  i standardnom devijacijom  $s = 9,19\%$  (Sl. 7). Postotak kasnog drva pada od visine panja prema vrhu debla (Sl. 6).

Postotak kasnog drva u jakoj je korelaciji sa starošću goda ( $R = 0,527$ ), a može se prikazati slobodno povučenom empiričkom krivuljom (Sl. 11). Skoro u svim presjecima debla postotak kasnog drva raste od srčike do određene starosti goda, a kasnije se prema kori postupno smanjuje (Sl. 8 i 9).

Postotak kasnog drva u veoma je jakoj korelaciji sa širinom goda ( $R = 0,778$ ), a može se prikazati slijedećim analitičkim izrazom:

$$u = 27,4931 - 1,4243 x - \frac{3,4217}{x} (\%),$$

gdje je  $u$  = postotak kasnog drva, a  $x$  = širina goda. Prema gornjoj jednadžbi najveći postotak kasnog drva imaju godovi širine od 1—3 mm (Sl. 10).

S obzirom na raspoloživi materijal za ova istraživanja ne može se utvrditi, utječu li na promjene postotka kasnog drva širina goda, starost goda ili oba čimbenika zajedno. Razlozi su tome slijedeći: budući da na ispitanom materijalu širina godova pada od srčike prema kori (Sl. 9), krivulje zavisnosti postotka kasnog drva o širini i o starosti goda skoro se podudaraju, jer se drvo ekstremno širokih odnosno ekstremno uskih godova, u kojem je postotak kasnog drva minimalan, nalazi uz srčiku odnosno uz koru, a drvo širine godova od 1—3 mm, gdje je postotak kasnog drva maksimalan, nalazi u sredini radiusa presjeka debla.

Da se odgovori na to pitanje, potrebna su daljnja istraživanja, koja bi trebalo obaviti tako, da se jedan od gornjih čimbenika eliminira, tj.

trebalo bi ispitati utjecaj širine goda na promjene postotnog udjela kasnog drva podjednakih starosti godova, odnosno ispitati utjecaj starosti goda na promjene postotka kasnog drva podjednakih širina godova.

4. Duljina traheida ranog drva kreće se u granicama od 0,80—5,79 mm s prosjekom od  $3,513 \pm 0,062$  mm i standardnom devijacijom  $s = 0,733$  mm.

Duljina traheida kasnog drva kreće se u granicama od 1,02—6,18 mm s prosjekom od  $3,798 \pm 0,065$  mm i standardnom devijacijom  $s = 0,777$  mm.

Traheide ranog drva kraće su od traheida kasnog drva u prosjeku za 0,285 mm odnosno za 7,50%.

Razlika u duljini između traheida ranoga i kasnog drva u jakoj je korelaciji sa starošću goda ( $R = 0,691$ ). Ona sa starošću goda, izražena u milimetrima, u početku raste do određene starosti goda, a kasnije prema kori pada. Izražena u postocima stalno pada (Sl. 26).

Razlika u duljini između traheida ranoga i kasnog drva u jakoj je korelaciji sa širinom goda ( $R = 0,594$ ). Porastom širine goda, izražena u milimetrima, ona u početku raste do određene širine goda, a kasnije daljnjim porastom širine goda postupno se smanjuje. Izražena u postocima linearno raste (Sl. 27).

Duljina traheida ranoga i kasnog drva iste relativne starosti goda, tj. iste udaljenosti po broju godova od srčike, raste od visine panja do cca 4 m od tla, a zatim prema vrhu debla ostaje skoro konstanta (Sl. 22, 23).

Duž čitavog debla duljina traheida ranoga i kasnog drva skoro je u potpunoj korelaciji sa starošću goda.

U visini panja duljina traheida stalno raste sa starosti goda od srčike prema kori. Odnos između duljine traheida i starosti goda u visini panja može se prikazati slijedećim analitičkim izrazom:

a) za traheide ranog drva:  $y = 0,2443 + 1,5359 \log x$

b) za traheide kasnog drva:  $y = 0,3994 + 1,5805 \log x$

gdje je  $y$  = duljina traheida, a  $x$  = starost goda.

U intervalu od 4 m od tla pa do vrha debla zavisnost duljine traheida o starosti goda može se prikazati slijedećim analitičkim izrazom:

a) za traheide ranog drva:

$$y = 1,8244 + 0,0798 x - 0,000874 x^2 + 0,00000308 x^3$$

b) za traheide kasnog drva:

$$y = 2,0587 + 0,0846 x - 0,000964 x^2 + 0,00000450 x^3,$$

gdje je  $y$  = duljina traheida, a  $x$  = starost goda.

Duljina traheida ranoga i kasnog drva u jakoj je korelaciji sa širinom goda ( $R = 0,509$  odnosno  $0,551$ ). Odnos između duljine traheida i širine goda može se prikazati slijedećim analitičkim izrazom:

- a) za traheide ranog drva:  $y = 4,952 - 0,972 x + 0,098 x^2$   
 b) za traheide kasnog drva:  $y = 5,246 - 0,975 x + 0,098 x^2$ ,  
 gdje je  $y$  = duljina traheida, a  $x$  = širina goda (Sl. 24, 25).

S obzirom da je duljina traheida u potpunoj korelaciji sa starošću goda, tj. raste od srčike prema periferiji debela do određene starosti goda, a kasnije prema kori blago pada kao i s obzirom da se u ispitanom materijalu široki godovi nalaze uz srčiku, a uski uz koru, otvoreno je pitanje nije li ovisnost duljine traheida o širini goda posve slučajna. Da se odgovori na to pitanje, potrebna su daljnja istraživanja. Pri istraživanju se utjecaj starosti goda mora eliminirati, tj. ispitivanje obaviti samo na godovima podjednake starosti.

5. Debljina membrana traheida ranog drva kreće se u granicama od 2—4  $\mu$ , s prosjekom od  $2,94 \pm 0,002 \mu$  i standardnom devijacijom  $s = 0,115 \mu$ . Debljina membrana traheida ranog drva ne zavisi o starosti goda (Sl. 28). Debljina membrana traheida ranog drva postepeno nesignifikantno pada od visine panja prema vrhu debela.

6. Debljina membrana traheida kasnog drva kreće se u granicama od 3—13  $\mu$ , s prosjekom od  $7,78 \pm 0,02 \mu$  i standardnom devijacijom  $s = 0,986 \mu$ . Debljina membrana traheida kasnog drva skoro je u potpunoj korelaciji sa starosti goda ( $R = 0,962$ ), a može se prikazati slobodno povučenom empiričkom krivuljom (Sl. 29), prema kojoj raste od srčike do određene starosti goda, a kasnije daljnjim porastom starosti goda postupno se smanjuje. Debljina membrana traheida kasnog drva postupno nesignifikantno pada od visine panja prema vrhu debela.

7. Nominalna volumna težina kreće se u granicama od 332—597  $\text{kg/m}^3$  s prosjekom od  $411 \pm 1,80 \text{ kg/m}^3$  i standardnom devijacijom  $s = 48,10 \text{ kg/m}^3$ . Frekvencijski poligon nominalne volumne težine desno je asimetričan (Sl. 31). Nominalna volumna težina pada od visine panja prema vrhu debela. Padanje je u početku naglo do cca 8 m od tla, a kasnije prema vrhu debela znatno sporije (Sl. 30).

Nominalna volumna težina skoro je u potpunoj korelaciji s postotnim udjelom kasnog drva u godu ( $R = 0,936$ ). Odnos između nominalne volumne težine i postotnog udjela kasnog drva može se prikazati slijedećim analitičkim izrazom:

$$y = 3,79 x + 308,$$

gdje je  $y$  = nominalna volumna težina, a  $x$  = postotak kasnog drva (Sl. 32).

Nominalna volumna težina u srednjoj je korelaciji sa širinom goda ( $R = 0,493$ ). Odnos između nominalne volumne težine i širine goda može se prikazati slijedećim analitičkim izrazom:

$$y = 417,889 - 6,925 x - \frac{21,369}{x},$$

gdje je  $y$  = nominalna volumna težina, a  $x$  = širina goda. Prema gornjoj jednadžbi najveću nominalnu volumnu težinu ima bijela borovina širine godova od 1—3 mm (Sl. 33).

Nominalna volumna težina u srednjoj je korelaciji sa starosti goda ( $R = 0,472$ ). Taj se odnos može prikazati slobodno povučenom empiričkom krivuljom, prema kojoj nominalna volumna težina raste od srčike do određene starosti goda, a kasnije s daljnjim porastom starosti goda postupno se prema kori smanjuje (Sl. 34).

Š obzirom na raspoloživi materijal za ova istraživanja ne može se utvrditi, utječe li jače na promjene nominalne volumne težine širina ili starost goda, iako oba čimbenika pokazuju podjednaku zavisnost. Razlog tome je slijedeći:

Budući da na ispitanom materijalu širina godova pada od srčike prema kori (Sl. 9), krivulje zavisnosti nominalne volumne težine o širini i o starosti goda skoro se podudaraju, jer se drvo ekstremno širokih odnosno ekstremno uskih godova, gdje je nominalna volumna težina minimalna, nalazi uz srčiku odnosno uz koru, a drvo širine godova od 1—3 mm, gdje je nominalna volumna težina maksimalna, nalazi u sredini radiusa presjeka debla.

Da se odgovori na to pitanje, potrebna su daljnja istraživanja. Njih bi trebalo obaviti tako, da se jedan od gornjih čimbenika eliminira, tj. trebalo bi ispitati utjecaj širine goda na promjene volumne težine drva podjednakih starosti godova, ili ispitati utjecaj starosti goda na promjene volumne težine drva podjednakih širina godova.

#### LITERATURA — REFERENCES

1. Anderson E. A., Tracheid length variation in conifers as related to distance from pith, *J. For.*, 49, 1951.
2. Bailey I. W., and Faull F. A., The cambium and its derivative tissues. IX. Structural variability in the redwood, *Sequoia sempervirens*, and its significance in the identification of fossil woods, *J. Arnold Arbor.*, 15, 1934.
3. Bailey I. W., Shepard H. B., Sanio's laws for variation in size of coniferous tracheids, *Bot. Gaz.*, 50, 1915.
4. Beissner L., Handbuch der Nadelholzkunde, III. Aufl., Berlin 1930.
5. Bertog H., Untersuchungen über den Wuchs und das Holz der Weisstanne und Fichte, *Forstl. naturwiss. Z.*, 4, S. 97 u. 717, 1895.
6. Bethel J. S., The effect of position within the bole upon fiber length of Loblolly Pine, *J. For.*, 39, 1941.
7. Bisset I. J. W., Dadswell H. E., The variation in cell length, within one growth ring in certain angiosperms and gymnosperms, *Aust. For.*, 14, 1950.
8. Bisset I. J. W., Dadswell H. E., Wardrop A. B., Factors influencing tracheid length in conifer stems, *Aust. For.*, 15, 1951.
9. Burger H., Holz, Blattmenge und Zuwachs — die Kiefer, *Mitt. schweiz. Anst. forstl. Versuchsw.*, 25, S. 435, 1948.
10. Butkevič E. V., Ključ k opredeleniju vidov roda *Pinus* po anatomičeskim priznakam vtoričnoj drevesiny, *Trud. bot. Inst. A. N. Arm. SSR*, 7, 1950.
11. Butkevič E. V., Drevesina osnovnyh, Moskva, Leningrad, 1961.
12. Chalk L., Tracheid length, with special reference to Sitka spruce, *Forestry*, 4, 1930.
13. Chalk L., Variation of density in stems of Douglas-fir, *Forestry*, 26, p. 33, 1953.
14. Chalk L., Variation in density in stems of Douglas fir, *Forestry*, 26, p. 33, 1953.
15. Chamberlain C. J., Methods in plant histology, Chicago 1925.
16. Ciesler A., Janka G., Studien über die Qualität rasch erwachsenen Fichtenholzes, *Cbl. ges. Forstw.*, 28, S. 337, 1902.
17. Dallibore W., Jackson A. B., Handbook of Coniferae, London 1923.
18. Dokuš K., Mogućnost uzgoja nekih vrsta četinjača na području SR Hrvatske, *Jug. Inst. Četinj., Jastrebarsko*, 1965. (rukopis).

19. Echols R. M., Variation in tracheid length and wood density in geographic races of Scotch pine, *Yale Sch. For. Bull.*, 64, 1958.
20. Elliott G. K., The distribution of tracheid length in a single steem of Sitka spruce, *J. Inst. Wood Sci.*, 5, 1960.
21. Emrović B., Biometrika (skripta za slušače Šum. fak. Zagreb), 1956.
22. Engler A., Das Pflanzenreich, Leipzig 1900.
23. Engler A., *Plantl. K.*, Die natürlichen Pflanzenfamilien, Leipzig 1924.
24. F. P. R. L., The preparation of wood for microscopic examination, *Leaf. For. Prod. Res. Lab.*, No. 40, 1951.
25. Franklin G. L., Preparation of thin sections of synthetic resins and wood — resin composites, and a new macerating method for wood, *Nature, Lond.*, 51, p. 155, 1945.
26. Frey-Wyssling A., Mühlethaler K., Bosshard H. H., Das Elektronenmikroskop im Dienste der Bestimmung von Pinusarten, *Holz Roh- u. Werkstoff*, 13, S. 245, 1955.
27. Frey-Wyssling A., Mühlethaler K., Bosshard H. H., Das Elektronenmikroskop im Dienste der Bestimmung von Pinusarten, *Holz Roh- u. Werkstoff*, 14, S. 161, 1956.
28. Gerry E., Fiber measurement studies: A comparison of tracheid dimensions in longleaf pine and Douglas fir, with data . . . , *Science*, 43, 1916.
29. Göhre K., Über die Verteilung der Rohwichte im Stamm und ihre Beeinflussung durch Wuchsgebiet und Standort, *Holz Roh- u. Werkstoff*, 16, S. 77, 1958.
30. Göhre K., Die Douglasie und ihr Holz, Berlin 1958.
31. Greguss P., Xylotomische Bestimmung der heute lebenden Gymnospermen, Budapest 1955.
32. Greguss P., Varga I., Xylotomischer Bestimmungsschlüssel der *Pinus* Arten, Szeged 1950.
33. Hägglund E., Über den Einfluss der Holzbeschaffenheit auf die Ausbeute und Qualität der Sulfit- und Sulfatzellstoffe, *Papierfabrikant*, 33, 1935.
34. Harlow W. M., The effect of site on the structure and growth of white cedar (*Thuja occidentalis*), *Ecology*, 8, 1927.
35. Hartig R., Das spezifische Frisch- und Trockengewicht, der Wassergehalt und das Schwinden des Kiefernholzes, *Forst- u. Jagdw.* 6, S. 194, 1874.
36. Hartig R., Holz der deutschen Nadelwaldbäume, Berlin 1885.
37. Hartig R., Holzuntersuchungen, Altes und Neues, Berlin 1901.
38. Hata K., Studies on the pulp of Akamatsu (*Pinus densiflora*) 1. On the length, diameter, and length — diameter ratio of tracheids in Akamatsu wood, *Tech. Bull. Kawaga, Ken. agric. Coll.*, 1, 1949.
39. Hempel H., Vergleichende Untersuchungen von hochnordischer mit deutscher Kiefer, *Mit. Fachaussch. Holzfr.*, 4, S. 42, 1932.
40. Hudson R. H., The anatomy of the genus *Pinus* in relation to its classification, *J. Inst. Wood Sci.*, No. 6, 1960.
41. Jackson L. W. R., Green J. T., Tracheid length variation and inheritance in Slash and Loblolly pine, *For. Sci.*, 4, (4), 1958.
42. Jackson L. W. R., Green J. T., Slash pine tracheid length as related to position in stem and branch, *Naval Stores Rev.*, 68, 1958.
43. Jackson L. W. R., Loblolly pine tracheid length in relation to position in tree, *J. For.*, 57, 1959.
44. Jacquiot C., Atlas d'anatomie des bois des Conifères, Paris, 1955.
45. Jalava M., Strength properties of Finnish Pine (*P. sylvestris*), *Commun. Inst. for. Fenn.*, 18, 1933.
46. Janka G., Untersuchungen über die Elastizität und Festigkeit der österreichischen Bauhölzer, IV. Lärche aus dem Wienerwalde, aus Schlesien, Nord- und Südtirol. *Mitt. forstl. Versuchsw. Öst.*, 37, 1913.
47. Johansson D., Über Früh- und Spätholz in schwedischer Fichte und Kiefer und über ihren Einfluss auf die Eigenschaften von Sulfit- und Sulfatzellstoff, *Holz Roh- u. Werkstoff*, 3, S. 73, 1940.
48. Jugoslavenski standard — D. A. 1.044, 1957.
49. Jugoslavenski standard — D. A. 1.040, 1957.
50. Kalnins A., Die technischen Eigenschaften der Kiefer (*P. sylvestris*) Lettlands, *Lettlands forstwiss. Schriften*, 1, Riga 1930.

51. Kennedy R. W., Wilson J. W., Studies on smooth and corkbark *Abies Lasiocarpa*, I. Fibre length comparisons, *Pulp Paper Mag. Can.*, June, 1954.
52. Kirchner O., Loew E., Schröter C., Die Coniferen und Gnetaceen Mitteleuropas, Stuttgart 1906.
53. Klem G. G., Untersuchungen über die Qualität des Fichtenholzes, *Medd. norske Skogsforsøksv.*, 5, S. 197, 333, 1934.
54. Kollmann F., Untersuchungen an Kiefern- und Fichtenholz aus der Rheinpfalz, *Forstwiss. Cbl.*, 56, S. 181, 1934.
55. Kramer P. R., Tracheid length variation in Loblolly pine, *Tech. Rep. Tex. For. Serv.*, 10, 1957.
56. Kribs D. A., Length of tracheids in Jack Pine in relation to their position in the vertical and horizontal axes of the tree, *Univ. Minn. Agric. Exp. Sta., Tech. Bull.*, 54, 1928.
57. Krüssmann G., Die Nadelgehölze, Berlin 1960.
58. Larson P. R., Effect of Environment on the Percentage of Summerwood and Specific Gravity of Slash Pine, *Yale For. Bull.*, 63, New Haven 1957.
59. Lassila J. The influence of forest type on weight of wood, *Acta for. fenn.*, 36, p. 1., 1929.
60. Lee H. N., Smith E. M., Douglas fir fibres with special reference to length, *For. Quart.*, 14, 1916.
61. Lee H. N., Fast-growing white spruce in Quebec, *Canad. For. J.*, 13, 1917.
62. Liese W., Johann I., Elektronenmikroskopische Beobachtungen über eine besondere Feinstruktur der verholzten Zellwand bei einigen Coniferen, *Planta*, 44, 1954.
63. MacMillan W. B., A study in comparative lengths of tracheids of red spruce grown under free and suppressed conditions, *J. For.*, 23, 1925.
64. Mayer-Wegelin H., Brunn, G., Raumgewicht und Druckfestigkeit von Pitch pine, Oregon pine und deutschem Kiefernholz, *Mitt. Fachaussch. Holzfr.*, 4, 1932.
65. Melechow I. S., Über die Qualität der nordischen Kiefer, Archangelsk 1932.
66. Možina I., Varijacije težine kasnog drveta i evrstoće duglazijevine, Ljubljana 1959 (disertacija).
67. Nylander P., Volymoktsvariationer hos planterad gran (English summary), *Medd.Skogsforskn.Inst., Stockh.*, 43, No. 3, 1953.
68. Omeis E., Untersuchung des Wachstumsganges und der Holzbeschaffenheit eines 110 jährigen Kiefernbestandes, *Forstl. naturwiss. Z.*, 4, S. 137, 1895.
69. Paul H. B., Variation in the specific gravity of the springwood and summerwood of four species of southern pines, *J. For.*, 37, No. 6, 1939.
70. Pavlić I., Statistička teorija i primjena, Zagreb 1965.
71. Pejoski V., Širočinata na godišnite prsteni i docnoto drvo kaj bellot bor od Marvovo, *God.Zbor.zemj.—šum.Fak..Univ.Skopje*, Vol. XVI, 1963.
72. Phillips E. W. J., Identification of Softwoods by their Microscopic Structure, *J. Linn.Soc.(Bot.)*, No. 52, 1941.
73. Phillips E. W. J., Identification of softwoods, *Bull.For.Prod.Res.*, 22, London 1948.
74. Piccioli L., Tecnologia del legno, Torino 1919.
75. Rehder A., Manual of cultivated trees and shrubs, New York 1960.
76. Rendle B. J., The timber of home-grown Scots Pine (*Pinus sylvestris* L.), *Bull. For.Prod.Res.*, 15, London 1931.
77. Rendle B. J., Phillips E. W. J., The effect of rate of growth (ring width) on the density of softwoods, *Forestry*, 31, 7, p. 113, 1958.
78. Sanio K., Über die Grösse der Holzzellen bei der gemeinen Kiefer (*P. sylvestris*), *Jahrb.wiss.Bot.*, 8, 1872.
79. Savkov E. S., Die Erforschung der physikalisch-mechanischen Eigenschaften des Kiefernholzes für den Flugzeugbau, *Arbeiten Aerohydrodynam.Inst., Moskau*, 62, 1930.
80. Schmit E., Mikrophotographischer Atlas der mitteleuropäischen Hölzer, Neudamm 1941.
81. Schwappach A., Beiträge zur Kenntnis der Qualität des Kiefernholzes, *Z. Forst- u. Jagdw.*, 24, S. 71, 1892.
82. Schwappach A., Untersuchungen über Raumgewicht und Druckfestigkeit des Holzes wichtiger Edelbäume, I. Die Kiefer, Berlin 1897.

83. Schwarz E., Physiologische Untersuchungen über Dickenwachstum und Holzqualität von *Pinus sylvestris*, Berlin 1899.
84. Serdar V., Udžbenik statistike, Zagreb 1957.
85. Shepard H. B., Beiley I. W., Some observations on the variation in length of coniferous fiber, *Proc.Soc.Amer.For.*, 9, 1914.
86. Siimes F. E., On the structural and physical properties of Finnish pine wood, especially the phenomenon of shrinking and swelling affected by changing the moisture content of wood, Helsinki 1938.
87. Smith M. D., Relationship between specific gravity and percentage of summerwood in wide-ringed, second-growth Douglas-fir, *For.Prod.Lab.Madison, Rep.* 2045, 1955.
88. Smith M. D., Effect of growth zone on specific gravity and percentage of summerwood in wide-ringed, second-growth Douglas-fir, *For.Prod.Lab.Madison*,
89. Spurr S. H., Hsiung W., Growth rate and specific gravity in Conifers, *J. For.*, 52, p. 191, 1954.
90. Stefanov B., Dendrologija, Sofija 1934.
91. Stefanović V., Areal prirodnog rasprostranjenja bijelog bora (*P. sylvestris*) u N.R. Bosni i Hercegovini, *Radovi polj. šum. Fak., Sarajevo*, 3, 1958.
92. Stefanović V., Zajednica bijeloga bora i neke njene karakteristike na području zapadne Bosne, *Radovi polj.šum.Fak., Sarajevo*, 3, 1958.
93. Stevens S. H. I., Tracheid length in *Pinus caribaea*, Morelet. *Rep., Imp.For. Inst., Oxf.*, 1958/59, 1959.
94. Sukačev V. N., Dendrologija s osnovami lesnoj geobotaniki, Leningrad 1934.
95. Trendelenburg R., Untersuchungen über das Raumgewicht der Nadelhölzer, I. Grundlagen und vergleichende Auswertung bisheriger Forschungen, *Tharandt.forstl.Jahrb.*, 85, S. 649, 1934.
96. Trendelenburg R., Die Eigenschaften des Holzes und ihre Erforschung, *Bayerland*, 47, S. 513, 1936.
97. Trendelenburg R., Das Holz als Rohstoff, München/Berlin 1939.
98. Trendelenburg R., Mayer-Wegelin H., Das Holz als Rohstoff, München 1955.
99. Trifunović D., Borovi, Beograd 1954.
100. Turnbull J. M., du Pléssis, Some sidelights on the rate of growth Bogey, *J. Sth. Afr. For. Ass.*, 14, p. 29, 1946.
101. Turnbull J. M., Some factors affecting wood density in Pine stems, *Sth. Afr. For. Ass.*, 16, p. 22, 1947.
102. Ugrenović A., Tehnologija drva, Zagreb 1950.
103. Ugrenović A., Solaja B., Istraživanja o specifičnoj težini drveta i količini sirove smole vrsti *Pinus nigra* Arn. i *Pinus sylvestris*, Glasnik za šumske pokuse, Zagreb 1931.
104. Vasiljević S., Dužina traheida u granicama prstena prirasta, *Glasn. šum. Fak., Beograd*, 10, 1955.
105. Vintila E., Untersuchungen über Raumgewicht und Schwindmass von Früh- und Spätholz bei Nadelhölzern, *Holz Roh- u. Werkstoff*, 10, S. 345, 1939.
106. Vorreiter L., Holztechnologisches Handbuch, Wien, Bd. I,
107. Wandt R., Die Eigenschaften stamm- und kronenbürtigen Holzes, *Mit.Forstwirt. Forstwiss.*, 8., S. 343, 197.
108. Wellwood R. W., Specific gravity and tracheid length variations in second-growth Western hemlock, *Forestry*, 5, 1960.
109. Wijkander A., Untersuchungen der Festigkeitseigenschaften schwedischer Holzarten, in der Materialprüfungsanstalt des Calmerschen Institutes ausgeführt, *Bihang Tekn.Samfund.Handl.*, 11, Göteborg, 1897.
110. Zankoff N., Untersuchungen über Harzgehalt und einige physikalische Eigenschaften des Holzes der bulgarischen Nadelhölzer Peucekiefer und Schwarzkiefer, *Holz Roh- u. Werkstoff*, 6, S. 100, 1943.
111. Ylinen A., Über den Einfluss des Spätholzanteils und der Rohwichte auf die Festigkeits- und elastischen Eigenschaften des Nadelholzes, *Acta for.fenn.*, Vol. 50, S. 5, 1942.
112. Ylinen A., Über den Einfluss des Spätholzanteils und der Jahrringbreite auf die Rohwichte beim finnischen Kiefernholz, *Holz Roh- u. Werkstoff*, 9, S. 449, 1951.

## Summary

In this study are presented the results of investigations of variations of the annual-ring width, the late-wood width, the late-wood %, the tracheid length, the tracheid wall thickness and the nominal specific gravity of wood within the stem of Scots Pine (*Pinus sylvestris* L.) from the region of the Forest Enterprise Vrhovine (Croatia). On the basis of the results obtained the following conclusions may be drawn:

1. The annual-ring width varies within the limits of 0.30—8.25 mm., with an average of  $2.20 \pm 0.020$  mm. and a standard deviation of  $s = 1.24$  mm. The frequency polygon of the annual-ring width is skew to the right (Fig. 3). The annual-ring width gradually declines from the stump towards the stem top (Fig. 2). On nearly all stem cross-sections the annual-ring width declines from the pith to the bark. At first the declining of annual-ring width is sharp, later it is more gradual (Figs. 8 and 9).

2. The late-wood width varies within the limits of 0.05—2.20 mm., with an average of  $0.51 \pm 0.0053$  mm. and a standard deviation of  $s = 0.326$  mm. The frequency polygon of late-wood width is also skew to the right (Fig. 5). The late-wood width gradually decreases from the stump towards the stem top. On almost all the stem cross-sections the late-wood width gradually decreases from pith to bark (Figs. 8 and 9).

The late-wood width is strongly correlated with the annual-ring width ( $R = 0.778$ ). The relation between the late-wood width and the annual-ring width may be represented with the following analytical expression:

$$y = -0.034217 + 0.274931 x - 0.014243 x^2,$$

where  $y$  = late-wood width and  $x$  = annual-ring width (Fig. 10).

3. The late-wood % ranges within the limits of 3.80—56.10%, with an average of  $23.70 \pm 0.149\%$  and a standard deviation of  $s = 9.19\%$  (Fig. 7). The late-wood % decreases from the stump towards the stem top (Fig. 6).

The late-wood % is strongly correlated with the ring age ( $R = 0.527$ ) and may be represented with a freehand drawn empirical curve (Fig. 11). On almost all the stem cross-sections the late-wood % increases from the pith to a fixed ring age, after which it gradually decreases towards the bark (Figs. 8 and 9).

The late-wood % is strongly correlated with the annual-ring width ( $R = 0.778$ ), and may be represented with the following analytical expression:

$$u = 27.4931 - 1.4243 x - \frac{3.4217}{x} (\%),$$

where  $u$  = late-wood % and  $x$  = annual-ring width. According to the aforementioned equation the highest late-wood % is exhibited on the annual-ring of 1—3 mm. width (Fig. 10).



With respect to the available material for these investigations it is impossible to establish whether the changes of the late-wood % are influenced by the ring width, the ring age or by both these factors. The reasons for this are the following:

Considering that on the investigated material the annual-ring width decreases from the pith to the bark (Fig. 9), the curves of the dependence of the late-wood % on the width and age of the ring almost coincide, because wood of extremely wide and extremely narrow rings (in which the late-wood % is highest) is found in the middle of the radius of the stem cross-section.

In order to answer this question, further investigations are called for. Such investigations as these ought to be performed, so that one of the above-mentioned factors is eliminated, i. e. to examine the influence of the ring width on the changes of the percentage share of late-wood of approximately equal ring ages, or to examine the influence of the ring age on the changes of the percentage share of late-wood of approximately equal ring widths.

4. The tracheid length of early wood varies within the limits of 0.80—5.79 mm., with an average of  $3.513 \pm 0.062$  mm. and a standard deviation of  $s = 0.733$  mm.

The tracheid length of late-wood ranges within the limits of 1.02—6.18 mm., with an average of  $3.798 \pm 0.065$  mm. and a standard deviation of  $s = 0.777$  mm.

Early-wood tracheids are shorter than late-wood tracheids by 0.285 mm. or 7.5% on an average.

The difference in length between early- and late-wood tracheids is strongly correlated with the ring age ( $R = 0.691$ ). With age, this difference — expressed in mm. — increases in the beginning up to a fixed ring age, after which it decreases towards the bark. Expressed in percent, it steadily decreases (Fig. 26).

The difference in length between early- and late-wood tracheids is strongly correlated with the ring width ( $R = 0.594$ ). With the ring width — expressed in mm. — increasing, this difference increases in the beginning up to a fixed ring width, while later on, with further increase of the ring width, it gradually decreases. Expressed in percent, it increases linearly (Fig. 27).

The length of early- and late-wood tracheids of the same relative ring age, i. e. of the same distance from the pith with respect to the number of rings, increases from the stump height up to ca. 4 m. above ground level, to remain thereafter almost constant towards the stem top (Fig. 22 and 23).

Along the whole stem the length of early- and late-wood tracheids is almost completely correlated with the ring age.

At stump height the length of tracheids steadily increases with the ring age from pith to bark. The relation between tracheid length and ring age at stump height may be represented with the following analytical expression:

a) for early-wood tracheids:  $y = 0.2443 + 1.5359 \log x$ ,

b) for late-wood tracheids:  $y = 0.3994 + 1.5805 \log x$ ,

where  $y$  = tracheid length and  $x$  = ring age.

Within the interval from 4 m. above ground to the stem top the dependence of the tracheid length on the ring age may be represented by the following analytical expression:

a) for early-wood tracheids:

$$y = 1.8244 + 0.0798 x - 0.000874 x^2 + 0.00000308 x^3,$$

b) for late-wood tracheids:

$$y = 2.0587 + 0.0846 x - 0.000964 x^2 + 0.00000450 x^3,$$

where  $y$  = tracheid length and  $x$  = ring age.

The length of early- and late-wood tracheids is strongly correlated with the ring width ( $R = 0.509$ , and  $0.551$ ). The relation between tracheid length and ring width may be represented with the following analytical expression:

a) for early-wood tracheids:  $y = 4.952 - 0.972 x + 0.098 x^2$ ,

b) for late-wood tracheids:  $y = 5.246 - 0.975 x + 0.098 x^2$ ,

where  $y$  = tracheid length and  $x$  = ring width (Figs. 24 and 25).

Considering that the tracheid length is completely correlated with the ring age by its increasing from the pith towards the stem periphery up to a fixed ring age, after which it gently decreases towards the bark, and considering that in the tested material the wide annual rings are found close to the pith and the narrow ones close to the bark, it is an open question whether the dependence of the tracheid length on the ring width is but accidental. In order to answer this question, further investigations are called for. In investigations the influence of the ring width is to be eliminated, i. e. investigations ought to be carried out only on annual rings of an approximately equal age.

5. The thickness of early-wood tracheid walls ranges from the limits of 2—4  $\mu$ , with an average of  $2.94 \pm 0.002 \mu$  and a standard deviation  $s = 0.115 \mu$ . The thickness of the early-wood tracheid wall is independent of the ring age (Fig. 28). The thickness of early-wood tracheid walls decreases gradually and insignificantly from the stump to the stem top.

6. The thickness of late-wood tracheid walls varies within the limits of 3—13  $\mu$ , with an average of  $7.78 \pm 0.02 \mu$  and a standard deviation of  $s = 0.986 \mu$ . The thickness of late-wood tracheid walls is almost completely correlated with the ring age ( $R = 0.962$ ) and may be represented with a freehand drawn empirical curve (Fig. 29), according to which this thickness increases from the pith to a fixed ring age, after which, with further increase of the ring age, it gradually decreases. The thickness of late-wood tracheid walls decreases gradually and nonsignificantly from the stump to the stem top.

7. The nominal density fluctuates within the limits of 332—597 kg./cu. m., with an average of  $411 \pm 1.80$  kg./cu. m. and a standard deviation of  $s = 48.10$  kg./cu. m. The frequency polygon of the nominal density is skew to the right (Fig. 31). The nominal density declines from the stump towards the stem top. At first the declining is sharp up to 8 m. above ground level, after which it is considerably slower towards the stem top (Fig. 30).

The nominal density is almost completely correlated with the percentage share of late wood in the annual ring ( $R = 0.936$ ). The relation between the nominal density and the percentage share of late-wood may be represented with the following analytical expression:

$$y = 3.79 x + 308,$$

where  $y$  = nominal density and  $x$  = late-wood % (Fig. 32).

The nominal density is moderately correlated with the annual-ring width ( $R = 0.493$ ). The relation between the nominal density and the annual-ring width may be represented with the following analytical expression:

$$y = 417.889 - 6.925 x - \frac{21.369}{x},$$

where  $y$  = nominal density and  $x$  = annual-ring width. According to the aforementioned equation the highest nominal density is possessed by wood of a 1—3 mm. annual-ring width (Fig. 33).

The nominal density is moderately correlated with the ring age ( $R = 0.472$ ). This relation may be represented with a freehand drawn empirical curve according to which the nominal density increases from the pith to a fixed ring age, after which, with further increase of ring age, it gradually decreases towards the bark (Fig. 34).

With respect to the available material for these investigations it is not possible to establish whether the changes in the nominal density are more influenced by the width or the age of the ring, though both factors exhibit approximately an equal dependence. The reason is the following:

Considering that on the investigated material the annual-ring width decreases from the pith to the bark (Fig. 9), the curves of the dependence of the nominal density on the width and the age of the ring almost coincide, because the wood of extremely wide and extremely narrow rings (in which the nominal density is lowest) is found close to the pith or the bark, while the wood with rings 1—3 mm. wide (in which the nominal density is highest) is found in the middle of the radius of the stem cross-section.

In order to answer this question, further investigations are called for. Such investigations as these ought to be performed, so that one of the above-mentioned factors is eliminated; it is necessary to examine the influence of the ring width on the changes of the nominal density of a wood of approximately equal ring ages, or to examine the influence of the ring age on the changes of the nominal density of a wood of approximately equal ring widths.

Prof. dr ROKO BENIĆ

## NEKE KARAKTERISTIKE DRVA JELOVE GRANJEVINE

### SOME CHARACTERISTICS OF SILVER FIR BRANCHWOOD

UDK 634.0.815.31:634.0.174.7 *Abies alba*

#### Sadržaj — Contents

1. Uvod — *Introduction*
2. Materijal za istraživanje — *Material for investigation*
3. Metoda rada — *Working method*
4. Rezultati istraživanja — *Results of investigation*
  - 4.1 Širina godova — *Width of annual rings*
  - 4.2 Ekscentričnost srca i eliptičnost presjeka grane — *Eccentricity of heart and ellipticity of branch cross-section*
  - 4.3 Udio zasmoljene srži u grani — *Share of resinified heartwood in the branch*
  - 4.4 Udio kompresijskog drva — *Share of compression wood*
  - 4.5 Težina drva jelove granjevine — *Nominal specific gravity of Silver Fir branchwood*
    - 4.51 Čimbenici, o kojima ovisi nominalna volumna težina — *Factors on which depends the nominal specific gravity of branchwood*
5. Zaključci — *Conclusions*
  - Literatura — *References*
  - Summary

#### 1. UVOD — INTRODUCTION

Jelova granjevina nije sve do sada predstavljala industrijsku sirovinu te se uglavnom koristila ili kao ogrjevno drvo ili kao drvo za paljenje drvnog ugljena.

Kako je problem nedostatka drva četinjača vrlo akutan u našoj zemlji, naročito za proizvodnju celuloze i papira te ploča vlaknatica i iverica, postavili smo zadatak, da istražimo neke karakteristike drva jelove granjevine, kako bismo na taj način pridonijeli poznavanju njezine kvalitete s jedne strane kao i mogućnostima njezina korišćenja s druge strane.

Primljeno 27. IX. 1972.

## 2. MATERIJAL ZA ISTRAŽIVANJE — MATERIAL FOR INVESTIGATION

Kao materijal za istraživanje poslužili su nam uzorci grana, odabrani na 13 stabala u šumskom predjelu Belevine Fakultetskoga šumskog objekta Zalesina.

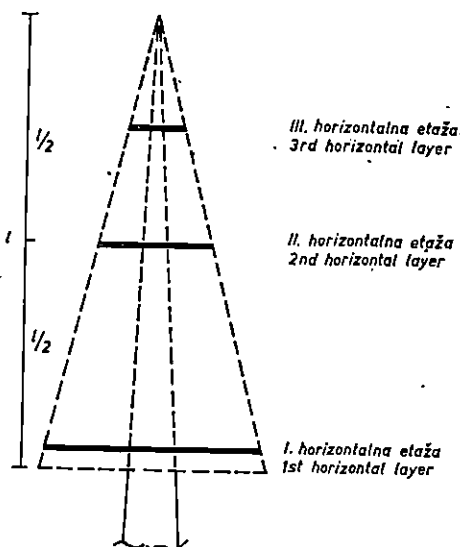
Podaci o 11 stabala, koja su nam služila za uzimanje uzoraka, navedeni su u jednom prethodnom radu (Benić, 1964), pa ih ovdje ne donosimo. Naknadno su za obradu uzeta još dva stabla, tako da u radu obrađeni materijal predstavlja ukupno 13 stabala.

## 3. METODA RADA — WORKING METHOD

U cilju da dobijemo što točnije podatke o svojstvima drva jelove granjevine, uzimali smo uzorke grana iz raznih dijelova krošnje.

Krošnju debla podijelili smo na tri horizontalne etaže te tri vertikalne (okomite) zone, iz kojih smo odabrali grane i iz njih izradili uzorke za istraživanja.

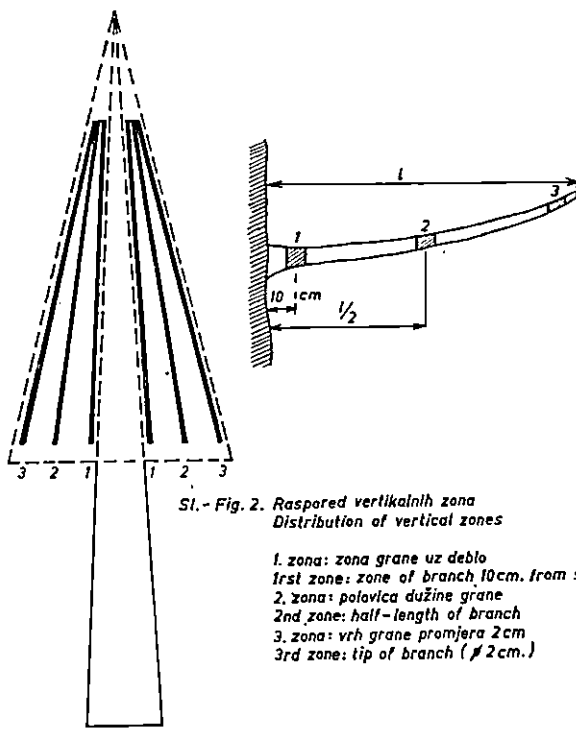
Raspored horizontalnih etaža i vertikalnih zona shematski je prikazan na Sl. 1 i 2.



Sl. - Fig. 1. Raspored horizontalnih etaža  
Distribution of horizontal layers

- I. Najniži staj živih grana - Lowest layer of live branches.
- II. Grane iz polovine krošnje - Branches from mid-crown
- III. Grane iz vrha krošnje - Branches from crown tip

U svakoj horizontalnoj etaži pojedinog stabla odabrali smo po 5 grana, raspoređenih uokrug debla, tako da je na jednom stablu obrađeno 15 grana, a na svim stablima ukupno 195 grana.



Sl. - Fig. 2. Raspored vertikalnih zona  
Distribution of vertical zones

- 1. zona: zona grane uz deblu  
1st zone: zone of branch 10 cm. from stem
- 2. zona: polovica dužine grane  
2nd zone: half-length of branch
- 3. zona: vrh grane promjera 2 cm.  
3rd zone: tip of branch ( $\varnothing$  2 cm.)

Iz svake grane su uzete 3 probe (uzorka) i to tako, da je prvi uzorak uzet na 10 cm udaljenosti od debla, drugi na polovici dužine grane, a treći na tanjem kraju grane s time, da promjer uzorka ne padne ispod 2 cm.

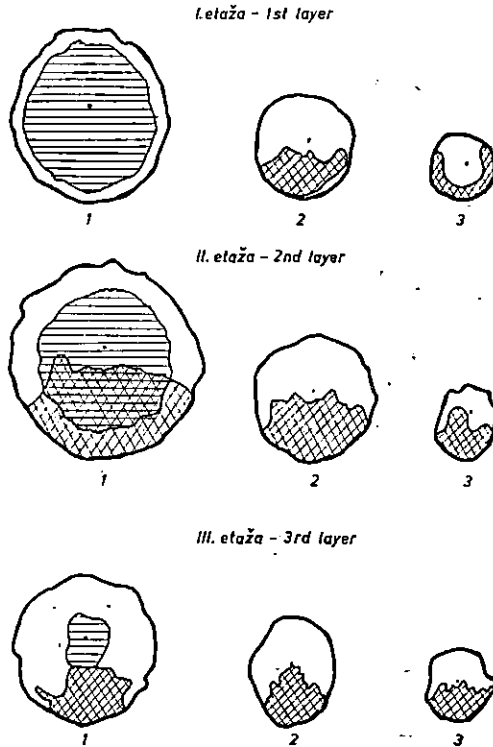
Ukupno je istraženo 565 uzoraka u vertikalnim zonama i horizontalnim etažama, a njihov raspored je prikazan u Tab. 1.

Broj uzoraka u svakoj zoni i etaži trebao je iznositi 65 komada, ali su kod obrade morali biti odbačeni neki uzorci (deformacije prilikom sušenja i slično).

Uzorci su zapravo odresci grana. Zbog uvida u izgled presjeka grane u određenoj vertikalnoj zoni (čelo uzorka) donosimo sliku presjeka grana po etažama i zonama za stablo br. 1 (vidi Sl. 3).

Na svakom uzorku (presjeku) označeno je središte grane kao i površina vidljive srži (zasmoljeno) te zona kompresijskog drva.

Na svakoj probi (uzorku) izmjereni su vertikalni i horizontalni polumjeri (radiusi), pa su iz tih podataka obračunati promjeri grane u vertikalnom i horizontalnom smjeru kao i koeficijent eliptičnosti  $E$ , koji predstavlja odnos između promjera grane u vertikalnom smjeru i promjera grane u horizontalnom smjeru.



Sl. - Fig. 3. Presjek grana po etažama i zonama - Cross-section of branches according to layers and zones

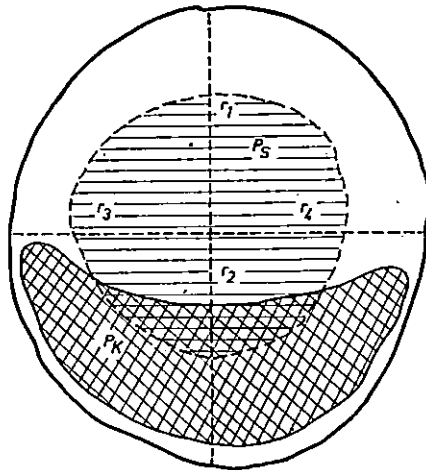
Pregled uzoraka po etažama i zonama — Survey of samples by layers and zones

Tab. 1

| Horizontalna etaža<br>Horizontal layer | Vertikalna zona — Vertical zone       |  |  | Ukupno<br>Total |
|--|---------------------------------------|--|--|-----------------|
|  | 1                                     | 2  | 3                                      |                 |
|  | 10 cm od debla<br>10 cm.<br>from stem | Polovica<br>dužine grane<br>Half-length<br>of branch | Vrh grane<br>Tip of branch<br>(Ø 2 cm) |                 |
| Broj uzoraka — Number of samples       |                                       |  |  |                 |
| III Vrh krošnje<br>Crown top           | 60                                    | 60   | 60                                     | 180             |
| II Sredina krošnje<br>Mid-crown        | 63                                    | 63   | 64                                     | 190             |
| I Baza krošnje<br>Crown base           | 65                                    | 65   | 65                                     | 195             |
| Svega — Total                          | 188                                   | 188  | 189                                    | 565             |

Koeficijent ekscentričnosti ( $e$ ) prikazali smo odnosom između dva radiusa u vertikalnom smjeru.

Način obračuna prikazali smo i na Sl. 4.



Sl.-Fig. 4. Načini utvrđivanja pojedinih svojstava  
Methods for determining individual properties

$$r_1 + r_2 = D_V, \quad \frac{r_1}{r_2} = e \text{ (ekscentričnost - Eccentricity)}$$

$$r_3 + r_4 = D_H, \quad \frac{D_V}{D_H} = E \text{ (eliptičnost - Ellipticity)}$$

$P_K$  = površina kompresijskog drva  
Area of compression wood

$P_S$  = površina zasmoljene srži  
Area of resinified heartwood.

Iz poprečnog presjeka grane (na uzorku) obračunali smo i udio kore u jelovoj granjevini, jer je i to vrlo odlučno za mogućnost korišćenja toga materijala.

Udio kompresijskog drva kao i udio vidljive srži (zasmoljene) u granama utvrdili smo planimetriranjem površine odgovarajućih presjeka.

Težina drva granjevine utvrđena je na način, kako se to radi kod istraživanja tehničkih svojstava drva, tj. iz težine apsolutno suhog uzorka i volumena uzorka u svježem stanju. Kod obračuna smo se služili statističkim metodama.

#### 4. REZULTATI ISTRAŽIVANJA — RESULTS OF INVESTIGATION

Radi bolje preglednosti sve smo rezultate istraživanja prikazali numerički i grafički i to slijedećim redoslijedom: širina godova drva granjevine, ekscentricitet i eliptičnost presjeka grane, udio kompresijskog drva u granama, udio vidljive zasmoljene srži, težina drva grana i udio smole u drvu grana.



#### 4.1 Širina godova — Width of annual rings

Rezultate, koji prikazuju prosječni broj godova na raznim presjecima grana kao i njihovu širinu pregledno donosimo u Tab. 2 i 3.

*Prosječni broj godova na presjeku grane po horizontalnim etažama i vertikalnim zonama — Average number of annual rings on the branch cross-section according to horizontal layers and vertical zones*

Tab. 2

| Horizontalna etaža<br>Horizontal layer | Vertikalna zona — Vertical zone    |  |  |
|--|------------------------------------|--|--|
|  | 1                                  | 2  | 3                                      |
|  | 10 cm od debla<br>10 cm. from stem | Polovica dužine grane<br>Half-length of branch | Vrh grane<br>Tip of branch<br>(Ø 2 cm) |
| III Vrh krošnje<br>Crown top           | 23—30—40                           | 16—23—36                                       | 7—10—15                                |
| II Sredina krošnje<br>Mid-crown        | 27—40—54                           | 21—32—58                                       | 10—16—23                               |
| I Baza krošnje<br>Crown base           | 30—48—71                           | 28—42—76                                       | 13—22—30                               |

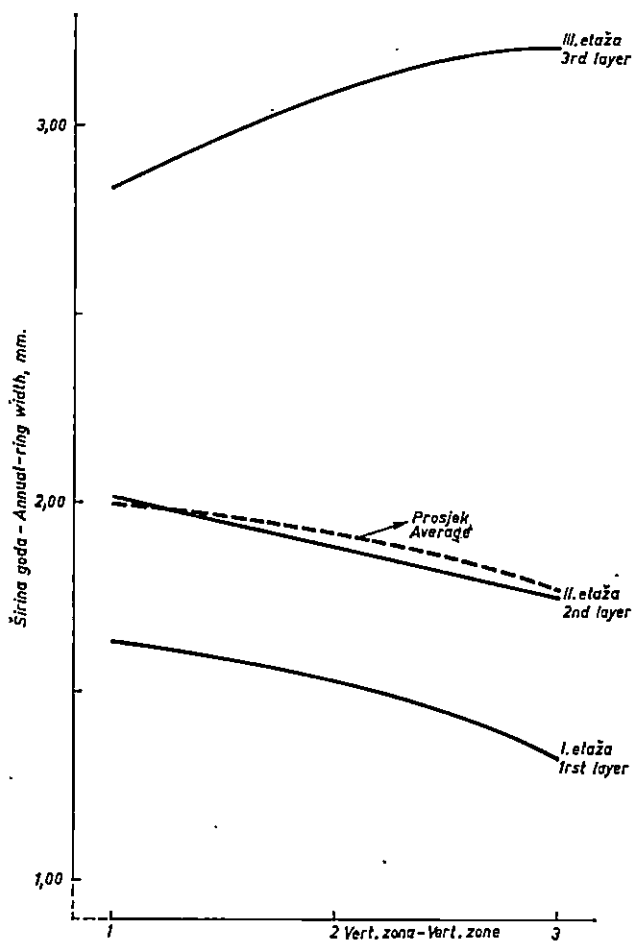
Rezultati pokazuju, da se prosječna starost grana u donjoj etaži kreće između 30 i 71 godine (prosjeak 48 godina). Naravno, da o toj starosti ovisi i debljina grana. Starost živih grana u donjoj etaži krošnje ovisi o sklopu, u kojem se nalazi stablo, te se u prebornim sastojinama Gorskog Kotara približno kreće u gore navedenim granicama.

*Prosječna širina godova grana — Average width of annual rings of branches*

Tab. 3

| Horizontalna etaža<br>Horizontal layer | Vertikalna zona — Vertical zone    |  |  | Prosjeak<br>Average |
|--|------------------------------------|--|--|---------------------|
|  | 1                                  | 2  | 3                                      |                     |
|  | 10 cm od debla<br>10 cm. from stem | Polovica dužine grane<br>Half-length of branch | Vrh grane<br>Tip of branch<br>(Ø 2 cm) |                     |
| III Vrh krošnje<br>Crown top           | 1,66—2,83—3,76                     | 1,55—3,09—4,51                                 | 1,66—3,21—4,32                         | 1,62—3,00—4,07      |
| II Sredina krošnje<br>Mid-crown        | 1,47—2,01—2,83                     | 1,14—1,89—2,64                                 | 1,24—1,75—2,64                         | 1,41—2,91—2,72      |
| I Baza krošnja<br>Crown base           | 1,12—1,63—2,70                     | 1,06—1,53—2,29                                 | 0,86—1,33—2,00                         | 1,11—1,52—2,31      |
| Prosjeak<br>Average                    | 1,57—2,00—2,83                     | 1,48—1,92—2,71                                 | 1,27—1,77—2,61                         | 1,32—1,92—3,00      |

Prosječna širina godova grane od debla prema periferiji krošnje pada, kako se to vidi iz Tab. 3 kao i Sl. 5 i 6. Istina, na trećoj visinskoj (horizontalnoj) etaži ona raste, no to se može protumačiti time, da su to mlađe i tanje grane te da je tu ispitan manji broj uzoraka.

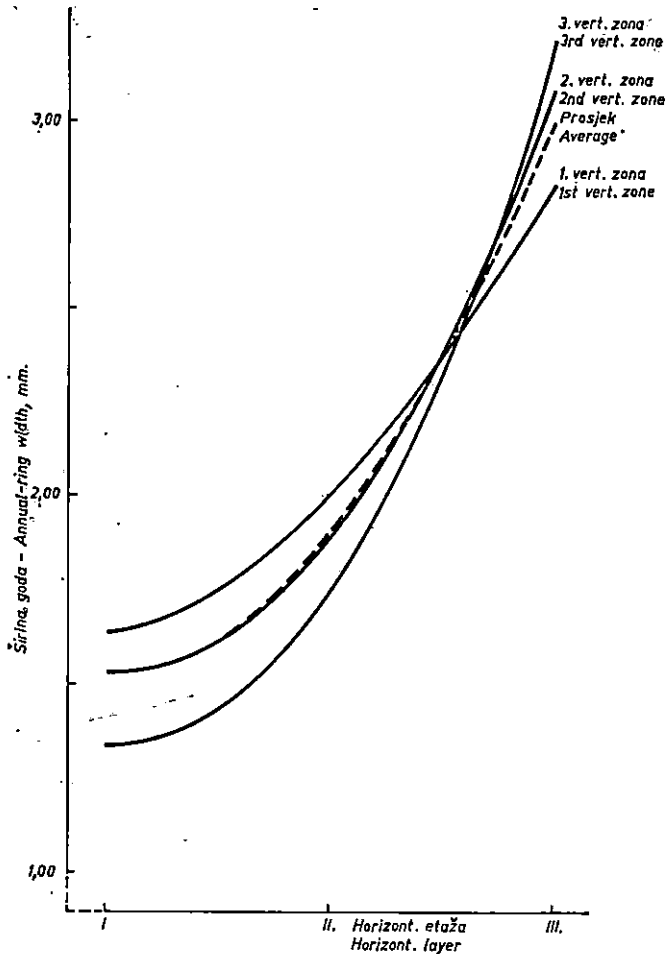


Sl. - Fig. 5. Širina goda grane od debla prema tanjem kraju grane  
Annual-ring width of branch from stem to thinner end of branch

S druge strane, u vertikalnim zonama od baze do vrha krošnje širina godova u grani raste i to znatno, kako se lijepo vidi na grafikonu (vidi Sl. 6), što je u vezi sa starošću tih grama. Naime, mlađe i tanje grane imaju u pravilu šire godove.

#### 4.2 Ekscentričnost srca i eliptičnost presjeka grane — Eccentricity of heart and ellipticity of branch cross-section

Ekscentričnost srca, odnosno položaj središta grane na njezinu poprečnom presjeku dana je odnosom radiusa od središta prema gornjoj



Sl. - Fig. 6. Širina godova od baze prema vrhu krošnje  
Annual-ring width from base to top of crown

kao i od središta prema donjoj strani grane, kako smo to već naveli u prikazu metodike rada.

Rezultate donosimo u Tab. 4.

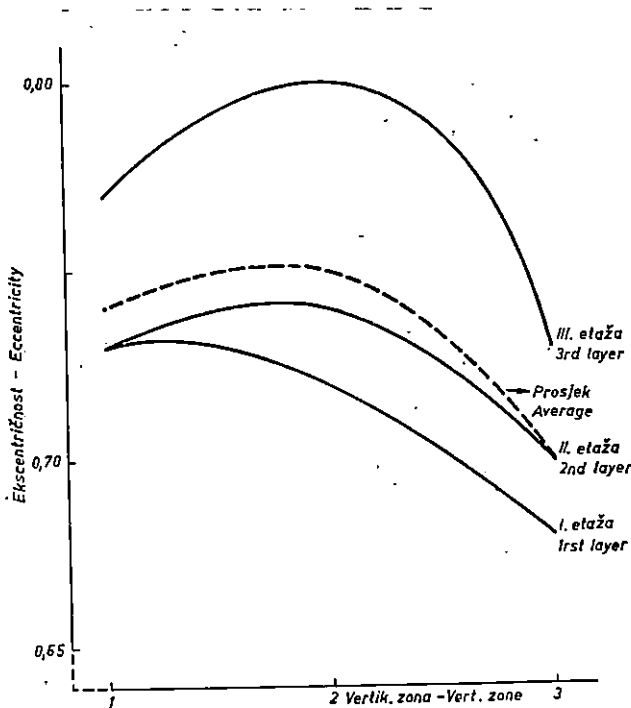
Kao što se vidi iz ove tabele, središte grane nalazi se bliže gornjoj periferiji grane, što ujedno znači, da su godovi s gornje strane grana uži od onih s donje strane grana.

Ekscentricitet srca, kako se jasno vidi iz Tab. 4 i Sl. 7 i 8, mijenja se s udaljenošću od baze prema tanjem kraju grana, tako da koeficijent ekscentričnosti pada odnosno da je na tanjem kraju grana ekscentričnost najveća. Najmanja je u polovici dužine grane, jer je tu koeficijent najveći.

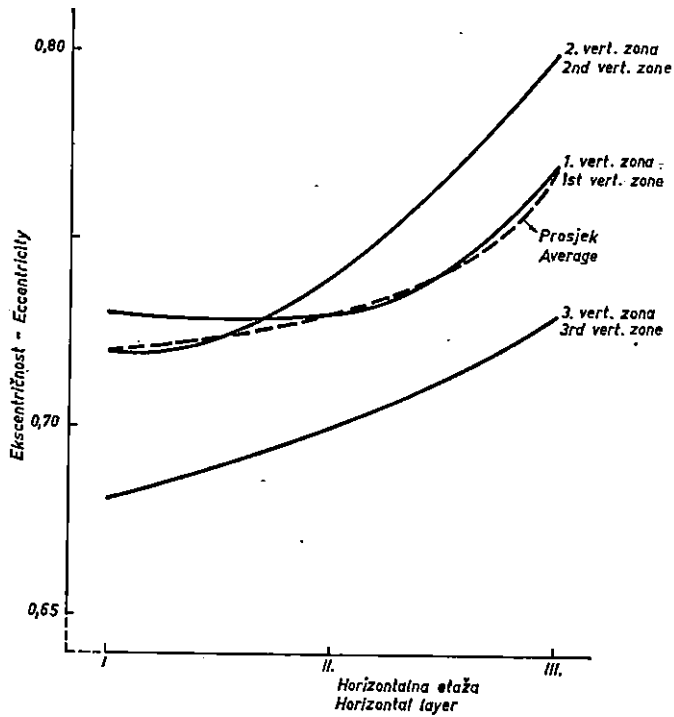
Koeficijent ekscentričnosti srca na presjeku grane — Heart eccentricity coefficient of branch cross-section

Tab. 4

| Horizontalna etaža<br>Horizontal layer | Vertikalna zona — Vertical zone            |   |   | Prosjek<br>Average |
|--|--|---|---|--------------------|
|  | 1<br>10 cm od debla<br>10 cm. from<br>stem | 2<br>Polovica<br>dužine grane<br>Half-length<br>of branch | 3<br>Vrh grane<br>Tip of branch<br>(Ø 2 cm) |                    |
| III Vrh krošnje<br>Crown top           | 0,70—0,77—0,93                             | 0,58—0,80—0,97  | 0,63—0,73—0,86                              | 0,66—0,77—0,87     |
| II Sredina krošnje<br>Mid-crown        | 0,61—0,73—0,85                             | 0,59—0,74—0,94  | 0,57—0,70—0,83                              | 0,64—0,73—0,83     |
| I Baza krošnje<br>Crown base           | 0,68—0,73—0,81                             | 0,59—0,72—0,84  | 0,53—0,68—0,90                              | 0,65—0,72—0,82     |
| Prosjek<br>Average                     | 0,67—0,74—0,84                             | 0,61—0,75—0,86  | 0,61—0,70—0,83                              | 0,70—0,73—0,77     |



Sl. - Fig. 7. Ekscentričnost grane od debla prema periferiji krošnje  
Eccentricity of branch cross-section from stem towards periphery of crown



Sl. - Fig. 8. Ekscentričnost grane od baze prema vrhu krošnje  
Eccentricity of branch cross-section from base to top of crown

*Eliptičnost presjeka grane — Ellipticity of branch cross-section*

Tab. 5

| Horizontalna etaža<br>Horizontal layer | Vertikalna zona — Vertical zone            |   |   | Prosjeak<br>Average |
|--|--|---|---|---------------------|
|  | 1<br>10 cm od debla<br>10 cm. from<br>stem | 2<br>Polovica<br>dužine grane<br>Half-length<br>of branch | 3<br>Vrh grane<br>Tip of branch<br>(Ø 2 cm) |                     |
| III Vrh krošnje<br>Crown top           | 1,02—1,09—1,23                             | 1,00—1,09—1,17  | 1,00—1,09—1,15                              | 1,04—1,09—1,17      |
| II Sredina krošnje<br>Mid-crown        | 1,04—1,08—1,13                             | 1,05—1,08—1,19  | 1,00—1,09—1,16                              | 1,05—1,08—1,17      |
| I Baza krošnje<br>Crown base           | 1,01—1,10—1,19                             | 1,01—1,06—1,12  | 1,00—1,09—1,23                              | 1,04—1,08—1,15      |
| Prosjeak<br>Average                    | 1,04—1,09—1,14                             | 1,01—1,08—1,14  | 1,03—1,09—1,14                              | 1,08—1,08—1,09      |

Udio osržene (zasmoljene) površine i sadržaja smole u drvu jelovih grana  
Share of heartwood (resinified) area on branch cross-section and resin content in Silver Fir branchwood

Tab. 6

| Horizontalna etaža<br>Horizontal layer                    | Vertikalna zona — Vertical zone                            |  |  |  |  |  |  |  |
|---|--|--|--|--|--|--|--|--|
|   | 1  |  | 2  |  | 3  |  | Prosjeak<br>Average  |  |
|   | 10 cm od debla<br>10 cm. from<br>stem                      |  | Polovica<br>dužine grane<br>Half-length<br>of branch       |  | Vrh grane<br>Tip of branch<br>(Ø 2 cm)                     |  |  |  |
|   | Udio uzoraka sa srži<br>Share of samples<br>with heartwood | Udio srži u presjeku<br>Share of heartwood<br>on branch<br>cross-section | Udio uzoraka sa srži<br>Share of samples<br>with heartwood | Udio srži u presjeku<br>Share of heartwood<br>on branch<br>cross-section | Udio srži u presjeku<br>Share of samples<br>with heartwood | Udio srži u presjeku<br>Share of heartwood<br>on branch<br>cross-section | Udio uzoraka sa srži<br>Share of samples<br>with heartwood | Udio srži u presjeku<br>Share of heartwood<br>on branch<br>cross-section |
| %   |  |  |  |  |  |  |  |  |
| III Vrh krošnje<br>Crown top                              | 73,3   | 13,9   | —  | —  | 1,7  | 0,8  | 25,0   | 7,5  |
| II Sredina krošnje<br>Mid-crown                           | 92,1   | 43,0   | 1,6  | 0,2  | —  | —  | 31,1   | 24,8   |
| I Baza krošnje<br>Crown base                              | 83,1   | 45,5   | 4,6  | 2,1  | 4,6  | 2,1  | 30,8   | 25,4   |
| Prosjeak<br>Average                                       | 83,0   | 37,6   | 2,1  | 0,9  | 1,1  | 2,1  | 29,0   | 25,0   |
| Sadržaj smole<br>u drvu, %<br>Resin content<br>in wood, % | 8,02   |  | 1,51   |  | 1,45   |  | —  |  |

S druge strane, od baze krošnje prema njezinu vrhu koeficijent ekscentričnosti je sve veći, što znači da je nizanje godova sve pravilnije.

Navedene razlike treba pripisati statičkim momentima, tj. utjecaju težine grane, koja u stvari, predstavlja polugu učvršćenu na jednom kraju.

Eliptičnost grane, kako smo već spomenuli, predstavlja odnos između vertikalnoga i horizontalnog promjera grane. Ona je to veća, što je taj odnos veći.

Rezultati istraživanja prikazani su u Tab. 5.

Kako proizlazi iz tablice, eliptičnost grana je podjednaka u svim visinskim etažama i vertikalnim zonama, a razlike između promjera u horizontalnim i vertikalnim smjerovima iznose približno 8%.

#### 4.3 Udio zasmoljene srži u grani — Share of resinified heartwood in the branch

Na presjeku jelovih grana opaža se, naročito pri deblu, velik udio zasmoljene srži, koja je centrično smještena.

Udio uzoraka, koji su imali srž, prema ukupnom broju uzoraka, udio osržene površine prema ukupnoj površini presjeka kao i sadržaj smole u drvu na različitim udaljenostima od debla (vertikalnim zonama) donosimo u Tab. 6.

Kao što je vidljivo iz tablice, udio grana sa zasmoljenom srži je najveći u bazi grana (10 cm od debla), a prema periferiji je sve manji. Isto tako i udio srži pada uzduž grane. U prosjeku pada u vertikalnom smjeru od baze prema vrhu krošnje, a kod grana u gornjoj trećini krošnje je preko 3 puta manji, nego kod donjih grana, iako je udio grana sa srži neznatno manji (73,3% prema 83,1% odnosno 92,1%).

Ispitivanje sadržaja smole u drvu pokazalo je također, da sadržaj smole pada od debla prema periferiji krošnje.

#### 4.4 Udio kompresijskog drva — Share of compression wood

Udio kompresijskog drva utvrđen je na presjeku grana po vertikalnim zonama (10 cm od debla, polovica dužine grane, tanji kraj grana — Ø 2 cm). Kod svih istraživanih presjeka nije se makroskopski moglo utvrditi postojanje zone kompresijskog drva. Ipak udio uzoraka (presjeka) s uočljivom zonom kompresijskog drva iznosio je u prosjeku 89,2%, kako se vidi iz podataka, navedenih u Tab. 7.

*Udio uzoraka s uočljivom zonom kompresijskog drva — Share of samples with distinct zone of compression wood*

Tab. 7

| Horizontalna etaža<br>Horizontal layer | Vertikalna zona — Vertical zone       |  |  | Prosjeak<br>Average |
|--|---------------------------------------|--|--|---------------------|
|  | 1                                     | 2  | 3                                      |                     |
|  | 10 cm od debla<br>10 cm. from<br>stem | Polovica<br>dužine grane<br>Half-length<br>of branch | Vrh grane<br>Tip of branch<br>(Ø 2 cm) |                     |
|  | %                                     |  |  |                     |
| III Vrh krošnje<br>Crown top           | 38,3                                  | 98,3   | 98,0                                   | 95,0                |
| II Sredina krošnje<br>Mid-crown        | 69,8                                  | 95,2   | 96,9                                   | 87,4                |
| I Baza krošnje<br>Crown base           | 61,5                                  | 98,3   | 96,9                                   | 85,6                |
| Prosjeak<br>Average                    | 72,9                                  | 97,3   | 97,9                                   | 89,2                |

Kako se opaža iz podataka u Tab. 7, udio uzoraka s kompresijskim drvom, računajući od debla prema periferiji krošnje i od baze prema vrhu krošnje uglavnom raste.

Sam udio zone kompresijskog drva u površini presjeka grane prikazali smo u Tab. 8.

*Udio kompresijskog drva u grani — Share of compression wood in the branch*

Tab. 8

| Horizontalna etaža<br>Horizontal layer | Vertikalna zona — Vertical zone       |  |  | Prosjeak<br>Average |
|--|---------------------------------------|--|--|---------------------|
|  | 1                                     | 2  | 3                                      |                     |
|  | 10 cm od debla<br>10 cm. from<br>stem | Polovica<br>dužine grane<br>Half-length<br>of branch | Vrh grane<br>Tip of branch<br>(Ø 2 cm) |                     |
| %                                      |                                       |  |  |                     |
| III Vrh krošnje<br>Crown top           | 23,1—31,7—52,7                        | 19,7—31,3—42,6                                       | 25,6—32,7—41,9                         | 31,7                |
| II Sredina krošnje<br>Mid-crown        | 25,1—25,1—25,1                        | 22,4—33,0—43,7                                       | 20,1—34,2—52,5                         | 29,3                |
| I Baža krošnje<br>Crown base           | 9,2—27,6—49,2                         | 28,4—34,7—41,9                                       | 23,7—33,8—50,9                         | 39,7                |
| Prosjeak<br>Average                    | 27,7                                  | 33,3   | 33,6                                   | 30,8                |

Udio kompresijskog drva u presjeku raste od debla prema periferiji krošnje. Naravno, da je taj udio uvjetovan statičkim momentima grana i usko povezan s položajem stabla u sastojini, o čemu zavisi i razvijenost krošnje, tj. kako njezina visina, tako i simetričnost, a u vezi s time i težina grana.

Što se tiče položaja kompresijskog drva na poprečnom presjeku grane, kako se to opaža na Sl. 3, ono je uglavnom smješteno na donjoj strani grana. Njegov oblik na poprečnom presjeku je često nepravilan, što je vjerojatno u vezi sa silama, koje djeluju, odnosno koje su djelovale za vrijeme rasta grane.

#### 4.5 Težina drva jelove granjevine — Nominal specific gravity of Silver Fir branchwood

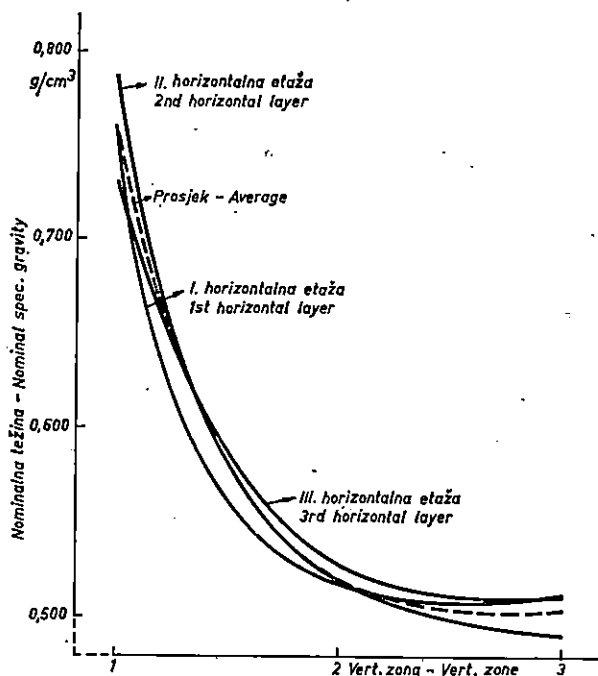
Iz prakse je poznato, da je jelova granjevina razmjerno tvrda, čvrsta i teška u odnosu na drvo deblovine.

Glavni indikator spomenutih svojstava drva je njegova težina, pa smo zbog toga postavili kao jedan od glavnih zadataka, da utvrdimo težinu toga drva i faktore, koji na nju utječu.



U vezi s time promatrali smo težine (nominalne) toga drva obzirom na položaj uzorka u grani (po horizontalnim etažama i vertikalnim zonama).

Rezultate kretanja nominalne volumne težine s obzirom na položaj u grani (etaže i zone) prikazali smo u Tab. 9 i grafikonima (Sl. 9 i 10).



Sl. - Fig. 9. Nominalna težina drva jelove granjevine od debla prema vrhu grane - Nominal specific gravity of Silver Fir branchwood from stem towards branch tip

Statistički obračuni su pokazali, da se nominalne volumne težine unutar pojedine vertikalne zone po etažama signifikantno ne razlikuju te da jedna vertikalna zona bez obzira na etažu pripada istoj populaciji.

S druge strane nominalne volumne težine unutar jedne horizontalne etaže, kao i ukupno po svim horizontalnim etažama, nisu homogene i ne mogu se grupirati, jer ne predstavljaju istu populaciju.

Homogenost pojedinih skupova nominalnih volumnih težina obračunali smo po grupama. Donosimo je u Tab. 10.

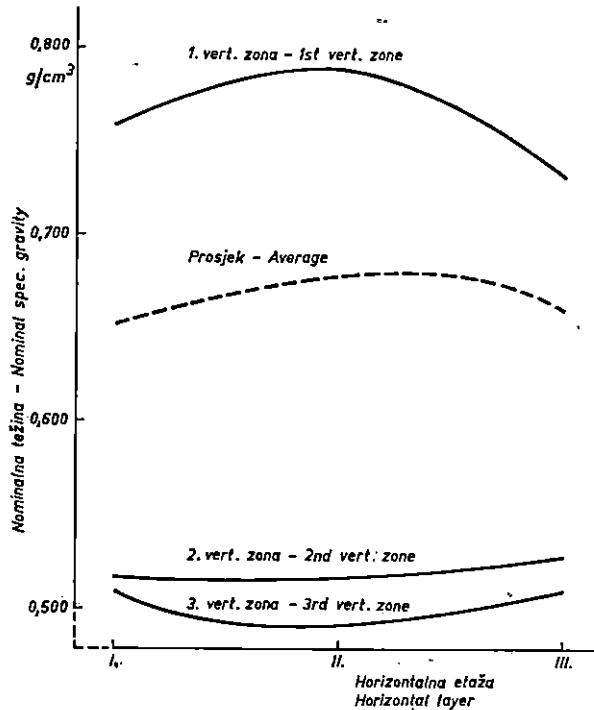
S obzirom da je kod svih grupiranih uzoraka (tek. br. 1) koeficijent homogenosti  $F = 53,00$ , a i kod skupina (pod tek. br. 6, 7 i 8) također vrlo velik (50,00, 140,00 i 48,00), zaključujemo da materijal nije homogen, te da se nominalne volumne težine u ovim grupama uzoraka međusobno signifikantno razlikuju s obzirom na položaj uzorka u grani (udaljenost presjeka grane od debla).

*Volumna težina granjevine s obzirom na položaj grane u krošnji*  
*Specific gravity of branchwood with respect to position of the branch*  
*in the crown*

Tab. 9

| Horizontalna etaža<br>Horizontal layer | Vertikalna zona — Vertical zone   |               |          |              |  |               |          |              |                                     |               |          |              | Prosjek<br>Average |
|--|-----------------------------------|---------------|----------|--------------|--|---------------|----------|--------------|-------------------------------------|---------------|----------|--------------|--------------------|
|  | 1                                 |               |          |              | 2  |               |          |              | 3                                   |               |          |              |                    |
|  | 10 cm od debla<br>10 cm from stem |               |          |              | Polovica dužine grane<br>Half-length of branch |               |          |              | Vrh grane<br>Tip of branch (Ø 2 cm) |               |          |              |                    |
|  | $\bar{x}$                         | $f_{\bar{x}}$ | $\sigma$ | $f_{\sigma}$ | $\bar{x}$                                      | $f_{\bar{x}}$ | $\sigma$ | $f_{\sigma}$ | $\bar{x}$                           | $f_{\bar{x}}$ | $\sigma$ | $f_{\sigma}$ |                    |
| g/cm <sup>3</sup> — g./cu. cm.         |                                   |               |          |              |  |               |          |              |                                     |               |          |              |                    |
| III Vrh krošnje<br>Crown top           | 0,733                             | 0,0208        | 0,161    | 0,0546       | 0,529  | 0,0160        | 0,124    | 0,0113       | 0,510                               | 0,0130        | 0,101    | 0,0092       | 0,660              |
| II Sredina krošnje<br>Mid-crown        | 0,788                             | 0,0150        | 0,119    | 0,0106       | 0,521  | 0,0097        | 0,077    | 0,0069       | 0,491                               | 0,0113        | 0,090    | 0,0080       | 0,678              |
| I Baza krošnje<br>Crown base           | 0,759                             | 0,0167        | 0,135    | 0,0118       | 0,518  | 0,0114        | 0,092    | 0,0081       | 0,510                               | 0,0162        | 0,131    | 0,0115       | 0,652              |
| Prosjek<br>Average                     | 0,761                             |               |          |              | 0,523  |               |          |              | 0,504                               |               |          |              | 0,595              |

$\bar{x}$  = aritmetška sredina — Arithmetic mean;  
 $f_{\bar{x}}$  = griješka aritmetške sredine — Error of arithmetic mean;  
 $\sigma$  = standardna devijacija — Standard deviation;  
 $f_{\sigma}$  = griješka standardne devijacije — Error of standard deviation.



Sl. - Fig. 10. Nominalna težina drva jelove granjevine od baze prema vrhu krošnje - Nominal specific gravity of Silver Fir branchwood from base to top of crown

Da bismo potvrdili te zaključke, proveli smo i obračun testa signifikantnosti, koji je pokazao iste rezultate.

Signifikantne razlike postoje u težini drva granjevine između dijela grane uz deblu i iz polovice dužine grane i njezina vrha. Razlike u težini drva iz polovice dužine grane i vrha grane (tanjeg kraja  $\varnothing$  2 cm) nisu signifikantne te se mogu zajedno grupirati. To se lijepo vidi i na frekvencijskom poligonu, prikazanom na Sl. 11.

Da bismo ispitali kretanje volumne težine od baze grane (debla) prema njenom tanjem kraju, odabrali smo 4 grane iz srednje horizontalne etaže. Grane smo raspilili na odreske (vidi Sl. 12), na kojima smo utvrdili nominalnu volumnu težinu.

Rezultate donosimo u Tab. 11 te na Sl. 13.

Prema podacima iz tabele, kao i iz grafičkog prikaza jasno se vidi kako težina pada od debla prema tanjem kraju grane, tako da je na udaljenosti 80 cm od debla već za cca 32,3% manja od one uzoraka uz deblu. Iz podataka u Tab. 9 se vidi da je težina uzoraka iz polovice dužine grane za cca 31,3% niža od onih 10 cm uz deblu, a težina uzoraka s tanjeg kraja grane za 33,8% niža od one uz deblu.

*Homogenost pojedinih skupova nominalnih volumnih težina  
Homogeneity of individual sets of nominal specific gravities*

Tab. 10

| Tek.<br>broj<br>Ser.<br>No. | Skup — Set  | F      | Primjedba<br>Remark                             |
|-----------------------------|---|--------|---|
| 1                           | Svi uzorci — All samples:<br>I-1, II-1, III-1, I-2, II-2, III-, I-3, II-3, III-3            | 53,00  | Nije homogen<br>Not homogeneous                 |
| 2                           | 1. vertikalna zona — 1st vertical zone:<br>I-1, II-1, III-1                                 | 2,07   | Homogeni<br>skupovi<br>Homogeneous<br>sets      |
| 3                           | 2. vertikalna zona — 2nd vertical zone:<br>I-2, II-2, III-2                                 | 0,47   |   |
| 4                           | 3. vertikalna zona — 3rd vertical zone:<br>I-3, II-3, III-3                                 | 0,70   |   |
| 5                           | 2. i 3. vertikalna zona — 2nd and 3rd vertical<br>zones: I-2, I-3, II-2, II-3, III-2, III-3 | 1,31   |   |
| 6                           | I. horizontalna etaža — 1st horizontal layer:<br>I-1, I-2, I-3                              | 50,00  | Nehomogeni<br>skupovi<br>Nonhomogeneous<br>sets |
| 7                           | II. horizontalna etaža — 2nd horizontal layer:<br>II-1, II-2, II-3                          | 140,00 |   |
| 8                           | III. horizontalna etaža — 3rd horizontal layer:<br>III-1, III-2, III-3                      | 48,00  |   |

4.51 *Čimbenici, o kojima ovisi nominalna volumna težina — Factors on which depends the nominal specific gravity of branchwood*

Znanstveno je vrlo interesantno pitanje, o kojim činiocima ovisi težina u drvu grane.

Da to ispitamo, stavili smo u odnos širinu goda, udio zasmoljene srži, udio kompresijskog drva te udio sadržaja smole u drvu s nominalnom volumnom težinom. Podaci su iznijeti u Tab. 12. Već na prvi pogled opaža se, da ne postoji neka korelacija između širine goda i nominalne volumne težine, kao ni između udjela kompresijskog drva i težine, ali se opaža korelacija između veličine zasmoljene srži i udjela smole u drvu i nominalne volumne težine.

Naime, kako udio zasmoljene srži i udio smole u drvu pada uzduž grane, tako pada i nominalna volumna težina.

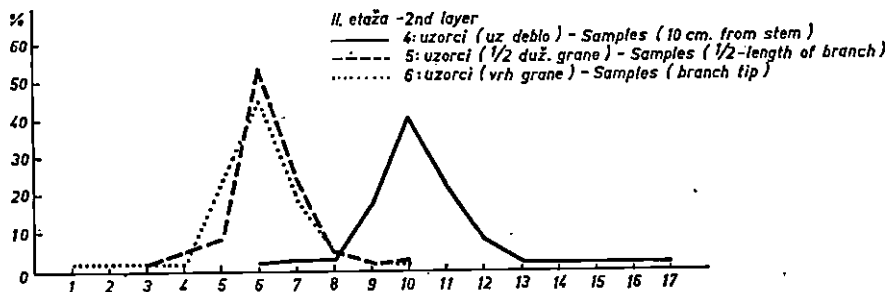
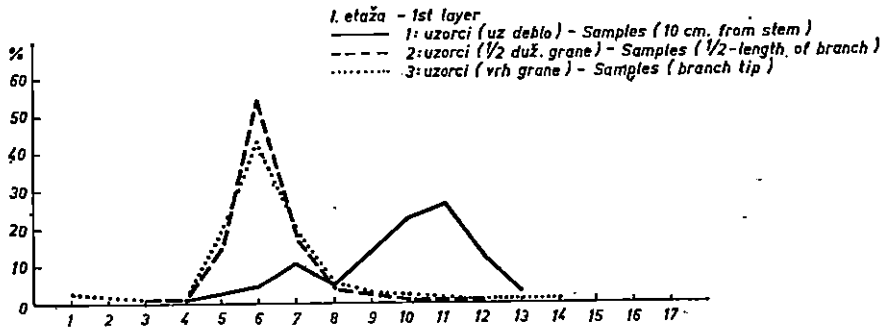
To se lijepo opaža i na grafikonu (vidi Sl. 14).

Kretanje nominalne volumne težine uzduž jelove grane — Variation of the nominal specific gravity along the branch of Silver Fir

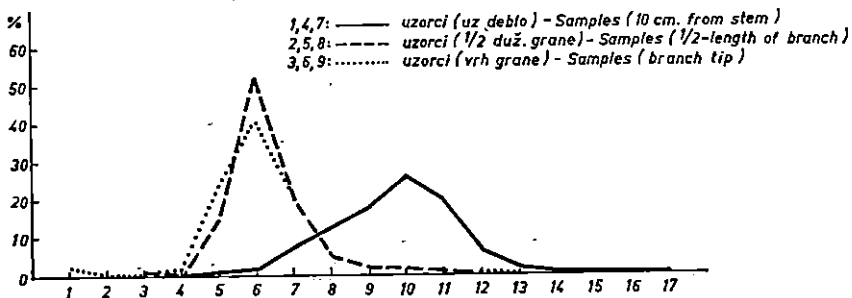
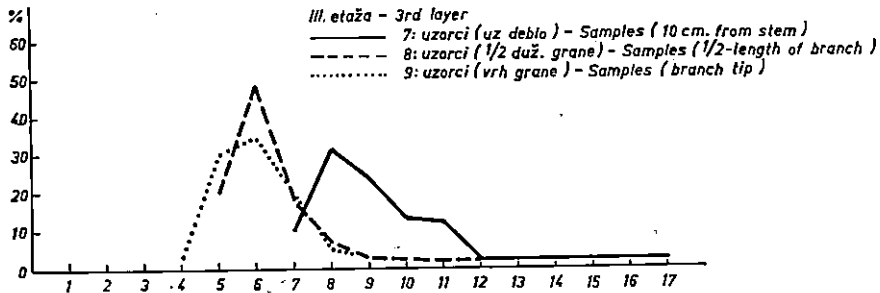
Tab. 11

| Grana<br>Branch  | Dužina odreska — Section length, cm.          |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|--|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|  | 10  | 5     | 5     | 5     | 5     | 5     | 10    | 10    | 10    | 10    | 10    |
|  | Udaljenost od debla — Distance from stem, cm. |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|  | 5   | 12,5  | 17,5  | 22,5  | 27,5  | 32,5  | 40    | 50    | 60    | 70    | 80    |
| Nominalna volumna težina, g/cm <sup>3</sup> — Nominal spec. gravity, g/cu. cm. |   |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
| 1  | 0,981   | 0,943 | 0,900 | 0,753 | 0,774 | 0,753 | 0,697 | 0,667 | 0,747 | 0,703 | 0,757 |
| 2  | 0,913   | 0,829 | 0,787 | 0,732 | 0,729 | 0,679 | 0,683 | 0,659 | 0,632 | 0,612 | 0,584 |
| 3  | 0,998   | 0,835 | 0,750 | 0,710 | 0,681 | 0,631 | 0,605 | 0,651 | 0,568 | 0,554 | 0,543 |
| 4  | 0,923   | 0,824 | 0,841 | 0,774 | 0,741 | 0,706 | 0,695 | 0,654 | 0,664 | 0,609 | 0,614 |
| Prosjek*<br>Average  | 0,941   | 0,848 | 0,816 | 0,743 | 0,733 | 0,691 | 0,675 | 0,652 | 0,650 | 0,613 | 0,637 |
| Postotni odnos<br>Percentage ratio   | 100   | 90,2  | 86,7  | 79,0  | 77,9  | 73,4  | 71,7  | 69,4  | 69,1  | 65,1  | 67,7  |

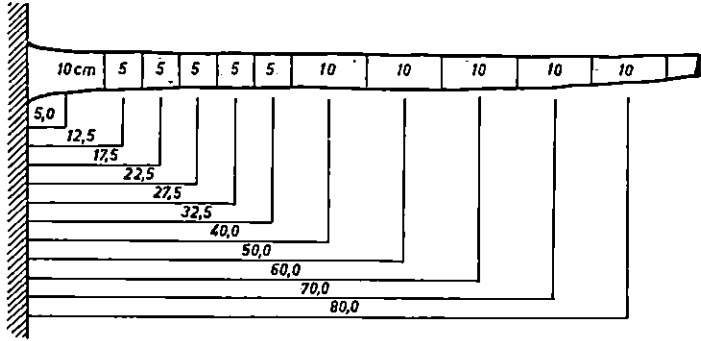
\* Prosjek ne predstavlja običnu nego ponderiranu aritmetičku sredinu i obračunat je iz težine i volumena svih četiriju uzoraka (odreska) — The average represents no ordinary but a weighted arithmetical mean computed from the weight and volume of all four samples (sections).



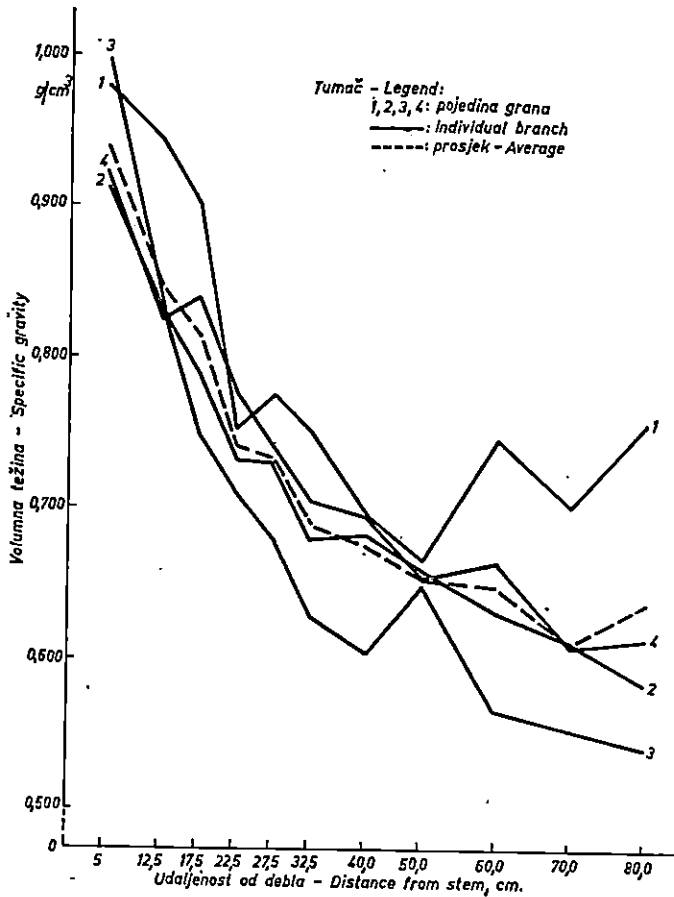
SI. - Fig. 11a. Nominalna težina - Nominal specific gravity



SI. - Fig. 11b. Nominalna težina - Nominal specific gravity



Sl. - Fig. 12. Raspored uzoraka u grani  
Distribution of samples along branch



Sl. - Fig. 13. Kretanje volumne težine uzduž grane  
Variation of specific gravity along branch

Odnos između širine goda, udjela zasmoljene srži, udjela kompresijskog drva te udjela smole u drvu i nominalne volumne težine — Relationship between annual-ring width, share of resinified heartwood, share of compression wood, and between share of resin in wood and nominal specific gravity

Tab. 12

| Svojstvo<br>Property  | Jed. mjere<br>Unit of measure | Vertikalna zona — Vertical zone       |  |  |                    |
|---|-------------------------------|---------------------------------------|--|--|--------------------|
|   |                               | 10 cm od debla<br>10 cm. from<br>stem | Polovica<br>dužine grane<br>Half-length<br>of branch | Vrh grane<br>Tip of branch<br>(Ø 2 cm) | Prosjek<br>Average |
| Širina goda<br>Annual-ring width                            | mm                            | 2,00                                  | 1,92   | 1,77                                   | 1,92               |
| Udio zasmoljene<br>srži<br>Share of resinified<br>heartwood | %                             | 37,6                                  | 0,9  | 1,1                                    | 21,1               |
| Udio kompresijskog<br>drva<br>Share of<br>compression wood  | %                             | 19,1                                  | 32,3   | 32,5                                   | 25,1               |
| Udio smole*<br>Share of resin                               | %                             | 8,02                                  | 1,51   | 1,45                                   | 3,66               |
| Nominalna vol.<br>težina<br>Nominal sp.<br>gravity          | g/cm <sup>3</sup>             | 0,773                                 | 0,528  | 0,503                                  | 0,666              |
| Broj uzoraka<br>Number of samples                           | kom                           | 188                                   | 188  | 189                                    | 565                |

\* Sadržaj smole u odnosu na suhu tvar — Resin content in relation to dry matter.

## 5. ZAKLJUČCI — CONCLUSIONS

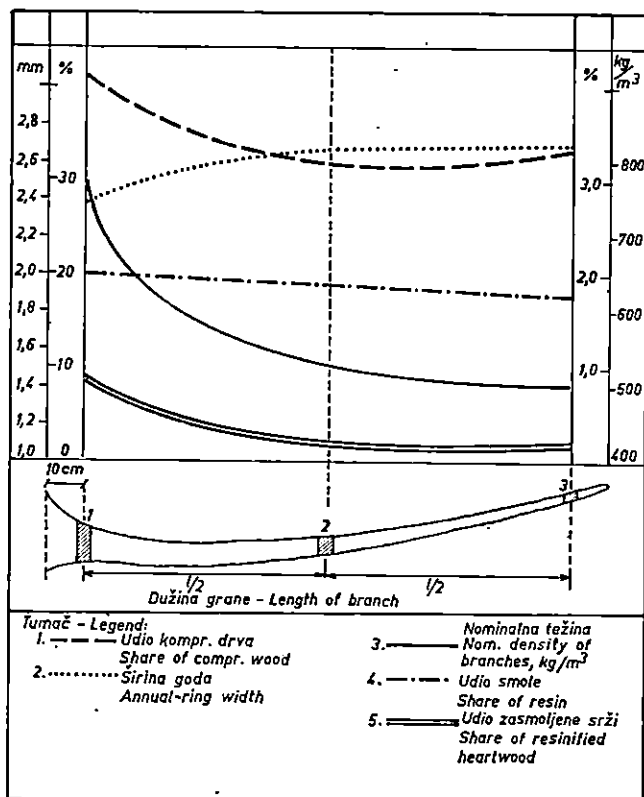
Na temelju rezultata, koje su pokazala provedena istraživanja nekih svojstava drva jelovih grana s područja Belevine (Fakultetska šumarija u Zalesini), mogu se sumirati slijedeći zaključci:

1. Starost jelovih živih grana u bazi krošnje kreće se u intervalu između 30 i 71 godine (prosjek 48 godina).

2. Širina godova grana pada od debla prema periferiji krošnje, a raste od baze prema vrhu krošnje.

3. Srce na presjeku grane smješteno je ekscentrično pa koeficijent ekscentriciteta ( $e$ ), koji predstavlja odnos između vertikalnog radiusa ( $r_1$ )





Sl. - Fig. 14. Neka svojstva drva jelove granjevine  
Some properties of Silver Fir branchwood

u smjeru vrha debla i radiusa u smjeru prema tlu ( $r_2$ ) iznosi u prosjeku 0,73. Ekscentricitet srca je najmanji u polovici dužine grane, jer je tu koeficijent  $e$  najveći. Nasuprot tome, od baze prema vrhu krošnje koeficijent  $e$  raste, što znači da je nizanje godova sve pravilnije.

4. Eliptičnost grane izražena je koeficijentom  $E$ , koji predstavlja odnos između promjera u vertikalnom smjeru i promjera u horizontalnom smjeru ( $D_v : D_h$ ). Eliptičnost je duž cijele grane približno jednaka te iznosi u prosjeku 1,08.

5. Broj grana, u kojima je vidljiva zasmoljena srž najveći je u bazi grane (pri deblu) no pada naglo prema periferiji krošnje (vidi Tab. 6).

6. Udio zasmoljene srži, koja je centrično smještena na presjeku grane, najveći je u bazi grane. Taj udio pada od baze grane (debla) prema periferiji krošnje, a isto tako pada od baze krošnje prema njezinu vrhu (vidi Tab. 6). Slično kao udio zasmoljene srži kreće se i sadržaj smole u drvu.

7. Udio grana s makroskopski vidljivim kompresijskim drvom je dosta velik (u prosjeku 89,2% ,vidi Tab. 7).

Taj udio je manji pri bazi grane nego u sredini i na tanjem kraju grane, što znači da se kod nekih grana kompresijsko drvo ne pojavljuje na bazi grane, nego tek u kasnijem razvitku prema tanjem kraju grane.

Isto tako i udio kompresijskog drva na presjeku grane raste od baze prema tanjem kraju grane, dok je uzduž krošnje približno jednak (vidi Tab. 8).

8. Nominalna volumna težina drva grana pada od debla prema tanjem kraju grane, kako je to jasno prikazano u Tab. 10 i 11 kao i na slikama.

Na nominalnu volumnu težinu naročito utječe udio zasmoljenog osrženog centralnog dijela (srži) odnosno sadržaj smole, dok širina godova te udio kompresijskog drva nemaju utjecaja na veličinu nominalne volumne težine (vidi Sl. 14).

#### LITERATURA — REFERENCES

1. Benić R., Učešće kasnog drveta u godu jelovine, *Šum. List*, 11—12, str. 376—386, 1956.
2. Benić R., Neke mogućnosti boljeg korišćenja sitnog drvnog materijala promatrane sa tehničkog i ekonomskog gledišta, Zagreb 1963.
3. Vachula P., Švenda A., Kubašak E., Využitie lesného odpadu, Bratislava 1963.
4. Benić R., Jelove grane kao potencijalna sirovina za proizvodnju iverica, vlaknatica te celuloze i papira, *Drvna Ind.*, 1—2, 1964, str. 12—16.
5. Kačelkin L. I., Rušnov N. P., Korobov V. V., Mihailov G. M., Čerezova V. M. Ispoljzovanie othodov lesozagotovok, Moskva 1965.
6. Horvat I., Tehnologija drva, *Drvarski priručnik*, Zagreb 1967, str. 379—566.
7. Benić R., Neki elementi koji utiču na mogućnost iskorišćenja drva jelovih grana, *Drvna Ind.*, 11—12, 1970, str. 199—201.
8. Benić R., Niektóre elementy wpływające na możliwość wykorzystywania drewna galeziowego jodły do produkcji płyt, W. S. R. w Poznaniu, *Referaty międzyn. symp. z użytłk. lasu, Poznan-Lodź* 1972, str. 16—22.

#### Summary

On the basis of the results of the author's investigations into some properties of Silver Fir branchwood from the area of Belevine (Faculty demonstration forest at Zalesina), the following conclusions may be drawn:

1. The age of living Fir branches at the crown base ranges between 30 and 71 years (average 48 years).
2. The annual-ring width declines from the stem towards the periphery of the crown, while it increases from the base towards the top of the crown.
3. The heart on the branch cross-section is eccentrically situated, and the coefficient of eccentricity ( $e$ ) — representing the relation between the vertical radius ( $r_1$ ) in the direction towards stem top and the radius in the direction towards ground ( $r_2$ ) — amounts on an average to 0.73. The heart eccentricity is smallest at half-length of branch,

because there the coefficient  $e$  is highest. The coefficient  $e$  is increasing from the base towards the top of the crown, which means that the sequence of the annual rings is to an ever greater extent regular.

4. The ellipticity of branches expressed by the coefficient  $E$  — representing the relation between the diameter in vertical direction and the diameter in horizontal direction ( $D_v : D_h$ ) — is approximately equal along the whole branch and amounts on an average to 1.08.

5. The number of branches in which the resinified heartwood is visible is greatest in the base of the branch (close to stem), and decreases sharply towards the periphery of the crown (see Tab. 6).

6. The share of resinified heartwood — situated centrally on the branch cross-section — is largest in the base of the branch. From the base of the branch (stem) towards the periphery of the crown it decreases, and it also decreases from the base of the crown towards the top (see Tab. 6). Similarly to the share of resinified heartwood, the content of resin in wood varies.

7. The share of branches with macroscopically visible compression wood is considerable (on an average 89.2%, see Tab. 7).

It is smaller at the base than in the middle of the branch, likewise at the thinner end of the branch, which means that in certain branches the compression wood does not appear at the base of the branch but only in later development towards the thinner end of the branch.

In the same manner also the share of compression wood on the branch cross-section increases from the base towards the thinner end of the branch, while along the crown it is approximately equal (see Tab. 8).

8. The nominal specific gravity of branchwood decreases from the stem towards the thinner end of the branch, as is clearly shown in Tabs. 10, 11, and in the figures.

The nominal specific gravity is especially influenced by the resinified central part of the heartwood, i. e. by the resin content, while the annual-ring width and the share of compression wood have no influence on the magnitude of the nominal density (see Fig. 14).

Dr BRANIMIR PRPIĆ

**KORIJE NOV SISTEM POLJSKOG JASENA  
(FRAXINUS ANGUSTIFOLIA VAHL)  
U RAZLIČITIM TIPOVIMA POSAVSKIH  
NIZINSKIH ŠUMA**

THE ROOT SYSTEM OF NARROW-LEAVED ASH (FRAXINUS  
ANGUSTIFOLIA VAHL IN VARIOUS DIFFERENT TYPES OF  
THE LOWLAND SAVA VALLEY FORESTS

UDK 634.0.164.3:634.0.181.3:634.0.176.1 *Fraxinus angustifolia*

*Sadržaj — Contents*

Predgovor — *Preface*

1. Uvod — *Introduction*

1.1 Pregled dosadašnjih važnijih istraživanja zakorjenjivanja drveća — *Survey of past more important investigations on the rooting of trees*

1.2 Postavljanje problema — *Posing the problem*

2. Područje istraživanja — *Area under investigation*

2.1 Geografski položaj — *Geographical position*

2.2 Ekološki odnosi — *Ecological relations*

2.21 Klima — *Climate*

2.22 Hidrološke prilike — *Hydrological conditions*

2.23 Geološka povijest i geološki supstrat — *Geological history and geological substratum*

2.24 Tlo — *Soil*

2.25 Geomorfološki odnosi — *Geomorphological relations*

2.26 Biotski utjecaji — *Biotic influences*

2.3 Fitocenološki odnosi — *Phytocoenological relations*

2.31 Šuma poljskog jasena s kasnim drijemovcem — *Forest of Narrow-leaved Ash with summer snowflake*

2.32 Šuma lužnjaka, nizinskog brijesta i poljskog jasena — *Forest of Pedunculate Oak, Field Elm and Narrow-leaved Ash*

2.33 Šuma lužnjaka i običnog graba — *Forest of Pedunculate Oak and Hornbeam*

2.34 Biološki spektar — *Biological spectrum*

3. Metoda rada — *Working method*

3.1 Rad na terenu — *Field work*

3.11 Izbor stabala poljskog jasena — *Choice of trees of Narrow-leaved Ash*

Primljeno 3. X. 1966.

- 3.12 Izmjera stabala — *Measurement of trees*
- 3.13 Metoda profila — *The profile method*
  - 3.131 Dimenzije profila — *Profile dimensions*
  - 3.132 Razlikovanje korijenja pojedinih vrsta drveća — *Root differentiation of individual tree species*
  - 3.133 Mjerenje presjeka korijenja u profilu — *Measurement of the cross-section of roots in the profile*
- 3.14 Uzorci za utvrđivanje volumne i težine korijenja — *Samples for determining the volume and weight of roots*
- 3.15 Iskapanje korijenja ispod i oko panja — *Excavating roots below and around stump*
- 3.2 Laboratorijski rad — *Laboratory work*
  - 3.21 Određivanje volumena i težine korijenja — *Determining the volume and weight of roots*
- 3.3 Statistička obrada podataka — *Statistical processing of data*
  - 3.31 Obrada podataka presjeka korijenja — *Processing of root cross-section data*
  - 3.32 Obrada podataka volumetriranja i mjerenja težine korijenja — *Processing of data concerning the root volume and weight measurements*
- 4. Tlo uz istraživana stabla — *Soil around the investigated trees*
  - 4.1 Položaj pedoloških profila i uzroci tala — *Position of soil profiles; soil samples*
  - 4.2 Pedološke analize — *Soil analyses*
  - 4.3 Tipovi tala — *Soil types*
    - 4.31 Mineralno-organogeno močvarno tlo — *Mineral-organogenous swampy soil*
    - 4.32 Mineralno močvarno šumsko tlo — *Mineral swampy forest soil*
    - 4.33 Pseudoglejno tlo — *Pseudogley soil*
    - 4.34 Lesivirano tlo — *Lessivé soil*
- 5. Rezultati istraživanja zakorjenjivanja poljskog jasena — *Results of investigations on rooting of Narrow-leaved Ash*
  - 5.1 Zavisnost kružne plohe korijenja o dubini tla — *Dependence of sectional area of roots upon soil depth*
  - 5.2 Zavisnost kružne plohe korijenja o položaju profila — *Dependence of sectional area of roots upon position of profile*
  - 5.3 Raspored sitnog korijenja u profilima — *Distribution of small roots within profiles*
  - 5.4 Volumeni i težine korijenja — *Root volumes and weights*
  - 5.5 Oblik korijenova sistema — *Form of the root system*
- 6. Diskusija — *Discussion*
- 7. Zaključci — *Conclusions*
  - Literatura — *References*
  - Summary

## PREDGOVOR — PREFACE

Istraživanja zakorjenjivanja poljskog jasena u nizinskim šumama Posavine obavio sam zahvaljujući materijalnoj pomoći Šumarskog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, Instituta za šumarska istraživanja Šumarskog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, Šumarije Lipovljani, Kombinata »Spačva« u Vinkovcima, Šumarije Otok i Šumarije Spačva.

Radovi na terenu rađeni su od jeseni 1961. do jeseni 1964. godine.

Na terenu su mi svesrdno pomogli kolege ing. Mato Markanović (Šumarija Lipovljani), ing. Andrija Nedić (Šumarija Spačva) te ing. Zvonimir Košević i ing. Graciano Rubić (Šumarija Otok).

Kod izbora tipova šuma sudjelovao je dr. Vjekoslav Glavač, a kod otvaranja pedoloških profila i uzimanja uzoraka tla mr. ing. Andrija Vranković.

Pedološke analize obavio sam u laboratoriju Zavoda za pedologiju Poljoprivrednog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu uz pomoć asistenata navedenog Zavoda mr. ing. Andrije Vrankovića i ing. Vladimira Sertića. Propusnost tla utvrđena je u laboratoriju Instituta za pedologiju i tehnologiju tla u Zagrebu.

Laboratorijska obrada korijenja obavljena je u ekološkom laboratoriju Zavoda za uzgajanje šuma Šumarskog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu.

Kod terenskih izmjera i obrade podataka sudjelovali su ing. Boris Januška, ing. Ladislav Jursik, ing. Željko Štahan i ing. Stjepan Štran.

Karte i grafikone izradili su Petar Prebježić, tehnički suradnik Zavoda za uzgajanje šuma, te ing. Ladislav Jursik i ing. Ante Krpan.

### 1. UVOD — INTRODUCTION

Poznavanje ekoloških zahtjeva i bioloških svojstava šumskog drveća te njihovi rezultati osnovica su za solidno gospodarenje šumama. U dosadašnjim istraživanjima stavljao se akcent uglavnom na nadzemni dio stabla. Proučavano je deblo i krošnja, a o korijenju drveća još se i u nedavnoj prošlosti prosuđivalo na osnovi malobrojnih i često slučajnih zapažanja, koja su obično uslijedila iza različitih katastrofa (vjetrotizvala, odronjivanja tla i sl.). Uz takav način tih istraživanja logično proizlaze poteškoće, s kojima se sukobljuje istraživač, koji proučava zakorjenjivanje. Ispitivanja zakorjenjivanja drveća vrlo su skupa i dugotrajna te ih — ako se želi da budu točna — treba provoditi na većem broju stabala kao i na većim površinama s obzirom na heterogenost pedosfere.

Budući da se uvidjela važnost poznavanja građe i funkcije korijena sistema drveća, takva istraživanja sada su sve brojnija. Najprije se proučavalo zakorjenjivanje mladih biljaka, jer je takvo ispitivanje jednostavnije. Kasnije se primijetilo, da korijenov sistem starijih sta-

bala reagira u mnogome drukčije, tj. da se istraživanja obavljena kod šumskog drveća mladih razvojnih stadija ne mogu primijeniti na odrasla stabla. Navedeno saznanje uvjetovalo je početak intenzivnog istraživanja korijenova sistema šumskog drveća u odraslim sastojinama.

Kako se istraživanja ekoloških zahtjeva i bioloških svojstava jedne vrste drveća mogu sprovesti tek onda, ako je u potpunosti raščišćeno pitanje njezine sistematske pripadnosti, jedan od razloga, što smo izabrali poljski jasen (*Fraxinus angustifolia* Vahl) bila su takva, nedavno obavljena istraživanja (Fukarek 1954).

### 1.1 Pregled dosadašnjih važnijih istraživanja zakorjenjivanja drveća — *Survey of past more important investigations on the rooting of trees*

Prije nego što postavimo problem naših istraživanja, obaviti ćemo pregled najvažnijih, nama dosad dostupnih proučavanja korijenova sistema šumskog drveća uključujući i slična izučavanja kod voćaka. Posebno ćemo spomenuti dosadašnja istraživanja o zakorjenjivanju poljskog jasena.

Smatramo da su rezultati ostalih istraživanja obavljenih kod poljskog jasena u vezi s ispitivanjem sistematske pripadnosti, ekoloških zahtjeva i bioloških svojstava, mehaničkih svojstava, šumsko-gospodarskih značajki te dendrometrijskih i ekonomskih izučavanja u tolikoj mjeri poznati i pristupačni, da ih je nepotrebno ovdje ponavljati (Anić 1946, 1956, 1959, 1959a, 1963, 1964, Babogredac 1952, Benić 1955, 1956, Dekanić 1957, 1959, 1962, 1964, Emrović-Glavač-Pranjić 1962, 1964, Fukarek 1954, 1957, Glavač 1959, Kozarac 1886, Petračić 1955, Plavšić 1954, 1956, Plavšić-Golubović 1964, Pranjić 1963, 1965, Strepački 1931 i dr.).

U kasnijim poglavljima posebno ćemo se osvrnuti na neka fitocenološka, tipološka, pedološka i hidrološka istraživanja, kojih smo rezultate djelomično iskoristili kao podlogu za istraživanja korijenova sistema poljskog jasena.

Kod opisivanja oblika korijenova sistema šumskog drveća (Gayer 1898, Mayer 1909, Dengler 1930, Oelkers 1931, Rubner 1934, 1960, Tschermak 1950, Köstler 1950, Hartmann 1951, Petračić 1955, Göhre-Wagenknecht 1955, Anić 1959, Holstener-Jørgensen 1959, Zonn 1960, Kreutzer 1961, Koljesnikov 1962, Bibelriether 1962, 1963, Weller 1964 i dr.) prevladalo je svrstavanje u tri tipa:

a. *Korijenov sistem sa srčanicom* (njem. die Pfahlwurzel, rus. koren' steržnevoj, engl. tap-root) kod kojega jedan ili više snažnih korijena ide u dubinu (srčanica), a glavno bočno korijenje sa sukorijenjem ide, manje više, vodoravno kroz gornje slojeve tla.

b. *Plitak korijenov sistem* (njem. die Flachwurzel, rus. koren' gorizontaľnyj, engl. shallow root) odlikuje se tvorbom jakoga postranog korijenja, koje zrakasto i uglavnom horizontalno prorašćuje gornji sloj tla.

c. *Čupav korijenov sistem* (njem. die Faserwurzel, rus. koren' močkovatyj, engl. fibrous root) kod kojega kao iz jednog čvora izlazi mnogobrojno postrano korijenje, koje ne prorašćuje tlo samo horizontalno nego i koso prodire u dubinu.

Wohlfarth (1953) dijeli korijenov sistem šumskog drveća u 8 tipova, koji su kombinacija triju navedenih tipova. Autor naglašuje, da se ti tipovi mogu pojaviti kod stabala iste vrste i da pojedine vrste, s obzirom na svoju genetsku konstituciju, ipak daju prednost tvorbi jednog tipa, ali da tvorba korijenja zavisi prvenstveno o prilikama u tlu.

Göhre i Wagenknecht (1955) su utvrdili, da tvorba korijenova sistema kod crvenog hrasta (*Quercus borealis maxima* Sarg.) ne zavisi jedino o genetskoj konstituciji i svojstvima tla već i o položaju stabala u sastojini, tako da dominantna stabla tvore čupav i dublji korijenov sistem, dok je on kod podstojnih stabala plitak.

S obzirom na genetsku konstituciju drveća razlikuje Büsgen (1909), prema navodu Denglera (1930), dva glavna sistema korijenja:

a. *ekstenzivan* tip korijenja, kod kojega nalazimo razmjerno duge i neznatno razgranjene ogranke žila (jasen, joha) i

b. *intenzivan* tip korijenja, koji se odlikuje kraćim postranim žilama, koje su gusto obrasle aktivnim korijenjem (bukva, hrast, breza).

Naročito je bogata literatura o zakorjenjivanju voćaka, u kojoj klasifikacija korijenja zauzima vidno mjesto. *Weller* (1964) navodi, na osnovi istraživanja *Ko-ljesnikova* i *Rogersa*, da se kod korijenja jednog drva mogu već u mladosti razlikovati dva tipa:

a. *Osovinsko korijenje* (korijenje rasta) koje se u vrijeme glavnog rasta korijenja produljuje za više mm na dan. Prema *Reedu* — kojega citiraju *Kramer* i *Kozlowski* (1960) — takvo korijenje *Pinus taeda* L. i *Pinus echinata* Mill. produljilo se za vrijeme maksimalnog rasta korijenja oko 25 mm na dan, prema *Morowu* (1950) — citirano prema istim autorima — kod *Acer saccharum* Marsh. iznosio je taj rast od 0,6 mm do 1 mm na dan u razdoblju od sredine ožujka do kraja srpnja.

Osovinsko korijenje ima promjer od 2 mm i više, a njegov svijetli, primarnom korom pokriveni dio obično je dug više cm.

b. *Aktivno korijenje* (usisavajuće korijenje) svega je nekoliko desetinki mm debelo.

Osovinsko korijenje kao i aktivno korijenje ima u pravilu korijenove dlačice. Iz osovinskog korijenja izbija postrano korijenje, koje kod toga ne povećava bitno svoj promjer niti dolazi do njegova odumiranja. Aktivno korijenje povećava u pravilu svoj promjer i vrlo brzo odumire.

Veliko zanimanje za istraživanje zakorjenjivanja šumskog drveća pojavilo se pred desetak godina u Švicarskoj i Njemačkoj. Začetnici tih istraživanja bijahu *Leibundgut* i *Köstler*.

*Leibundgut* i *Reutzer* (1958) istražili su utjecaj konkurencije korijenja trepetljike, bijele joha i obične breze — koje se koriste kao pretkulture — na korijenje obične smreke, običnog bora i alpskog ariša, kojima se kasnije pošumljuju pretkulturama zauzete površine. Autori su došli do zaključka, da pregesto uzgojena pretkultura negativno utječe na uspjeh obične smreke, običnog bora i alpskog ariša.

*Leibundgut* i dr. (1963) istražili su ritmiku rasta korijenja i nadzemnog dijela biljaka kao i sposobnost proraščivanja glinenog sloja korijenjem kod bijele i crne joha, lužnjaka, običnog graba, obične jele, obične smreke i zelene duglazije. Iz rezultata njihova istraživanja je vidljivo, da postoji bitna razlika između početka tjeranja nadzemnog dijela biljke te početka i tijeka rasta korijenja pojedinih vrsta, kao i između istraživanih četinjača i listača s obzirom na proraščivanje korijenjem spomenutoga glinenog sloja. Kod svih listača utvrđena su u rastu korijenja dva maksimuma. Prvi se javlja u razdoblju od početka travnja do kraja svibnja, a drugi krajem ljeta ili početkom jeseni. Između ta dva maksimuma javlja se ili period smanjenog rasta korijenja (lužnjak, crna joha) ili potpuno mirovanje (bijela joha, obični grab). Prvi maksimum rasta korijenja u proljeće poklapa se s maksimumom visinskog rasta nadzemnog dijela biljke, a drugi maksimum nastupa nakon prestanka visinskog rasta.

Zelena duglazija započinje rastom korijenja vrlo rano, maksimum postiže krajem svibnja, a prestaje sredinom srpnja, prije nego što završi visinski rast. Rast korijenja kod obične smreke započinje također vrlo rano (polovicom ožujka), maksimum postiže polovicom svibnja i, s malim prekidima u kolovozu i rujnu, prestaje rasti polovicom listopada. Kod obične jele započinje rast korijenja početkom ožujka, postiže maksimum krajem lipnja i bez većih prekida prestaje s rastom sredinom listopada. Kod četinjača nije primijećen jesenski maksimum rasta korijenja kao kod listača.

Prije navedeni autori došli su dalje do zaključka, da je korijenje lužnjaka s najvećim uspjehom proraščivalo sloj vezane gline. Nešto manji uspjeh pokazale su crna i bijela joha, a kod ostalih istraživanih vrsta ta je sposobnost izostala.

Prema *Krameru* i *Kozlowskom* (1960) debljinski rast korijenja počinje ranije nego debljinski rast stabljike, ali se njegovo trajanje produljuje iza prestanka rasta stabljike. Isti autori navode, da kod rasta korijenja u duljinu postoje dvije periode, proljetna i jesenska, a da razdoblje najslabijeg rasta korijenja za vrijeme zime koincidira s razdobljem najnižih temperatura tla, dok perioda najslabijeg rasta ljeti koincidira s razdobljem najniže vlage u tlu.



Köstler (1962) je obavio pregled rezultata vlastitih istraživanja kao i rezultata istraživanja svojih suradnika o zakorjenjivanju šumskog drveća. Autor ukazuje na to, da je poznavanje razvoja korijenja pojedinih vrsta drveća u različitim ekološkim odnosima naročito značajno kod izbora vrsta drveća.

Iz dosadašnjih, nama dostupnih rezultata istraživanja oblika korijenova sistema šumskog drveća možemo zaključiti, da zavisi o genetskoj konstituciji te da na njega mnogo utječu prilike u tlu kao i položaj nadzemnog dijela drveta u sastojini. Tipična tvorba korijenova sistema kao posljedica genetske konstitucije biljke uslijedit će samo tada, ako su prilike u rizosferi povoljne, a u obratnom će se slučaju korijenje oblikovati zavisno o prilikama u tlu.

S obzirom da je sistematska pripadnost našeg jasena nizinskih terena riješena tek nedavno (Fukarek 1954), iz dosadašnjih rezultata istraživanja korijenova sistema jasena ne možemo razabrati, odnose li se rezultati na poljski jasen ili obični jasen (*Fraxinus excelsior* L.), što je naročito dubiozno u područjima gdje mogu rasti obje vrste.

Istraživanjem zakorjenjivanja jasena bavili su se Büsgen (1909), Saks (1954) (citiran po Šimanjuku 1964), Gurski (1959), Šika (1963), Soldatov (1961) i dr.

Zakorjenjivanje poljskog jasena u šumama doline Morave i Olšave u ČSR istražili su Šika i Mraz (1964) i došli do zaključka, da u tamošnjim prilikama ta vrsta stvara prostran korijenov sistem s mnoštvom aktivnih korjenčića, koji su koncentrirani uglavnom u površinskim slojevima tla.

Prema Lobanovu (1960) kod običnog jasena nema pojave mikorize, a nismo je zamijetili tijekom naših istraživanja niti kod poljskog jasena.

Izučavanja zakorjenjivanja šumskog drveća kod nas nalaze se skoro u početku. Istražujući sistematsku pripadnost brijesta, Zlatarić (1954) je usput proučavao i njihovo zakorjenjivanje. Šafar (1955) je istraživao srašćivanja korijenja obične jele, obične smreke i obične bukve, a Šimunović (1955) alepskog bora i pinja.

## 1.2 Postavljanje problema — Posing the problem

Istraživanja zakorjenjivanja poljskog jasena započeli smo u jeseni 1961. godine. Kao područje istraživanja izabrali smo lipovljanske nizinske šume i spačvanski šumski bazen. Ta dva područja dio su posavskih nizinskih šuma u Hrvatskoj, koje se prostiru od Siska do spačvanskoga šumskog bazena te zapremaju prema Emrović-Glavač-Pranjić (1964) više od 200.000 ha. Uz lužnjak poljski jasen je gospodarski najvrednija vrsta i, prema navedenim autorima, zastupljen je u tim šumama po površini i drvnjoj masi s 30 do 40%.

Lipovljanske nizinske šume predstavljaju gornju (uzvodnu) varijantu posavskih nizinskih šuma i, kako ćemo kasnije vidjeti, razlikuju se od spačvanskoga šumskog bazena klimatski, geološki i pedološki.

U našem radu naročito smo iskoristili rezultate istraživanja Dekanića (1959) o utjecaju podzemne vode na pridolazak i uspijevanje šumskog drveća u lipovljanskim posavskim šumama, Horvata (1938, 1963), Anića (1959, 1965), Glavača (1959, 1960, 1962) o fitocenološkim odnosima šumskih zajednica posavskih nizinskih šuma te rezultate istraživanja Emrović-Glavač-Pranjić (1962, 1964) o obliku debla poljskog jasena u različitim šumskim zajednicama.

Pretpostavili smo, da će poljski jasen u različitim šumskim zajednicama oblikovati različit korijenov sistem, što se očekuje kao posljedica reagiranja na raznolike stanišne prilike.

Da bismo potvrdili ili opovrgli svoju pretpostavku, odlučili smo istražiti kod poljskog jasena posebno za svako područje istraživanja i za svaku šumsku zajednicu:

1. oblik korijenova sistema u prostoru ispod panja i njegova okoliša,
2. količinu presjeka horizontalne i kose komponente korijenova sistema u određenim udaljenostima od žilišta te u određenim dubinama tla i
3. volumen i težinu korijenja u određenim dubinama tla.

Prije nego što smo započeli s radom, obavili smo pokusno istraživanje (»pilot« istraživanje). U lipovljanskim nizinskim šumama izabrali smo po 2 stabla poljskog jasena u tri šumske zajednice i to u šumi lužnjaka i običnog graba (*Carpino betuli-Quercetum roboris* Anić 1959), šumi lužnjaka, poljskog jasena i nizinskog brijesta (*Genisto elatae-Quercetum* Horv. 1938 subas. *caricetosum remotae* Horv. 1938) te u šumi poljskog jasena s kasnim drijemovcem (*Leucoio-Fraxinetum angustifoliae* Glav. 1959 subas. *typicum* Glav. 1960). Iskapanje korijenja tih stabala potvrdilo je u izvjesnoj mjeri naše pretpostavke. Stabla smo izabrali u gospodarskoj jedinici »Josip Kozarac«, odjel 157c (šuma lužnjaka i običnog graba), odjel 106d (šuma lužnjaka, poljskog jasena i nizinskog brijesta) i odjel 94c (šuma poljskog jasena s kasnim drijemovcem).

Iza toga smo pristupili razradi najprikladnijih metoda za mjerenje korijenja, modifikaciji postojećih metoda, koje su se mogle prilagoditi našim istraživanjima, izboru šumskih zajednica i tipova šuma, izboru pojedinih stabala te organizaciji terenskog rada na iskapanju korijenja.

Da bismo utvrdili tijek horizontalnog korijenja i njegove ostale osobitosti u površinskih 25 cm tla, za koji smo utvrdili pokusnim istraživanjima da je korijenjem najgušće prorašćen, iskopali smo u navedenom sloju tla na južnoj strani dvaju stabala poljskog jasena sve korijenje. Jedno stablo izabrali smo u gospodarskoj jedinici »Josip Kozarac«, odjel 88a u šumi poljskog jasena s kasnim drijemovcem, a drugo u gospodarskoj jedinici *Vrbanjske šume*, odjel 73d u šumi lužnjaka i običnog graba.

Tijekom istraživanja zainteresirali smo se za sračivanje korijenja poljskog jasena i odlučili ispitati njegovo eventualno postojanje u jednoj mlađoj sastojini u gospodarskoj jedinici »Josip Kozarac«, odjel 191d.

## 2. PODRUČJE ISTRAŽIVANJA — AREA UNDER INVESTIGATION

### 2.1 Geografski položaj — Geographical position

Lipovljanske nizinske šume i Spačvanski šumski bazen nalaze se u dolini Save. Oni su više ili manje udaljeni od njezine lijeve obale. Oba područja ispresijecana su prirodnim i umjetnim pritocima Save.

Gospodarska jedinica »Josip Kozarac« dio je nizinskih posavskih šuma, koje se nalaze zapadno i jugozapadno od sela Lipovljani. Jugozapadna strana jedinice graniči rijekom Trebež i prokopom Veliki Strug, sjeverozapadna rječicom Ilovom, sjeveroistočna cestom I. reda Zagreb-Beograd i jugoistočna mekim putem od sela Stara Subocka do sela Plesma. Nadmorska visina jedinice kreće se od cca 93,5 do cca 99 m, a površina joj iznosi 5.365 ha.

Gospodarske jedinice *Slavir* i *Vrbanjske šume* predstavljaju središnji dio spačvanskoga šumskog bazena. Prva se nalazi južno od sela Otok i sjeverno od nasipa, koji se pruža u smjeru istok-zapad od rijeke Spačve do sela Bošnjaci. Na nasipu je sagrađena cesta, koju tamošnji stanovnici nazivaju »stari drum«. Željeznička pruga Vinkovci-Brčko presijeca gospodarsku jedinicu *Slavir* skoro po polovici u smjeru SSZ-JJI. Gospodarska jedinica *Vrbanjske šume* graniči na sjeveru s gospodarskom

jedinicom *Slavir*, a na jugu ima oblik potkove te obuhvaća zadružni i privatni posjed sela Vrbanja. Željeznička pruga Vinkovci-Brčko prolazi njezinim zapadnim dijelom u smjeru SSI-JJZ.

Površina gospodarske jedinice *Slavir* iznosi 7.259 ha, a gospodarske jedinice *Vrbanjske šume* 9.450 ha. Nadmorska visina tih jedinica iznosi od cca 78 do cca 87 m.

Sve navedene gospodarske jedinice pripadaju prema *Smilaju* (1957), po navodu *Klepca* (1965) šumsko-gospodarskoj oblasti jednodobnih šuma u šumsko-gospodarsko područje Posavije.

## 2.2 Ekološki odnosi — Ecological relations

### 2.21 Klima — Climate

Prema *Skrebu* i *Letniku* (1942) oba istraživana područja spadaju po *Köppenu* u toplo-umjerenu kišnu klimu, a po *de Martonneu* u kontinentalnu varijantu umjerene klime s izrazitom zimom.

Za analizu klime istraživanih područja poslužili smo se prosjecima podataka, koje je izradio *Bertović* (1962) za razdoblje od 1948—1960. godine. Za područje lipovljanskih nizinskih šuma iskoristili smo autorove podatke iz meteorološke stanice III. reda u Lipovljanima, koja je udaljena od grupa istraživanih stabala od cca 4,5—12 km, a za područje spačvanskoga šumskog bazena podatke iz meteoroloških stanica III. reda u Spačvi i Vinkovcima. Meteorološka stanica Spačva udaljena je od pokusnih stabala cca 0,7—6,5 km, a Vinkovci cca 22—31 km.

Zbog bolje usporedbe podataka meteoroloških stanica u Lipovljanima i Spačvi, a da bi se objasnila pojava neočekivane koincidencije podataka tih stanica, prikazani su i podaci meteorološke stanice II. reda u Slavonskom Brodu.

Geografske širine, geografske duljine i nadmorske visine navedenih stanica su slijedeće:

|                |                              |                                 |            |
|----------------|------------------------------|---------------------------------|------------|
| Lipovljani:    | $\varphi = 45^{\circ}24' N,$ | $\lambda = 16^{\circ}54' E Gr,$ | Hs = 143 m |
| Spačva:        | $\varphi = 45^{\circ}03' N,$ | $\lambda = 18^{\circ}54' E Gr,$ | Hs = 82 m  |
| Vinkovci:      | $\varphi = 45^{\circ}17' N,$ | $\lambda = 18^{\circ}49' E Gr,$ | Hs = 85 m  |
| Slavonski Brod | $\varphi = 45^{\circ}09' N,$ | $\lambda = 18^{\circ}01' E Gr,$ | Hs = 95 m  |

Prosjeci za 13 godina (1948—1960.) srednjih mjesečnih i godišnjih temperatura zraka, srednje mjesečne i godišnje relativne zračne vlage, srednjih mjesečnih i godišnjih količina oborina, srednjeg broja dana s jakim vjetrovima (6—8 *Beauforta*), srednjeg broja dana s olujnim vjetrovima ( $\geq 8$  *Beauforta*), srednjih vrijednosti temperature zraka za razdoblje vegetacije, kišni faktor po *Langu*, mjesečni kišni faktor po *Gračaninu* i *de Martonneov* indeks ariditeta za navedene meteorološke stanice prikazani su u tabeli 1.

Klimadijagrami *Bertovića* (1962) prema *Walteru* za navedeno razdoblje te klimadijagrami meteoroloških stanica u Lipovljanima i Spačvi za godine 1954., 1958. i 1960. prikazani su u slici 1.

Kretanje mjesečnoga kišnog faktora prema *Gračaninu* za razdoblje vegetacije prikazano je na grafikonu 1.

Meteorološka stanica u Spačvi smještena je gotovo u sredini spačvanskoga šumskog bazena i sa svih je strana okružena šumom. Lipovljanska meteorološka stanica udaljena je od ruba posavskih šuma cca 3,5 km, a razlika u visini između nje i istraživanog područja iznosi cca 44—49,5 m. *Meteorološka stanica u Spačvi dobro predstavlja istraživano područje za razliku od periferno smještene lipovljanske.*

Poznato je da šuma na svojstveni način utječe na klimu, te da se fitoklima šume razlikuje od klime šumom neobrasle površine. Očito je da šuma djeluje na izvjesnu stabilizaciju temperature. Unutar šume ljeti je hladnije, a zimi toplije nego u polju.

Uspoređujući klimadijagrame i podatke iz tabele (Sl. 1 i Tab. 1) za odabrane meteorološke stanice idući od zapada na istok, vidljivo je smanjenje godišnje količine oborina, *Langova* i *Gračaninova* kišnog faktora, *de Martonneova* indeksa ariditeta kao i povišenje srednje vrijednosti temperature zraka u vegetacijskom razdoblju.

Tab. 1

| Mjesec<br>Month | Lipovljani, 143 m |   | Sl. Brod, 95 m  |   | Vinkovci, 85 m  |   | Spačva, 82 m    |   |
|-----------------|-------------------|---|-----------------|---|-----------------|---|-----------------|---|
|                 | Kf <sub>m</sub>   | Sred. rel. vlaga<br>Mean relat.<br>humidity (%) | Kf <sub>m</sub> | Sred. rel. vlaga<br>Mean relat.<br>humidity (%) | Kf <sub>m</sub> | Sred. rel. vlaga<br>Mean relat.<br>humidity (%) | Kf <sub>m</sub> | Sred. rel. vlaga<br>Mean relat.<br>humidity (%) |
| I               | 216,7             | 80  | 480,0           | 86  | 440,0           | 85  | 490,0           | 87  |
| II              | 47,3              | 77  | 56,0            | 81  | 58,9            | 81  | 74,3            | 84  |
| III             | 6,7               | 72  | 7,1             | 75  | 7,3             | 77  | 8,3             | 78  |
| IV              | 6,0               | 69  | 5,2             | 72  | 5,3             | 70  | 5,8             | 77  |
| V               | 5,6               | 72  | 4,8             | 74  | 4,2             | 71  | 6,0             | 81  |
| VI              | 6,5               | 74  | 5,9             | 74  | 4,1             | 71  | 5,0             | 83  |
| VII             | 3,2               | 73  | 3,3             | 72  | 2,9             | 72  | 3,2             | 81  |
| VIII            | 2,7               | 73  | 3,0             | 71  | 2,8             | 69  | 2,9             | 81  |
| IX              | 3,8               | 76  | 2,7             | 77  | 2,3             | 72  | 3,2             | 85  |
| X               | 6,9               | 80  | 5,7             | 81  | 4,3             | 78  | 6,3             | 87  |
| XI              | 12,9              | 81  | 12,5            | 86  | 10,5            | 85  | 12,7            | 88  |
| XII             | 30,7              | 82  | 32,5            | 88  | 24,2            | 87  | 33,8            | 90  |
| God.<br>Yearly  |                   | 76  |                 | 78  |                 | 77  |                 | 84  |

|   |            |          |          |        |
|---|------------|----------|----------|--------|
| Srednja temp. zraka u<br>vegetacijskom razdoblju<br>— Mean air temperature<br>during the growing period | Lipovljani | Sl. Brod | Vinkovci | Spačva |
|   | 17,5       | 17,6     | 17,9     | 16,9   |
| Langov kišni faktor $\left(\frac{O}{T}\right)$<br>Lang's rain factor                                    | 79,6       | 71,6     | 61,3     | 74,5   |
| De Martonneov indeks aridnosti<br>De Martonne's index of aridity<br>$\left(\frac{O}{T + 10}\right)$     | 41,9       | 37,5     | 32,7     | 38,0   |

U tome čini iznimku meteorološka stanica u Spačvi, podaci koje neznatno odstupaju od podataka meteorološke stanice u Lipovljanima, a relativno znatno odstupaju od susjedne, cca 28 km udaljene meteorološke stanice u Vinkovcima.

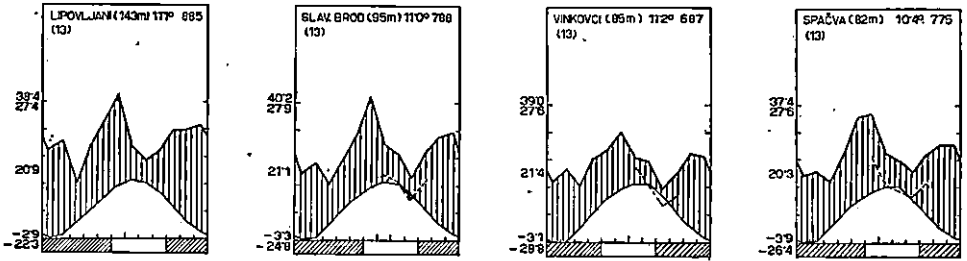
Srednja vrijednost temperature zraka u vegetacijskom razdoblju iznosi prema podacima meteorološke stanice u Lipovljanima 17,5°C, u Slavonskom Brodu 17,6°C, u Vinkovcima 17,9°C i u Spačvi 16,9°C. Moglo se očekivati, da će meteorološka stanica u Spačvi imati vrlo blizak podatak, ako ne i jednak, onoj u Vinkovcima, a ne manji za čitav 1°C, dok u isto vrijeme meteorološka stanica u Lipovljanima ima vrijednost manju za samo 0,4°C, a u Slavonskom Brodu za 0,3°C od vinkovačke. To isto vidljivo je iz kišnog faktora po *Langu*, koji se za Lipovljane razlikuje za 18,3 i za Spačvu za 13,2 od Vinkovaca.

Iz navedenoga vidimo, da je suvisli kompleks spačvanskoga šumskog bazena utjecao na klimu toga područja, što se odrazilo u podacima meteorološke stanice u Spačvi, te da bi se podaci meteoroloških stanica u Lipovljanima i u Spačvi mogli bolje upotrijebiti u našim istraživanjima, kada bi se prva meteorološka stanica nalazila unutar kompleksa lipovljanskih nizinskih šuma, kao što je to slučaj s

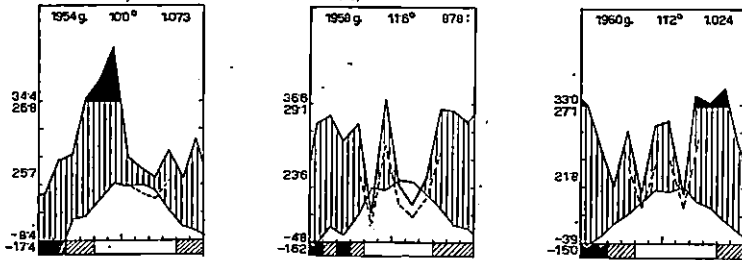
KLIMADIJAGRAM PO WALTERU ZA RAZDOBLJE OD 1948 - 1960 g  
 I ZA GODINE 1954, 1958 i 1960  
 (prema S.Bertoviću)

CLIMAGRAPHS AFTER WALTER FOR THE 1948-1960 PERIOD AND  
 THE YEARS 1954, 1958 and 1960  
 (according to S.Bertović)

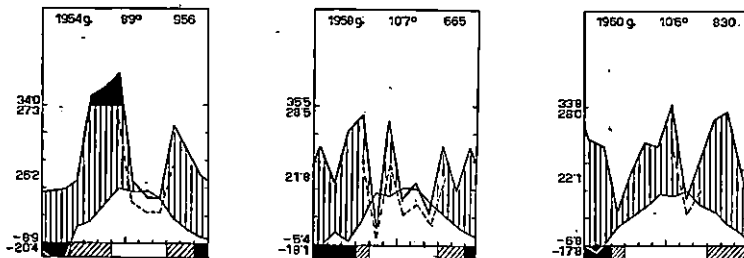
Sl. Fig. 1



LIPOVLJANI

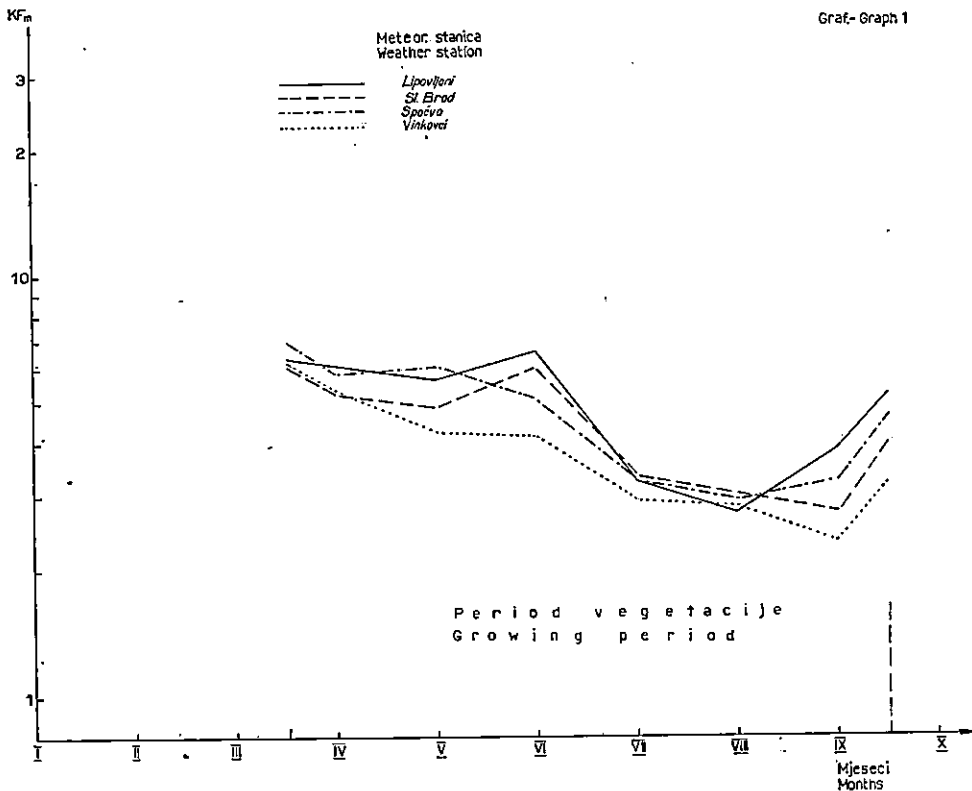


SPAČVA



# KFm ZA PROSJEČNE VRIJEDNOSTI ZA RAZDOBLJE 1948-1960 g.

KFm FOR AVERAGE VALUES FOR 1948-1960 PERIOD



drugom u području spačvanskoga šumskog bazena. Kod postojećeg stanja bili smo prinuđeni koristiti se prilikom uspoređivanja i podacima meteorološke stanice u Vinkovcima, koja je kao i lipovljanska smještena izvan šumskog kompleksa.

Pretpostavili smo da bi se podaci jedne meteorološke stanice, smještene unutar gospodarske jedinice »Jostp Kozarac« razlikovali u apsolutnim iznosima od podataka meteorološke stanice u Spačvi, slično kao što se razlikuju podaci meteoroloških stanica u Lipovljanima i Vinkovcima.

Prema Köppenovoj klasifikaciji klime (Škreb i Letnik 1942) pripadaju oba istraživana područja tipu klime, koji se može izraziti klimatskom formulom  $C f w b x''$ , a u području spačvanskoga bazena javlja se i njegova toplija varijanta, označena klimatskom formulom  $C f w a x''$ , gdje znače:

- C = umjerenu toplu klimu; srednja temperatura najhladnijeg mjeseca između 18 i 2°C;
- f = bez suhog razdoblja;
- w = najsuši dio godine pada u hladno godišnje doba;
- a = srednja temperatura najtoplijeg mjeseca veća od 22°C;
- b = srednja temperatura najtoplijeg mjeseca manja od 22°C;
- x'' = postoje dva maksimuma u godišnjem hodu oborina.

Iz prosječnih podataka tih razdoblja (1948—1960.) vidljivo je da nema, po gornjim autorima navedene, toplije varijante, jer je srednja vrijednost temperature zraka u mjesecu srpnju za meteorološku stanicu u Vinkovcima manja od 22°C (21,5°C).

Potrebno je naglasiti, da su Škreb i Letnik (1942) kod izrade klimatske podjele Hrvatske iskoristili podatke meteoroloških stanica za različita razdoblja te da se broj godina opažanja kretao od 15 do 80. Držimo da su po Bertoviću (1964) sređeni klimatski podaci za nas upotrebljiviji, jer se odnose na isto vremensko razdoblje.

Meteorološki podaci, koji nisu navedeni u tabeli 1 kao srednji minimum najhladnijeg mjeseca, apsolutni minimum temperature u periodu motrenja, srednji maksimum temperature najtoplijeg mjeseca, apsolutni maksimum temperature u periodu motrenja, srednje kolebanje temperature, vlažni (humidni) period, period suhoće, sušni period (aridni), mjeseci sa srednjim minimumom temperature ispod 0°C, mjeseci s apsolutnim minimumom temperature ispod 0°C i razdoblje bez mrazova, vidljivi su iz klimadijagrama (Sl. 1).

Srednju razdiobu smjerova vjetra u % posjedujemo samo za meteorološku stanicu u Slavenskom Brodu. Razdioba je slijedeća:

| S    | SI   | I    | JI  | J   | JZ  | Z    | SZ  | C            |
|------|------|------|-----|-----|-----|------|-----|--------------|
| 11,9 | 12,1 | 15,1 | 3,9 | 3,0 | 6,6 | 15,8 | 7,1 | Tiho<br>24,5 |

S obzirom da se meteorološka stanica u Slavenskom Brodu nalazi u sredini između područja istraživanja, kako geografski tako i prema vrijednostima podataka, poslužiti ćemo se orijentacijski njezinim podacima o razdiobi smjerova vjetra.

Usprkos navedenim nedostacima, koji se javljaju kod usporedbe podataka meteoroloških stanica u Lipovljanima i Spačvi, vidljivo je iz priloženih klimadijagrama (Sl. 1) za opažano razdoblje kao i iz klimadijagrama izabranih godina, da se u Spačvi javlja period suhoće kojega u tom periodu u Lipovljanima nema, a u klimadijagramima izabranih godina, iako se pojavljuje, manje je intenzivan nego u Spačvi. Grafikon mjesečnih faktora prema Gračaninu to također potvrđuje (Graf. 1).

Promatramo li posebno meteorološke podatke stanica u Lipovljanima i Vinkovcima, vidimo da su razlike još izraženije, a iz naprijed navedenoga i upotrebljivije u apsolutnim vrijednostima od razlika podataka meteoroloških stanica u Lipovljanima i Spačvi.

Iz glavnih elemenata klime možemo zaključiti, da područje nizinskih šuma kod Lipovljana ima veću količinu oborina, nešto nižu srednju godišnju vrijednost temperature zraka, nižu srednju vrijednost temperature zraka u vegetacijskoj periodi nego područje spačvanskoga šumskog bazena. Klima područja spačvanskoga šumskog bazena suša je od klime lipovljanskih nizinskih šuma, što se uz različiti matični supstrat (prapor — diluvijalne ilovine) i nešto različite hidrološke prilike odrazilo na tlu: i posredno na način zakorjenjivanja poljskog jasena, a vjerojatno i drugih vrsta šumskog drveća.

## 2.22 Hidrološke prilike — Hydrological conditions

Voda, kao ekološki faktor (bilo oborinska, poplavna ili u tlu) ima presudan utjecaj na sastav nizinskih šuma Posavine. Dugotrajne poplave u donjem tijeku Save, semihumidna klima i osebujan reljef daju tome kraju i njegovoj vegetaciji posebno obilježje.

Poplave, koje se uglavnom zbivaju u proljeće i u jesen posljedica su naglog topljenja snijega u brdima i gorju oko izvora, gornjega i srednjeg tijeka Save i njezinih pritoka, a isto tako i velikih količina kiše za oborinskog maksimuma u jeseni i u proljeće odnosno ranom ljetu. Tada bivaju poplavljene goleme površine Posavine. Naselja, a jednim dijelom i poljoprivredne površine zaštićene su sistemom nasipa. Uz velike vodne recipijente kao što su Lonjsko polje, Mokro polje i Jelas polje, najviše poplavne vode primaju šumske površine.

Prema *Glavaču* (1962) poplava u Posavini može trajati od nekoliko dana do nekoliko mjeseci. Prema njegovu rasporedu poplave i njezinu približnom trajanju u lipovljanskim nizinskim šumama za razdoblje 1947—1956. godine najviše poplavnih dana bilo je u ožujku i studenome. Podaci su uzeti od vodomjerne stanice Donji Trebež i preračunati za šire područje Osmanova polja.

Prema *Dekaniću* (1959) poplave u Posavini dijele se na *direktne i indirektne*. Direktne poplave posljedica su izlivanja rijeke Save iz korita za vrijeme njezina visokog vodostaja. Indirektne poplave nastaju kada pritoci rijeke Save ne mogu utjecati zbog njezina visokog vodostaja, koji, međutim, još nije postigao kritični nivo, kada se i njezina voda izlijeva preko obala. Savski pritoci izazivaju tada poplavu, koje intezitet zavisi o vodostaju rijeke Save i o količini vode, koju donose rječice i potoci njihova slivnog područja. Takve su poplave kratkotrajne.

Područje lipovljanskih i spačvanskih nizinskih šuma obiluje većim i manjim, prirodnim i umjetnim vodotocima, koji se neki prije, a neki kasnije izljevaju za visokih vodostaja rijeke Save. Vrijeme izlivanja zavisi o duljini njihova tijeka od ušća u rijeku Savu do područja koje poplavljuju, a u velikom dijelu i o regulacijskom sistemu (crpne stanice, nasipi i kanali). Regulacijski sistem izgrađen u spačvanskom šumskom bazenu tridesetih godina ovog stoljeća, uz već opisane klimatske prilike, znatnim dijelom je razlog suših prilika u tome području od onih koje vladaju u lipovljanskim nizinskim šumama.

Zavisno o udaljenosti od korita rijeke Save, poplavna voda kreće se brže ili polakše i o tome zavisi krupnoća čestica koje taloži. Tla nizinskih poplavnih šuma neprekidno se obogaćuju mineralnim česticama i organskim tvarima, što povećava njihovu plodnost.

Visina poplavne vode iznosi u depresijama i po nekoliko metara, što zavisi o njihovoj nadmorskoj visini.

Poplava je naročito opasna zimi, kada se stvori ledena ploča koja za vrijeme povlačenja vode ostaje i svojom težinom savija mlada stabalca.

Velik utjecaj na tlo i šumsko drveće ima u šumama Posavine *podzemna voda* (gravitacijska podzemna voda). Prema *Dekaniću* (1959) »to je ona voda, koja slijedi zakon gravitacije i kreće se uslijed sile teže u okomitom i kosom smjeru među šupljinicama tla te ih ispunjuje«, a do takvog kretanja dolazi »kad je tlo na svojoj površini zasićeno higroskopskom i vezanom vodom«.

*Čirić* (1962) definira početak kretanja podzemne vode postignućem maksimuma vezane vode i padom pritiska, kojim se voda drži na vrijednosti ispod 0,5 atm (pF 2,7).

Zapažanja o utjecaju podzemne vode na šumsko drveće kao i o djelovanju šumske vegetacije na razinu podzemne vode datiraju iz prošlog stoljeća. Prema *Lutzu* i *Chandleru* (1962) *Ebermayer* (1889) je utvrdio dublji nivo podzemne vode u šumi nego u susjednom polju, a tu pojavu objasnio je gubitkom vode transpiracijom šumskog drveća.

Za nas zanimljiva istraživanja o utjecaju podzemne vode na pridolazak i uspijevanje šumskog drveća u lipovljanskim nizinskim šumama obavio je *Dekanić* (1959). Autor zaključuje da je kretanje podzemne vode neovisno o blizini vodotoka, te da na njezin vodostaj odnosno oscilacije utječu oborinska i poplavna voda kao i mikroreljef.

Prema istom autoru srednji vodostaji podzemne vode iznosili su u lipovljanskim nizinskim šumama od cca 1 do cca 3,6 m, maksimalno od cca 0,2 m iznad površine tla do cca 1,3 m ispod površine tla i minimalno od cca 3 do 5,6 m.

Od presudne važnosti za dubinu i oscilacije podzemne vode toga područja smatra autor *mikroreljef* te zaključuje, da »apsolutna nadmorska visina ne utječe na dubinu i oscilacije podzemne vode, već da kod toga ima odlučujuću ulogu lokalitet *mikrouvisine i mikrodepresije* odnosno relativna nadmorska visina. Naročito je kod toga važan oblik mikrodepresije. Uslijed toga se događa paradoks, da baru nalazimo na 96,33 m, nizu na 95,91 m, vlažnu gredu na 94,91 m i gredu na 94,55 m apsolutne nadmorske visine«.

Srednja dubina podzemne vode iznosila je u razdoblju istraživanja navedenog autora (1956. i 1957. godine) u bari 107 cm, u nizi 136 cm, na vlažnoj gredi 207 cm i na gredi 245 cm.

Prema *Pušiću* i *Škoriću* (1965) nivo podzemne vode u Lipovljanima (nadmorska visina terena gdje se obavilo mjerenje podzemne vode jest 94,5 m) bio je od siječnja do polovice lipnja blizu površine tla (cca 10 cm), a zatim se tijekom tri naredna mjeseca spustio i u listopadu postigao svoju najnižu točku od cca 3,4 m od površine tla.



Iza toga nivo podzemne vode ponovno se podizao, u prosincu postigao visinu od cca 1 m ispod razine tla i u siječnju se približio površini. Isti autori prikazali su tijekom kretanja podzemne vode u istočnoj Slavoniji (Sikirevci, Babina Greda, Gradište, Cerna) iz kojega se vidi sličnost njegova kretanja tijekom godine s kretanjem nivoa, izmjerena u Lipovljanima. U oba područja koincidiraju visoki nivoi podzemne vode od siječnja do lipnja kao i najniži nivoi u listopadu i studenome.

Prema *Dekaniću* (1959, 1965) kao i *Pušiću* i *Škoriću* (1965) minimalni vodostaji podzemne vode nastupaju u ljeti i jeseni, a maksimalni u proljeće. Zapažena je, međutim, i dnevna promjena oscilacije podzemne vode. Prema *Lutzu* i *Chandleru* (1962) u pošumljenim močvarama New Hampshirea nivo je podzemne vode danju padao, a noću se povećavao. Autori dovode ta kolebanja u vezu s transpiracijom.

Zanimljiva su istraživanja *Holstener-Jørgensena* (1959) korijenova sistema hrasta, bukve i smreke u morenskim tlima s visokom podzemnom vodom u Danskoj. Srednji vodostaj podzemne vode u hrastovoj sastojini iznosio je 95 cm, a bukvoj i smrekinjoj 50 cm. Autor donosi podatke o evapotranspiraciji za hrast, smreku i bukvu na osnovi koje sudi o nekim biološkim osobinama tih vrsta (potrošnja vode, početak transpiracije).

Evaporaciju i transpiraciju kao faktore koji utječu na nivo podzemne vode potrebno je posebno proučiti u nizinskim šumama Posavine. Detaljna mjerenja evapotranspiracije, zasnovana na ekološkim, biološkim i dendrometrijskim istraživanjima (mikroklima, tlo, aktivnost korijenja u različitim godišnjim dobama s obzirom na količinu kisika i ugljičnog dioksida u rizosferi, broj stabala i drvena masa po ha, omjer smjese) dala bi za različite vrste drveća i raznolike tipove šuma vjerojatno zanimljive i upotrebljive rezultate.

U razmatranja o hidrološkim prilikama koje vladaju u lipovljanskim nizinskim šumama i spačvanskom šumskom bazenu možemo zaključiti, da postoje izvjesne razlike između ta dva područja. Iako oba područja čine sastavni dio donje Posavine, *lipovljansko područje mokrije je od spačvanskoga*. Razlog su tome, uz već spomenutu veću količinu oborina u zapadnom dijelu Posavine, intenzivniji hidromelioracijski radovi u području spačvanskoga šumskog bazena.

## 2.23 Geološka povijest i geološki supstrat — Geological history and geological substratum

Oba područja istraživanja dio su Panonske nizine koja je omeđena Alpama, Karpatima, sjevernim dijelom Rodopskog masiva i Dinarskim planinama. Prema *Heraku* (1960) Panonska je nizina dno Panonskog bazena (Panonskog mora), kojega postanak datira iz pliocena (pont). Panonski bazen i niz drugih bazena (Dacijski, Euksinski, Kaspijski, Egejski) dio su Paratethysa, nastaloga na prijelazu iz paleogena u neogen uzdizanjem kopnenog pojasa od Alpa preko Karpata, Balkana i Male Azije u centralni Iran i Afganistan. Paratethys je bio morski pojas, koji se pružao od Lionskog zaljeva uz sjeverni rub Alpa do crnomorskoga, a djelomice i egejskog područja.

Panonski bazen, osamostaljen u gornjem miocenu, neprekidno se iza toga oslađuje i smanjuje, a na kraju neogena skoro isušuje. Njegov ostatak je današnje Blatno jezero.

Za vrijeme oligocena i miocena taloži se u Paratethysu kao i u kasnije nastalim bazenima molasa, tj. posterogetnički sedimentni kompleks, koji je posljedica trošnje i razaranja gorja, nastaloga na prijelazu iz paleogena u neogen. Molasa se sastoji od šljunka, pijeska i gline, a debljina naslage vrlo je velika.

Za diluvija (pleistocen), koji se odlikuje velikim kolebanjima klime (četiri osnovna glacijala i tri interglacijala), nastaje potpuno formiranje riječnih sistema. U to vrijeme dolazi do erozije i akumulacije panonskih rijeka, kojih su posljedica mnogobrojne terase na rubovima riječnih dolina. Ti procesi nastavljaju se u aluviju (holocen), a naročito u postglacijalu. Na oligocensku i miocensku molasu nastavljaju se taložine diluvija i aluvija.

Prema *Kurtagiću* (1956) u području Lonjskoga i Mokrog polja, između kojih se nalaze lipovljanske nizinske šume, rastresiti geološki supstrat predstavljen je diluvijalnim i postdiluvijalnim sedimentima. Ispod depresija koje se nalaze pod

utjecajem poplava (bare, poplavljene nize) nalazimo prema istom autoru postdiluvijalne, ispod greda diluvijalne, a ispod neplavljenih niza kao i na prijelazu iz niza u grede postdiluvijalne i diluvijalne sedimente (ilovine). Neposredno uz Savu nalazimo najmlađi aluvijalni sediment.

Prema *Pušiću i Škoriću (1965)* »dolina Save je nasuta raznolikim aluvijalno-deluvijalnim i diluvijalnim nanosima raznog sastava i starosti«.

Naprijed spomenuta kolebanja klime za diluvijala odražavaju se i u atmosferskom gibanju. Jaki vjetrovi iz područja povremenog zaleđenja odnose u stepske krajeve velike količine sitne prašine, iz koje nastaje prapor ili les. Prema *Heraku (1960)* praporne se naslage nalaze kod nas u sjevernoj Hrvatskoj i Vojvodini, a na osnovi istraživanja *Takšića (1947)* prapor nalazimo u području spačvanskoga šumskog bazena. Budući da se prapor toga područja razlikuje od tipičnoga po većoj zbijenosti, težem mehaničkom sastavu i žućkastoj boji s plavkastom nijansom, nazvan je *močvarni prapor (Katlinić 1960, Pušić i Škorić 1965)*.

## 2.24 Tlo — Soil

Prema *Filipovskom i Čiriću (1963)* istočna Slavonija i aluvijalna dolina Save do sisačke kotline pripadaju zapadnim dijelovima Panonske nizine, koja je izdvojena kao karakteristična geomorfološka cjelina s posebnim pedogenetskim obilježjem.

U oba istraživana područja jasno su izdvojena dva reda tala. Na gredama izvan poplavne zone javljaju se kopnena (terestrična), a u poplavnom području močvarna (semiterestrična) tla. Od kopnenih dolazi u istočnoj Slavoniji *lesvirano tlo* klase A-B-C profila, koje nalazimo na gredama spačvanskoga šumskog bazena, a na gredama lipovijanskih nizinskih šuma je *pseudoglej* klase Ag-Bg-C profila (*Škorić i Racz 1959, Čirić 1965*).

U barama i nizama oba područja istraživanja, na koje utječu poplavna i podzemna voda, kao i u onim nizama gdje nema poplava, ali je aktivni profil tla pod jakim utjecajem podzemne vode, pojavljuju se močvarna tla.

*Gračanin (1951)* je obavio klasifikaciju močvarnih tala na osnovi sadržaja humusa u A-horizontu. Prema njegovoj klasifikaciji koju je kasnije nadopunio *Neugebauer (Dekanić 1962)* u nizama posavskih šuma nalazimo *mineralno-močvarno šumsko tlo* (do 15% humusa u A-horizontu), a u barama *mineralno-organogeno tlo* (od 15%—40% humusa u A-horizontu).

*Pušić i Škorić (1965)* su predložili klasifikaciju močvarnih tala Posavine uzevši u obzir tri glavna faktora koji u tome području utječu na svojstva aktivnog dijela pedosfere. Ta su svojstva: nivo podzemne vode, visina kapilarnog uspona i odnos između brzine doticanja prema sposobnosti tla da propusti vodu kroz svoju masu. Prema spomenutim autorima »kao rezultanta interakcije navedena tri glavna faktora zamočvarivanja javljaju se uglavnom u tri načina transformacije organske i anorganske tvari u tlu, koji u velikoj mjeri određuju morfologiju, opću aktivnost i plodnost. To su:

a) oksidacijski (O) gdje u određenom sloju imamo veći sadržaj i jaču izmjenu zraka u tlu,

b) oksido-redukcijski (OR), gdje je sadržaj i izmjena zraka u tlu relativno malen, i

c) redukcijski (R), gdje u zoni apsolutne saturiranosti tla vodom ili u slučajima blizu te konstante prevladavaju redukcijski procesi izazvani bilo malom količinom zraka, bilo vrlo slabom izmjenom istoga«.

*Pušić i Škorić* promatraju navedene procese u aktivnom profilu tla koji dijele u tri glavna pojasa:

a) površinski, približne dubine od 0—40 cm

b) potpovršinski, približne dubine od 40—100 cm

c) dubinski, približne dubine od 100—200 cm.

Spomenuti autori dali su svakom od navedenih pojasa oznaku procesa (O, OR, ili R) i na taj način dobili 27 teoretski mogućih kombinacija (tipova) zamočvarivanja aktivnog profila tla.

Držimo da će prema klasifikaciji *Pušića* i *Škorića* u području lipovljanskih nizinskih šuma i spačvanskoga šumskog bazena prevladavati slijedeći samostalni tipovi odnosno podtipovi zamočvarivanja:

1. u nizama iznad vodoplavne linije koje su pod utjecajem podzemne vode O-O-R (spačvanski šumski bazen) i O-OR-OR (lipovljanske nizinske šume);
2. u nizama koje su pod utjecajem poplavne i podzemne vode O-OR-R, i
3. u barama OR-R-R.

Između dva spomenuta reda tala (kopnena i močvarna) postoji u prirodi niz podtipova, uvjetovanih u Posavini neoštrom granicom između poplavnoga i nepoplavnog područja. Ta relativno široka granica posljedica je različitih intenziteta poplave i različite duljine njezina trajanja. Za vrlo visokih vodostaja Save dolazi do prekomjernog navlaživanja pojedinih površina koje u pravilu nisu poplavljene (šumski predjel Šumarska Greda gosp. »*Josip Kozaraca*»), a za niskih vodostaja, koji ipak izazivaju poplavu nižih terena, znatne površine ostaju suhe. To se, također, odražuje i u visini podzemne vode. Posljedica tih promjena su različiti smjerovi perkolacije, koji u prvom slučaju (vrlo visok vodostaj rijeke Save) poprimaju umjesto uobičajenog descendentnog ascendentan tijek, a u drugom slučaju (poplave za nižeg vodostaja rijeke Save) umjesto uzlaznoga silazni tijek. Te su promjene manje-više uočljive na profilima takvih tala, pa ona posjeduju osobitosti i kopnenih, i močvarnih tala. Takva prijelazna tla svrstali su *Škorić* i *Racz* (1959) u *vlažni tip pseudogleja i u prijelazno tlo od pseudogleja na mineralno-močvarno tlo*. Prema predloženoj klasifikaciji močvarnih tala od *Pušića* i *Škorića* (1965) bilo bi ih moguće uvrstiti u jednu od 27 kombinacija i na taj način uže definirati.

Osim spomenutih postoje i klasifikacije močvarnih tala doline Save od *Šumakova* (1960) kao i *Kurtagića* (1956) za koje držimo da se u našim istraživanjima mogu manje primijeniti od klasifikacija *Gračanina* (1951) te *Pušića* i *Škorića* (1965); jer su i suviše ekstenzivne.

## 2.25 Geomorfološki odnosi — Geomorphological relations

Najveći utjecaj na šumsku vegetaciju Posavine ima mikrotelje, koji je obilježen mikrouzvisinama i mikrodepresijama. Mikrouzvisine (grede) su uzdignute površine, koje su skoro redovito izvan domašaja poplavnih voda. Unutar mikrodepresije imamo nize i bare. Pod nizama podrazumijevamo površine, na kojima se kraće vrijeme zadržava oborinska i rjeđe poplavna voda, a pod barama površine, gdje dulje vrijeme stagnira poplavna ili oborinska voda (*Dekanič* 1959).

Naša izučavanja zakorjenjivanja poljskog jasena proveli smo u oba područja istraživanja na površinama za koje smo držali da su tipične grede, zatim u nizama koje su pod utjecajem poplavne i podzemne vode kao i u tipičnim barama.

## 2.26 Biotski utjecaji — Biotic influences

Najdublje tragove u posavskim nizinskim šumama ostavio je čovjek. Njegov jači utjecaj datira od polovice prošlog stoljeća, tj. od pojave slavonske hrastovine na europskom tržištu. Do toga vremena služile su te šume za pašu, žirenje i lov. Izvanredna konjunktura lužnjakova drva dovodi do sječa starih slavonskih hrastika. Slavonska šuma mijenja fizionomiju i drevni hrastici bivaju zamijenjeni golemim površinama mladih sastojina.

Čovjek je uvelike utjecao podižući uz obale Save odbrambene nasipe, da bi zaštitio ljudska naselja i poljoprivredne površine od poplave. Zbog odvodnje iskopan je velik broj kanala i produbljeni su mnogi prirodni vodotoci. Hidrotehnički radovi djelovali su na promjenu vodnog režima toga područja, što se često vrlo nepovoljno odrazilo na šumu (*Vajda* 1948).

Ugonom stoke i svinja u posavske šume šire se pašnjačke površine, pastiri oštećuju stabla (poglavito brijesta radi čepovice), na rubovima pašnjačkih površina stoka ugazuje šumsko tlo što dovodi do smanjenja aeracije korijenja i fiziološkog

slabljenja stabala. Svinje potkopavaju stabla, oštećuju korijenje te takva stabla postaju sklona izvalama. Pozitivno djelovanje zabrane paše i žirenja zorno se vidi u lipovljanskim nizinskim šumama. Tu šuma postepeno zauzima bivše pašnjačke površine, prizemno rašće se oporavlja i šumske zajednice poprimaju svoj prirodan izgled.

Fizionomija tih šuma jako je narušena prosijecanjem prosjeka, izgradnjom željezničkih i šumskih pruga, cesta i naselja.

Znatne štete čini u posavskim nizinskim šumama srneća i jelenska divljač odgrizanjem pupova s podmlatka i mladika. Velike štete nanosi jelenska divljač na mladim stabilcima poljskog jasena oštećujući koru. U Posavini nema skoro nijedne mlade sastojine te vrste koja nije znatno oštećena.

Velike štete mogu nastati djelovanjem različitih insekata. Napadi gubara i ostalih štetnih insekata mogu u zajednici s pepelnicom izazvati sušenje hrastovih sastojina. Udruženim djelovanjem holandske bolesti i brijestovih potkornjaka nizinski brijest i vez skoro su nestali iz posavskih nizinskih šuma.

Sušenje krošanja poljskog jasena i ometanje njegove fruktifikacije uzrokuje jasenova pipa, a tako fiziološki oslabljena stabla napadaju jasenovi potkornjaci. Poljski jasen često je oštećen rakom (uleknuti i bradavičasti rak jasena).

U zadnje vrijeme provode se smišljene akcije u svrhu zaštite tih sastojina od golobrista gubara i ostalih štetnih insekata uz upotrebu suvremenih metoda i sredstava (aviometoda, kemijska sredstva), a na pomolu je jača primjena još efikasnijih kemijsko-bioloških metoda kojima se neće u tolikoj mjeri narušavati šumski ekosistemi.

Poluparazit žuta imela naseljuje se na grane hrasta i svojim sisaljka prodire u njegove provodne elemente, odakle crpe vodu i mineralne tvari. Stablo od toga slabi i postaje podložno napadu štetnika i bolesti.

U tijeku obnove sastojine u poplavnom području znatne poteškoće mogu izazvati različiti korovi, kao što su šaševi, sitine, busika, prutasta zlatna šiba i dr.

## 2.3 Fitocenološki odnosi — Phytocenological relations

Nizinske šume Posavine sastavljene su od više vegetacijskih tipova, koji se u tom području zakonito smjenjuju, zavisno o mikroreljefu te poplavnoj i podzemnoj vodi.

Presudan utjecaj vode na sastav tih šuma opazio je već 1886. godine *Josip Kozarac*. Zanimljiv je njegov navod: »Umanji li se potrebna (stanovita) zaliha vlage, onda će na takvu tlu hrast, prekorači li zaliha vode stanovitu mjeru, onda će na takvu tlu jasen bolje uspijevati«. *Kozarac* je uočio da se čiste jasenove sastojine nalaze na mokrim tlima, koja su većim dijelom godine pod vodom.

Na osnovi omjera smjese i kvalitete debila lužnjaka, jasena i brijesta razvrstao je *Kozarac* sastojine brodskih i gradiških nizinskih šuma u tri grupe. U prvu grupu svrstao je sastojine, gdje jasen i brijest ne prekoračuju 10% od ukupne drvene mase, a koje se većim dijelom nalaze u suhom tlu. U drugu grupu svrstava sastojine, u kojima jasen i brijest sudjeluju s 30—40% i koje uspijevaju na površinama, koje su izvrgnute poplavi 7 mjeseci godišnje. U treću grupu svrstava sastojine, u kojima jasen sudjeluje s 50% i više, gdje jasen zaostaje u kvaliteti i gdje su tla više vlažna nego suha. Svojim izvanrednim zapažanjem postavio je *Kozarac* temelje suvremenih tipoloških istraživanja nizinskih šuma Posavine.

Istraživanjem vegetacije, ekoloških prilika i šumsko-gospodarskih obilježja posavskih šuma bavilo se od vremena *Kozarca* do danas više istraživača i šumskih stručnjaka kao *Anić*, *Babogredac*, *Beck-Mannagetta*, *Benić*, *Crnadak*, *Dekanić*, *Emrović*, *Fukarek*, *Glavač*, *Gračanin*, *Horvat*, *Kalinić*, *Klepac*, *Kurtagić*, *Levaković*, *Nenadić*, *Petračić*, *Plavšić*, *Pranjić*, *Racz*, *Smilaj*, *Šafar*, *Škorić*, *Strepački*, *Vajda*, *Zlatarić* i dr.

Jedan od značajnih radova, koji je obuhvatio i nizinske posavske šume je studija botanika *Ive Horvata*, objavljena 1938. godine pod naslovom »*Biljnosociološka istraživanja šuma u Hrvatskoj*«. U opisu raščlanjenja poplavne šume lužnjaka autor naglašuje, da je trajanje stagniranja vode jedan od presudnih čimbenika, koji tu djeluju i na osnovi toga predskazuje daljnje raščlanjenje zajednice u osnovne vegetacijske jedinice, što je u kasnijim istraživanjima i potvrđeno (*Horvat* 1950, *Anić* 1959, *Glavač* 1959, 1960, 1961). Potvrđena je i autorova pretpostavka, da u nizinskim

posavskim šumama dolazi poljski jasen (*Fukarek* 1954), a ne kako se prije mislilo obični jasen.

Anić (1959) je svrstao posavske nizinske šume u oblast unutrašnjih šuma i dalje u skupinu šuma mokrih i vlažnih terena. Autor je razradio geomorfološke i edafske čimbenike kao i hidrološke prilike koje vladaju u području navedene skupine šuma, te na osnovi toga kao i florističkog sastava razradio njihovu podjelu u šumske cenoze. Kod davanja naziva cenzama autor daje prednost edifikatorskim vrstama, a kod opisa cenoza posvećuje pažnju kako florističkom sastavu po slojevima tako i ekološkim zahtjevima i biološkim svojstvima glavnih vrsta drveća, te šumsko-gospodarskim momentima. Anić (1965) se posebno zalaže za raščišćivanje fitocenološke nomenklature. Autor navodi »da bi u samom nazivu biljne zajednice trebalo obuhvatiti, koliko je to moguće s gledišta botaničkih kriterija: gospodarsko značenje zajednice, važnost karakterističnih vrsta, princip jedinstvenosti i jednoobraznosti u sistemu formiranja naziva«. Anić smatra da kod davanja naziva šumskoj zajednici između drveća koje je izgrađuje »treba dati prednost onome, koje u konkretnom slučaju ima najviše ekološko i ekonomsko značenje na dotičnom staništu«, pa dalje navodi: »Problem edifikatorskih vrsta nije od tolike važnosti za fitocenologiju kao fundamentalnu nauku, ali je on svakako od velike važnosti u šumarstvu«.

Na temelju fitocenoloških istraživanja *Horvata* (1938) kao i vlastitih izradio je *Glavač* (1962) fitocenološko raščlanjenje posavskih nizinskih šuma. Raščlanjenje se odnosi na područje uz Savu od Rugvice ispod Zagreba do zaključno Spačvanskoga šumkog bazena.

To raščlanjenje poslužilo je kod sastava tablica drvnih masa za poljski jasen te za istraživanje oblika debela poljskog jasena u različitim šumskim zajednicama Posavine (*Emrović-Glavač-Pranjić* 1962, 1964). Osnova za ta istraživanja je svrstavanje pokusnih ploha u 7 tipova šuma koji ulaze u tri osnovne šumske fitocenoze kako slijedi:

- I. Šuma poljskog jasena s kasnim drijemovcem — Forest of Narrow-leaved Ash with summer snowflake (*Leucoio-Fraxinetum angustifoliae* Glav. 1959 subas. *typicum* Glav. 1960):
  - tip 1. najvlažnija varijanta (F<sub>1</sub>) — Type 1. The most humid variant (F<sub>1</sub>),
  - tip 2. osrednje vlažna varijanta — Type 2. Moderately humid variant (F<sub>2</sub>),
  - tip 3. manje vlažna varijanta — Type 3. Less humid variant (F<sub>3</sub>).
- II. Šuma lužnjaka, nizinskog brijesta i poljskog jasena — Forest of Pedunculate Oak, Field Elm and Narrow-leaved Ash (*Genisto-Quercetum* Horv. 1938) subas. *caricetosum remotae* Horv. 1938):
  - tip 4. najvlažnija varijanta (Q<sub>1</sub>) — Type 4. The most humid variant (Q<sub>1</sub>).
  - tip 5. osrednje vlažna varijanta (Q<sub>2</sub>) — Type 5. Moderately humid variant (Q<sub>2</sub>).
  - tip 6. manje vlažna varijanta (subas. *carpinetosum betuli* Glav. -960) (Q<sub>3</sub>) — Type 6. Less humid variant (subas. *carpinetosum betuli* Glav (Q<sub>3</sub>).
- III. Šuma lužnjaka i običnog graba — Forest of Pedunculate Oak and Hornbeam (*Quercu-Carpinetum croaticum* Horv. 1938 subas. *ruscetosum aculeati* Horv. 1950):
  - tip 7. (C) — Type 7 (C).

Tipovi šuma, idući od 1. do 7., pokazuju postupno smanjenje vlažnosti i pravičan porast krivulje obličnih brojeva stabala poljskog jasena. Statističkim analizama autori su dokazali, da su se klasifikacijom ploha po fitocenološkim principima dobile grupe kojima se oblik debela i stabla (obični broj, obični kvocijent) signifikantno razlikuju.

### 2.31 Šuma poljskog jasena s kasnim drijemovcem — Forest of Narrow-leaved Ash with summer snowflake

Šuma poljskog jasena razvija se kod nas, prema *Aniću* (1959), u nizinskim predjelima čitave Panonske nizine te u području mediteranskih i submediteranskih rijeka. U posavskim nizinskim šumama nastava ta šumska zajednica najniže deprese koje su izvrgnute jakom utjecaju poplavne i podzemne vode. Cenoza se razvija

na mineralno-organogenom močvarnom i šumskom mineralno močvarnom tlu (s količinom humusa u A-horizontu koja se približava donjoj granici količine humusa mineralno-organogenog močvarnog tla) na površini koje skoro čitavu godinu stagnira voda. Prema Aniču (1959) na tom terenu tvori poljski jasen čiste sastojine, jer je konkurencijska sposobnost drugih vrsta slaba. Prema istom autoru te su sastojine lošeg uzrasta iz ekoloških i bioloških razloga, sklop je nepotpun (Fot. 1), stabla imaju izgled panjače, debla su zakrivljena, ali je regeneracija sastojine moguća, jer poljski jasen brzo prirašćuje u visinu i na taj način izbjegava opasnost od poplave.

Glavač (1959) je opisao tu šumsku zajednicu u Posavini na osnovi fitocenoloških snimaka iz Lipovljana, Dubice, Javičke grede, Kamara i Spačve. Kao karakteristične vrste asocijacije izlučio je: *Fraxinus angustifolia*, *Leucoium aestivum*, *Cardamine dentata* i *Urtica radicans*, a kao diferencijalne vrste asocijacije prema ostalim zajednicama sveze: *Alisma lanceolatum*, *Teucrium scordium*, *Roripa amphibia*, *Carex vesicaria* i dr.

U toj šumskoj zajednici ima poljski jasen zadebljan donji dio debla i prema Emrović-Glavač-Pranjić (1964) oblični broj i oblični kvocijent u odnosu na druge dvije šumske zajednice imaju najmanje vrijednosti te iznose  $f = 0,349$  i  $q = 0,551$ .

### 2.32 Šuma lužnjaka, nizinskog brijesta i poljskog jasena — Forest of Pedunculate Oak, Field Elm and Narrow-leaved Ash

Šuma lužnjaka, nizinskog brijesta i poljskog jasena (slavonska šuma lužnjaka, hrvatska šuma lužnjaka, poplavna šuma hrasta lužnjaka s velikom žutilovkom) zauzima najveću površinu u posavskim nizinskim šumama.

Hrvat (1938) je opisao navedenu subasocijaciju na osnovi fitocenoloških snimaka s različitim područja Posavine, te smatra da slavonska šuma lužnjaka postiže u toj subasocijaciji svoj biljnosociološki optimum. Lokalno karakteristične vrste te šumske zajednice su: *Carex remota*, *Carex strigosa*, *Rumex sanguineus*, *Cerastium silvaticum* i *Rubus caesius*.

Šuma lužnjaka, nizinskog brijesta i poljskog jasena uspijeva na šumskom mineralno-močvarnom tlu, koje u rasponu od pseudogleja i parapodzolastog tla na gredama pa do mineralno-organogenog tla u barama ima niz podtipova. Varijabilnost toga tipa tla odrazuje se uglavnom u debljini A-horizonta, u količini humusa u A-horizontu te u dubini pojave glej-horizonta, a uvjetovana je razlikom u trajanju poplavlivanja, razlikama u maksimalnom, minimalnom i srednjem nivou podzemne vode te vjerojatno razlikom u matičnom supstratu (diluvijalne ilovine, prapor). Iz navedenoga proizlazi da prizemno rašće, koje karakterizira šumu lužnjaka, nizinskog brijesta i poljskog jasena ima relativno široku amplitudu pridolaska s obzirom na prilike. To smo u izvjesnom smislu potvrdili pronalaženjem lokalno karakterističnih vrsta i najčešćih pratilaca te šumske zajednice u ekološkim grupama prizemnog rašća po Ellenbergu (1963).

Ellenberg je obavio približnu podjelu prizemnog rašća submontanskih šuma srednje i jugozapadne Europe s obzirom na njihov odnos prema vlazi u tlu i reakciji tla. U odnosu prema vlazi razvrstao je vrste u 6 grupa s pretežnim pridolaskom, kako slijedi:

- grupa I. u suhim tlima,
- grupa II. u svježim (osrednje suhim do osrednje vlažnim) tlima,
- grupa III. u svježim do vlažnim tlima,
- grupa IV. u vlažnim, odnosno promjenljivo vlažnim do osrednje mokrim tlima,
- grupa V. u osrednje mokrim tlima,
- grupa VI. u mokrim tlima.

U svakoj grupi razlikuje autor 5 stupnjeva u odnosu vrsta na reakciju tla. Stupanj 1 znači da vrsta dolazi pretežno u tlima vrlo kisele reakcije, 2 : kisele, 3 : umjereno kisele, 4 : slabo kisele i 5 : neutralne do alkalične reakcije.

Lokalno karakteristične vrste i najčešće pratilice šume lužnjaka, nizinskog brijesta i poljskog jasena, koje sadrži Ellenbergov popis, pripadaju slijedećim ekološkim grupama: *Glechoma hederacea* III. 3, *Rubus caesius* III. 5, *Carex remota* IV. 3, *Carex strigosa* IV. 4—5, *Ranunculus repens* V. 3, *Lycopus europaeus* VI. 4—5, *Galium palustre* VI. 4—5.

| Šumska zajednica<br>Forest community                                  | Gospodarska jedinica<br>Management unit | Odsjek<br>Subcompt. | Starost<br>Age*** | Broj stabala<br>No. of stems,<br>n/ha | Temeljnica<br>Basal area,<br>m <sup>2</sup> /ha | Drvena masa<br>Volumen, m <sup>3</sup> /ha | Omjer smjese<br>Mixture proportion                               |
|---|---|---------------------|-------------------|---------------------------------------|---|--|--|
| <i>Leucoio-Fraxinetum angustifoliae</i> subas.<br><i>typicum</i> (J*) | Josip Kozarac                           | 6 e                 | 63                | 752                                   | 29,90   | 244  | jas** 0.9, hr 0.1, vrba  |
|   | Josip Kozarac                           | 88 a                | 66                | 855                                   | 33,89   | 302  | jas 0.8, br 0.1, vrba 0.1, hr                                    |
|   | Vrbanjske šume                          | 55 b                | 81                | 524                                   | 25,75   | 268  | jas 0.6, hr 0.4, br  |
|   | Vrbanjske šume                          | 63 l                | 75                | 526                                   | 29,13   | 362  | hr 0.5, jas 0.4, gr 0.1, br, klen                                |
|   | Vrbanjske šume                          | 74 g                | 75                | 735                                   | 32,00   | 378  | jas 0.7, hr 0.3, br  |
| <i>Genisto elatae</i> - <i>Quercetum</i> subas.<br><i>caricetosum</i> | Josip Kozarac                           | 94 a                | 65                | 530                                   | 28,34   | 339  | jas 0.5, br 0.4, hr 0.1, topola                                  |
|   | Josip Kozarac                           | 95 a                | 73                | 483                                   | 24,97   | 282  | jas 0.5, hr 0.3, br 0.2  |
|   | Vrbanjske šume                          | 70 b                | 78                | 574                                   | 22,93   | 260  | jas 0.6, hr 0.4, gr, žestilj                                     |
| <i>Carpino betuli</i> - <i>Quercetum</i> roboris                      | Josip Kozarac                           | 141 c               | 70                | 710                                   | 28,07   | 325  | hr 0.6, jas 0.1, br 0.1, gr 0.1, lipa 0.1, joha                  |
|   | Josip Kozarac                           | 148 d               | 65                | 697                                   | 24,53   | 269  | hr 0.6, gr 0.2, jas 0.1, br 0.1, lipa, klen, bukva, topola, joha |
|   | Josip Kozarac                           | 157 c               | 85                | 672                                   | 37,39   | 505  | hr 0.5, jas 0.2, gr 0.2, br — joha 0.1                           |
|   | Vrbanjske šume                          | 73 d                | 73                | 815                                   | 28,10   | 281  | hr 0.3, jas 0.3, gr 0.3, klen — lipa 0.1                         |
|   | Slavir                                  | 71 d                | 74                | 913                                   | 30,75   | 292  | gr 0.5, hr 0.3, jas 0.1, br 0.1                                  |

J\* = Šuma poljskog jasena s kasnim drijemovcem — Forest of Narrow-leaved Ash with snowflake

LBJ = Šuma lužnjaka, nizinskog brijesta i poljskog jasena — Forest of Pedunculate Oak, Field Elm, and Narrow-leaved Ash

LG = Šuma lužnjaka i običnog graba — Forest of Pedunculate Oak and Hornbeam

jas\*\* = poljski jasen — *Fraxinus angustifolia*, hr — hrast lužnjak — *Quercus robur*, br = brijest — *Ulmus* sp., gr = obični grab — *Carpinus betulus*, vrba = bijela vrba — *Salix alba*, topola = jagnjed, bijela i siva topola — *Populus nigra, alba et canescens*, joha = crna joha — *Alnus glutinosa*, klen = *Acer campestre*, žestilj = *Acer tataricum*, lipa = *Tilia*, bukva = *Fagus silvatica*

\*\*\* stanje starosti 1963. godine — Age in 1963

Vidimo da se vrste, na temelju kojih smo obavili izbor navedene šumske zajednice, kreću u pogledu svojih zahtjeva na vlagu i reakciju tla unutar relativno širokih granica od ekološke grupe III. 3 do VI. 4—5.

Moramo naglasiti da je *Ellenberg* svoja opažanja obavio na, doduše, istim vrstama, ali iz nešto drugačijeg klimatskog područja (srednje i jugozapadne Europe), koje su najvjerojatnije zastupljene ekotipovima.

Znatnije razlike u tlu odrazuju se i u sastavu vegetacije. U graničnom pojasu sa šumom poljskog jasena (inicijalna faza ili tip 4.) obilnije je u toj šumskoj zajednici zastupljen poljski jasen kao i vrste prizemnog rašća, koje indiciraju veliku vlažnost tla (*Leucoium aestivum*, *Alisma plantago*, *Glyceria fluitans* i dr.), a bliže gredama (subasocijacija s običnim grabom ili tip 6.) pojavljuju se vrste reda *Fagetalia* (*Scrophularia nodosa*, *Moehringia trinervia*, *Catharinea undulata*, *Carpinus betulus* i dr.), a omjer smjese mijenja se u korist lužnjaka.

U srednjedobnim sastojinama šumske zajednice *Genisto-Quercetum* subas. *caricetosum remotae* zastupane su uglavnom sve tri gospodarski važne vrste drveća Posavine: lužnjak, nizinski brijest i poljski jasen, a njihov omjer smjese zavisi, osim o već spomenutom, najvećim dijelom o načinu gospodarenja. Nizinski brijest je, na žalost, iz mnogih sastojina te šume potpuno nestao — što je posljedica napada holandske bolesti — tako da slavonska šuma nema više onu fizionomiju, koju je imala 1938. godine kada ju je opisao *Horvat*.

U sastojinama navedene šumske zajednice lužnjak proizvodi najfinije drvo, po kojem se slavonska šuma proćula širom svijeta.

Oblični broj i oblični kvocijent poljskog jasena u šumi lužnjaka, nizinskog brijesta i poljskog jasena stoje po svojoj vrijednosti u sredini između tih vrijednosti, dobivenih u prethodnoj šumskoj zajednici te u šumi lužnjaka i običnog graba ( $f = 0,436$ ,  $q = 0,642$ ).

### 2.33 Šuma lužnjaka i običnog graba — Forest of Pedunculate Oak and Hornbeam

Šuma lužnjaka i običnog graba (lužnjakova šuma sušeg tipa, šuma hrasta lužnjaka i običnog graba s bodljikavom veprinom) nastava na visokim neplavljenim gredama Posavine i predstavlja klimatogenu zajednicu toga područja.

Tipiska oznaka tla greda lipovljanskih nizinskih šuma jest pseudoglej. Na gredi spačvanskoga šumskog bazena, gdje smo izabrali stabla poljskog jasena zbog ispitivanja njegova zakorjenjivanja, nalazi se lesivirano tlo (parapodzolasto tlo).

Sintetsku tabelu šume lužnjaka i običnog graba sastavio je *Glavač* (1960) na osnovi fitocenoloških snimaka iz lipovljanskih nizinskih šuma kao i Brezovice kod Siska. Sintetska tabela te subasocijacije koju donosi *Horvat* (1963) ne slaže se u potpunosti s navedenom tabelom *Glavača* (npr. sadrži među pratilicama *Fraginus ornus*, koji se ne pojavljuje na gredama lipovljanskih nizinskih šuma, a niti na gredama spačvanskoga šumskog bazena, gdje smo odabirali stabla poljskog jasena za naša istraživanja).

*Horvat* (1938) donosi iz greda spačvanskoga šumskog bazena 2 fitocenološke snimke koje se podudaraju s našom snimkom, ali u usporedbi sa sintetskom tabelom *Glavača* (1960) te snimke ne sadrže vrste reda *Populetalia* i *Alnetalia* (*Alnus glutinosa*, *Frangula alnus*, *Solanum dulcamara*, *Carex brizoides*, *Carex strigosa*, *Rumex sanguineus*, *Cerastium silvaticum*, *Mnium undulatum*), ili se one u njima pojavljuju u manjoj mjeri (*Carex remota*, *Circea lutetiana*).

S obzirom da još nije u potpunosti riješeno pitanje dokle dopire na istok asocijacija *Quercu-Carpinetum croaticum*, a budući da se spačvanski šumski bazen nalazi u području za koje se pretpostavlja da je na granici između navedene asocijacije i šumske zajednice *Quercu-Carpinetum serbicum quercetosum farnetto Bertović*, 1960), shvatili smo šumsku zajednicu na gredi spačvanskoga šumskog bazena identičnom onoj, koja se nalazi na gredama lipovljanskih nizinskih šuma, tj. sa šumom lužnjaka i običnog graba.

Na gredama lipovljanskih nizinskih šuma stupanj udjela bodljikave veprine (*Ruscus aculeatus*), po kojoj je označena navedena subasocijacija, neznan je. Kako se i inače ne slaže u potpunosti floristički sastav šume lužnjaka i običnog graba na gredama Posavine s već spomenutom sintetskom tabelom te subasocijacije po



Tab. 3

| Gospodarska jedinica<br>Management unit                                  | Odsjek<br>Subcompt. | Starost<br>sastojine*<br>Stand age | Tip šume<br>Stand type | Tekući brojevi<br>stabala<br>Serial numbers<br>of trees | Ukupni broj<br>stabala<br>Total number<br>of trees |
|--|---------------------|------------------------------------|------------------------|---|--|
| »Josip Kozarac«  | 6 e                 | 63                                 | J                      | 39, 40  | 2  |
| »Josip Kozarac«  | 88 a                | 66                                 | J                      | 28, 29, 30, 31, 32, 33,<br>34, 35, 36, 37               | 10   |
| »Josip Kozarac«  | 94 a                | 65                                 | LBJ                    | 63, 64, 65, 66, 67, 68,<br>69, 70                       | 8  |
| »Josip Kozarac«  | 95 a                | 73                                 | LBJ                    | 58, 59, 60, 61, 62, 71, 72                              | 7  |
| »Josip Kozarac«  | 141 c               | 70                                 | LG                     | 43, 44, 45, 46, 47                                      | 5  |
| »Josip Kozarac«  | 148 d               | 65                                 | LG                     | 48, 49, 50, 51, 52                                      | 5  |
| »Josip Kozarac«  | 157 c               | 85                                 | LG                     | 53, 54, 55, 56, 57                                      | 5  |
| »Vrbanjske šume«   | 55 b                | 81                                 | J                      | 14, 15, 16, 17,   | 4  |
| »Vrbanjske šume«   | 63 l                | 75                                 | J                      | 10, 11, 12, 13  | 4  |
| »Vrbanjske šume«   | 74 g                | 75                                 | J                      | 18  | 1  |
| »Vrbanjske šume«   | 70 b                | 78                                 | LBJ                    | 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9                               | 9  |
| »Vrbanjske šume«   | 73 d                | 73                                 | LG                     | 19, 20, 21  | 3  |
| »Slavir«   | 71 d                | 74                                 | LG                     | 22, 22a, 23, 24   | 4  |
| Sveukupan broj istraživanih stabala — Total number of investigated trees |                     |                                    |                        |   | 67   |

Gospodarska jedinica  
Management unit

»Josip Kozarac«  
Lipovljani

J = 12 stabala — trees

LBJ = 15 stabala — trees

LG = 15 stabala — trees

Gospodarske jedinice  
Management units

»Slavir«, »Vrbanjske šume«  
Spačvanski bazen

J = 9 stabala — trees

LBJ = 9 stabala — trees

LG = 9 stabala — trees

Horvatu (1963), poslužili smo se nazivom *Carpino betuli-Quercetum roboris* Anić 1959 em. Anić 1965. Držimo da takav naziv šumske zajednice više odgovara, jer sadrži naziv biljaka koje dominiraju u tvorbi sastojine, kako u gornjoj tako i u srednjoj i donjoj varijanti posavskih nizinskih šuma.

U srednjedobnoj, dobro uzgojenoj sastojini šume lužnjaka i običnog graba zauzima lužnjak dominantnu i nuzgrednu etažu stabala, a u podstojnoj se etaži nalazi obični grab. Sklop te šume je gust (Pot. 2). U sastojinama navedne šumske zajednice imaju i lužnjak, i poljski jasen najveći prirast drvene mase.

\* stanje starosti 1963. godine — Age in 1963

Poljski jasen dolazi u šumi lužnjaka i običnog graba pojedinačno ili u manjim grupama, a vrijednosti obličnog broja i obličnog kvocijenta tu su najveće ( $f = 0,478$ ,  $q = 0,663$ ).

### 3. METODA RADA — WORKING METHOD

Istraživanje korijenova sistema poljskog jasena proveli smo stavljajući težište na korijenje horizontalnoga i kosog smjera. Smatramo da spoznaja o položaju i kretanju te komponente korijenova sistema daje dobar uvid u prilike, koje vladaju u rizosferi. Položaj i kretanje horizontalnoga i kosog korijenja utvrdili smo *metodom presjeka ili profila*.

Oblik korijenova sistema utvrdili smo *iskapanjem korijenja u prostoru ispod panja i njegova okoliša*, a volumene i težine korijenja odredili smo pomoću *uzoraka određena volumena iz različitih dubina tla*.

#### 3.1 Rad na terenu — Field work

##### 3.11 Izbor stabala poljskog jasena — Choice of trees of Narrow-leaved Ash

Izučavanje zakorjenjivanja poljskog jasena obavili smo na dominantnim stablima u sastojinama, starima od 60—80 godina. Pretpostavljali smo da će korijenov sistem dominantnih stabala biti normalno razvijen, tj. da u rizosferi zauzima sličan položaj kao i krošnja tih stabala u sloju drveća. *Göhre i Wagenknecht (1955)* dokazali su to kod crvenog hrasta (*Quercus borealis maxima* Sarg.), pa pretpostavljamo da je sličan slučaj i s ostalim vrstama šumskog drveća ako se nalaze u sastojini (vidi poglavlje 1.1).

U sastojinama, starima 60—80 godina poljski jasen već započinje zaostajati u visinskom rastu kao i u debljinskom prirastu, stoga smo pretpostavili da se do te dobi u dovoljnoj mjeri razvio sav korijenov sistem, da bi se moglo prosuđivati o njegovu obliku i položaju njegove horizontalne i kose komponente.

Šumske zajednice odabrali smo unutar spomenutih granica starosti sastojina. Njihov izbor obavljen je na osnovi *karakterističnih i diferencijalnih vrsta*. Kod toga smo nastojali pronaći tipove šuma koji u florističkom, ekološkom i sindinamskom pogledu predstavljaju optimalne faze tih šumskih zajednica. Prema *Glavaču (Emrović-Glavač-Pranjić 1962, 1964)* u šumi poljskog jasena s kasnim drijemovcem to je tip šume 2. (varijanta  $F_2$ ), a u šumi lužnjaka, nizinskog brijesta i poljskog jasena tip šume 5. (varijanta  $Q_2$ ). Tip šume 7. predstavljen je šumom lužnjaka i običnog graba (C). Izbor optimalne faze u šumi lužnjaka, nizinskog brijesta i poljskog jasena predstavljao je izvjesnu poteškoću, što je i razumljivo s obzirom na relativno veliko područje rasprostiranja, u kojemu pridolazi ta šumska zajednica, kako je to izneseno u poglavlju o fitocenološkim odnosima.

Dominantna stabla poljskog jasena izabrali smo, kako slijedi:

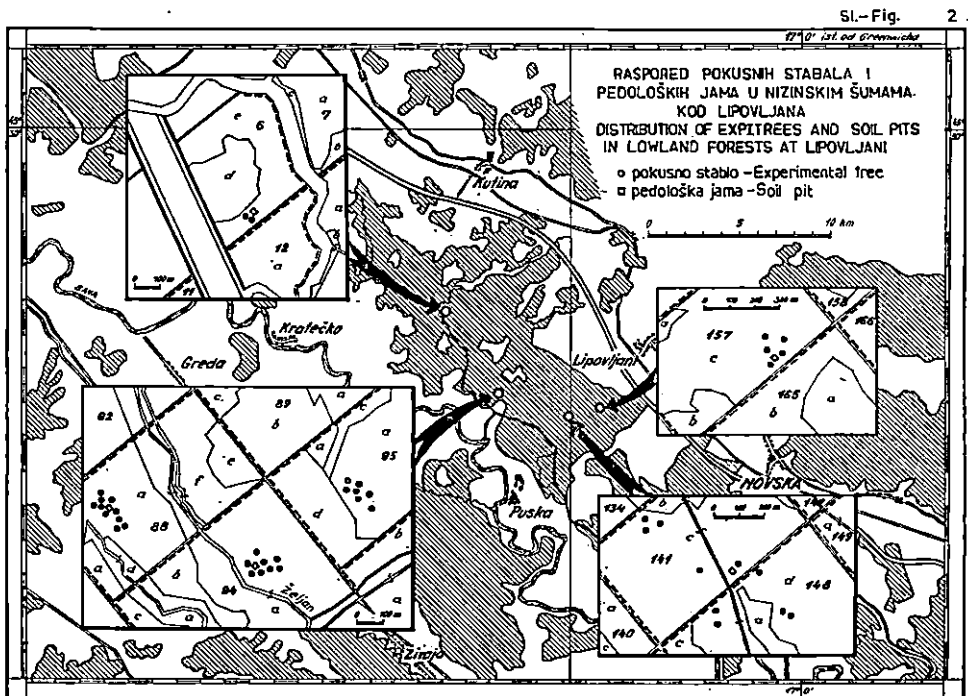
1. U šumskoj zajednici *Leucoio-Fraxinetum* subas. *typicum* 21 stablo (u lipovljanskim nizinskim šumama 12, u spačvanskom šumskom bazenu 9 stabala);

2. U šumskoj zajednici *Genisto-Quercetum* subas. *caricetosum remotae* 24 stabla (u lipovljanskim nizinskim šumama 15, u spačvanskom šumskom bazenu 9 stabala) i

3. U šumskoj zajednici *Carpino betuli-Quercetum roboris* 22 stabla (u lipovljanskim nizinskim šumama 15, u spačvanskom šumskom bazenu 7 stabala).

Svako istraživano stablo obilježeno je rednim brojem i velikim slovom K. Tekući brojevi započeti su u spačvanskom šumskom bazenu u gosp. j. »Vrbanjske šume«, odjel 70b, a završeni su brojem 72, a u lipovljanskim nizinskim šumama u gosp. j. »Josip Kozarac«, odjel 95a. Od istraživanja stabala broj 25, 26, 27, 38, 41 i 42 odustali smo zbog zarušivanja jama. Tekući broj stabla 22 ponavlja se i označen je s 22a.

Osnovni taksacijski elementi sastojina prikazani su u tabeli 2, a raspored istraživanih stabala u tabeli 3 i slikama 2 i 3.



### 3.12 Izmjera stabala — Measurement of trees

Svakom izabranom stablu poljskog jasena kao i susjednim stablima kojih se krošnje dotiču ili zadiru u krošnju pokusnog stabla, zatim svakom stablu podstojne etaže koje se nalazilo u dohvat projekcije krošnje istraživanog stabla izmjerili smo prsni promjer, promjer žilišta 30 cm iznad tla, totalnu visinu i promjer krošnje. Svako susjedno stablo ozna-



čeno je, polazeći od istočne strane istraživanog stabla u smjeru kretanja kazaljke na satu, velikim slovom abecede. Iza toga snimljena je situacija ispitivanog stabla kao i susjednih stabala te unesena na milimetarski papir u mjerilu 1 : 100 (Sl. 4—6).

Prsni promjeri, promjeri žilišta, totalne visine, promjeri krošanja i drvne mase istraživanih stabala poljskog jasena vidljivi su u Tab. 4.

Tab. 4

| Broj stabla<br>No. of tree | d <sub>1,3</sub><br>cm | Visina<br>Tree height<br>m | m <sub>v</sub><br>m <sup>3</sup> | d panja<br>d of stump<br>cm | d krošnje<br>d of crown<br>m | Broj stabla<br>No. of tree | d <sub>1,3</sub><br>cm | Visina<br>Tree height<br>m | m <sub>v</sub><br>m <sup>3</sup> | d panja<br>d of stump<br>cm | d krošnje<br>d of crown<br>m |
|----------------------------|------------------------|----------------------------|----------------------------------|-----------------------------|------------------------------|----------------------------|------------------------|----------------------------|----------------------------------|-----------------------------|------------------------------|
| 1                          | 29                     | 24,5                       | 0,68                             | 40                          | 4,7                          | 37                         | 44                     | 26,0                       | 1,18                             | 58                          | 8,8                          |
| 2                          | 25                     | 24,2                       | 0,51                             | 35                          | 4,1                          | 39                         | 29                     | 26,5                       | 0,62                             | 46                          | 6,3                          |
| 3                          | 27                     | 25,5                       | 0,63                             | 39                          | 4,7                          | 40                         | 35                     | 26,0                       | 0,82                             | 50                          | 6,9                          |
| 4                          | 38                     | 28,6                       | 1,39                             | 53                          | 6,8                          | 43                         | 31                     | 25,5                       | 0,90                             | 39                          | 4,5                          |
| 5                          | 31                     | 29,0                       | 0,94                             | 40                          | 5,4                          | 44                         | 42                     | 28,0                       | 1,78                             | 50                          | 5,9                          |
| 6                          | 31                     | 28,5                       | 0,92                             | 41                          | 5,3                          | 45                         | 39                     | 27,5                       | 1,51                             | 50                          | 5,1                          |
| 7                          | 27                     | 23,5                       | 0,57                             | 39                          | 4,6                          | 46                         | 35                     | 29,0                       | 1,30                             | 47                          | 2,8                          |
| 8                          | 27                     | 26,5                       | 0,65                             | 38                          | 5,3                          | 47                         | 39                     | 28,0                       | 1,54                             | 51                          | 8,4                          |
| 9                          | 28                     | 24,5                       | 0,64                             | 37                          | 5,6                          | 48                         | 30                     | 25,0                       | 0,83                             | 43                          | 4,5                          |
| 10                         | 37                     | 26,0                       | 0,90                             | 54                          | 4,9                          | 49                         | 34                     | 27,0                       | 1,14                             | 47                          | 6,1                          |
| 11                         | 39                     | 26,2                       | 0,98                             | 59                          | 5,3                          | 50                         | 45                     | 28,0                       | 2,03                             | 60                          | 8,5                          |
| 12                         | 42                     | 27,5                       | 1,19                             | 68                          | 5,8                          | 51                         | 27                     | 23,5                       | 0,63                             | 36                          | 5,3                          |
| 13                         | 37                     | 28,5                       | 1,02                             | 61                          | 5,2                          | 52                         | 36                     | 26,0                       | 1,22                             | 47                          | 7,3                          |
| 14                         | 39                     | 23,5                       | 0,84                             | 58                          | 7,3                          | 53                         | 36                     | 29,0                       | 1,37                             | 49                          | 4,6                          |
| 15                         | 47                     | 23,5                       | 1,10                             | 80                          | 8,4                          | 54                         | 41                     | 29,0                       | 1,76                             | 49                          | 6,3                          |
| 16                         | 46                     | 24,5                       | 1,16                             | 74                          | 5,3                          | 55                         | 40                     | 27,0                       | 1,56                             | 50                          | 6,2                          |
| 17                         | 36                     | 19,5                       | 0,54                             | 60                          | 7,2                          | 56                         | 35                     | 29,5                       | 1,32                             | 44                          | 5,3                          |
| 18                         | 38                     | 27,8                       | 1,04                             | 57                          | 6,2                          | 57                         | 35                     | 28,0                       | 1,25                             | 44                          | 4,9                          |
| 19                         | 33                     | 24,0                       | 0,95                             | 44                          | 5,3                          | 58                         | 32                     | 26,0                       | 0,89                             | 48                          | 8,8                          |
| 20                         | 28                     | 23,5                       | 0,67                             | 35                          | 3,8                          | 59                         | 29                     | 20,3                       | 0,56                             | 37                          | 3,8                          |
| 21                         | 38                     | 24,5                       | 1,28                             | 45                          | 7,8                          | 60                         | 32                     | 18,0                       | 0,61                             | 42                          | 4,8                          |
| 22                         | 39                     | 26,0                       | 1,43                             | 55                          | 8,3                          | 61                         | 35                     | 22,0                       | 0,88                             | 43                          | 5,6                          |
| 22 a                       | 37                     | 26,5                       | 1,31                             | 50                          | 6,5                          | 62                         | 30                     | 21,0                       | 0,62                             | 38                          | 4,4                          |
| 23                         | 32                     | 26,0                       | 0,98                             | 40                          | 8,0                          | 63                         | 30                     | 27,0                       | 0,82                             | 41                          | 5,1                          |
| 24                         | 29                     | 28,0                       | 0,87                             | 39                          | 5,7                          | 64                         | 33                     | 27,0                       | 0,98                             | 43                          | 6,9                          |
| 28                         | 45                     | 28,5                       | 1,40                             | 72                          | 9,7                          | 65                         | 34                     | 28,0                       | 1,08                             | 41                          | 6,3                          |
| 29                         | 35                     | 25,5                       | 0,79                             | 50                          | 6,4                          | 66                         | 32                     | 27,5                       | 0,94                             | 35                          | 5,2                          |
| 30                         | 36                     | 26,8                       | 0,91                             | 53                          | 9,7                          | 67                         | 34                     | 28,5                       | 1,10                             | 46                          | 6,9                          |
| 31                         | 30                     | 25,0                       | 0,61                             | 45                          | 7,6                          | 68                         | 33                     | 25,5                       | 0,92                             | 42                          | 5,0                          |
| 32                         | 39                     | 26,0                       | 0,98                             | 55                          | 7,0                          | 69                         | 32                     | 28,5                       | 0,98                             | 41                          | 5,4                          |
| 33                         | 42                     | 27,0                       | 1,16                             | 64                          | 7,6                          | 70                         | 43                     | 23,0                       | 1,36                             | 52                          | 4,8                          |
| 34                         | 30                     | 25,5                       | 0,62                             | 45                          | 6,0                          | 71                         | 38                     | 17,0                       | 0,83                             | 50                          | 6,0                          |
| 35                         | 36                     | 27,0                       | 0,91                             | 47                          | 5,6                          | 72                         | 33                     | 22,5                       | 0,81                             | 44                          | 5,1                          |
| 36                         | 32                     | 27,5                       | 0,77                             | 43                          | 6,4                          |                            |                        |                            |                                  |                             |                              |

### 3.13 Metoda profila — The profile method

Metoda profila (metoda presjeka) sastoji se u brojenju ili mjerenju presjeka korijenja horizontalnoga i kosog smjera u profilu tla koji je iskopan uz istraživano stablo. U tu svrhu kopa se jama pravokutnog tlocrta, dulja strana koje je okomita na radius debla istraživanog stabla (Sl. 4—6).

Navedena se metoda već upotrebljavala u šumarstvu. *Rubner* (1960) navodi istraživanja zakorjenjivanja šumskog drveća koja su obavili *Brückner* i *Jahn* (1932). Oni su se posredno poslužili metodom profila. *Köstler* (1962) preporučuje kopanje profila tla, 50 cm udaljenog od sredine panja istraživanog stabla zbog prepariranja korijenja, a u svrhu njegova fotografiranja. Tu metodu već dugo upotrebljavaju voćari. *Kolesnikov* (1962) je opisuje između ostalih metoda i navodi, da su je upotrebljavali *Oskamp* i *Batjer* (1932), *Artuh* (1935), *Dragavcev* (1936, 1956), sâm autor (1935, 1956) i *Rubin* (1955). Metodu profila iskoristio je *Weller* (1964) kao i *Miljković* (1965).

Metoda profila daje dobar uvid u raspored korijenja horizontalne i kose komponente korijenova sistema s obzirom na dubinu tla i njegove genetske horizonte, a ne obuhvaća korijenje, koje okomito prodire u tlo. Ta metoda prikladna je za istraživanja zakorjenjivanja u kojima je potrebno obuhvatiti veće površine i veći broj stabala, a smatrali smo da je to u našim izučavanjima neophodno.

Da bismo metodu mogli upotrijebiti za istraživanja zakorjenjivanja šumskog drveća u prirodnim sastojinama, modificirali smo je u slijedećem:

1. Kako bismo izbjegli subjektivnost kod izbora mjesta, kopali smo profile na južnoj strani istraživanog stabla tako, da im sredina bude okomita na smjer sjever-jug koji prolazi centralnom osi stabla.

2. Kopali smo dvije jame u kojima smo iskoristili 4 profila (šira, okomita stijena tla u kojoj smo brojili i mjerili presjeke korijenja). Udaljenost prve jame od istraživanog stabla kao i njihova međusobna udaljenost iznosila je 1,0 m, a širina jame 0,6 m (Sl. 4—6).

Profile smo označili rimskim brojevima; njihove udaljenosti od žilišta istraživanog stabla iznosile su:

|            |   |       |
|------------|---|-------|
| Profil I   | — | 1,0 m |
| Profil II  | — | 1,6 m |
| Profil III | — | 2,6 m |
| Profil IV  | — | 3,2 m |

Za veći broj profila odlučili smo se kako bismo mogli uspoređivati njihove podatke, odabrati one koji su najpogodniji za prosuđivanje o položaju horizontalnoga i kosog korijenja, te da bismo mogli pratiti dinamiku toga korijenja u tlu.

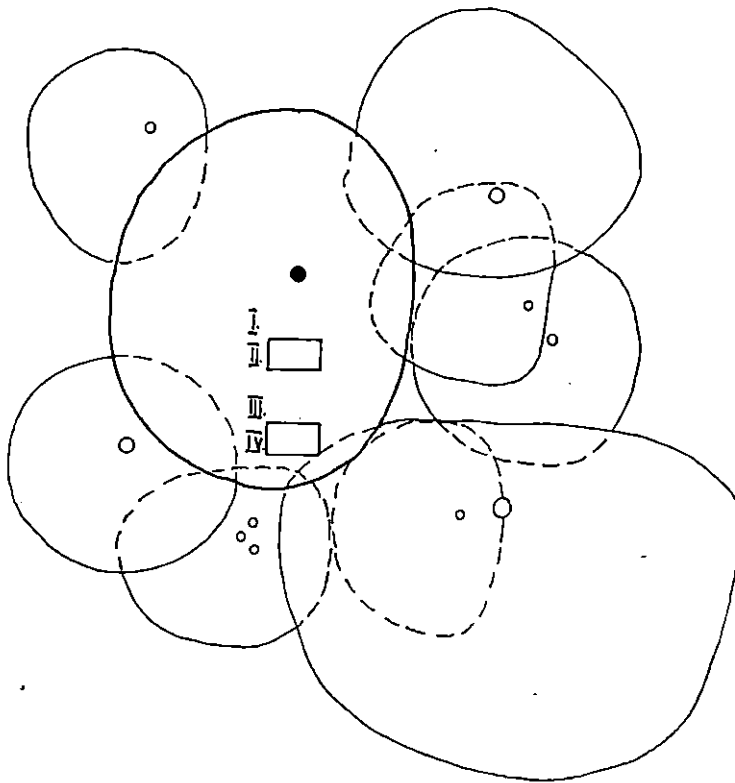
#### 3.131 Dimenzije profila — Profile dimensions

Jame su iskolčene u dužini od 1,3 m, širine 0,6 m, a posebno je označena njihova sredina. Iza toga pristupilo se njihovu kopanju, pa su produbljivane dokle god se na stijenama profila pojavljivalo korijenje. Okomit položaj stijene profila postignut je upotrebom libele.

PROJEKCIJE KROŠANJA I PROFILA  
 PROJECTIONS OF TREE CROWNS AND PROFILES

Sl.-Fig 4

Gosp. jedinica : "JOSIP KOZARAC"  
 Management unit : "JOSIP KOZARAC"  
 Odsjek-Subcompt : 88 a  
 Stablo br.-Tree No.36

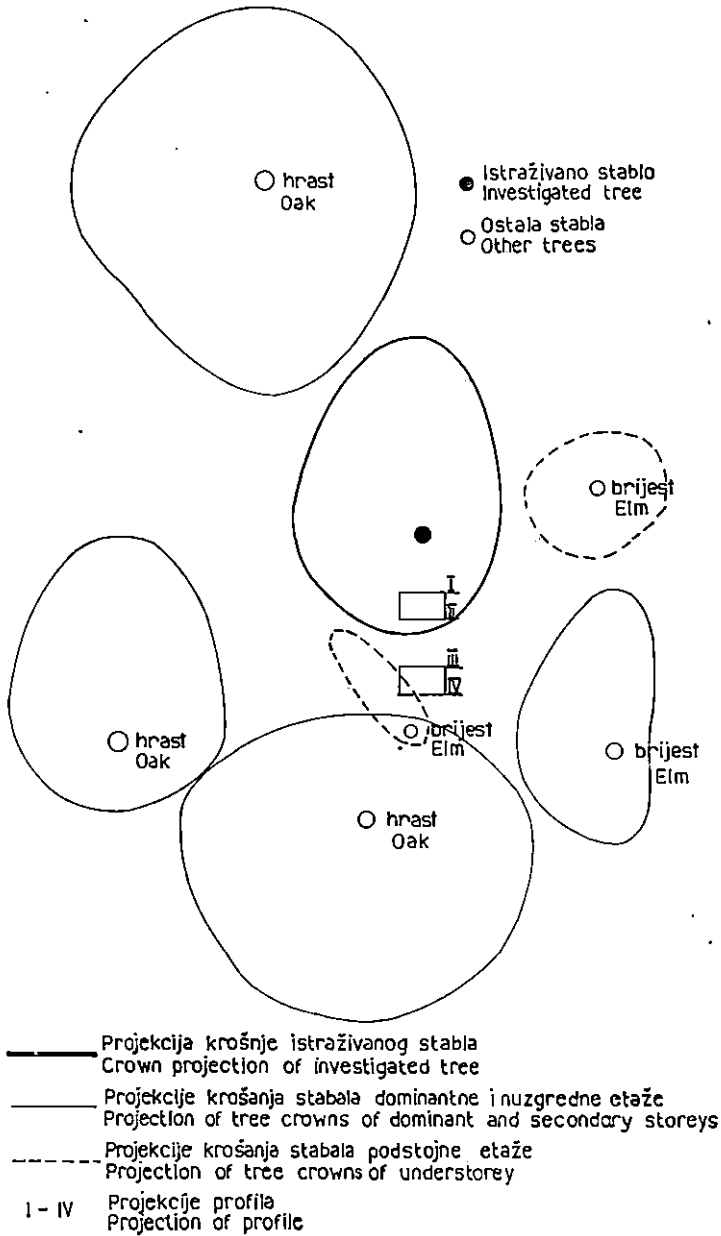


- Projektija krošnje istraživanog stabla  
Crown projection of investigated tree
- Projektije krošanja stabala dominantne i nuzredne etaže  
Projection of tree crowns of dominant and secondary storeys
- - - Dio projekcije krošnje koja zadire u susjedno više stablo  
Part of crown penetrating into neighbouring higher tree
- I-IV. Projektija profila - Projection of profile
- Istraživano stablo - Investigated tree
- Ostala stabla / jasecy - Other trees / Ash /

PROJEKCIJE KROŠANJA I PROFILA  
 PROJECTIONS OF TREE CROWNS AND PROFILES

Gospodarska jedinica: „JOSIP KOZARAC”  
 Management unit : „JOSIP KOZARAC”  
 Odsjek-Subcompt. : 94 a  
 Stablo br.-Tree No. : 69

Sl.  
 Fig. 5

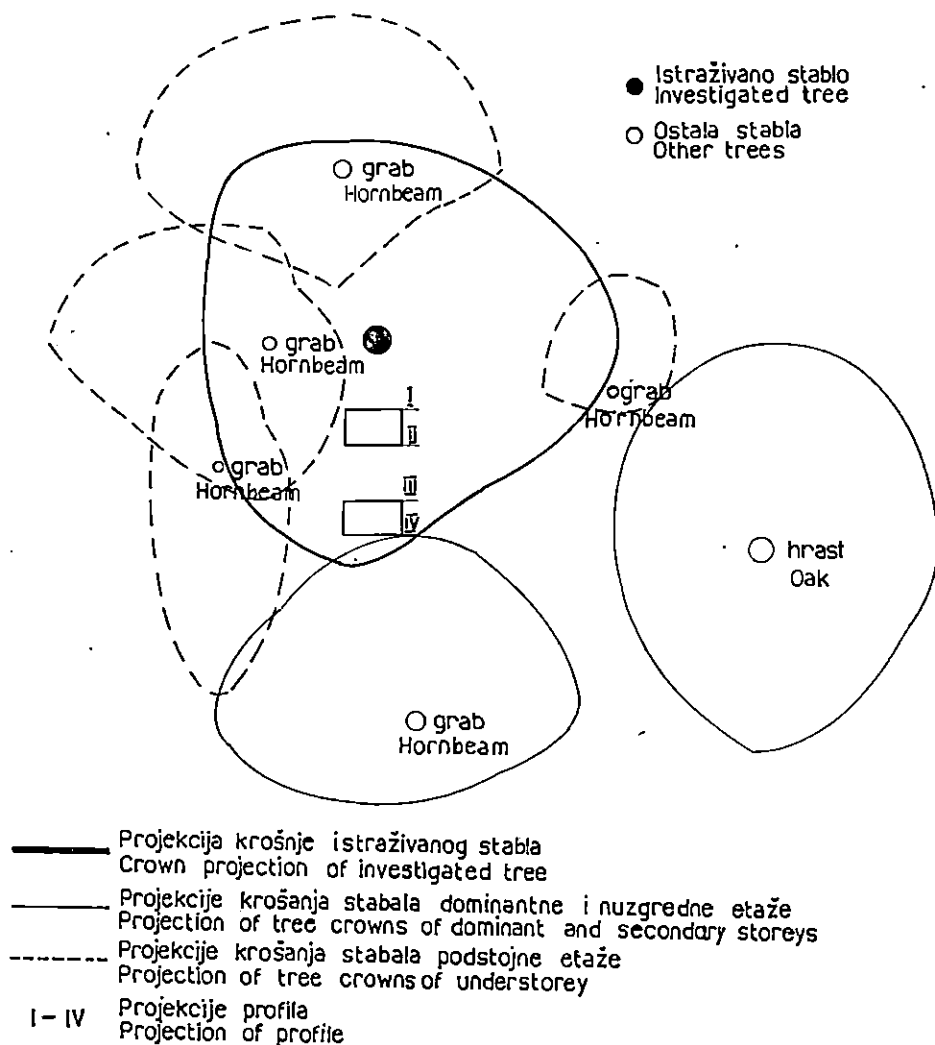




PROJEKCIJE KROŠANJA I PROFILA  
 PROJECTIONS OF TREE CROWNS AND PROFILES

Sl. 6  
 Fig. 6

Gospodarska jedinica:  
 Management unit: „SLAVIR”  
 Odsjek - Subcompt. : 71 d  
 Stablo br. - Tree No. : 22



### 3.132 Razlikovanje korijenja pojedinih vrsta drveća — Root differentiation of individual tree species

Prije nego što smo pristupili mjerenju presjeka korijenja upoznali smo morfološke razlike korijenja pojedinih vrsta drveća. Razlikovanje smo utvrdili pomoću standardnog povećala (povećanje 5 X). Morfološke razlike između presjeka korijenja vrsta drveća koje smo nalazili u našim profilima (izuzev bijelu vrbu) vidljive su u fotografijama 1 do 6. Fotografije prikazuju površine presjeka korijena promjera 1—1,5 cm, uvećane 7 X. Naročito se lako razlikovalo korijenje poljskog jasena od korijenja ostalih vrsta zbog izrazito svijetložute boje kore.

### 3.133 Mjerenje presjeka korijenja u profilu — Measurement of the cross-section of roots in the profile

Stijena profila prethodno se pripremi skidanjem tankog sloja tla (5—10 mm) kako bi se presjeci korijenja mogli determinirati i mjeriti, a iza toga se na njoj naznače genetski horizonti tla. Na stranice okvira, unutrašnje dimenzije kojega iznose 1 X 1 m, napeli smo u razmacima od 10 cm najlon-uzicu te smo tako njegovu površinu podijelili u 100 dm<sup>2</sup>. Okvir je zatim stavljen na profil tako da je njegova sredina, tj. oznaka 0,5 m došla na prethodno označenu sredinu profila. Tamo gdje je dubina profila bila veća od 1 m, okvir je svojim gornjim unutrašnjim rubom postavljen u ravinu površine tla. U profilima kojih dubina nije prelazila 1 m, okvir je stavljen na dno jame.

Na pripremljen milimetarski papir najprije je ucrtan okvir, a zatim genetski horizonti tla. Iza toga pristupilo se mjerenju presjeka korijenja posebno za svaki označeni dm<sup>2</sup> te njihovu ucrtavanju na odgovarajuće mjesto u milimetar papiru. Ucertavanje je obavljeno u mjerilu 1 : 10, a mjerenje pomoću promjerke s milimetarskom podjelom i noniusom (Fot. 7—8). Presjeci korijenja poljskog jasena unošeni su na milimetarski papir običnom olovkom, a ostalih vrsta drveća olovkama u boji.

Presjeci korijenja označeni su:

- 0,5 — 3 mm s ●
  - 3,1 — 8 mm s ○
  - 8,1 — 13 mm s △
- od 13,1 mm na više u mjerilu s  
ispisivanjem promjera.

Prvi debitantski stupanj (0,5—3 mm) obuhvaća obrašćujuće, a ostali skeletno korijenje. Za debljiinske stupnjeve od 5 mm odlučili smo se zbog toga, što na taj način u drugom debljiinskom stupnju obuhvaćamo sve ono skeletno korijenje koje obiluje obrašćujućim korijenjem. Kod skeletnog korijenja poljskog jasena, promjera većih od 8 mm, pojava obrastajućeg korijenja rijetka je. Ista pojava utvrđena je kod voćaka (Kolesnikov 1962, Miljković. 1965).

Kod profila, dubljih od 1 m obavljen je iza mjerenja površine od 1 m<sup>2</sup> odgovarajući pomak okvira od dna jame.

Navedenim načinom mjerenja dobiveni su podaci presjeka i broja korijenja horizontalnoga i kosog smjera posebno za slojeve tla od po 10 cm, a posebno za genetske horizonte tla.

### 3.14 Uzorci za utvrđivanje volumena i težine korijenja — Samples for determining the volume and weight of roots

Uzorke za volumene i težine korijenja uzimali smo u profilima, udaljenima 1 m od žilišta istraživanog stabla (profili I). U njima su prethodno uzeti uzorci za pedološke analize. Raspored pedoloških profila vidljiv je u slikama 2 i 3. U svrhu uzimanja uzoraka dali smo načiniti čelični valjak zapremine 8 dm<sup>3</sup> (promjera baze 21 i visine 23,1 cm). Smatrali smo da je takav valjak s obzirom na dimenzije povoljan zbog zabijanja u tlo, prorašćeno korijenjem koje je pružalo velik otpor, kao i zbog transportiranja uzoraka do laboratorija. S valjkom manjih dimenzija dobili bismo vjerojatno manje upotrebljive uzorke.

Rub vrha cilindra bio je zaoštren, a baza providena odgovarajućom čeličnom pločom zbog zabijanja u tlo. Uzorci su uzimani zabijanjem cilindra horizontalno u sredinu profila. Prvi uzorak uzimao se uz površinu tla, a ostali su slijedili ispod njega. S obzirom na oštećenje profila koje nastaje prilikom uzimanja uzoraka pribjegli smo određenom razmaku između uzoraka (4 cm). Uzorci su uzeti uz stabla broj 2, 5, 11, 13, 19, 33, 34, 47, 54 i 65, a obilježeni su kako slijedi:

| Oznaka uzorka | Uzorak iz dubine |
|---------------|------------------|
| I             | 2—23 cm          |
| II            | 27—48 cm         |
| III           | 52—73 cm         |
| IV            | 77—98 cm         |

Ukupno je uzeto 38 uzoraka. Nakon prispjeća u laboratorij uzorci su podvrgnuti posebnom postupku koji ćemo opisati kasnije.

### 3.15 Iskapanje korijenja ispod i oko panja — Excavating roots below and around stump

Da bi se u potpunosti utvrdio oblik korijenova sistema kao i njegov položaj u tlu, potrebno je obaviti sistematsko iskapanje. Kod istraživanja korijenova sistema drveća to je dugotrajan i skup posao. Kolesnikov (1962) preporučuje u tu svrhu tzv. metodu »skeleta«, koja se sastoji u pomnom odstranjivanju zemlje od korijenja. To se obavlja dobrim dijelom golim rukama uz upotrebu sitnog alata (šila, vilice i dr.). Prema Holstener-Jørgensenu (1959) to je učinjeno upotrebom jakog mlaza vode iz šmrka. U našim istraživanjima odlučili smo se za potpuno otkapanje korijenja koje se nalazilo u valjku tla s površinom baze 2 m<sup>2</sup>. Promjer baze valjka iznosio je 159,6 cm. Terenska izvedba toga iskapanja sastojala se u slijedećem:

1. Od stabala poljskog jasena, kod kojih su utvrđeni presjeci korijenja, izabrana su i srušena u spačvanskom šumskom bazenu stabla broj 12, 14, 20, 21, 22, 22a i 23a, a u lipovljanskim nizinskim šumama stabla broj 35, 37, 43, 48, 54, 65 i 66 (Tab. 3—4).

2. Oko panja s centrom u njegovoj sredini opisan je krug polumjera 79,8 cm ( $P = 2 m^2 =$  baza valjka), a iza toga iskopom kružnog rova oblikovan je valjak spomenute dimenzije baze i visine prema pretpostavci prodiranja vertikalnog korijenja (Fot. 9—10).

3. Nakon toga pristupilo se čišćenju korijenja od zemlje uz korišćenje željeznih vilica, klinova i lopatica. Ako je vertikalno korijenje prodiralo dublje nego što je iznosila visina valjka, obavljeno je naknadno iskapanje.

4. Tako iskopan i očišćen dio korijenova sistema (Fot. 11) izvučen je iz rova i smješten na pogodnom prostoru radi fotografiranja.

Smatrali smo da uvid u taj dio korijenova sistema, nadopunjen podacima metode profila, može poslužiti za ocjenjivanje njegova oblika. Sličnom metodom poslužili su se *Kreutzer* (1961) i *Bibelriether* (1962, 1963), a da je nisu kompletirali drugim metodama. Držimo da je uvid samo u dio korijenova sistema u području panja nepotpun, a naročito kod *plittkoga* i *čupavog* korijenova sistema, jer se glavna masa korijenja nalazi izvan tog prostora.

### 3.16 Snimanje korijenja — *Measurement of roots*

U svrhu snimanja korijenja načinjen je drveni okvir dimenzija unutrašnjeg ruba  $2 \times 2$  m. U stranice okvira nanescena je decimetarska podjela, a na svakih 20 cm napeta je najlon-uzica. Za snimanja okvir je stavljen neposredno ispred panja s korijenom, a zbog jasnijeg raspoznavanja korijenja na fotografiji upotrijebili smo kod snimanja bijelu pozadinu (Fot. 21—23).

## 3.2 Laboratorijski rad — *Laboratory work*

### 3.21 Određivanje volumena i težine korijenja — *Determining the volume and weight of roots*

Uzorci koji su prispjeli s terena i namijenjeni za utvrđivanje volumena i težine korijenja (poglavlje 3.14) stavljeni su u vodu da dođe do bržeg odvajanja korijenja i tla. Trajanje močenja uzoraka bilo je različito, a zavisilo je o postotku gline i humusa. Nakon močenja pristupilo se ispiranju korijenja. Razmočeni uzorak stavljen je u veliko sito s otvorima promjera 1 mm te su mlazom vode odstranjene od korijenja čestice tla. Iza toga odvojeno je korijenje poljskog jasena od korijenja ostalih vrsta, a zatim ostavljeno na papiru, da se s njega ocijedi površinska voda. Volumen korijenja utvrđen je menzuriranjem na  $1 \text{ cm}^3$  točnosti. Iza ponovnog cijedenja korijenje je sušeno u termostatu, i to 24 sata kod temperature od  $60^\circ \text{C}$ , a kod temperature od  $105^\circ \text{C}$  do konstantne težine. Korijenje je vagano na 0,01 g točnosti.

### 3.3 Statistička obrada podataka — Statistical processing of data

#### 3.31 Obrada podataka presjeka korijenja — Processing of root cross-section data

Presjeci korijenja, preneseni s profila na milimetarski papir, razvrstani su prema područjima istraživanja, tipovima šuma i profilima s obzirom na njihovu udaljenost od istraživanih stabala poljskog jasena, a zatim grupirani prema dubinama tla od 10 cm. Iza takvog grupiranja obavljeno je daljnje razvrstavanje u tri skupine presjeka korijenja:

|               |                     |
|---------------|---------------------|
| I. skupina:   | od 0,5— 8 mm        |
| II. skupina   | od 9 —53 mm         |
| III. skupina: | od 53,1 mm na više. |

To razvrstavanje napravili smo nakon promatranja i probnog mjerenja korijenja koje je izvađeno iz različitih dubina prilikom kopanja jama za profile kao i prigodom iskapanja dijela korijenova sistema ispod panja i njegovog okoliša. Primijetili smo da se obrašćujuće korijenje, koje s fiziološkog stanovišta predstavlja najvažniju komponentu korijenova sistema, formira uglavnom razgranjenjem korijenja horizontalnog i vertikalnog smjera, promjeri kojih rijetko prelaze 1 cm. Smatrali smo da bi stoga bilo uputno posebno promatrati prva dva debljinska stupnja presjeka korijenja (0,5—3 i 4—8 mm), jer skoro redovito indiciraju prisustvo aktivnog korijenja koje ima izvanrednu važnost s obzirom na apsorpciju vode i mineralnih tvari.

Treća skupina predstavlja presjeke onog korijenja (veće od 53 mm) kojega je funkcija uglavnom mehaničke prirode. To korijenje ima veliku ulogu u statici stabla, a njihove presjeke nalazimo u profilu I, rjeđe u profilu II, i vrlo rijetko u profilima III i IV.

U drugu skupinu svrstani su presjeci korijenja koji se po svojoj funkciji približavaju I. skupini (niži debljinski stupnjevi) ili III. skupini (viši debljinski stupnjevi). Presjeci korijenja te skupine izazivaju na profilu vizuelni efekt, na osnovi kojega već na prvi pogled možemo prosuditi dubinu horizontalnoga i kosog korijenja.

U svakoj od navedenih skupina grupirani su presjeci korijenja i to posebno poljskog jasena, a posebno ostalih vrsta drveća u debljinske stupnjeve od 5 mm, s iznimkom prvog debljinskog stupnja u I. grupi koji je iznosio 2,5 mm (od 0,5 do 3 mm). Na osnovi broja presjeka u pojedinom debljinskom stupnju izračunata je kružna ploha korijenja u  $\text{cm}^2$  na 0,001  $\text{cm}^2$  točnosti.

Kod izračunavanja kružne plohe korijenja prvog debljinskog stupnja promjera 0,5 mm do 3 mm kao srednja vrijednost uzet je promjer od 2 mm, tj. zanemareni su korjenčići od 0,5 do 0,9 mm promjera, koji u daljnjem obračunu i tako ne bi jače utjecali na vrijednosti kružne plohe korijenja.

Statistička obrada podataka obavljena je po formulama:

1. Aritmetička sredina:  $\bar{y} = \frac{\sum y}{n}$

2. Standardna devijacija:  $s = \sqrt{\frac{\sum (y - \bar{y})^2}{n - 1}}$

3. Jednadžba izjednačenja:  $\log y = a + bx$

4. Normalne jednadžbe:

$$a \sum p + b \sum p x = \sum p \log y$$

$$a \sum p x + b \sum p x^2 = \sum p x \log y$$

5. Standardna devijacija oko linije izjednačenja:

$$s_{\log y, x} = \sqrt{\frac{\sum p (\log y - \log Y)^2}{N - 2}}$$

$$\sum p (\log y + \log Y)^2 = \sum p (\log y)^2 - a \sum p \log y - b \sum p x \log y$$

6. Standardne devijacije parametara:

$$s_a^2 = c_{11} s_{\log y, x}^2; \quad s_b^2 = c_{22} s_{\log y, x}^2$$

7. Granice pouzdanosti:

$$s_{\log Y}^2 = s_{\log x, y}^2 (c_{11} + c_{22} x^2 + 2 c_{12} x), \text{ gdje su:}$$

$y$  = kružna ploha korijenja poljskog jasena u  $\text{cm}^2$  — Sectional area of roots of Narrow-leaved Ash in sq. cm .

$Y$  = izjednačena kružna ploha korijenja poljskog jasena u  $\text{cm}^2$  — Smoothed sectional area of roots of Narrow-leaved Ash in sq. cm.

$x$  = dubina tla u dm — Soil depth in dm.

$a, b$  = parametri — Parameters

$p$  = težina (recipročne vrijednosti varijanci za svaku dubinu tla u dm) — Weight (reciprocal values of variances for each soil depth in dm.)

$n$  = broj dubina tla ( $X$ ) u profilu — Number of soil depths ( $X$ ) in Profile

$s_{\log}$  = granice pouzdanosti zavisne varijable  $\log y$  za dubine  $x$  — Confidence level limits of dependent variable  $\log y$  for depths  $x$ .

Regresijskoj analizi podvrgnuti su podaci presjeka korijenja poljskog jasena I. i II. profila. Budući da standardna devijacija pojedinih skupina korijenja poljskog jasena nije za sve dubine konstantna, uzeli smo u obzir težine ( $p$ ).

Izjednačenje je provedeno posebno za svako područje istraživanja po šumskim zajednicama (grupa tipova šuma) i profilima. Parametri, standardne devijacije parametara i standardne devijacije oko linije izjednačenja (regresijskog pravca) prikazani su u tabeli 9, a granice pouzdanosti u grafikonima od 4 do 11.

### 3.32 Obrada podataka volumetriranja i mjerenja težine korijenja — Processing of data concerning the root volume and weight measurements

Na osnovi volumena korijenja izračunat je intenzitet proraščivanja, tj. postotak volumena korijenja poljskog jasena s obzirom na volumen ukupnog uzorka (8 dm<sup>3</sup>), a na osnovi volumena i težine suhog korijenja poljskog jasena izračunata je težina 1 cm<sup>3</sup> korijenja. Rezultati obračuna za pojedine dubine i pojedine lokalitete vidljivi su u Graf. 14.

#### 4. TLO UZ ISTRAŽIVANA STABLA — SOIL AROUND THE INVESTIGATED TREES

##### 4.1 Položaj pedoloških profila i uzorci tala — Position of soil profiles; soil samples

Pedološki profili izabrani su u oba područja istraživanja neposredno uz proučavana stabla. Profil, iskopan u svrhu istraživanja presjeka korijenja iskorišćen je ujedno i kao pedološki profil. Nakon iskapanja svih jama profili su pregledani, a kao pedološki izabrani oni koji su na osnovi svoga vanjskog izgleda smatrani predstavnicima svih ostalih profila uz proučavanu grupu stabala poljskog jasena.

Raspored pedoloških profila bio je slijedeći:

1. u spačvanskom šumskom bazenu uz stabla broj 2, 11 i 19, i
2. u lipovljanskim nizinskim šumama uz stabla broj 33, 47, 54 i 65.

Raspored navedenih stabala vidljiv je u tabeli 2.

Iza izbora pedoloških profila pristupilo se izučavanju morfoloških osobina tala, kvalitativnom dokazivanju karbonata u profilima, a u svakom horizontu i pothorizontu uzeti su pojedinačni uzorci tla za mehaničke i kemijske analize, fizikalne analize kao i za analize hidraulične propusnosti tla. Položaj pedoloških jama u lipovljanskim nizinskim šumama vidi se u Sl. 2, a u spačvanskom šumskom bazenu u Sl. 3.

##### 4.2 Pedološke analize — Soil analyses

Uzorci tla podvrgnuti su rutinskim pedološkim analizama, a rezultati uneseni u tabele 5—8.

##### 4.3 Tipovi tala — Soil types

Usporedbom morfoloških osobina i rezultata pedoloških analiza u profilima I/54K\* do VIII/19K s rezultatima istraživanja Škorića i Racza (1959) (Dekanić 1962), s opisom tipova tala Filipovskog i Čirića (1963), Čirićeva atlasa šumskih zemljišta Jugoslavije (1965) kao i prijedloga

\* Uz tekući broj pedološkog profila stavljen je i broj istraživanog stabla uz koje se nalazio profil.

klasifikacije močvarnih tala Pušića i Škorića (1965) utvrdili smo sljedeće tipske oznake tala:

1. U lipovljanskim nizinskim šumama:

a) u bari uz istraživano stablo poljskog jasena 39 K *mineralno-organogeno močvarno tlo* (profil tla IV/39K);

b) u nizi, gdje dulje vrijeme stagnira poplavna i oborinska voda, uz istraživano stablo 33K *mineralno močvarno šumsko tlo* (profil tla III/33K);

c) u nizi koja je pod utjecajem poplave, ali se u njoj ne zadržava niti oborinska niti poplavna voda, uz istraživano stablo 65K isti tip tla kao pod 1b) (profil tla V/65K);

d) na gredi, uz istraživana stabla poljskog jasena 47K i 54K *pseudoglejno tlo* (profili tla I/54K i II/47K).

2. U spačvanskom šumskom bazenu:

a) u bari uz istraživano stablo poljskog jasena 11K *mineralno-organogeno močvarno tlo* (profil tla VII/11K);

b) u nizi na koju utječe poplava, ali se u njoj ne zadržava voda uz istraživano stablo 2K *mineralno močvarno šumsko tlo* (profil tla VI/2K);

c) na gredi uz istraživano stablo 19K *lesivirano tlo* (profil tla VIII/19K).

#### 4.31 Mineralno-organogeno močvarno tlo — Mineral-organogeneous swampy soil

Mineralno-organogeno močvarno tlo našli smo u lipovljanskim nizinskim šumama kao i u spačvanskom šumskom bazenu u šumskoj zajednici *Leucoio-Fraxinetum angustifoliae subsp. typicum*. Po mehaničkom sastavu, određivanom u vodi, lipovljanski profil (IV/39K) je *praškasta do laka glina*, a u natrijevu pirofosfatu *laka do teška glina* (43,9 do 71% glinenih čestica). Spačvanski profil (VII/11K) lakšeg je mehaničkog sastava te ima, određivan u vodi, teksturne oznake: *glinasta ilovača do ilovača*, a u natrijevu pirofosfatu *laka glina* (25,1 do 43,1% čestica gline).

Strukturni agregati su u lipovljanskom profilu *malo stabilni do vrlo malo stabilni*, a u spačvanskom profilu su počevši *od malo stabilni do dosta stabilni*. Strukturni makroagregati oba profila su počevši *od potpuno stabilnih do potpuno nestabilnih*.

Oba profila su *vrlo porozna* u AG prijelaznom horizontu *do porozna* u ostalim horizontima. Kapacitet za vodu (Kv) je *osrednji do velik*, a kapacitet za zrak (Kz) veći je u spačvanskom profilu.

Hidraulička propusnost profila IV/39K je *mala do vrlo mala* ( $2$  do  $6 \cdot 10^{-5}$ ), a profila VII/11K *umjereno mala do vrlo mala* ( $26$  do  $2 \cdot 10^{-5}$ ).

Reakcija tla oba profila, određivana u vodi, jest *slabo kisela do alkalična*, a u n-KCl *kisela do praktički neutralna*.

Kapacitet za katione (T) zasićen je od 76 do 96,8% bazama.



Količina humusa u A<sub>1</sub>-horizontu lipovljanskog profila jest 27,86%, a spačvanskoga 25,98%. Sadržaj ukupnog dušika toga horizonta je visok. Povećanjem dubine tla sadržaj se humusa i dušika postepeno smanjuje. Odnos C : N je povoljan.

Fiziološki aktivnog fosfora ima nešto više samo A<sub>1</sub>-horizont lipovljanskog profila (19,5 mg P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> na 10 g tla), a svi ostali horizonti i jednoga i drugog profila su siromašni fiziološki aktivnim fosforom i kalijem.

Ukupnim i aktivnim vapnom obiluje osim prapora u spačvanskom profilu i AG prijelazni horizont profila IV/39K.

Prema klasifikaciji Pušića i Škorića (1965) profili IV/39K i VII/11K pripali bi tipu zamočvarivanja R-R-R. Profil tla VII/11K vidljiv je u fotografiji 12.

#### 4.32 Mineralno močvarno šumsko tlo — Mineral swampy forest soil

Mineralno močvarno šumsko tlo našli smo u nizama oba područja istraživanja. U dva slučaja to se tlo nalazi u šumskoj zajednici *Genisto-Quercetum* subas. *caricetosum remotae* (V/65K i VI/2K). Našli smo ga, međutim, i u šumskoj zajednici *Leucoio-Fraxinetum* subas. *typicum* (profil tla III/33K). Iznijet ćemo najprije svojstva profila tla V/65K (lipovljanski profil) i VI/2K (spačvanski profil) kako bismo ih kasnije mogli usporediti s profilom III/3K.

Mehanički sastav oba profila, određivan u vodi, karakteriziran je do dubine od cca 50 cm teksturnom oznakom *praškasto-glinasta ilovača*; dublji horizonti lipovljanskog profila imaju oznake: *praškasta glina* i *glinasta ilovača*, a spačvanskog profila: *glinasta ilovača* i *ilovača*. Prema mehaničkom sastavu, određivanom u natrijevu pirofosfatu, teksturna oznaka tih tala jest: *laka do teška glina*. Mikrostrukturni agregati su *malo stabilni do dosta stabilni*.

Iz ukupnog sadržaja pora oba profila vidimo da je to tlo *malo porozno do porozno*. Retencijski kapacitet tla za vodu (Kv) je osrednji do velik, a kapacitet za zrak (Kz) profila V/65K je manji od kapaciteta za zrak profila VI/2K. Izuzetak čini u spačvanskom profilu AG-horizont (5—30 cm) koji je po mehaničkom sastavu, određivanom u natrijevu pirofosfatu, *teška glina*.

Hidraulička propusnost u oba profila je *umjereno mala do vrlo mala*.

Reakcija tla, određena u vodi, kreće se u granicama od pH 6,4 do pH 8,3, a utvrđena u n-KCl od pH 2,8 do pH 7,1.

Površinski horizont oba profila je *vrlo jako humozan*; povećanjem dubine količina se humusa postupno smanjuje. Isti je slučaj s ukupnim dušikom. Odnos C : N je povoljan.

Svi horizonti oba profila siromašni su fiziološki aktivnim fosforom i kalijem.

Aktivnog i ukupnog vapna imaju najviše gornji horizonti lipovljanskog profila; u spačvanskom se profilu te količine povećavaju s dubinom.

Lipovljanski profil tla III/33K, koji nalazimo u šumi poljskog jasena s kasnim drijemovcem ima teži mehanički sastav od dva prethodno opisana profila. Količina humusa u A-horizontu iznosi 12,63%, tj. za

4,4% više od količine humusa u A-horizontu profila V/65K, koji se nalazi u susjednom odjelu u šumskoj zajednici *Genisto-Quercetum subas. caricetosum remotae* (Sl. 2). Isti je slučaj s ukupnim dušikom, a ostale kemijske osobine su slične.

Profili tla V/65K i VI/2K pripali bi tipu zamočvarivanja O-OR-R, a profil III/33K tipu OR-R-R. Profil tla III/33K vidljiv je u fotografiji 13, VI/2K u fotografiji 14, a profil V/65K u fotografiji 15.

#### 4.33 Pseudoglejno tlo — Pseudogley soil

Pseudoglejno tlo našli smo na gredama lipovljanskih nizinskih šuma uz istraživana stabla poljskog jasena 47K i 54K (profili tla I/54K i II/47K) u šumskoj zajednici *Carpino betuli-Quercetum roboris*.

Iz mehaničkog sastava profila II/47K, određivanoga u natrijevu pirofosfatu, vidimo da je B<sub>1g</sub> pothorizont težeg mehaničkog sastava (praškasto-glinasta ilovača) od A-horizonta (ilovača), dok je B<sub>2g</sub> s obzirom na sadržaj čestica gline podjednak A-horizontu, ali ima znatnu količinu čestica sitnog pijeska (64,2%). Hidraulička propusnost B<sub>1g</sub> pothorizonta je vrlo mala te iznosi  $1,56 \cdot 10^{-5}$  cm/sek.

Slične osobine ima tlo iz profila I/54K (Fot. 16).

Mikroagregati tla iz oba profila su *dosta stabilni do nestabilni*, a makroagregati su *od potpuno stabilni do potpuno nestabilni*.

A-horizonti su *porozni*, a B-pothorizonti ili *slabo porozni*, ili je njihova poroznost na donjoj granici poroznih tala.

Retencijski kapacitet za vodu je *velik do osrednji*. U stanju retencijske vlažnosti A-horizont ima dosta makropora, a njihov se iznos u B-pothorizontima znatno smanjuje (ekstremno  $K_z = 0,22\%$ ), što dokazuje da je vrlo malo prozračan u vlažnom razdoblju godine (Tab. 6.).

Reakcija tla raste od površinskih prema nižim horizontima.

Maksimalni adsorpcijski kapacitet za baze (T) iznosi od 16,70 do 30,18 m. e., a bazama je ispunjen od 37,9 do 87,2%.

A-horizont je *dosta humozan* (4,27 i 4,4%). Povećanjem dubine sadržaj humusa kao i sadržaj ukupnog dušika smanjuje se u oba profila.

Fiziološki aktivnim kalijem spomenuti su profili *umjereno opskrbljeni*, fosforom *siromašni*, a količina aktivnog vapna raste s dubinom tla.

#### 4.34 Lesivirano tlo — Lessivé soil

Na gredi spačvanskoga šumskog bazena u šumskoj zajednici *Carpino betuli-Quercetum roboris* uz istraživano stablo poljskog jasena 19K našli smo lesivirano tlo (Fot. 17).

Hidraulička propusnost spomenutog tla je relativno velika ( $113,41$  i  $33,93 \times 10^{-5}$  cm/sek) te nema pojave stagnacije oborinske vode zbog nepropustljivosti B-horizonta ili dubljih slojeva tla kao kod pseudoglejnog tla u lipovljanskim nizinskim šumama.

A-horizont sadrži znatno manje gline od A<sub>3</sub> i B-horizonta (Tab. 5).

Po mehaničkom sastavu, određivanom u vodi, teksturna je oznaka toga tla: *praškasta ilovača do praškasto-glinasta ilovača*, što upućuje na znatan postotak čestica praha. Iz mehaničkog sastava koji je određivan u natrijevu pirofosfatu teksturna oznaka tog tla jest: *laka glina do glinasta ilovača*.

Mikroagregati tla na čitavom su profilu *dosta stabilni*, makroagregati su od *potpuno stabilnih* u A<sub>1</sub>-pothorizontu do *potpuno nestabilnih* u močvarnom praporu BC prijelaznog horizonta i C-horizonta.

Tlo je vrlo porozno u A<sub>1</sub>-pothorizontu (61,51%); dublji su horizonti porozni (48,83 do 51,12%).

Retencijski kapacitet za vodu je velik do osrednji (40,12 do 50,79%), a kapacitet za zrak (Kz) dobar je u čitavom profilu, što upućuje na povoljan vodozračni režim ispitivanog tla.

Reakcija tla, određivana u vodi, iznosi od pH 5,7 u A<sub>3</sub>-pothorizontu do pH 8,35 u C-horizontu (mjerena u n-KCl od pH 3,8 do pH 7,6). Najveća je kiselost A<sub>3</sub>-pothorizonta.

Kapacitet za katione (T) iznosi od 27,98 do 37,66 m. e. Zasićenost adsorpcijskog kompleksa bazama iznosi cca 81%.

Sadržaj humusa je dosta velik. Do dubine od 40 cm tlo je dobro opskrbljeno dušikom.

Čitav profil siromašan je fiziološki aktivnim fosforom (0,8 do 6,4 mg/100 g tla), a fiziološki aktivnim kalijem je povoljnije opskrbljen (9,3 do 20,5 mg/100 g tla).

Ispitano tlo kao i ostala tla u spačvanskom šumskom bazenu pokazuje povećanjem dubine porast ukupnoga i aktivnog vapna, što je najvjerojatnije posljedica ujecaja matičnog supstrata (prapor).

## 5. REZULTATI ISTRAŽIVANJA ZAKORJENJIVANJA POLJSKOG JASENA RESULTS OF INVESTIGATIONS ON ROOTING OF NARROW-LEAVED ASH

### 5.1 Zavisnost kružne plohe korijenja o dubini tla — Dependence of sectional area of roots upon soil depth

Kružne plohe korijenja razvrstane su i obrađene, kao što je već izneseno (3.31) po tipovima šuma, profilima i dubinama tla od po 10 cm. Obradu korijenja po genetskim horizontima tla nismo učinili zbog nemogućnosti uspoređivanja dubljih horizonata tla (B, G). Tako je npr. teško odlučiti koji od horizonata ili pothorizonata mineralno-organogenoga močvarnog tla treba usporediti s B<sub>g</sub>-horizontom pseudoglejnog tla u lipovljanskim nizinskim šumama. Još veće poteškoće nastupile su kad smo htjeli usporediti presjeka korijenja poljskog jasena iz različitih horizonata lipovljanskih tala s presjecima iz različitih horizonata spačvanskih tala.

Obrada presjeka korijenja po genetskim horizontima tala imala bi svoje opravdanje u istraživanjima zakorjenjivanja unutar jednog tipa tla, a u našim je istraživanjima koja su obavljena u različitim šumskim zajednicama okarakteriziranim različitim tipovima tala takva obrada isključena.

Tab. 5

| Oznaka profila<br>Profile No. | Dubina<br>Depth | Mehanički sastav tla<br>Mechanical composition<br>of soil |              |                |            |                               | Teksturna oznaka<br>Texture                   |
|-------------------------------|-----------------|---|--------------|----------------|------------|-------------------------------|---|
|                               |                 | u Na-pirofosfatu<br>in Na-phyrophosphate                  |              |                |            | u vodi<br>in H <sub>2</sub> O |   |
|                               |                 | 2—<br>0,2   | 0,2—<br>0,02 | 0,02—<br>0,002 | <<br>0,002 | 0,002                         |   |
|                               |                 | mm  |              |                |            |                               |   |
| Lipovljani                    |                 |   |              |                |            |                               |   |
| IV<br>(39K)                   | 0—3             | 0,6   | 15,0         | 31,3           | 53,1       | 33,3                          | teška glina — heavy clay                      |
|                               | 7—12            | 1,0   | 19,1         | 36,0           | 43,9       | 30,8                          | laka glina — light clay                       |
|                               | 25—35           | 0,2   | 7,3          | 32,9           | 59,6       | 49,3                          | teška glina — heavy clay                      |
|                               | 70—80           | 0,6   | 7,7          | 20,7           | 71,0       | 47,0                          | teška glina — heavy clay                      |
| III<br>(33K)                  | 3—8             | 1,3   | 6,7          | 51,2           | 40,8       | 24,9                          | praškasta glina —<br>powdery clay             |
|                               | 30—40           | 0,4   | 8,1          | 34,7           | 56,8       | 44,5                          | teška glina — heavy clay                      |
|                               | 75—85           | 0,7   | 0,5          | 38,4           | 60,4       | 28,9                          | teška glina — heavy clay                      |
|                               | 110—120         | 0,8   | 11,2         | 55,9           | 32,1       | 11,1                          | praškasta glina —<br>powdery clay             |
| V<br>(65K)                    | 1—4             | 2,4   | 20,7         | 43,7           | 33,2       | 19,7                          | laka glina — light clay                       |
|                               | 15—25           | 5,9   | 16,8         | 40,4           | 36,9       | 19,4                          | laka glina — light clay                       |
|                               | 37—43           | 0,4   | 12,6         | 44,6           | 42,4       | 24,7                          | laka glina — light clay                       |
|                               | 60—70           | 1,9   | 15,4         | 28,8           | 53,9       | 31,3                          | teška glina — heavy clay                      |
|                               | 100—110         | 2,0   | 17,4         | 35,4           | 45,2       | 20,3                          | teška glina — heavy clay                      |
| II<br>(47K)                   | 5—10            | 1,4   | 55,8         | 28,3           | 14,5       | 6,0                           | ilovača — loam                                |
|                               | 20—30           | 0,5   | 31,3         | 46,9           | 21,3       | 13,1                          | prašk. glin. ilovača —<br>powdery clayey loam |
|                               | 55—60           | 1,4   | 64,2         | 17,7           | 16,7       | 11,4                          | prašk. glin. ilovača —<br>sandy clayey loam   |
|                               | 90—100          | 2,2   | 16,1         | 39,5           | 42,2       | 19,5                          | laka glina — light clay                       |
| I<br>(54K)                    | 5—15            | 0,8   | 29,6         | 43,7           | 25,9       | 8,8                           | laka glina — light clay                       |
|                               | 45—55           | 1,1   | 20,5         | 40,4           | 38,0       | 19,2                          | laka glina — light clay                       |
|                               | 73—83           | 0,1   | 33,7         | 32,6           | 33,6       | 21,5                          | laka glina — light clay                       |
|                               | 120—130         | 0,7   | 79,3         | 5,0            | 15,0       | 12,6                          | sitno pjesk. ilov. —<br>fine sandy loam       |
| Spačva                        |                 |   |              |                |            |                               |   |
| VII<br>(11K)                  | 0—5             | 7,8   | 32,3         | 34,8           | 25,1       | 14,8                          | laka glina — light clay                       |
|                               | 5—15            | 1,6   | 27,6         | 28,0           | 42,8       | 25,0                          | laka glina — light clay                       |
|                               | 30—40           | 0,3   | 29,0         | 27,6           | 43,1       | 19,7                          | laka glina — light clay                       |
|                               | 65—75           | 1,1   | 34,3         | 33,4           | 31,2       | 13,1                          | laka glina — light clay                       |
|                               | 100—110         | 0,3   | 36,6         | 35,4           | 27,7       | 11,8                          | laka glina — light clay                       |
| VI<br>(2K)                    | 2—5             | 1,5   | 17,9         | 40,8           | 39,8       | 21,7                          | laka glina — light clay                       |
|                               | 15—25           | 0,6   | 17,8         | 33,5           | 48,1       | 23,0                          | teška glina — heavy clay                      |
|                               | 40—50           | 0,8   | 28,7         | 27,0           | 43,5       | 20,6                          | laka glina — light clay                       |
|                               | 70—80           | 0,5   | 31,4         | 29,7           | 38,4       | 16,0                          | laka glina — light clay                       |
|                               | 90—100          | 3,1   | 40,3         | 30,9           | 25,7       | 11,9                          | laka glina — light clay                       |
| VIII<br>(19K)                 | 2—9             | 1,7   | 31,4         | 38,5           | 28,4       | 12,5                          | laka glina — light clay                       |
|                               | 20—30           | 0,6   | 25,3         | 35,2           | 38,9       | 15,6                          | laka glina — light clay                       |
|                               | 45—55           | 1,3   | 26,6         | 32,4           | 39,7       | 16,5                          | laka glina — light clay                       |
|                               | 65—75           | 0,7   | 27,1         | 35,1           | 37,1       | 15,0                          | laka glina — light clay                       |
|                               | 90—100          | 3,4   | 43,0         | 32,0           | 21,6       | 7,8                           | glinasta ilovača —<br>clayey loam             |

Tab. 6

| Oznaka profila<br>Profile No. | Dubina<br>Depth<br>cm | Spec. težina<br>Spec. gravity |             | P     | Retencijski kapacitet<br>Retaining capacity for |           | Hidraulička propusnost<br>Hydraulic permeability |                |
|-------------------------------|-----------------------|-------------------------------|-------------|-------|---|-----------|--|----------------|
|                               |                       | Stv<br>appa-<br>rent          | Stp<br>real |       | Kv<br>water                                     | Kz<br>air | 10 <sup>-5</sup><br>cm/<br>/sec                  | m/dan<br>m/day |
|                               |                       |                               |             |       |   |           |  |                |
| <b>Lipovljani</b>             |                       |                               |             |       |   |           |  |                |
| IV<br>(39K)                   | 7—12                  | 0,99                          | 2,58        | 61,63 | 54,00   | 7,63      | —  | —              |
|                               | 25—30                 | 1,13                          | 2,47        | 54,25 | 52,49   | 1,76      | 6  | 0,05           |
|                               | 60—65                 | 1,22                          | 2,51        | 51,39 | 51,01   | 0,38      | 2  | 0,01           |
| III<br>(33 K)                 | 5—10                  | 0,98                          | 2,54        | 61,42 | 52,07   | 9,35      | 1885   | 16,29          |
|                               | 30—35                 | 1,16                          | 2,54        | 54,33 | 53,49   | 0,84      | 161  | 1,40           |
|                               | 78—83                 | 1,42                          | 2,60        | 45,38 | 45,29   | 0,09      | 6  | 0,05           |
|                               | 115—120               | 1,47                          | 2,62        | 43,90 | 42,83   | 1,07      | 51   | 0,44           |
| V<br>(65K)                    | 15—20                 | 1,23                          | 2,59        | 52,51 | 46,79   | 5,16      | 5  | 0,04           |
|                               | 37—42                 | 1,25                          | 2,58        | 51,56 | 47,02   | 4,54      | 1  | 0,01           |
|                               | 60—65                 | 1,22                          | 2,61        | 53,26 | 49,75   | 3,51      | 0  | 0              |
|                               | 100—105               | 1,38                          | 2,56        | 46,10 | 45,68   | 0,42      | 2  | 0,02           |
| II<br>(47K)                   | 5—10                  | 1,06                          | 2,57        | 58,76 | 43,77   | 14,99     | 188  | 1,63           |
|                               | 20—25                 | 1,57                          | 2,67        | 41,20 | 39,66   | 1,54      | 2  | 0,01           |
|                               | 55—60                 | 1,48                          | 2,63        | 43,73 | 36,43   | 7,30      | 10   | 0,09           |
|                               | 90—100                | 1,39                          | 2,60        | 46,54 | 45,29   | 1,25      | 7  | 0,06           |
| I<br>(54K)                    | 5—10                  | 1,19                          | 2,56        | 53,52 | 49,12   | 4,40      | 171  | 1,48           |
|                               | 45—50                 | 1,45                          | 2,65        | 45,28 | 42,11   | 3,17      | 24   | 0,20           |
|                               | 73—78                 | 1,49                          | 2,64        | 43,56 | 43,34   | 0,22      | 1  | 0,01           |
|                               | 120—125               | 1,51                          | 2,63        | 42,59 | 39,21   | 3,38      | 44   | 0,38           |
| <b>Spačva</b>                 |                       |                               |             |       |   |           |  |                |
| VII<br>(11K)                  | 10—15                 | 0,95                          | 2,44        | 61,07 | 53,01   | 8,06      | 26   | 0,23           |
|                               | 30—35                 | 1,32                          | 2,62        | 49,62 | 42,29   | 7,33      | 24   | 0,20           |
|                               | 65—70                 | 1,44                          | 2,69        | 45,87 | 41,15   | 4,72      | 2  | 0,02           |
| VI<br>(2K)                    | 15—20                 | 1,13                          | 2,56        | 55,86 | 46,25   | 9,61      | 2  | 0,02           |
|                               | 40—45                 | 1,35                          | 2,56        | 47,27 | 44,63   | 2,64      | 2  | 0,02           |
|                               | 70—75                 | 1,53                          | 2,67        | 42,70 | 38,87   | 3,93      | 55   | 0,47           |
|                               | 90—95                 | 1,55                          | 2,74        | 43,43 | 35,56   | 7,87      | —  | —              |
| VIII<br>(19K)                 | 3—8                   | 0,97                          | 2,52        | 61,51 | 50,79   | 10,72     | —  | —              |
|                               | 25—30                 | 1,37                          | 2,56        | 48,83 | 42,29   | 6,54      | 113  | 0,98           |
|                               | 45—50                 | 1,35                          | 2,65        | 49,06 | 41,00   | 8,06      | 34   | 0,29           |
|                               | 65—70                 | 1,31                          | 2,68        | 51,12 | 52,01   | 9,11      | —  | —              |
|                               | 100—105               | 1,37                          | 2,73        | 49,82 | 40,12   | 9,70      | —  | —              |

Kao prihvatljiviji način odabrali smo obradu podataka presjeka ko-  
rijenja poljskog jasena po slojevima tla od po 10 cm ne uzevši u obzir  
genetske horizonte tla. Takva obrada omogućuje usporedbu presjeka kori-  
jenja bez obzira na tipove tala što, međutim, ne izuzima njihovo uklju-  
čivanje kod analize podataka. Ona služi kao pomoćno sredstvo i omo-  
gućuje logičniju komparaciju, a dobiva svoj smisao tek onda kada se

Tab. 7

| Oznaka profila<br>Profile No. | Dubina<br>Depth<br>cm | pH u H <sub>2</sub> O<br>pH in H <sub>2</sub> O | pH u n-KCl<br>pH in n-KCl | y <sub>1</sub> | T-S   | S     | T     | V%   |
|-------------------------------|-----------------------|---|---------------------------|----------------|-------|-------|-------|------|
| <b>Lipovljani</b>             |                       |   |                           |                |       |       |       |      |
| IV<br>(39K)                   | 0—3                   | 6,10  | 5,40                      | 18,39          | 11,95 | 37,84 | 49,80 | 76,0 |
|                               | 7—12                  | 8,00  | 6,90                      | —              | —     | —     | —     | —    |
|                               | 25—35                 | 0,00  | 6,60                      | —              | —     | —     | —     | —    |
|                               | 70—80                 | 7,90  | 6,45                      | 1,79           | 1,17  | 36,18 | 37,35 | 95,8 |
| III<br>(33K)                  | 3—8                   | 7,60  | 6,80                      | 2,69           | 1,75  | —     | 1,75  | —    |
|                               | 30—40                 | 8,10  | 6,70                      | —              | —     | —     | —     | —    |
|                               | 75—85                 | 8,15  | 6,90                      | —              | —     | —     | —     | —    |
|                               | 110—120               | 8,20  | 7,00                      | —              | —     | —     | —     | —    |
| V<br>(65K)                    | 1—4                   | 7,75  | 6,80                      | 2,02           | 1,31  | —     | 1,31  | —    |
|                               | 15—25                 | 8,00  | 6,88                      | —              | —     | —     | —     | —    |
|                               | 37—43                 | 8,00  | 6,82                      | —              | —     | —     | —     | —    |
|                               | 60—70                 | 8,00  | 6,50                      | —              | —     | —     | —     | —    |
|                               | 100—110               | 8,10  | 6,75                      | —              | —     | —     | —     | —    |
| II<br>(47K)                   | 5—10                  | 5,20  | 3,95                      | 11,76          | 14,14 | 7,16  | 21,30 | 37,9 |
|                               | 20—30                 | 6,00  | 4,10                      | 8,75           | 5,68  | 11,01 | 16,70 | 66,0 |
|                               | 55—60                 | 8,22  | 7,15                      | —              | —     | —     | —     | —    |
|                               | 90—100                | 8,10  | 6,90                      | 1,79           | 1,17  | —     | 1,17  | —    |
| I<br>(54K)                    | 5—15                  | 5,80  | 4,65                      | 15,48          | 10,06 | 20,12 | 30,18 | 66,7 |
|                               | 45—55                 | 6,80  | 4,93                      | 6,50           | 4,23  | 20,75 | 24,98 | 83,1 |
|                               | 73—83                 | 7,20  | 5,50                      | 4,93           | 3,21  | 21,73 | 24,94 | 87,2 |
|                               | 120—130               | 7,55  | 5,95                      | 3,70           | 2,41  | 18,33 | 20,73 | 88,4 |
| <b>Spačva</b>                 |                       |   |                           |                |       |       |       |      |
| VII<br>(11K)                  | 0—5                   | 6,30  | 5,42                      | 17,94          | 11,66 | 40,98 | 52,64 | 77,8 |
|                               | 5—15                  | 6,70  | 5,30                      | 12,11          | 7,87  | 34,74 | 42,62 | 81,5 |
|                               | 30—40                 | 7,60  | 5,95                      | 3,81           | 2,48  | 29,54 | 32,02 | 92,2 |
|                               | 65—75                 | 8,10  | 6,80                      | —              | —     | —     | —     | —    |
|                               | 100—110               | 8,10  | 7,08                      | —              | —     | —     | —     | —    |
| VI<br>(2K)                    | 2—5                   | 6,40  | 5,28                      | 13,91          | 9,04  | 33,35 | 42,39 | 78,7 |
|                               | 15—25                 | 7,00  | 5,20                      | 8,75           | 5,68  | 28,55 | 34,24 | 83,4 |
|                               | 40—50                 | 7,40  | 5,40                      | 6,28           | 4,08  | 29,72 | 33,80 | 88,0 |
|                               | 70—80                 | 7,70  | 5,95                      | 4,04           | 2,62  | 25,46 | 28,08 | 90,7 |
|                               | 90—100                | 8,30  | 7,10                      | —              | —     | —     | —     | —    |
| VIII<br>(19K)                 | 2—9                   | 6,55  | 5,52                      | 11,66          | 7,58  | 30,08 | 37,66 | 79,9 |
|                               | 20—30                 | 5,70  | 3,80                      | 17,94          | 11,66 | 18,95 | 30,61 | 61,9 |
|                               | 45—55                 | 6,50  | 4,60                      | 9,20           | 5,98  | 22,00 | 27,98 | 78,8 |
|                               | 65—75                 | 7,25  | 5,50                      | 5,38           | 3,50  | 24,70 | 28,19 | 87,6 |
|                               | 90—100                | 8,35  | 7,06                      | —              | —     | —     | —     | —    |

Tab. 8

| Oznaka profila<br>Profile No. | Dubina<br>Depth<br>cm | Humus<br>% | N %   | C : N | Al-metoda na<br>100 g tla<br>Al-method per<br>100 g soil |                     | Vapno u %<br>Lime in % |                   |
|-------------------------------|-----------------------|------------|-------|-------|--|---------------------|------------------------|-------------------|
|                               |                       |            |       |       | mg P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>                         | mg K <sub>2</sub> O | Scheib-<br>ler         | aktivno<br>active |
|                               |                       |            |       |       |  |                     |                        |                   |
| Lipovljani                    |                       |            |       |       |  |                     |                        |                   |
| IV<br>(39K)                   | 0—3                   | 27,86      | 1,008 | 16,2  | 19,5   | 33,6                | 0,25                   | 0,25              |
|                               | 7—12                  | 3,08       | 0,169 | 10,6  | 4,5  | 12,5                | 6,68                   | 3,80              |
|                               | 25—35                 | 2,72       | 0,188 | 8,4   | 11,5   | 14,3                | 0,28                   | 1,85              |
|                               | 70—80                 | 1,17       | 0,077 | 8,8   | 4,9  | 12,7                | 0,42                   | 2,55              |
| III<br>(33K)                  | 3—8                   | 12,63      | 0,503 | 14,6  | 8,9  | 16,0                | 7,04                   | 0,35              |
|                               | 30—40                 | 1,42       | 0,108 | 7,7   | 0,8  | 7,9                 | 0,56                   | 1,85              |
|                               | 75—85                 | 0,97       | 0,066 | 8,5   | —  | 9,6                 | 2,98                   | 1,60              |
|                               | 110—120               | —          | —     | —     | 2,5  | 8,6                 | 0,91                   | 0,60              |
| V<br>(65K)                    | 1—4                   | 8,23       | 0,356 | 13,4  | 9,2  | 5,8                 | 13,32                  | 5,80              |
|                               | 15—25                 | 3,38       | 0,177 | 11,1  | 2,0  | 11,8                | 11,03                  | 4,80              |
|                               | 37—43                 | 3,05       | 0,157 | 11,3  | 2,3  | 11,0                | 5,86                   | 2,35              |
|                               | 60—70                 | 1,61       | 0,094 | 10,0  | 1,1  | 10,3                | 0,42                   | 1,35              |
|                               | 100—110               | —          | —     | —     | 1,8  | 10,3                | 1,61                   | 1,85              |
| II<br>(47K)                   | 5—10                  | 4,27       | 0,164 | 15,1  | 3,6  | 11,8                | 0,13                   | —                 |
|                               | 20—30                 | 0,55       | 0,033 | 9,7   | 1,1  | 7,7                 | 0,08                   | 0,35              |
|                               | 55—60                 | 0,28       | 0,019 | 8,4   | 1,9  | 8,6                 | 1,88                   | 0,35              |
|                               | 90—100                | —          | —     | —     | —  | 16,5                | 2,18                   | 1,10              |
| I<br>(54K)                    | 5—15                  | 4,40       | 0,188 | 13,6  | 5,0  | 10,8                | 0,25                   | —                 |
|                               | 45—55                 | 0,45       | 0,043 | 6,0   | —  | 13,9                | 0,08                   | —                 |
|                               | 73—83                 | 0,48       | 0,038 | 7,4   | 2,0  | 13,9                | 0,17                   | 0,50              |
|                               | 120—130               | —          | —     | —     | 11,2   | 8,8                 | 0,21                   | 0,75              |
| Spačva                        |                       |            |       |       |  |                     |                        |                   |
| VII<br>(11K)                  | 0—5                   | 25,98      | 0,965 | 15,6  | 9,3  | 28,4                | 0,25                   | 0,25              |
|                               | 5—15                  | 7,67       | 0,323 | 13,8  | 2,4  | 12,5                | 0,29                   | —                 |
|                               | 30—40                 | 1,53       | 0,095 | 9,4   | 3,2  | 12,0                | 0,21                   | 1,75              |
|                               | 65—75                 | 0,56       | 0,190 | 1,7   | 7,3  | 9,6                 | 0,70                   | 0,25              |
|                               | 100—110               | —          | —     | —     | 5,7  | 8,4                 | 19,35                  | 0,35              |
| VI<br>(2K)                    | 2—5                   | 11,45      | 0,400 | 16,6  | 3,2  | 19,1                | 0,51                   | 0,75              |
|                               | 15—25                 | 3,16       | 0,135 | 13,6  | —  | 12,0                | 0,42                   | 1,10              |
|                               | 40—50                 | 1,30       | 0,069 | 11,0  | 1,2  | 12,5                | 0,13                   | 1,50              |
|                               | 70—80                 | 0,69       | 0,043 | 9,3   | 4,2  | 12,0                | 0,17                   | 0,25              |
|                               | 90—100                | —          | —     | —     | 1,3  | 8,2                 | 12,65                  | 4,35              |
| VIII<br>(19K)                 | 2—9                   | 9,70       | —     | 37,1  | 6,4  | 20,5                | 0,10                   | 0,50              |
|                               | 20—30                 | 2,32       | 0,106 | 12,7  | 0,8  | 12,0                | 0,34                   | 0,75              |
|                               | 45—55                 | 1,05       | 0,054 | 11,3  | 1,0  | 15,5                | 0,17                   | 1,75              |
|                               | 65—75                 | 0,63       | 0,036 | 10,0  | 5,3  | 13,2                | 0,10                   | 0,20              |
|                               | 90—100                | —          | —     | —     | 1,5  | 9,3                 | 14,30                  | 4,05              |

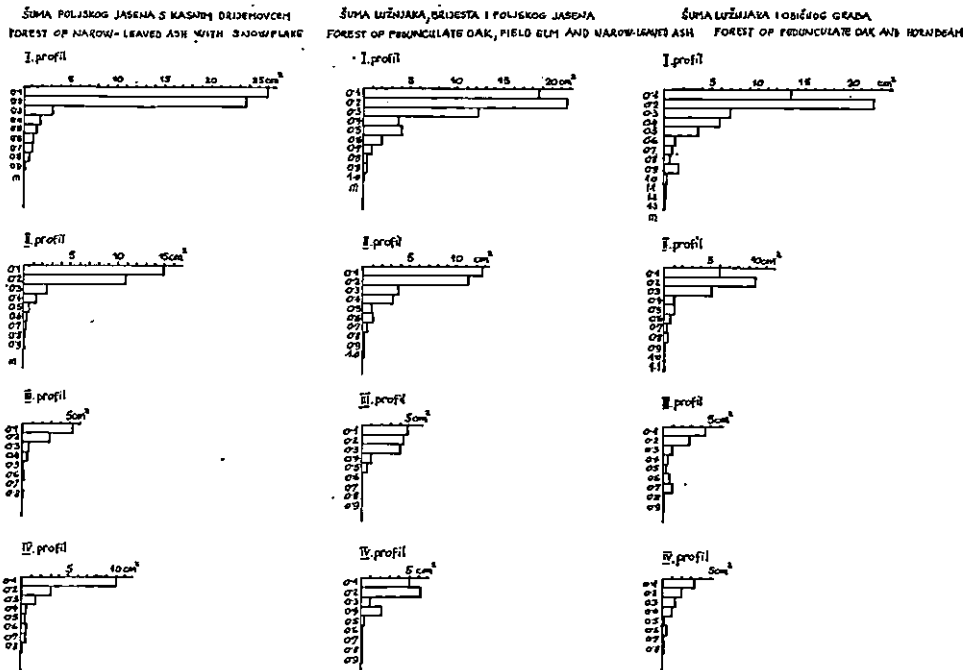
Tab. 9

| Gospodarska<br>jedinica<br>Management<br>unit      | Tip<br>šume<br>Forest<br>type | Broj<br>istraživanih<br>stabala<br>No. of<br>investigated<br>trees |    | b      |        | a     |       | S <sub>b</sub> |       | S <sub>a</sub> |       | Slog y. x |       |
|--|-------------------------------|--|----|--------|--------|-------|-------|----------------|-------|----------------|-------|-----------|-------|
|  |                               | Broj profila — Profile No.   |    |        |        |       |       |                |       |                |       |           |       |
|  |                               | I  | II | I      | II     | I     | II    | I              | II    | I              | II    | I         | II    |
| »Josip Kozarac«                                    | J                             | 12   | 12 | -3,127 | -3,291 | 1,788 | 1,493 | 0,401          | 0,160 | 0,168          | 0,050 | 2,084     | 0,919 |
| »Josip Kozarac«                                    | LBJ                           | 15   | 15 | -2,461 | -3,077 | 1,823 | 1,585 | 0,311          | 0,181 | 0,105          | 0,064 | 2,718     | 1,062 |
| »Josip Kozarac«                                    | LG                            | 15   | 15 | -2,219 | -2,021 | 1,501 | 0,981 | 0,166          | 0,233 | 0,097          | 0,117 | 1,686     | 1,474 |
| »Slavir« i<br>»Vrbanjske šume«                     | J                             | 9  | 9  | -3,699 | -3,322 | 1,991 | 1,500 | 0,939          | 0,374 | 0,389          | 0,090 | 1,403     | 2,521 |
| »Slavir« i<br>»Vrbanjske šume«                     | LBJ                           | 9  | 9  | -2,034 | -2,596 | 1,360 | 1,210 | 0,332          | 0,466 | 0,165          | 0,224 | 0,301     | 1,775 |
| »Slavir« i<br>»Vrbanjske šume«                     | LG                            | 7  | 7  | -2,781 | -2,194 | 1,920 | 1,822 | 0,382          | 0,599 | 0,179          | 0,074 | 1,456     | 2,435 |
| »Josip Kozarac«,<br>»Slavir« i<br>»Vrbanjske šume« | J                             | 21   | 21 | -3,319 | -3,156 | 1,878 | 1,480 | 0,207          | 0,115 | 0,086          | 0,030 | 1,452     | 1,027 |
| »Josip Kozarac«,<br>»Slavir« i<br>»Vrbanjske šume« | LBJ                           | 24   | 24 | -2,387 | -2,910 | 1,714 | 1,527 | 0,157          | 0,131 | 0,063          | 0,050 | 1,521     | 0,935 |
| »Josip Kozarac«,<br>»Slavir« i<br>»Vrbanjske šume« | LG                            | 22   | 22 | -2,337 | -2,060 | 1,606 | 1,007 | 0,103          | 0,111 | 0,058          | 0,030 | 1,130     | 1,598 |



HISTOGRAMI KRUŽNIH PLOHA KORJENJA POLJSKOG JASENA (ĝ) U PROFILIMA LIPOVLJANSKIH  
NIZINSKIH ŠUMA  
HISTOGRAMS OF SECTIONAL AREAS OF ROOTS OF NARROW-LEAVED ASH (ĝ) IN THE PROFILES  
OF LIPOVLJANI LOWLAND FORESTS

Graf. - Graph 2



uzmu u obzir pedološke značajke tla, koje se u različitim tipovima tala mijenjaju i bitno utječu na položaj korijenja u profilu.

Statističkom obradom podataka presjeka korijenja dobili smo srednje vrijednosti kružnih ploha korijenja poljskog jasena za različita područja istraživanja, različite tipove šuma, različite profile s obzirom na njihovu udaljenost od žilišta istraživanih stabala kao i za različite dubine tla.

Histogramski prikaz aritmetičkih sredina ( $\bar{g}$ ) je u grafikonima 2 i 3, a regresijski pravci u grafikonima od 4 do 11.

Konkretni profili, koji se po svojim vrijednostima najviše približuju srednjim profilima s obzirom na aritmetičku sredinu prikazani su u slikama 7 do 9.

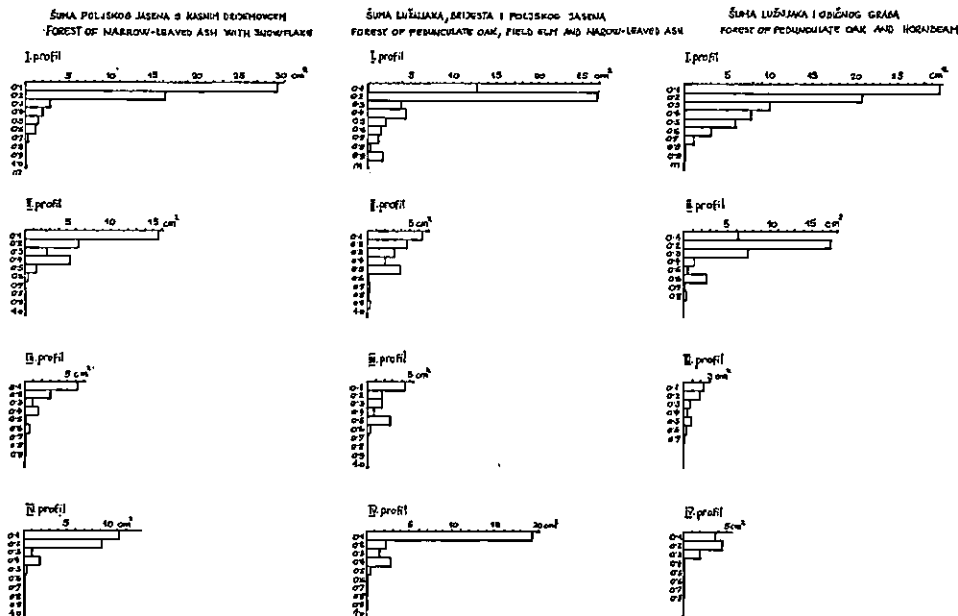
U daljnjim razmatranjima uzimali smo u obzir uglavnom I. i II. profil presjeka korijenja poljskog jasena budući da su bliže istraživanom stablu te je i najveća vjerojatnost da potječu od njegova korijenja. Profili III i IV poslužili su za kontrolu profila I i II, za proučavanje odnosa projekcije krošnje i korijenja horizontalnoga i kosog smjera te za utvrđivanje oblika korijenova sistema, o čemu će se raspravljati u daljnjim poglavljima.

II. profil smatramo najpogodnijim za rasuđivanje o množini korijenja poljskoga jasena koji ima horizontalan i kosi smjer. Nakon probnih

HISTOGRAMI KRUŽNIH PLOHA KORIJENJA POLJSKOG JASENA(ĝ) U PROFILIMA SPAČVANSKOG ŠUMSKOG BAZENA

HISTOGRAMS OF SECTIONAL AREAS OF ROOTS OF NARROW-LEAVED ASH(ĝ) IN THE PROFILES OF SPAČVA FOREST BASIN

Graf:—Graph 3

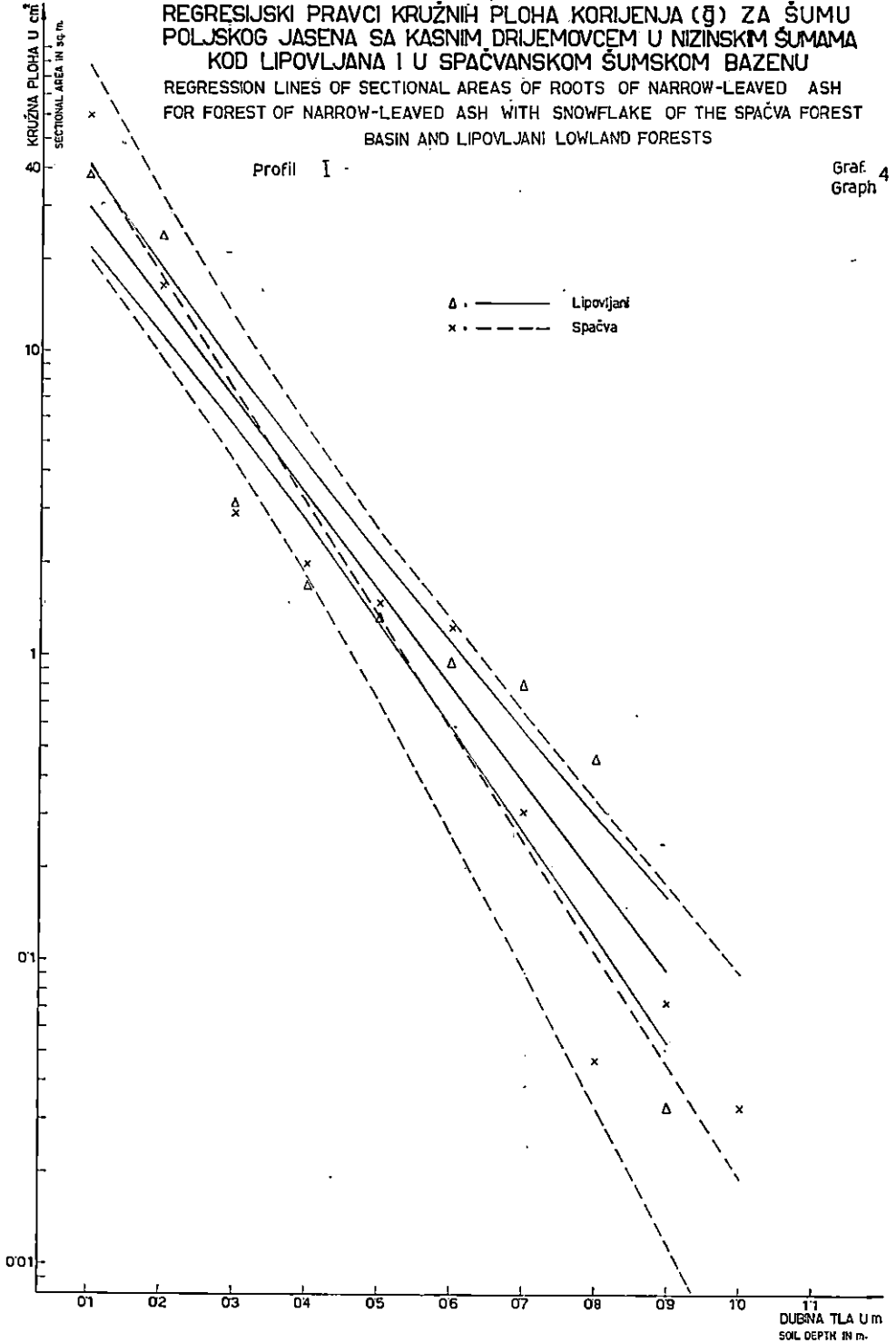


iskapanja korijenja utvrdili smo, da u zoni II. profila (1,6 m od žilišta istraživanog stabla) nije u velikoj mjeri izražena konkurencija između korijenja poljskog jaseana i korijenja susjednih stabala, i to kako poljskog jaseana, tako i drugih vrsta drveća. U udaljenosti 1,6 m od žilišta korijenje poljskog jaseana horizontalnoga i kosog smjera prorađuje tlo zavisno o njegovu mehaničkom sastavu, fizikalnim svojstvima i kemijskim osobinama bez većeg utjecaja korijenja susjednih stabala. Profil I u tom je smislu još pogodniji, ali ima neke druge nedostatke.

Profil I, iako ima najviše presjeka korijenja poljskog jaseana svih debljinskih stepena — što je i razumljivo s obzirom da je najbliže žilištu — ipak ne smatramo najpogodnijim za navedeno rasuđivanje. U profilu I se upravo zbog blizine žilišta pojavljuju presjeci korijenja III. debljinskog razreda (od 53 mm naviše) koji s velikim vrijednostima promjera utječu na neravnomjerno povećanje srednje vrijednosti kružne plohe korijenja. Njihova pojava u profilu vrlo je varijabilna, što objašnjavamo slijedećim razlozima:

1. profil je uvijek kopan s južne strane istraživanog stabla okomito na smjer sjever-jug koji prolazi centralnom osi debla;
2. broj jakoga postranog korijenja koje izlazi iz žilišta nije velik, tj. kreće se od 4 do 6;

REGRESIJSKI PRAVCI KRUŽNIH PLOHA KORIJENJA ( $\bar{g}$ ) ZA ŠUMU  
 POLJSKOG JASENA SA KASNIM DRIJEMOVCEM U NIZINSKIM ŠUMAMA  
 KOD LIPOVLJANA I U SPAČVANSKOM ŠUMSKOM BAZENU  
 REGRESSION LINES OF SECTIONAL AREAS OF ROOTS OF NARROW-LEAVED ASH  
 FOR FOREST OF NARROW-LEAVED ASH WITH SNOWFLAKE OF THE SPAČVA  
 BASIN AND LIPOVLJANI LOWLAND FORESTS

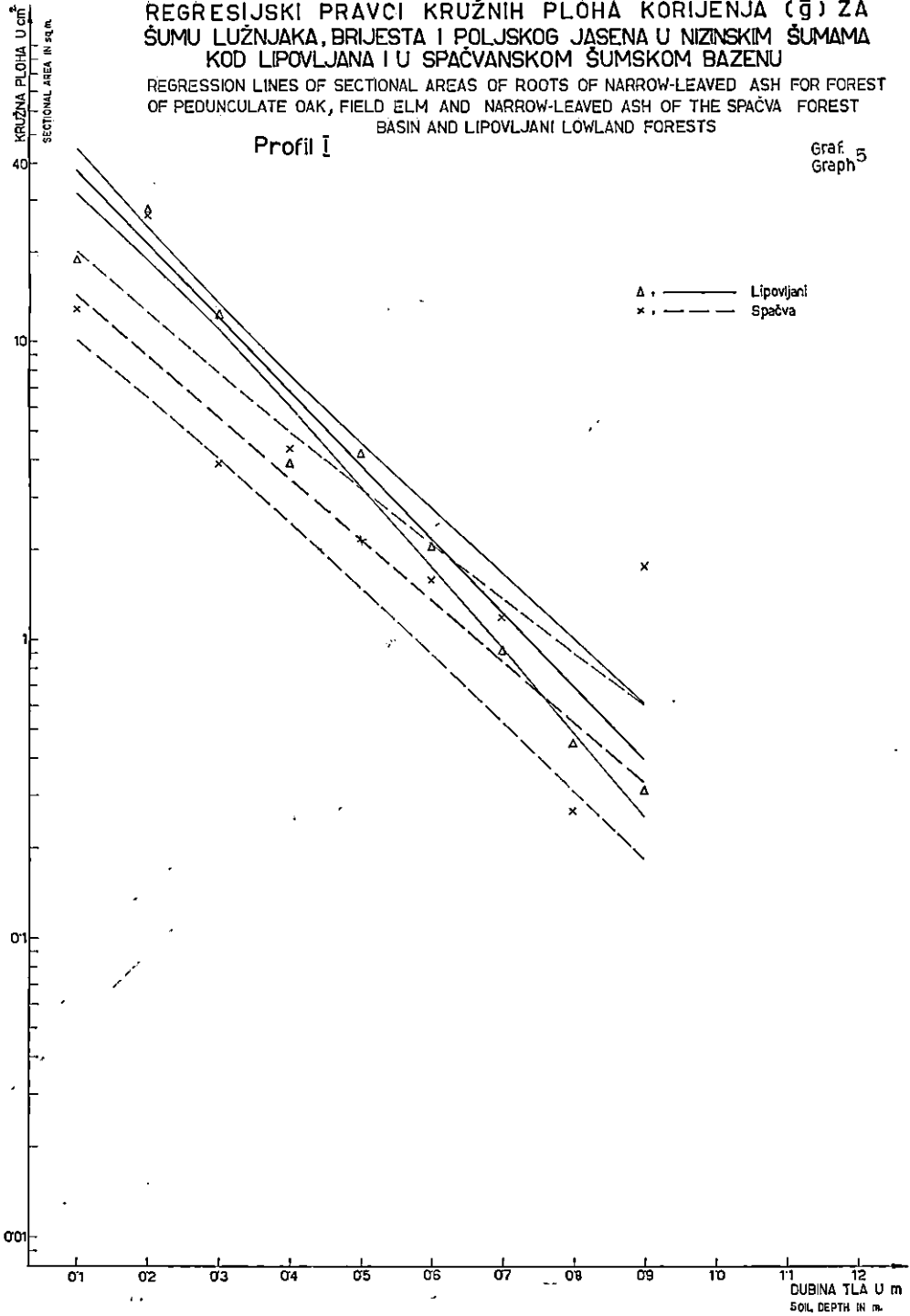


REGRESIJSKI PRAVCI KRUŽNIH PLOHA KORIJENJA ( $\bar{g}$ ) ZA  
 ŠUMU LUŽNJAKA, BRIJESTA I POLJSKOG JASENA U NIZNSKIM ŠUMAMA  
 KOD LIPOVLJANA I U SPAČVANSKOM ŠUMSKOM BAZENU

REGRESSION LINES OF SECTIONAL AREAS OF ROOTS OF NARROW-LEAVED ASH FOR FOREST  
 OF PEDUNCULATE OAK, FIELD ELM AND NARROW-LEAVED ASH OF THE SPAČVA FOREST  
 BASIN AND LIPOVLJANI LOWLAND FORESTS

Profil I

Graf. 5  
 Graph 5

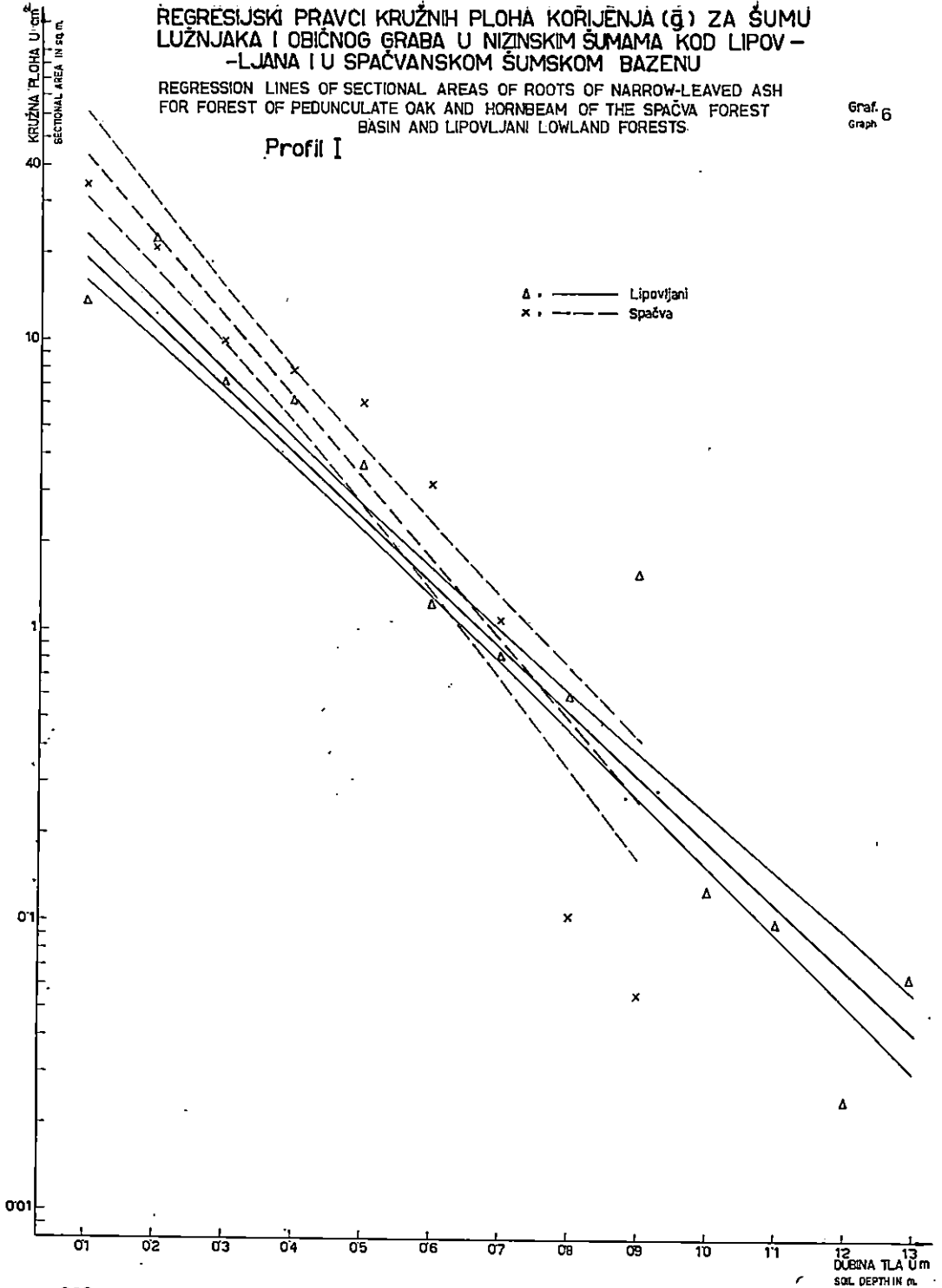


REGRESIJSKI PRAVCI KRUŽNIH PLOHA KORIJĚNĀ (q̄) ZA ŠUMU  
 LUŽNJAKA I OBIČNOG GRABA U NIZINSKIM ŠUMAMA KOD LIPOV -  
 -LJANA I U SPAČVANSKOM ŠUMSKOM BAZENU

REGRESSION LINES OF SECTIONAL AREAS OF ROOTS OF NARROW-LEAVED ASH  
 FOR FOREST OF PEDUNCULATE OAK AND HORNBEAM OF THE SPAČVA FOREST  
 BASIN AND LIPOVLJANI LOWLAND FORESTS.

Graf. 6  
 Graph

Profil I

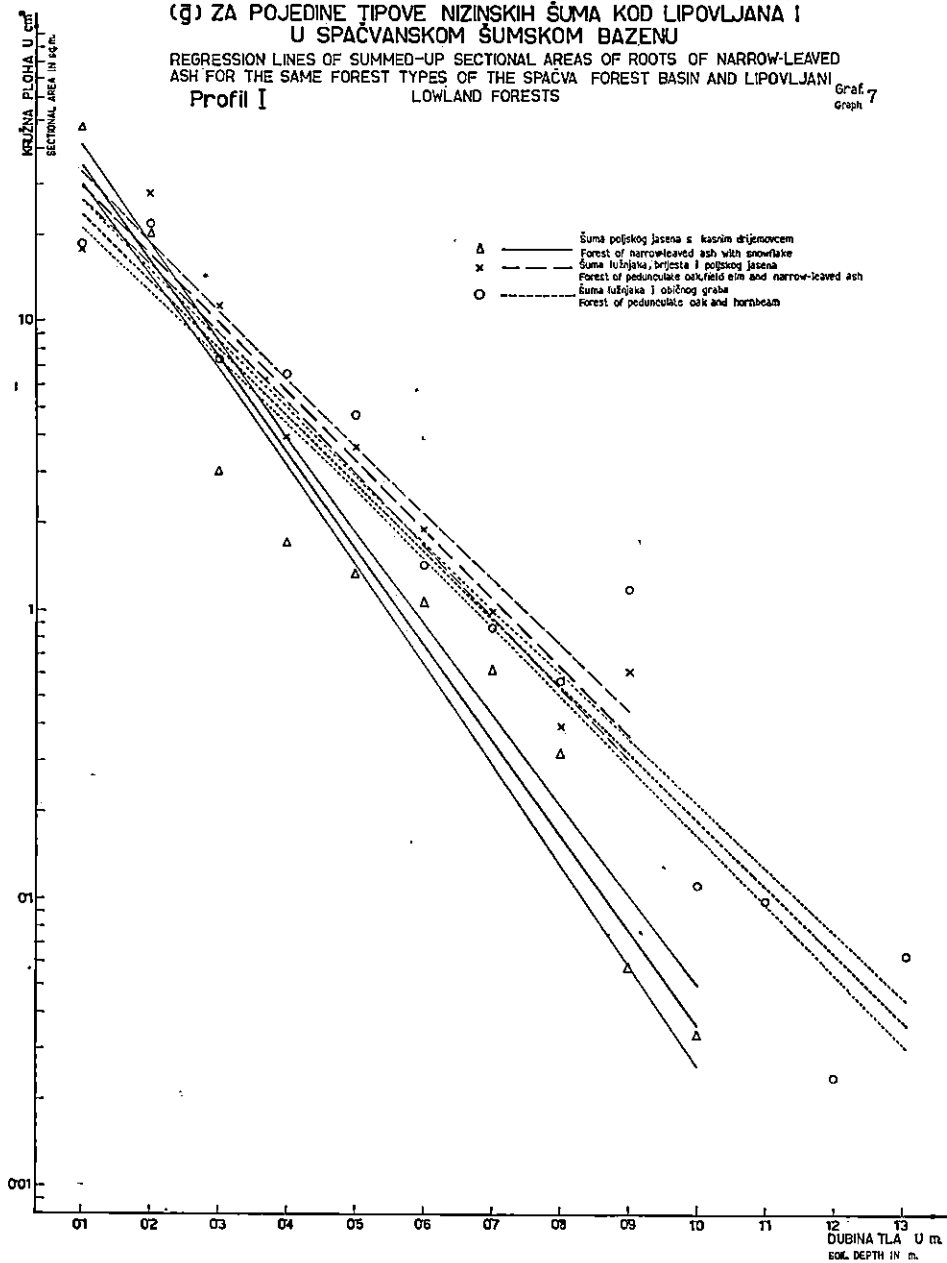


ŽAJEDNIČKI REGRESIJSKI PRAVCI KRUŽNIH PLOHA KORIJEŃJA  
( $\bar{g}$ ) ZA POJEDINE TIPOVE NIZINSKIH ŠUMA KOD LIPOVLJANA I  
U SPACVANSKOM ŠUMSKOM BAZENU

REGRESSION LINES OF SUMMED-UP SECTIONAL AREAS OF ROOTS OF NARROW-LEAVED  
ASH FOR THE SAME FOREST TYPES OF THE SPACVA FOREST BASIN AND LIPOVLJANI  
LOWLAND FORESTS

Graf. 7  
graph

Profil I

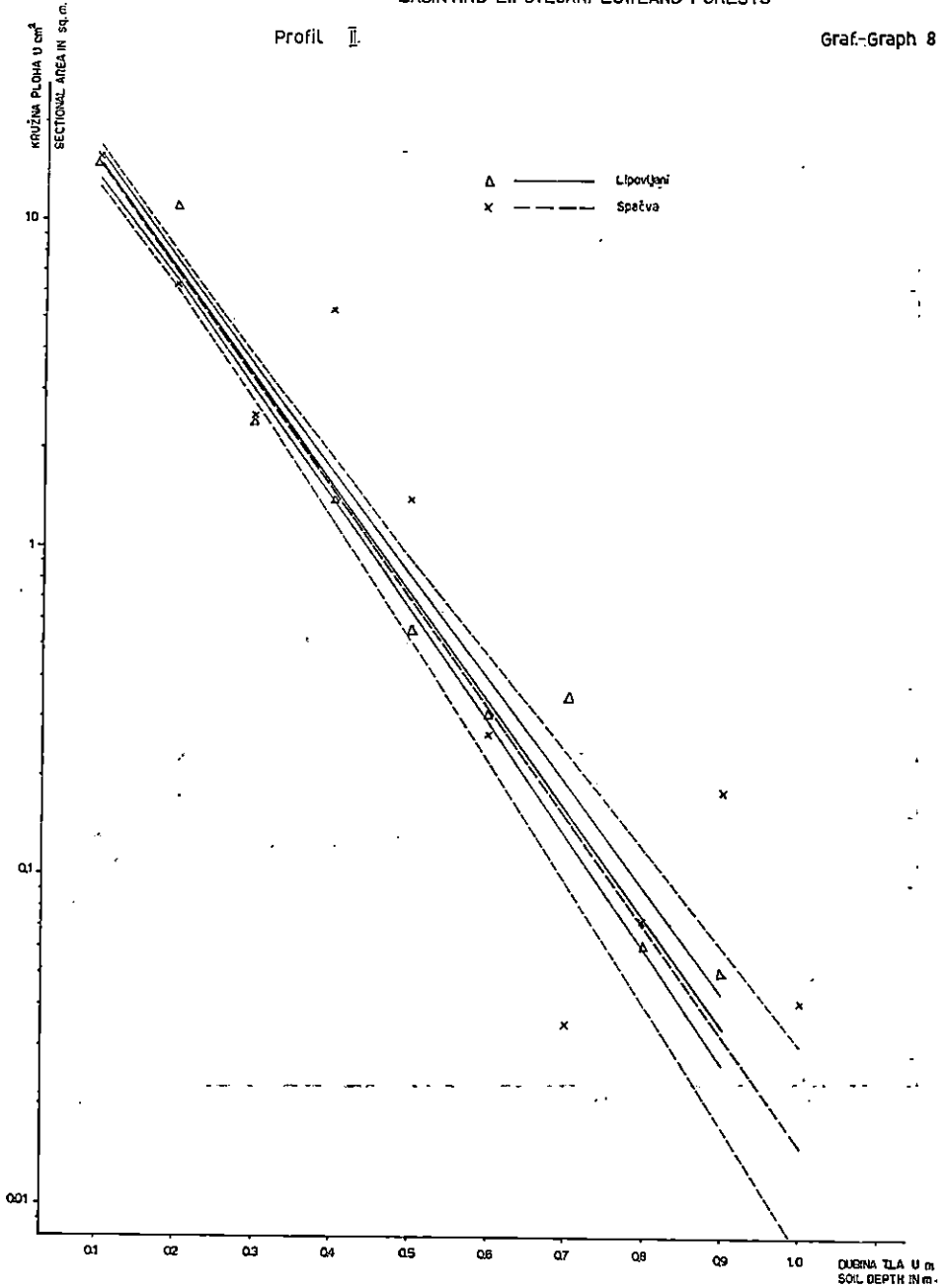


REGRESIJSKI PRAVCI KRUŽNIH PLOHA KORIJENJ(Ā) ZA ŠUMU POLJSKOG JASENÁ  
S KASNIM DRJEMOVCEM U NIZINSKIM ŠUMAMA KOD LIPOVLJANA I U SPAĀVANSKOM  
ŠUMSKOM BAZENU

REGRESSION LINES OF SECTIONAL AREAS OF ROOTS OF NARROW-LEAVED ASH  
FOR FOREST OF NARROW-LEAVED ASH WITH SNOWFLAKE OF THE SPAĀVA FOREST  
BASIN AND LIPOVLJANI LOWLAND FORESTS

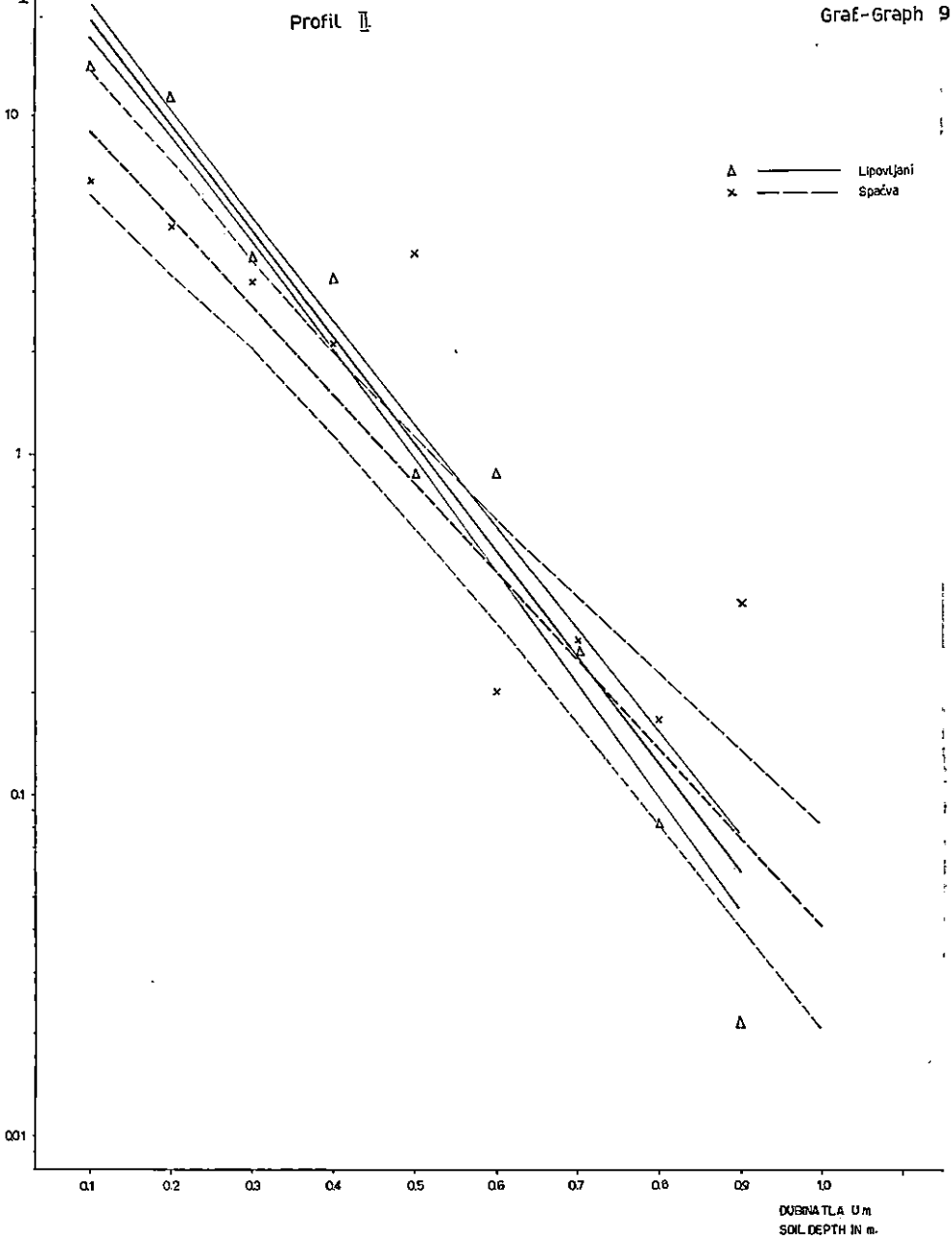
Profil II.

Graf.-Graph 8



REGRESIJSKI PRAVCI KRUŽNIH PLOHA KORIJENJA(Ø) ZA ŠUMU: LUŽNJAKA, BRIJEŠTA I  
POLJSKOG JASENA U NIZIŠKIM ŠUMAMA KOD LIPOVLJANA I U SPAČVANSKOM  
ŠUMSKOM BAZENU

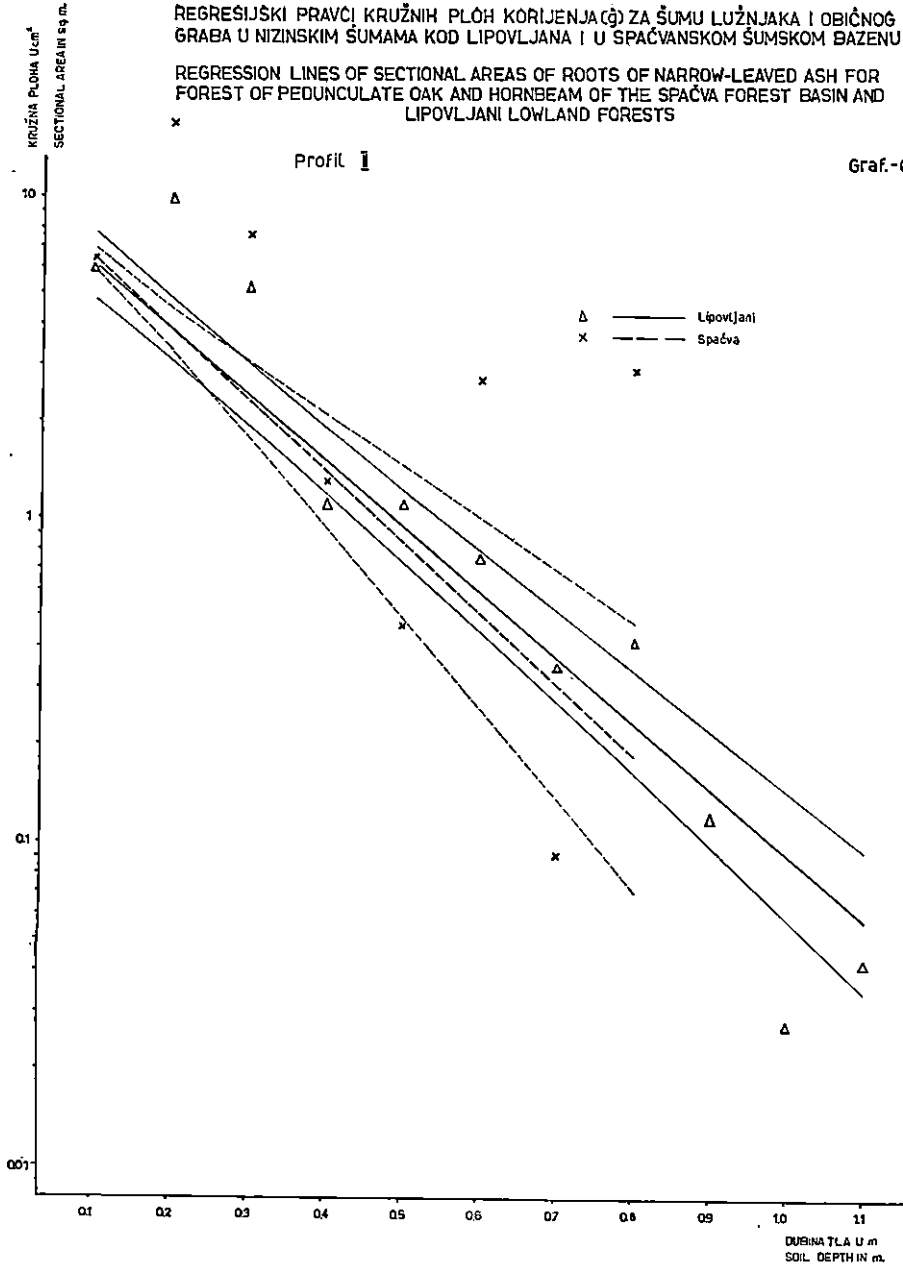
REGRESSION LINES OF SECTIONAL AREAS OF ROOTS OF NARROW-LEAVED ASH FOR FOREST  
OF PEDUNCULATE OAK, FIELD ELM AND NARROW-LEAVED ASH OF THE SPAČVA FOREST  
BASIN AND LIPOVLJANI LOWLAND FORESTS





REGRESIJSKI PRAVCI KRUŽNIH PLOH KORIJENJA(Ć) ZA ŠUMU LUŽNJAKA I OBIČNOG GRABA U NIZINSKIM ŠUMAMA KOD LIPOVLJANA I U SPAČVANSKOM ŠUMSKOM BAZENU

REGRESSION LINES OF SECTIONAL AREAS OF ROOTS OF NARROW-LEAVED ASH FOR FOREST OF PEDUNCULATE OAK AND HORNBEAM OF THE SPAČVA FOREST BASIN AND LIPOVLJANI LOWLAND FORESTS

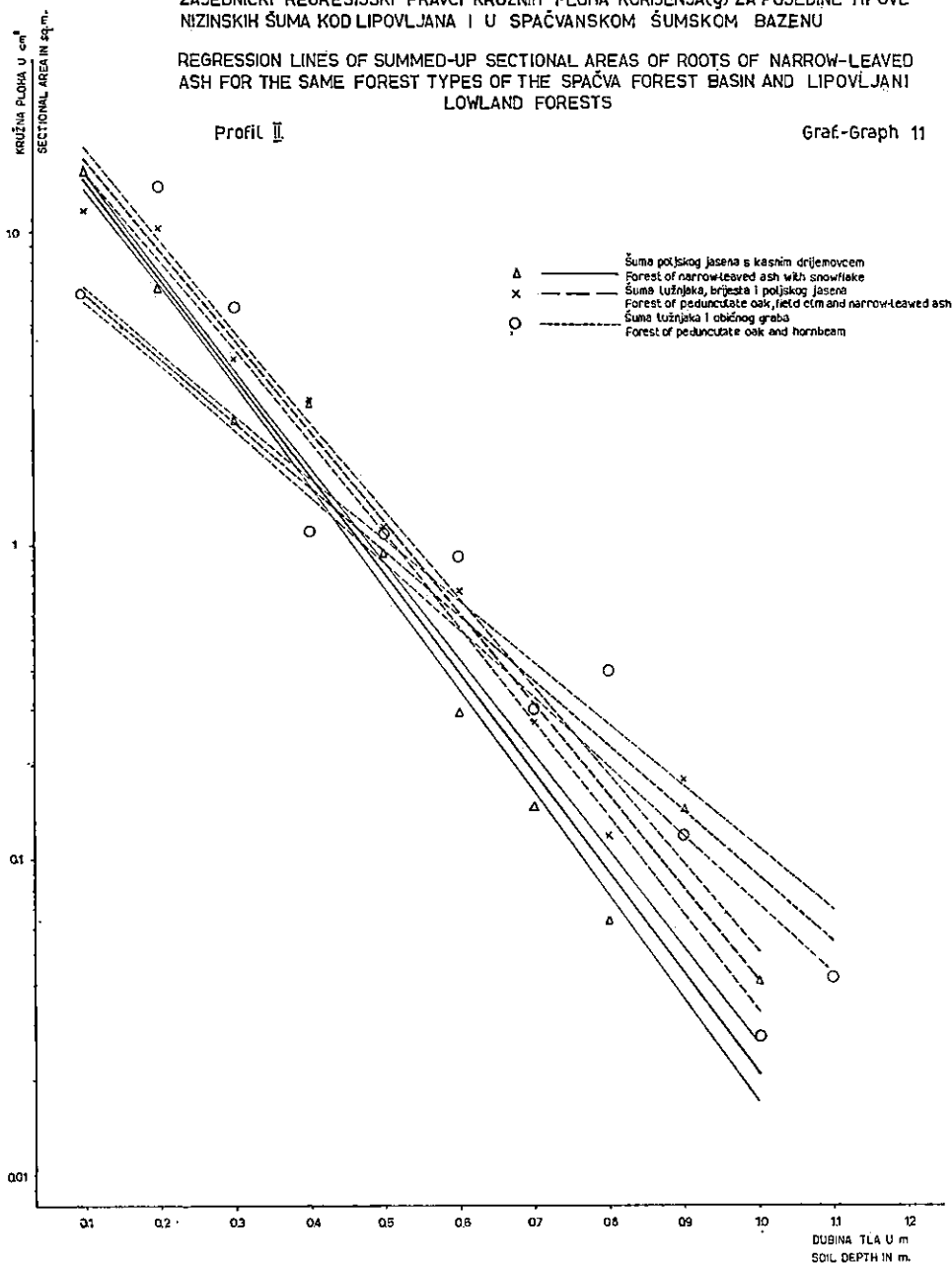


ŽAJEDNIČKI REGRESIJSKI PRAVCI KRUŽNIH PLOHA KORIJENJACŃ ZA POJEDINE TIPŃVE NIZINSKIH ŠUMA KOD LIPOVLJANA I U SPAČVANSKOM ŠUMSKOM BAZENU

REGRESSION LINES OF SUMMED-UP SECTIONAL AREAS OF ROOTS OF NARROW-LEAVED ASH FOR THE SAME FOREST TYPES OF THE SPAČVA FOREST BASIN AND LIPOVLJANI LOWLAND FORESTS

Profil II

Graf.-Graph 11



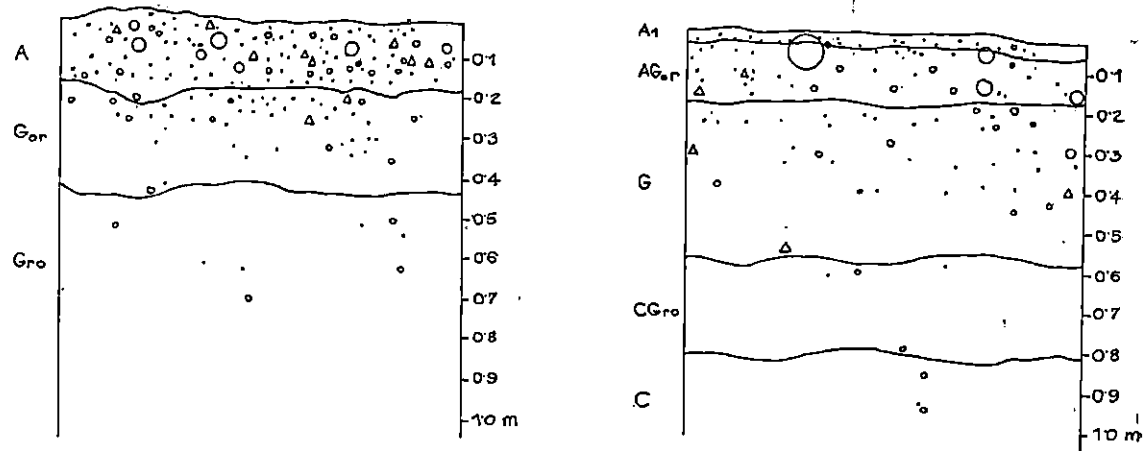
PRESJECI KORIJENJA I PROFILA I PROFIL TLA U ŠUMI POLJSKOG  
JASENA S KASNIM DRIJEMOVCEM

ROOT CROSS-SECTIONS IN PROFILE I AND SOIL PROFILE IN  
FOREST OF NARROW-LEAVED ASH WITH SNOWFLAKE

Sl. - Fig. 7

Gospodarska jedinica:  
Management unit : „JOSIP KOZARAC“  
Odsjek - Subcompt : 88 a.  
Stablo br. - Tree No. : 36

Gospodarska jedinica:  
Management unit : „VRBANJSKE ŠUME“  
Odsjek - Subcompt : 55 b  
Stablo br. - Tree No. : 16



Poljski jasen      Ostale vrste      Promjer presjeka korijena  
Narrow-Leaved Ash      Other species      Diameter of root cross-section

•      •      OS - 3 mm  
○      •      4 - 8 mm  
△      •      9 - 13 mm  
○      •      > 13 mm

10 0 10 cm

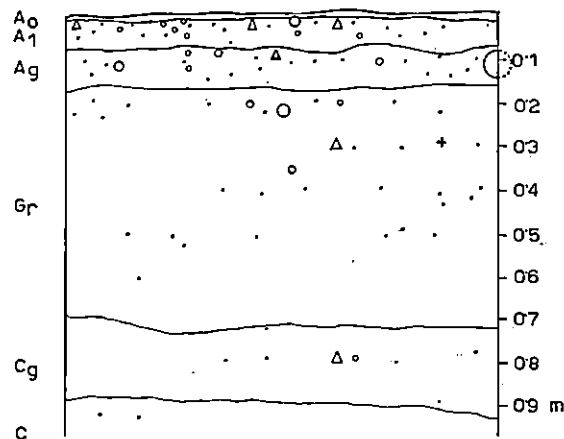
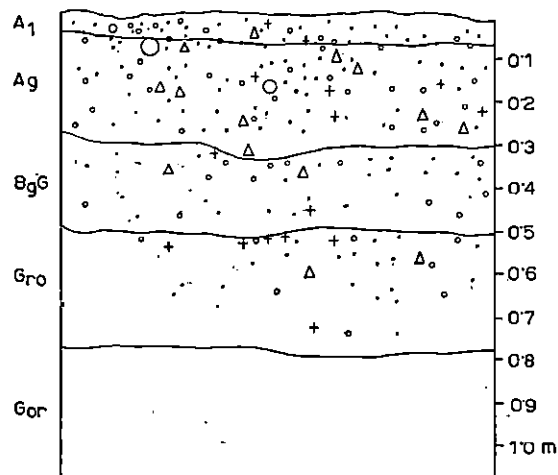
# PRESJECI KORIJENA I PROFILA I PROFIL TLA U ŠUMI LUŽNJAKA, BRIJESTA I POLJ. JASENA

ROOT CROSS-SECTIONS IN PROFILE I AND SOIL PROFILE IN FOREST OF PEDUNCULATE OAK, FIELD ELM AND NARROW-LEAVED ASH

SI - Fig. 8

Gospodarska jedinica: „JOSIP KOZARAC“  
 Management unit:  
 Odsjek-Subcompt.: 94 a  
 Stablo br.-Tree No.: 63.

Gospodarska jedinica: „VRBANJSKE ŠUME“  
 Management unit:  
 Odsjek - Subcompt.: 70 b  
 Stablo br.-Tree No.: 1



| Pojlski jasen<br>Narrow-leaved ash | Ostale vrste<br>Other species | Promjer presjeka korijena<br>Diameter of root cross-section |
|------------------------------------|-------------------------------|---|
| .                                  | +                             | 0.5 — 3 mm  |
| o                                  |                               | 4 — 8 mm  |
| Δ                                  |                               | 9 — 13 mm   |
| ○                                  |                               | > 13 mm   |

10 0 10cm

# PRESJECI KORIJEŃA I PROFILA I PROFIL TLA U ŠUMI LUŽNJAKA I OBIČNOG GRABA

ROOT CROSS-SECTIONS IN PROFILE I AND SOIL PROFILE IN FOREST OF PEDUNCULATE OAK AND HORNBEAM

St.- Fig. 9

Gospodarska jedinica: „JOSIP KOZARAC“  
Management unit:

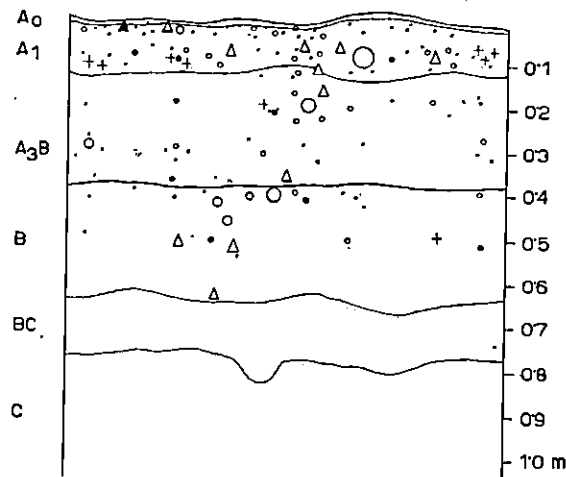
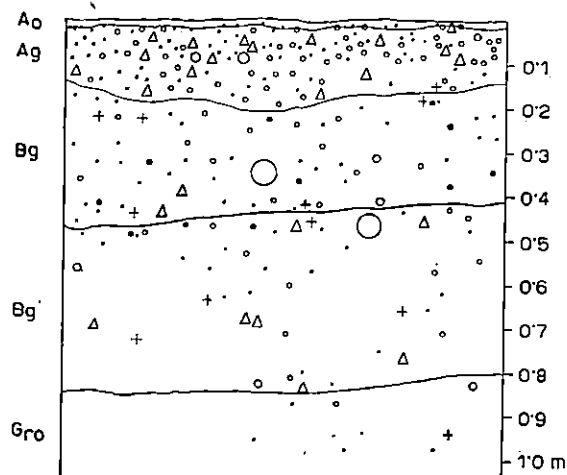
Odsjek-Subcompt.: 148 d

Stablo br.-Tree No.: 50

Gospodarska jedinica: „SLAVIR“  
Management unit:

Odsjek-Subcompt.: 71 d

Stablo br.-Tree No.: 22



| Poljski jasen<br>Narrow-leaved ash | Ostale vrste<br>Other species | Promjer presjeka korijena<br>Diameter of root cross-section |
|------------------------------------|-------------------------------|---|
| +                                  | +                             | 0.5 - 3 mm  |
| o                                  | •                             | 4 - 8 mm  |
| Δ                                  | Δ                             | 9 - 13 mm   |
| ○                                  |                               | > 13 mm   |

10 0 10cm

3. broj jakoga postranog korijenja neravnomjerno je raspoređen u prostoru od žilišta do plašta valjka kojega se dotiče I. profil.

Spomenuti, unaprijed određeni položaj profila isključuje njegovo namjerno kopanje okomito ili približno okomito na smjer jednoga uočljivog lateralnog korijenja. Da bismo dobili približan uvid u vjerojatnost pojave jednoga jakog bočnog korijenja u *tako kopanom I. profilu*, pretpostavit ćemo da ih izbija prosječno 5 iz žilišta. Ako se poslužimo aritmetičkom sredinom promjera žilišta svih istraživanih stabala ( $\bar{d} = 47,3$  cm) i tome dodamo dvostruku vrijednost udaljenosti I. profila od žilišta, možemo izračunati opseg kruga baze valjka, kojega plašt dodiruje taj profil. Pretpostavimo li da je bočno korijenje izbilo iz žilišta u pravilnim razmacima, dobivamo da na svaki korijen otpada 1,55 m opsega, iz čega proizlazi vjerojatnost  $p = 0,64$  da će se takav korijen pojaviti u jednom od I. profila.

Vjerojatnost da će se u svakom I. profilu pojedinoga tipa šume u jednom od područja istraživanja pojaviti jaki bočni korijen iznosi od  $p = 0,64^7$  do  $p = 0,64^{15}$ . Kako vidimo, vjerojatnost je vrlo malena, iako smo pretpostavili da je to korijenje u pravilnim razmacima izbilo iz žilišta. Znamo, međutim, da je postrano korijenje neravnomjerno raspoređeno te da je njegov raspored posljedica prilika u tlu s kojima se susrela biljka u prvom razdoblju svoga života. Zavisno o mehaničkom sastavu tla, njegovim fizikalnim svojstvima, rasporedu hranjiva u tlu kao i gustoći korijenja susjednih biljaka raslo je bočno korijenje mijenjajući smjer, te se ne može govoriti niti o njegovu makar približno ravnomjernom rasporedu.

Oba područja istraživanja nalaze se unutar šumskih kompleksa gdje se regeneracija obavlja prirodnim putem, i to oplodnom sječom. Sjeme poljskog jasena koje dopijeva na tlo, u najviše slučaja klija u prostoru koji je jako prorasao korijenjem ili stabala stare sastojine, ili grmlja i prizemnog rašća. Postrano korijenje biljke nailazi poslije izbivanja na korijenjem gusto prorastao sloj tla, te često dolazi do naročitog zadebljanja korijenja koje je pronašlo slobodan prostor. Pojava njegova presjeka u profilu jako utječe na povećanje srednje vrijednosti kružne plohe korijenja poljskog jasena. Presjeka korijenja takvih dimenzija (promjera od 84 do 108 mm) zabilježili smo u I. profilu stabala 4, 12, 17, 19, 21, 23, 30, 37, 56 i 62.

Presjeci korijenja I. debljinskog razreda (promjera 0,5 do 8 mm) zastupljeni su u II. profilu sa skoro istim brojem kao i u I. profilu s razlikom, da je kružna ploha korijenja u II. profilu skoro za polovicu manja nego u I. profilu. To je posljedica intenzivnog razgranjenja korijenja II. i III. debljinskog razreda i u najviše slučaja naglog pada njegova promjera.

Pojedino horizontalno korijenje poljskog jasena II. debljinskog razreda prodire duž humoznog horizonta tla uz neznatan pad promjera i oskudno razgranjivanje do II, III, IV. profila, pa i dalje, i na kraju se bogato razgranjuje i završava s bezbroj obrašćujućeg korijenja koje opskrbljuje stablo vodom i hranjivima (Fot. 18—20). Takvo korijenje smatramo bitnim dijelom korijenova sistema poljskog jasena, a njegov polo-

žaj u profilu dobar je pokazatelj za uočavanje utjecaja edafskih i hidroloških prilika.

Na veličinu kružne plohe korijenja poljskog jasena u II. profilu navedeno korijenje mnogo utječe te je, uz ostale već navedene razloge, i to jedan zbog kojega smo odlučili najviše pažnje posvetiti II. profilu.

U daljnjem iznošenju vrijednosti kružne plohe korijenja poljskoga jasena za pojedino područje istraživanja, različite šumske zajednice, profile i dubine tla uzet ćemo u obzir njezine izjednačene ( $y$ ) kao i neizjednačene podatke ( $g$ ), njihove postotne vrijednosti ( $y^0/0$ ,  $g^0/0$ ) i granice pouzdanosti u postocima ( $\pm s_y^0/0$ ). Granice pouzdanosti u postocima stavljat ćemo uvijek u zagradu.

Kod navođenja tih podataka iz pojedinih dubina tla govorit ćemo u daljnjem tekstu o *prvoj dubini*, tj. o sloju tla od 0—10 cm, o *drugoj dubini*, tj. o sloju tla od 10—20 cm itd.

Iz rezultata istraživanja metodom profila razabiremo, da postoje uočljive razlike rasporeda kružne plohe korijenja poljskog jasena u profilima između različitih šumskih zajednica, a u nešto manjoj mjeri između istih šumskih zajednica u lipovljanskim nizinskim šumama i spačvanskom šumskom bazenu (Graf. 2—11).

Neizjednačene i izjednačene vrijednosti kružne plohe korijenja poljskog jasena najravnomjernije su raspoređene u profilima šumske zajednice *Carpino betuli* — *Quercetum roboris*, no njezin je raspored najmanje ravnomjeran, tj. vrijednosti joj naglo padaju povećanjem dubine tla u šumskoj zajednici *Lucoio-Fraxinetum angustifoliae* subas. *typicum*.

U tijeku istraživanja primijetili smo, da postoji veza između količine humusa u tlu i gustoće proraščivanja tla korijenjem, i zbog toga ćemo posebno iskazati zbrojene neizjednačene i izjednačene vrijednosti kružne plohe korijenja poljskog jasena *prve dvije dubine II. profila*, jer u tom sloju tla postoje razlike u količini humusa između pojedinih tipova tala (Tab. 8). Takvu vezu dokazao je kod obične bukve prema A. Dengleru (1930) H. Hilf (1927), kod ostaloga šumskog drveća Hartmann (1951), a prema F. Welleru (1955) brojni autori (Lutz, Ely i Little 1937, Joachim 1935, Lemke 1956, Hausdörfer 1957).

Poznato je da humus poboljšava fizikalna, kemijska i biološka svojstva tla, a smatra se da je njegova fizička uloga važnija od kemijske (Henry 1908 prema Lutz i Chandleru 1962).

Vrijednosti kružne plohe korijenja su slijedeće:

1. U šumskoj zajednici *Leucoio-Fraxinetum angustifolia* subas. *typicum*

a) u lipovljanskim nizinskim šumama

$$g = 25,761 \quad y = 20,009$$

$$g^0/0 = 83,41 \quad y^0/0 = 76,45$$

$$s_y^0/0 = \pm 8,98 \text{ i } \pm 7,37$$

b) u spačvanskom šumskom bazenu

$$g = 21,855 \quad y = 20,175$$

$$g^0/0 = 69,18 \quad y^0/0 = 77,22$$

$$s_y^0/0 = \pm 14,97 \text{ i } \pm 12,89$$

2. U šumskoj zajednici *Genisto-Quercetum subas. caricetosum remotae*

a) u lipovljanskim nizinskim šumama

$$\begin{aligned} \bar{g} &= 24,879 & y &= 28,248 \\ g^0/\% &= 73,25 & y^0/\% &= 76,26 \\ s_y^0/\% &= \pm 11,51 & & \pm 8,98 \end{aligned}$$

b) u spačvanskom šumskom bazenu

$$\begin{aligned} \bar{g} &= 11,085 & y &= 13,816 \\ g^0/\% &= 52,04 & y^0/\% &= 69,79 \\ s_y^0/\% &= \pm 48,82 & & \pm 39,83 \end{aligned}$$

3. U šumskoj zajednici *Carpino betuli-Quercetum roboris*

a) u lipovljanskim nizinskim šumama

$$\begin{aligned} \bar{g} &= 15,641 & y &= 9,775 \\ g^0/\% &= 63,38 & y^0/\% &= 60,94 \\ s_y^0/\% &= \pm 24,40 & & \pm 22,79 \end{aligned}$$

b) u spačvanskom šumskom bazenu

$$\begin{aligned} \bar{g} &= 23,353 & y &= 10,169 \\ g^0/\% &= 65,14 & y^0/\% &= 64,63 \\ s_y^0/\% &= \pm 8,29 & & \pm 14,97 \end{aligned}$$

Iz gornjih podataka vidimo, da se u lipovljanskim nizinskim šumama kružna ploha korijenja poljskog jasena ( $\bar{g}$ ) i njezine postotne vrijednosti ( $g^0/\%$ ) kao i njezine izjednačene vrijednosti ( $y$  i  $y^0/\%$ ) smanjuju idući od šume poljskog jasena s kasnim drijemovcem k šumi lužnjaka i običnog graba.

Izjednačene vrijednosti kružne plohe korijenja ( $y$ ) u spačvanskom šumskom bazenu imaju isti redoslijed, a neizjednačeni podaci pokazuju izvjesno odstupanje. Kružna ploha korijenja poljskog jasena ( $\bar{g}$ ) u šumskoj zajednici *Genisto-Quercetum subas. caricetosum remotae* ima najmanje vrijednosti.

U poglavlju o fitocenološkim odnosima (2.32) vidjeli smo, da ta šuma ima velik dijapazon od svoje inicijalne do terminalne faze. Zavisno o trajanju poplave, o blizini vodotoka i brzini kretanja poplavnne vode, zatim o visini nivoa podzemne vode kao i o matičnom supstratu pokazuje mineralno močvarno tlo, na kojemu uspijeva ta šumska zajednica znatnu varijabilnost, koja je naročito izražena u različiti količine humusa u akumulativno-n horizontu, u različitom mehaničkom sastavu, u količini kalcija i njegovu rasporedu u profilu tla te u fizikalnim svojstvima, i to posebice u kapacitetu za zrak (Kz).

Profil tla iz te šumske zajednice u spačvanskom šumskom bazenu (VI/2K) ima u površinskih 30 cm tla teži mehanički sastav od profila tla iz šume poljskog jasena s kasnim drijemovcem (VII/11K), što nije slučaj u identičnim profilima iz lipovljanskih nizinskih šuma (Tab. 5).



Teži mehanički sastav odrazio se na količini kružne plohe korijenja poljskog jasena (g) u tome sloju tla. U dubljim slojevima toga profila iznos kružne plohe korijenja poljskog jasena naglo raste (Graf. 3), tako da u 5. dubini skoro postiže vrijednost 2. dubine, što objašnjavamo lakšim mehaničkim sastavom, relativno povoljnijim fizikalnim svojstvima; držimo da je posljedica veće količine vapna (Tab. 5, 6, 8).

Izjednačene vrijednosti kružne plohe korijenja ( $y$ ,  $y^0/0$ ) pokazuju, međutim, nedvornno da nema razlika između dubinskog položaja horizontalne i kose komponente korijenova sistema istih šumskih zajednica iz oba područja istraživanja.

Iz zajedničkih regresijskih pravaca kružnih ploha korijenja poljskog jasena za II. profil (vidi Graf. 11.), koji predočuju izjednačene vrijednosti iz oba područja istraživanja, vidljivo je da u različitim šumskim zajednicama znatnije razlike nastaju tek u dubini ispod cca 55 cm od površine tla. U slojevima tla ispod te dubine najveće vrijednosti  $y$  ima šumska zajednica *Carpino betuli* — *Quercetum roboris*, a najmanje vrijednosti šumska zajednica *Leucoio-Fraxinetum angustifoliae* subas. *typicum*, a fitocenoza *Genisto-Quercetum* subas. *caricetosum remotae* zauzima sa svojim vrijednostima srednji položaj.

Regresijski pravci tih vrijednosti za I. profil ne pokazuju tako zorno navedene razlike, ali se vidi da je pravac koji predočuje vrijednost  $y$  šume lužnjaka, nizinskog brijesta i poljskog jasena neznatno strmiji od pravca koji predočuje te iste vrijednosti iz šume lužnjaka i običnog graba. Regresijski pravac vrijednosti  $y$  šume poljskog jasena s kasnim drijemovcem i ovdje je izrazito strm, tj. ima najmanje izjednačene vrijednosti kružne plohe korijenja ( $y$ ) u većim dubinama.

Za nas je, međutim, kako smo već naprijed napomenuli, najmjerodavniji II. profil. dok I, III. i IV. služe da bi se potvrdile vrijednosti dobivene u II. profilu.

Iz prikaza kružne plohe korijenja poljskog jasena (vidi Graf. 2—3) proizlazi, da u većim dubinama sve tri šumske zajednice spačvanskog šumskog bazena dolazi do niezina povećanja, što dovodimo u vezu s povećanjem postotka vapna koje je uvjetovalo povoljan mehanički sastav u tim dubinama tla (vidi Tab. 5 i 8). Povećanje postotka aktivnog vapna kao i relativno povoljan vodozračni režim u dubljim slojevima tla spačvanskog profila najvjerojatnije je posljedica djelovanja prapora kao matičnog supstrata u tome području.

Presjeke korijenja poljskog jasena nalazili smo najdublje u šumskoj zajednici *Quercu-Carpinetum* subas. *ruscetosum aculeati* lipovljanskih nizinskih šuma (I. profil do 1,3 m i II. profil do 1,1 m), a najbliže u istoj šumskoj zajednici spačvanskoga šumskog bazena (I. profil do 0,9 m i II. profil do 0,8 m). U šumi poljskog jasena s kasnim drijemovcem nalazili smo horizontalno i koso korijenje dublje u spačvanskom šumskom bazenu (I. i II. profil do 1,0 m) nego li u lipovljanskim nizinskim šumama (I. i II. profil do 0,9 m), dok je u šumi lužnjaka, nizinskog brijesta i poljskog jasena u oba područja istraživanja to korijenje dopiralo do 1 m, uz iznimku I. profila u spačvanskom šumskom bazenu (0,9 m).

U profilima šume poljskog jasena s kasnim drijemovcem nalazili smo uz neznatne iznimke (bijela vrba, nizinski brijest) isključivo presjeke korijenja poljskog jasena i prizemnog rašća.

U profilima šume lužnjaka, nizinskog brijesta i poljskog jasena pojavljivali su se uz presjeke korijenja poljskog jasena i prizemnog rašća presjeci korijenja lužnjaka i nizinskog brijesta, a u profilima šume lužnjaka i običnog graba presjeci korijenja lužnjaka, nizinskog brijesta, običnog graba, klena i malolisne lipe.

## 5.2 Zavisnost kružne plohe korijenja o položaju profila — Dependence of sectional area of roots upon position of profile

Odnos između ukupne kružne plohe korijenja poljskog jasena ( $\Sigma \bar{g}$ ) pojedinih profila različitih šumskih zajednica odraz je dinamike prodiranja horizontalne i kose komponente korijenova sistema kroz tlo. Ta usporedba može poslužiti da se donese sud, u kojoj zoni tla s obzirom na udaljenost od žilišta istraživanog stabla poljskog jasena dolazi do zajedničkog iskorišćivanja vode i hranjiva po korijenju istraživanoga i susjednog stabla poljskog jasena.

Kao što je već naglašeno, profili na kojima su mjereni presjeci korijenja bili su udaljeni od žilišta istraživanog stabla I — 1,0 m, II — 1,6 m, III — 2,6 m i IV — 3,2 m.

Iz grafikona 2 i 3 proizlazi, da se ukupni iznos kružne plohe korijenja poljskog jasena u sve tri šumske zajednice oba područja istraživanja smanjuje od I. do III. profila te da u IV. profilu dolazi do njegova porasta. Iznimku čini šuma lužnjaka i običnog graba u lipovljanskim nizinskim šumama gdje kružna ploha korijenja poljskog jasena ima u IV. profilu manji zbroj nego li u III. profilu, kao i šuma lužnjaka, nizinskog brijesta i poljskog jasena istog područja gdje su spomenuti iznosi za III. i IV. profil podjednaki.

Iz tabele 2 vidimo, da je poljski jasen u sastojinama tih šumskih zajednica u lipovljanskim nizinskim šumama zastupljen s manjim postotkom nego li u sastojinama istih šumskih zajednica spačvanskoga šumskog bazena, tj. da su susjedna stabla poljskog jasena udaljenija od istraživanih stabala u lipovljanskom nego u spačvanskom području u spomenutim šumskim zajednicama.

Za razmatranje položaja zone konkurencije korijenja poljskog jasena na osnovi zbroja aritmetičkih sredina kružne plohe korijenja ( $\Sigma g$ ) najpogodnija je šuma poljskog jasena s kasnim drijemovcem, koja se skoro isključivo sastoji od stabala poljskog jasena.

Iznosi  $\Sigma \bar{g}$  u toj šumskoj zajednici su slijedeći:

### 1. Lipovljanske nizinske šume

|             |   |                        |
|-------------|---|------------------------|
| I. profil   | — | 69,333 cm <sup>2</sup> |
| II. profil  | — | 30,886 cm <sup>2</sup> |
| III. profil | — | 10,342 cm <sup>2</sup> |
| IV. profil  | — | 18,639 cm <sup>2</sup> |

## 2. Spačvanski šumski bazen

|             |   |                        |
|-------------|---|------------------------|
| I. profil   | — | 84,314 cm <sup>2</sup> |
| II. profil  | — | 31,594 cm <sup>2</sup> |
| III. profil | — | 12,596 cm <sup>2</sup> |
| IV. profil  | — | 23,902 cm <sup>2</sup> |

Iz navedenih vrijednosti je vidljivo, da se zona konkurencije korijenja susjednih stabala poljskog jasena u šumskoj zajednici *Leucoio-Fraxinetum angustifoliae* subas. *typicum* nalazi između III. i IV. profila (između 2,6 m i 3,2 m od žilišta istraživanih stabala).

Aritmetička sredina promjera projekcije krošnje istraživanih stabala u navedenoj šumskoj zajednici iznosi 6,8 m ( $R^* = 4,8$  m), a aritmetička sredina promjera panja iznosi 57 cm ( $R = 37$  cm). Na osnovi tih vrijednosti izračunali smo srednju udaljenost opsega projekcije krošnje od žilišta istraživanih stabala poljskog jasena koja iznosi 3,11 m.

Vidimo dakle, da zona konkurencije korijenja susjednih stabala poljskog jasena koincidira u izvjesnom smislu s projekcijom krošnje istraživanih stabala u toj šumskoj zajednici.

### 5.3 Raspored sitnog korijenja u profilima — *Distribution of small roots within profiles*

Pod sitnim korijenjem podrazumijevamo presjeke korijenja poljskog jasena I. debljinskog razreda (promjera 0,5 do 8 mm), unutar kojega je najbrojnije korijenje I. debljinskog stupnja (promjera 0,5 do 3 mm). Korijenje tih dimenzija obično se mnogostruko razgranjuje i završava pramenom bogato razgranjenih žilica, koje na svojim krajevima obiluju korijenovim dlačicama (Fot. 20). Korijenove dlačice povezuju stablo direktno s tlom odakle crpe vodu i hranjive tvari te je, prema tome, pojava sitnog korijenja dobar indikator povoljnih prilika u tlu.

Raspored sitnog korijenja u profilima različitih šumskih zajednica u oba područja istraživanja vidljiv je iz histogramskog prikaza (Graf. 12—13).

S obzirom na već iznesene razloge (poglavlje 5.1) smatramo, da je i za razmatranje o broju sitnog korijenja najmjerodavniji II. profil.

Iz navedenih se prikaza vidi, da je ukupan broj sitnog korijenja ( $\Sigma n$ ) u II. profilu lipovljanskih nizinskih šuma najveći u šumi lužnjaka i običnog graba. U spačvanskom šumskom bazenu najveću  $\Sigma n$  ima šuma poljskog jasena s kasnim drijemovcem, a u preostale je dvije šumske zajednice podjednaka.

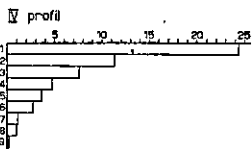
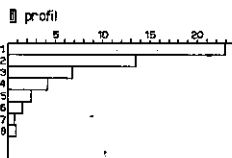
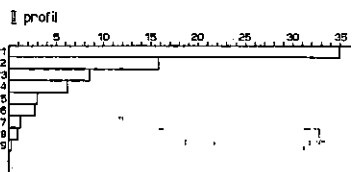
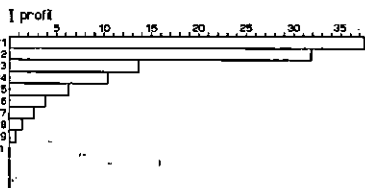
Uz mehanički sastav tla i promjenu vodozračnog režima tijekom godine postotak humusa i aktivnog vapna utjecao je na broj sitnog korijenja u pojedinim dubinama tla. Budući da se spomenute osobine tla značajno razlikuju u prvoj dubini profila različitih šumskih zajednica, posebno ćemo razmotriti usporedbu broja sitnog korijenja poljskog jasena upravo u toj dubini već spomenutoga II. profila.

\*  $R =$  raspon, tj. područje rasprostiranja vrijednosti  $x_i$  slučajne varijable;  
 $R = x_{\max} - x_{\min}$

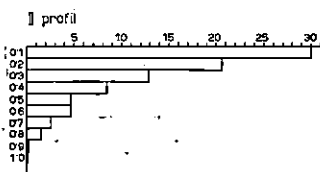
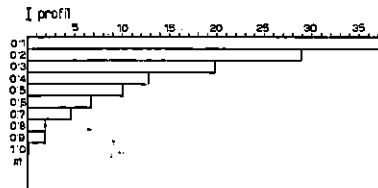
HISTOGRAMI BROJA SITNOG KORIJENJA (r) I-IV PROFILA U RAZLIČITIM  
 TIPOVIMA NIZINSKIH ŠUMA KOD LIPOVLJANA  
 HISTOGRAMS OF NUMBER OF ROOTLETS OF NARROW-LEAVED ASH  
 IN LIPOVLJANI LOWLAND FORESTS

Graf  
 Graph 12

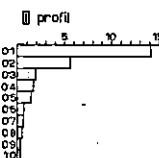
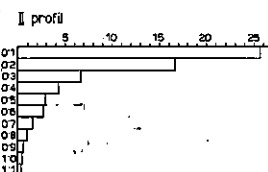
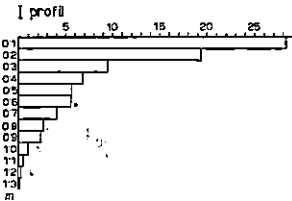
ŠUMA POLJSKOG JASENA S KASNM DRJEMOVCEM  
 FOREST OF NARROW-LEAVED ASH WITH SNOWFLAKE



ŠUMA LUŽNJAKA, BRIJESTÁ I POLJSKOG JASENA  
 FOREST OF PEDUNCULATE OAK, FIELD ELM AND NARROW-LEAVED ASH

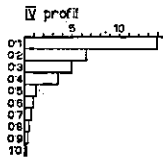
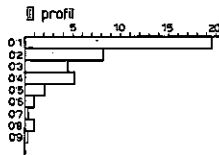
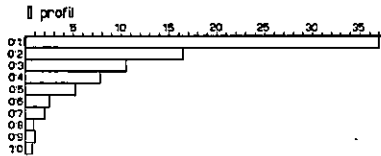
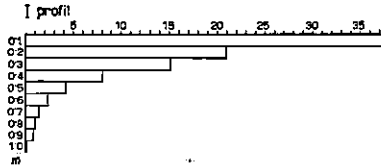


ŠUMA LUŽNJAKA, I OBČINOG GRABA  
 FOREST OF PEDUNCULATE OAK AND HORNBEECH

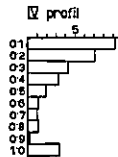
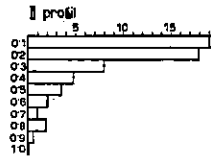
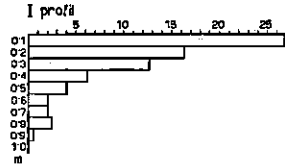


HISTOGRAMI BROJA SITNOG KORIJENJA( $\bar{n}$ ) I-IV PROFILA U RAZLIČITIM  
 TIPOVIMA ŠUMA SPAČVANSKOG ŠUMSKOG BAZENA  
 HISTOGRAMS OF NUMBER OF ROOTLETS OF NARROW-LEAVED ASH( $\bar{n}$ )  
 IN SPAČVA FOREST BASIN

ŠUMA POLJSKOG JASENA S KASNIM DRJEMOVCEM  
 FOREST OF NARROW-LEAVED ASH WITH SNOWFLAKE

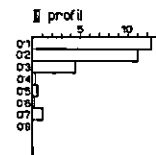
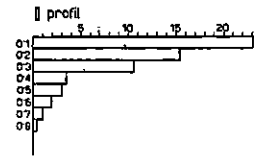


ŠUMA LUŽNJAKA, BRIJESTA I POLJSKOG JASENA  
 FOREST OF PEDUNCULATE OAK, FIELD ELM AND NARROW-LEAVED ASH



ŠUMA LUŽNJAKA I OBNOVNOG GRABA  
 FOREST OF PEDUNCULATE OAK AND HORNBEECH

Draf. 13  
 Graph



Kod razmatranja kružne plohe korijenja poljskog jasena nismo se mogli ograničiti kod sličnih usporedbi samo na prvu dubinu zbog velikog raspona promjera presjeka korijenja (promjera 0,5 do 100 mm i više). Za sitno korijenje jedna dubina u profilu predstavlja s obzirom na njegove male dimenzije veliku površinu te se po tim slojevima jednostavno razlučuje.

U lipovljanskim nizinskim šumama najveći broj sitnog korijenja u prvoj dubini II. profila ima šumska zajednica *Leucoio-Fraxinetum angustifoliae* subas. *typicum* (34,8). Iza nje slijedi šumska zajednica *Genisto-Quercetum* subas. *caricetosum remotae* (30,2), a zatim šumska zajednica *Carpino betuli-Quercetum roboris* (25,7).

U spačvanskom šumskom bazenu također je na prvom mjestu gore spomenuta prva zajednica (84,0), iza nje slijedi šuma lužnjaka i običnog graba (23,0), a na kraju šuma lužnjaka, brijesta i poljskog jasena (18,9).

Prema W. Kauschu (1955) kojega spominje F. Weller (1965), kod prezasićenosti tla vodom, tj. kod osmotskih vrijednosti blizu 0 atm. prestaje rast glavnog korijena, a slijedi najjača tvorba postranog korijenja (izbijanje bočnih ogranaka korijenja), što znači da se korijenje u takvim prilikama intenzivno razgranjuje iako ne raste u duljinu.

Razgranjenje korijenja zbiva se, dakle, najvećim dijelom u stanju presaturiranosti tla vodom, što je čest slučaj u močvarnim tlima gdje nastava šumska zajednica *Leucoio-Fraxinetum angustifoliae* subas. *typicum*.

Prema I. Dekaniću (1959) stagniranje vode u bari lipovljanskih nizinskih šuma, tj. u površini gdje uspijeva navedena šumska zajednica, trajalo je od 1. 1. do 13. 7. 1956. godine i od 12. 1. do 14. 6. 1957. godine. U nizinama istog područja, tj. u šumi lužnjaka, nizinskog brijesta i poljskog jasena stagnirala je voda na površini samo povremeno, a na gredi, tj. u šumi lužnjaka i običnog graba nije u razdoblju istraživanja navedenog autora nijedamput stagnirala.

Na temelju navedenoga možemo pretpostaviti, da se rast korijenja u duljinu u šumi poljskog jasena s kasnim drijemovcem zbiva u kasnom ljetu i jeseni, da je u šumi lužnjaka, nizinskog brijesta i poljskog jasena povremeno prekidan u tijeku vegetacijskog razdoblja, dok u šumi lužnjaka i običnog graba nema njegova zastoja ako pretpostavimo, da se u tlu nalazi količina vlage iznad minimuma koji je potreban za rast korijenja u duljinu (osmotska vrijednost manja od 34 atm., što odgovara vrijednosti  $h_y$  od 97,5%, F. Weller 1955).

Razlike u broju sitnog korijenja poljskog jasena kao i njegova zbroja ( $n$ ,  $\Sigma n$ ) u čitavom profilu različitih šumskih zajednica posljedica su djelovanja čitavog niza pedoloških faktora (kompleksno djelovanje), koji su tek jednim dijelom obuhvaćeni našim analizama.

Podaci o broju sitnog korijenja ( $n$ ) za prvu dubinu I, III. i IV. profila potvrđuju u izvjesnom smislu podatke analiziranog II. profila (Graf. 12—13).

Usporedbom smanjenja broja sitnog korijenja poljskog jasena u zavisnosti s dubinom tla vidimo, da je ono postupnije u profilima šume lužnjaka, nizinskog brijesta i poljskog jasena lipovljanskih nizinskih

šuma negoli u druge dvije šumske zajednice toga područja, što dovodimo u vezu s postupnim smanjenjem postotka humusa i aktivnog vapna (poglavlje 4.32).

Postupnost smanjenja broja sitnog korijenja ( $\bar{n}$ ) u spačvanskom šumskom bazenu podjednaka je u profilima sve tri istraživane šumske zajednice. Pretpostavljamo da je to posljedica izvjesne sličnosti u mehaničkom sastavu, fizikalnim svojstvima te u postotku humusa i aktivnog vapna u većim dubinama sva tri spačvanska profila tla.

Pojavu nešto većeg broja sitnog korijenja poljskog jasena od 7. dubine na niže u šumi lužnjaka, nizinskog brijesta i poljskog jasena u spačvanskom šumskom bazenu dovodimo u vezu s lakšim mehaničkim sastavom nižih horizonata profila tla VI/2K, relativno velikim postotkom aktivnog vapna i njihovim dosta povoljnim fizikalnim svojstvima. (vidi Tab. 5, 6 i 8). Na tu pojavu možda je utjecao rub podzemne vode, koji se vjerojatno u tijeku većeg dijela vegetacijskog razdoblja nalazi u CG prijelaznom horizontu navedenog profila tla, što se može pretpostaviti na osnovi njegove boje (5.Y6/3—5/3).

#### 5.4 Volumeni i težine korijenja — Root volumes and weights

Rezultati mjerenja težina korijenja poljskog jasena prikazani su u grafikonu 14, a način mjerenja opisan je u poglavlju 3.21. Intenzitet proraščivanja korijenjem izražen u postocima, predstavlja vrijednosti volumena korijenja u odnosu na ukupan sadržaj valjka, u kojem su uzimani uzorci (8 dm<sup>3</sup>). Težine 1 cm<sup>3</sup> suhog korijenja relativni su pokazatelji odnosa između sadržaja vode u korijenju i njegove suhe tvari.

Rezultati mjerenja volumena i težine korijenja poljskog jasena odnose se isključivo na I. profile, i to one koji su poslužili za uzimanje uzoraka u svrhu pedoloških analiza kao i na neke najbliže I. profile (vidi poglavlje 3.14).

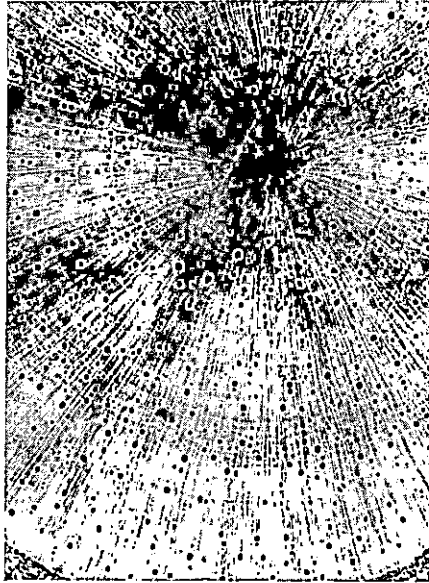
Ako usporedimo rezultate mjerenja težine korijenja s rezultatima ispitivanja kružne plohe (Graf. 2—3), vidimo da usprkos relativno malom broju prvih podataka postoji očigledna veza između te dvije komponente istraživanja zakorjenjivanja poljskog jasena.

U lipovljanskim nizinskim šumama najveće vrijednosti intenziteta proraščivanja korijenjem ima poljski jasen u šumi poljskog jasena s kasnim drijemovcem (0,0173%). Iza nje slijedi šuma lužnjaka, nizinskog brijesta i poljskog jasena (0,0098%) te zatim šuma lužnjaka i običnog graba (0,0052% i 0,0024%).

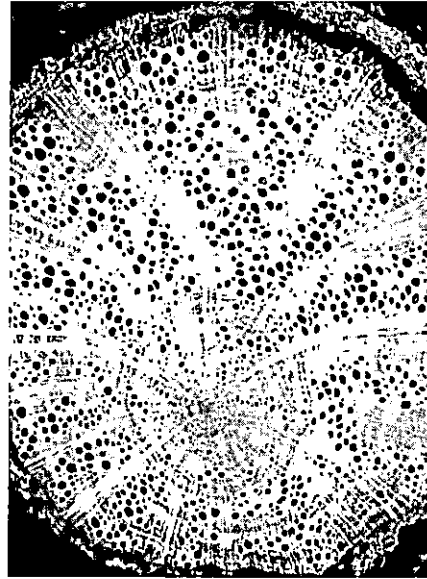
U spačvanskom šumskom bazenu najveće vrijednosti intenziteta ima također šuma poljskog jasena s kasnim drijemovcem (0,0129%). Iza nje slijedi šuma lužnjaka i običnog graba (0,0056%), pa šuma lužnjaka, nizinskog brijesta i poljskog jasena (0,0021%).

Aritmetička sredina težine 1 cm<sup>3</sup> suhog korijenja poljskog jasena znatno je veća za spačvansko ( $t = 0,369$  g;  $R = 0,37$  g) nego za lipovljansko područje ( $t = 0,26$  g;  $R = 0,22$  g).

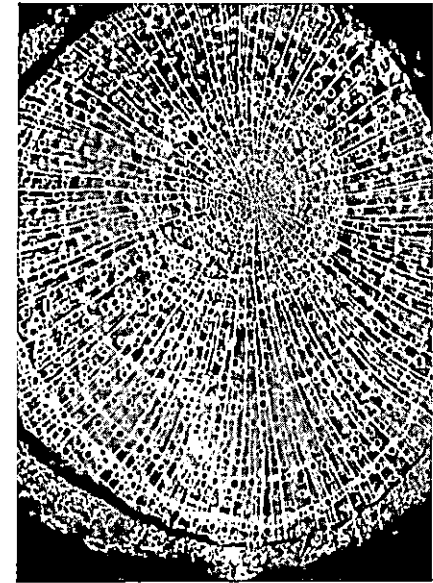
Fot. — Phot. 1—6. Presjeci korijenja povećani 7 puta (Foto: Petrić) —  
Cross-sections of roots 7 × magnified



Fot. — Phot. 1. Poljski jasen. — Narrow-leaved Ash (*Fraxinus angustifolia* Vahl)

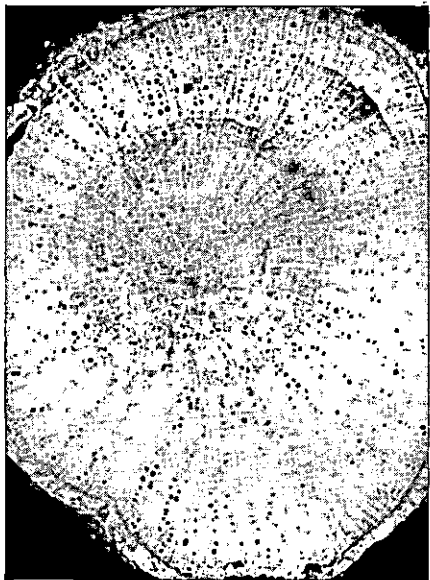


Fot. — Phot. 2. Hrast lužnjak — Pedunculate Oak (*Quercus robur* L.)

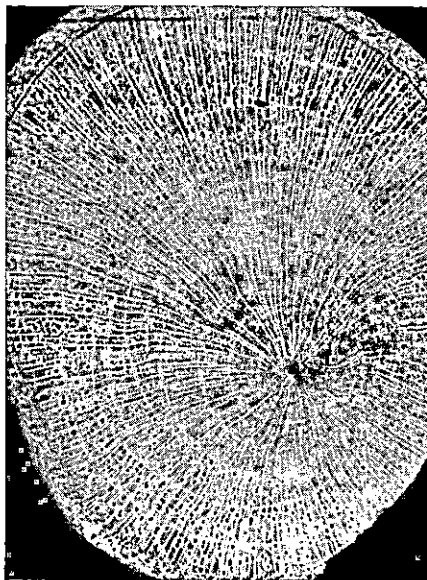


Fot. — Phot. 3. Nizinski brijest — Field Elm (*Ulmus carpiniifolia* Gled.)

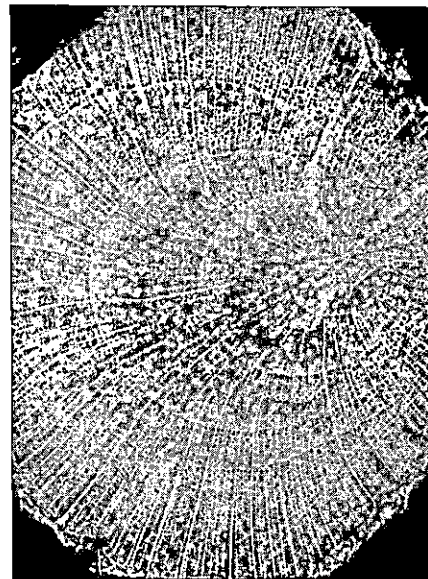




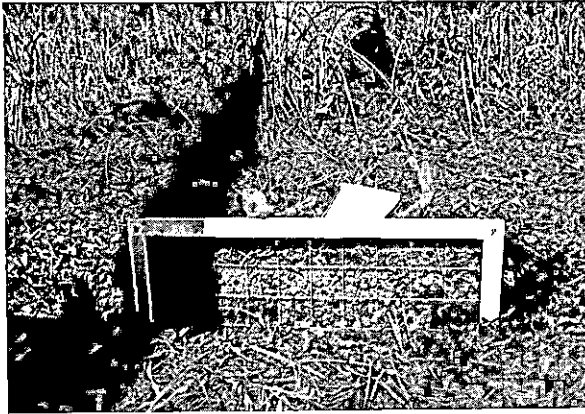
Fot. — Phot. 4. Obični grab — Hornbeam  
(*Carpinus betulus* L.)



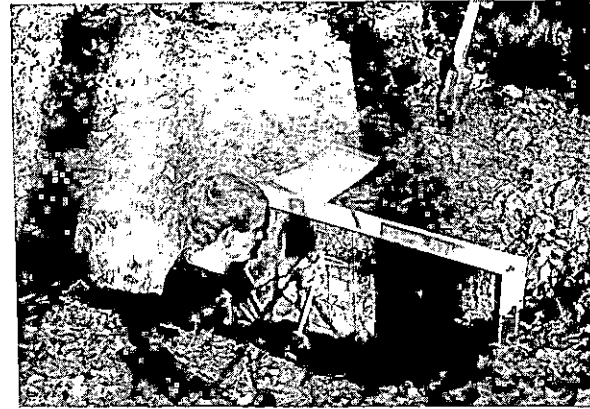
Fot. — Phot. 5. Klen — Field Maple (*Acer  
campestre* L.)



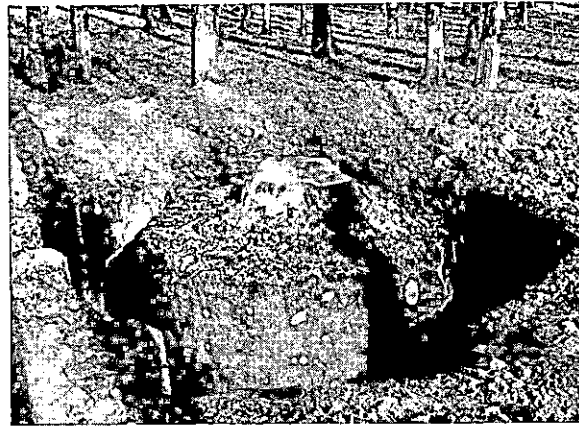
Fot. — Phot. 6. Malolisna lipa — Small-  
-leaved Linden (*Tilia cordata* Mill.)



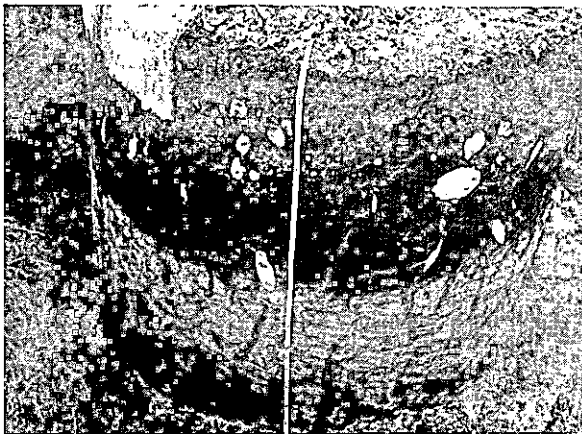
Fot. — Phot. 7. Okvir u profilu pripremljen za izmjeru presjeka korijenja — The frame in profile prepared for measurement of root cross-sections (Orig.)



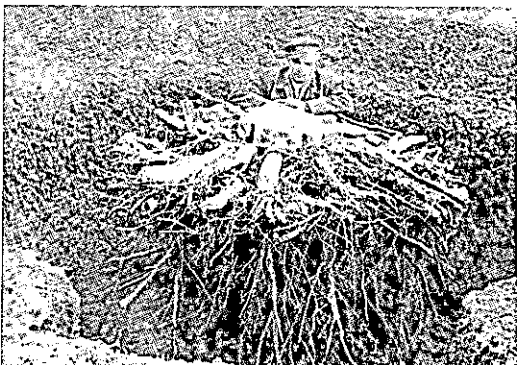
Fot. — Phot. 8. Izmjera presjeka korijenja u profilu I — Measuring of root cross-sections in Profile I. (Orig.)



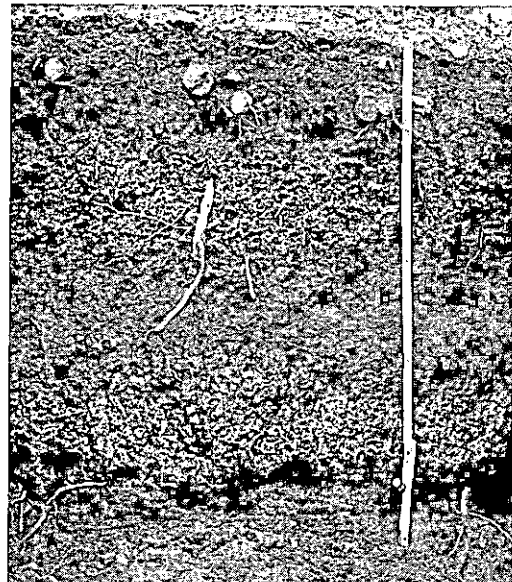
Fot. — Phot. 9. Iskapanje korijenova sistema u prostoru ispod panja i njegova okoliša — Excavating root system below and around stump. (Orig.)



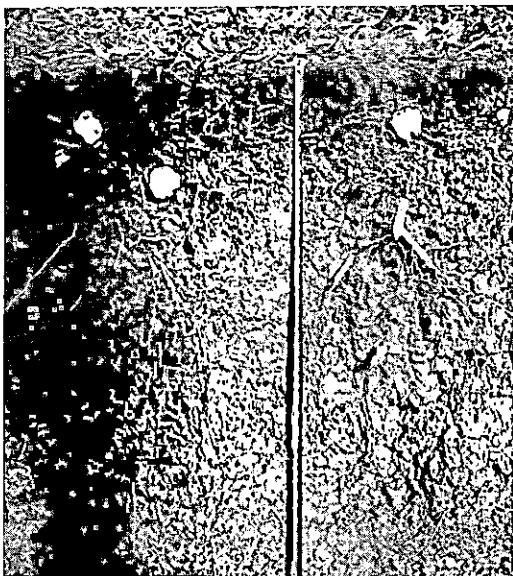
Fot. — Phot. 10. Iskapanje korijenova sistema ispod panja i njegova okoliša. Vidi se oštar prijelaz B-horizonta lesiviranog tla u močvarni prapor. Gosp. jedinica »Slavir«, odjel 71d — Excavating root-system sample below and around stump. Sharp transition of B Horizon of lessivé soil into swampy loess visible. Management unit »Slavir«, compartment 71d. (Orig.)



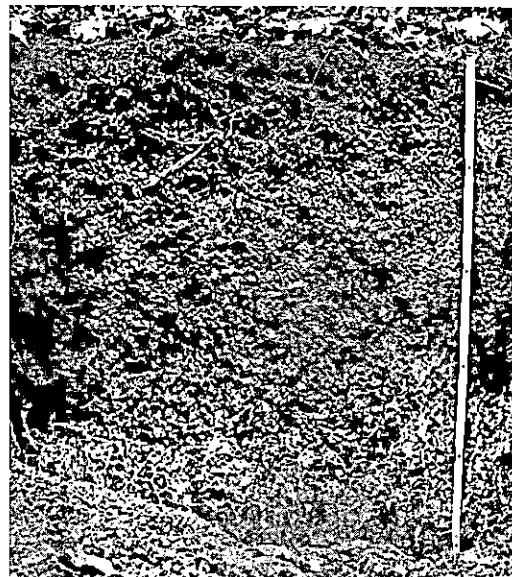
Fot. — Phot. 11. Djelomično iskopan uzorak korijenova sistema iz prostora ispod panja i njegova okoliša. Gosp. jedinica »Vrbanjske šume« odjel 631 — Partially excavated root-system sample below and around stump. Management unit »Vrbanjske šume«, compartment 631. (Orig.)



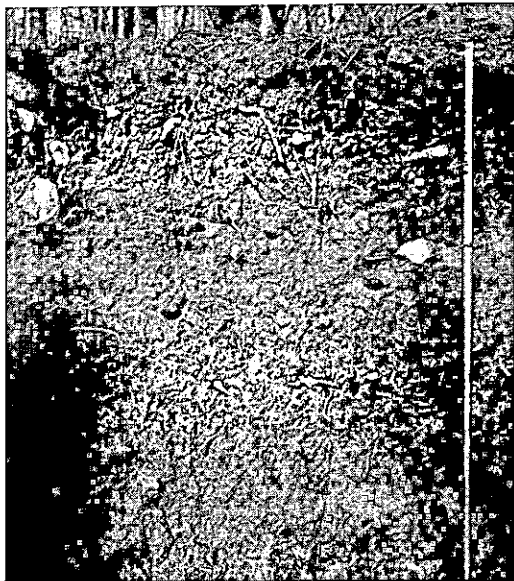
Fot. — Phot. 12. Mineralno-organogeno močvarno šumsko tlo (profil VII/11. K) u šumi poljskog jasena s kasnim drijemovcem (*Leucoio-Fraxinetum* subas. *typicum*) — Mineral-organogenous swampy soil (Profile VII/11 K) in forest of Narrow-leaved Ash with snowflake (*Leucoio-Fraxinetum* subas. *typicum*). (Orig.)



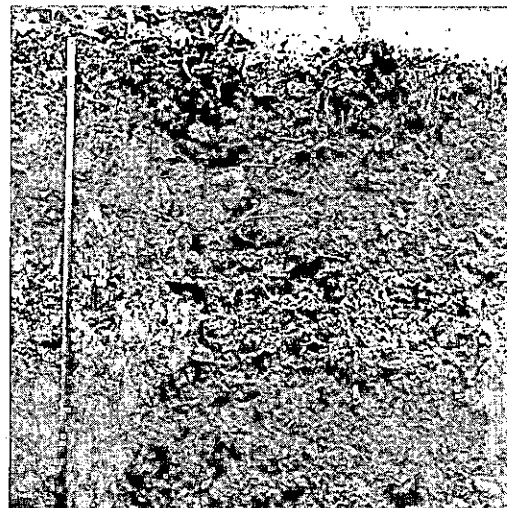
Fot. — Phot. 13. Mineralno močvarno šumsko tlo (profil II/3 K) u šumi poljskog jasena s kasnim drijemovcem (*Leucolo-Fraxinetum* subas. *typicum*; — Mineral swampy forest soil (Profile II/33 K) in forest of Narrow-leaved Ash with snowflake (*Leucolo-Fraxinetum* subas. *typicum*). (Orig.)



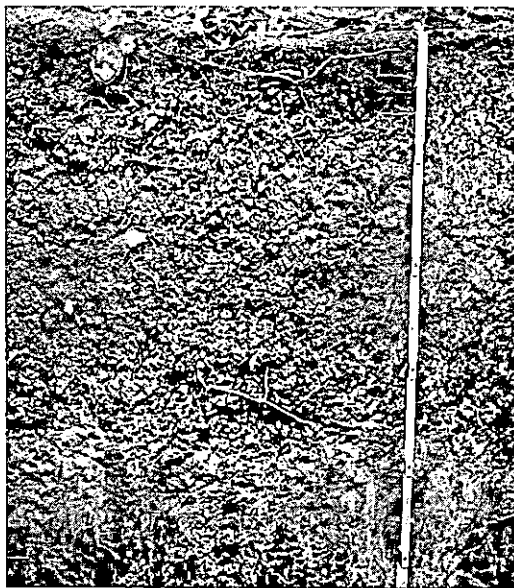
Fot. — Phot. 14. Mineralno močvarno šumsko tlo (profil VI/2 K) u poplavnoj šumi lužnjaka, nizinskog brijesta i poljskog jasena (*Genisto-Quercetum* subas. *caricetosum remotae*) — Mineral swampy forest soil (Profile VI/2 K) in flooded forest of Pedunculate Oak, Field Elm and Narrow-leaved Ash (*Genisto-Quercetum* subas. *caricetosum remotae*) (Orig.)



Fot. — Phot. 15. Mineralno močvarno šumsko tlo (profil V/65 K) u poplavnoj šumi lužnjaka, nizin-skog brijesta i poljskog jasena (*Genisto-Quercetum* subas. *caricetosum remotae*) — Mineral swampy forest soil (Profile V/65 K) in flooded forest of Pedunculate Oak, Field Elm and Narrow-leaved Ash (*Genisto-Quercetum* subas. *caricetosum remotae*). (Orig.)



Fot. — Phot. 16. Pseudoglejno tlo (profil I/54 K) u šumi lužnjaka i običnog graba (*Carpino betuli-Quercetum roboris*) — Pseudogley soil (Profile I/54 K) in forest of Pedunculate Oak and Hornbeam (*Carpino betuli-Quercetum roboris*). (Orig.)



Fot. - Phot. 17. Lesivirano tlo (profil VIII/19 K) u šumi lužnjaka i običnog graba — Lessivé soil (Profile VIII/19 K) in forest of Pedunculate Oak and Hornbeam (*Carpino betuli* - *Quercetum roboris*). (Orig.)



Fot. - Phot. 18. Odstranjivanje zemlje od korijenja u površinskom sloju tla u šumi lužnjaka i običnog graba (*Carpino betuli* - *Quercetum roboris*). Gosp. jedinica »Vrbanjske šume«, odjel 73d — Removing earth from roots in the surface soil layer in forest of Pedunculate Oak and Hornbeam (*Carpino betuli* - *Quercetum roboris*). Management unit »Vrbanjske šume«, compartment 73d. (Orig.)



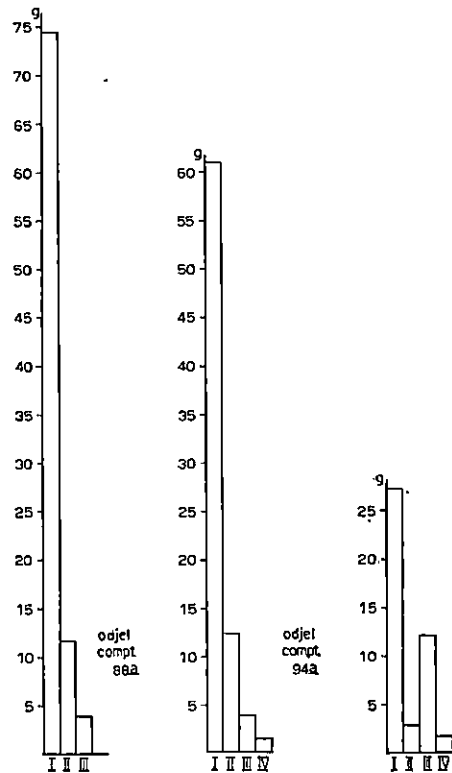
Fot. — Phot. 23. Uzorak korijenova sistema poljskog jasena iz šume lužnjaka i običnog graba (*Carpino betuli* — *Quercetum roboris*). Stablo 23 K — Sample of root system of Narrow-leaved Ash from forest of Pedunculate Oak and Hornbeam (*Carpino betuli* — *Quercetum roboris*). Tree No. 23 K (Orig.)

HISTOGRAMI TEŽINE SUHOG KORIJENJA

HISTOGRAMS OF WEIGHT OF DRY ROOTS

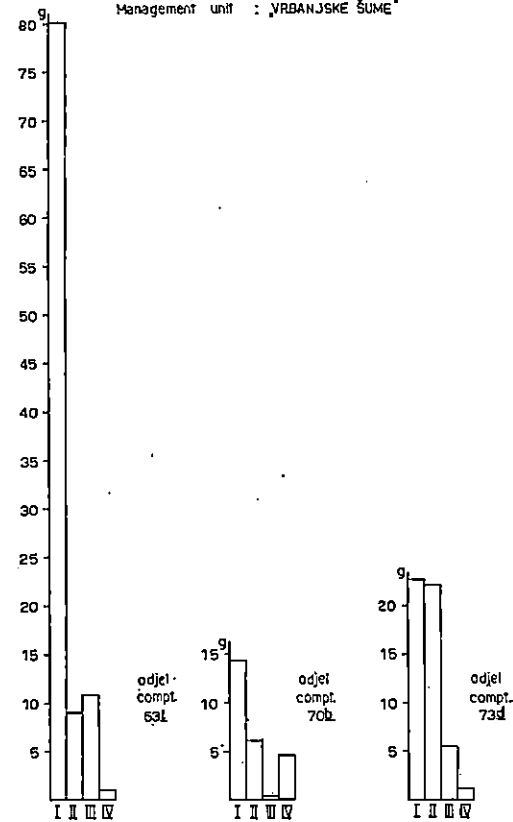
Graf. Graph 14

Gospodarska jedinica: „JOSIP KOZARAC“  
 Management unit : „JOSIP KOZARAC“



| Oznaka uzorka<br>Sample No. | Uzorak iz dubine<br>Sample from depth |
|-----------------------------|---------------------------------------|
| I                           | 2 - 23cm                              |
| II                          | 27 - 46cm                             |
| III                         | 52 - 73cm                             |
| IV                          | 77 - 98cm                             |

Gospodarska jedinica: „VRBANJSKE ŠUME“  
 Management unit : „VRBANJSKE ŠUME“





## 5.5 Oblik korijenova sistema — Form of the root system

O obliku korijenova sistema poljskog jasena prosudit ćemo na osnovi uzoraka korijenova sistema, iskopanih u prostoru ispod panja i njegova okoliša (poglavlje 3.15) kao i na temelju vrijednosti kružne plohe korijenja poljskog jasena u različitim udaljenostima od žilišta istraživanih stabala i u različnim dubinama tla.

Nakon proučavanja uzoraka korijenova sistema (Fot. 21—23) zaključujemo, da kod zakorjenjivanja poljskog jasena *prevladava jako bočno korijenje* koje se zrakasto širi od žilišta i prerađuje ili gornji sloj tla u horizontalnom smjeru, ili prodire koso u dublje horizonte. Iz bočnog korijenja izbija mnoštvo vertikalnoga i kosog korijenja (pozitivni geotropizam) koje se bogato razgranjuje.

5.51 U šumskoj zajednici *Leucoio-Fraxinetum angustifoliae* subas. *typicum* prevladava vrlo krupno bočno korijenje, koje se u horizontalnom smjeru pruža kroz akumulativni horizont. Iz njega izbija velika množina ponirućeg korijenja, koje u svojoj debljini znatno zaostaje za bočnim korijenjem. U lipovljanskim nizinskim šumama prodire poniruće korijenje u prostoru ispod panja i njegova okoliša (koje ima promjer veći od 0,5 cm) 117 cm (maksimalno 120 cm), a u spačvanskom šumskom bazenu 108 i 110 cm duboko u tlo. Poniruće korijenje ima malen pad promjera, a izrazito pozitivno geotropno je ono, koje izbija ispod samog panja.

Uzorci iz te šumske zajednice oba područja istraživanja imaju sličan oblik (Fot. 21).

Kružna ploha korijenja ima u toj šumskoj zajednici u sva 4 profila najveće vrijednosti u prvoj dubini (vidi Graf. 2—3). Iz toga zaključujemo, da se horizontalno korijenje zadržalo u gornjem sloju tla i da poljski jasen u toj šumskoj zajednici ima *plitak korijenov sistem s ponirućim korijenjem*.

5.52 U šumskoj zajednici *Carpino betuli* — *Quercetum roboris* oba područja istraživanja jako bočno korijenje koso prodire u tlo i tanje je nego ono iz prethodne šumske zajednice (Fot. 23). Poniruće korijenje dosta je krupno, pad promjera mu je velik, a tendencija poniranja nije izrazito geotropno pozitivna. U lipovljanskim nizinskim šumama prodire u tlo 136 cm (maksimalno 160 cm), a u spačvanskom šumskom bazenu 120 cm (maksimalno 135 cm) .

Usporedbom vrijednosti kružne plohe korijenja poljskog jasena u toj zajednici vidimo, da su one najveće u drugoj dubini II. profila te u prvoj dubini III. i IV. profila u oba područja istraživanja. Razlike između vrijednosti  $g$  u prvoj dubini I. profila spačvanskoga i lipovljanskog područja vjerojatno su posljedica utjecaja varijabilnog pojavljivanja jakoga bočnog korijenja u tome profilu (poglavlje 5.1).

Iz uzoraka korijenova sistema i vrijednosti kružne plohe u pojedinim udaljenostima od žilišta istraživanih stabala i u pojedinim dubinama tla možemo zaključiti, da poljski jasen u šumi lužnjaka i običnog graba tvori također *plitak korijenov sistem s ponirućim korijenjem* kao

i da jako bočno korijenje neposredno uz žilište ima kosu tendenciju prodiranja u tlo te da se zatim udaljujući od žilišta vraća u površinske slojeve tla.

5.53 Uzorak korijenova sistema iz šumske zajednice *Genisto-Quercetum* subas. *caricetosum remotae* ima oblik, koji stoji po sredini između oblika uzorka iz dvije naprijed navedene šumske zajednice (Fot. 22) s time što se uzorci iz te šumske zajednice (stablo broj 65K i 66K) odlikuju bočnim korijenjem daskasta oblika.

Iz vrijednosti kružne plohe korijenja poljskog jasena (Graf. 2—3) možemo zaključiti, da se kosa tendencija bočnog korijenja u toj šumskoj zajednici ubrzo gubi, jer u II, III. i IV. profilu najveće vrijednosti g ima prva dubina tla.

5.54 Primijetili smo da se korijenje poljskog jasena najintenzivnije razgranjuje u šumi poljskog jasena s kasnim drijemovcem, zatim da slijedi šuma lužnjaka, nizinskog brijesta i poljskog jasena, a da se najmanje razgranjuje u šumi lužnjaka i običnog graba.

## 6. DISKUSIJA — DISCUSSION

Sintezu rezultata istraživanja zakorjenjivanja poljskog jasena u posavskim nizinskim šumama učinit ćemo prosuđujući, koliki je utjecaj imala genetska konstitucija te vrste na tvorbu korijenova sistema, i zatim koliko su stanišni uvjeti pod kojima je rastao poljski jasen djelovali u različitim šumskim zajednicama na tu tvorbu.

Iz poglavlja 5.5 vidimo, da poljski jasen u sve tri šumske zajednice tvori plitak korijenov sistem koji se odlikuje jakim bočnim korijenjem, iz kojega izbija poniruće (dubinsko) korijenje manje-više geotropno pozitivnog smjera. Na osnovi rezultata istraživanja horizontalne i kose komponente korijenova sistema poljskog jasena (poglavljje 5.1) razabiremo, da se najveći postotak toga korijenja istraživanih stabala svih triju šumskih zajednica nalazi u prve dvije dubine tla, tj. do dubine od 20 cm.

Usporedbom rezultata istraživanja zakorjenjivanja poljskog jasena iz različitih šumskih zajednica vidimo, da postoje znatne razlike koje su posljedica različitih stanišnih uvjeta u kojima u tim zajednicama uspijeva poljski jasen.

Jedan od najvažnijih čimbenika koji djeluju u posavskim nizinskim šumama je voda. Kako smo vidjeli u poglavlju o hidrološkim odnosima (2.22) i poglavlju o tlu (2.24 i 4.), djelovanje vode ima presudno značenje u posavskim nizama i barama (mikrodepresije) gdje se pod njezinim utjecajem stvaraju intrazonalna močvarna tla. U tim površinama postoje šumske zajednice *Leucoio-Fraxinetum angustifoliae* subas. *typicum* i *Genisto-Quercetum* subas. *caricetosum remotae*. Uvid u zajedničke regresijske pravce kružnih ploha korijenja u II. profilu (Graf. 11) indicira nam, da te dvije šumske zajednice žive pod sličnim edafskim uvjetima. Izjednačene vrijednosti kružnih ploha korijenja poljskog jasena (y) imaju u tim šumskim zajednicama sličan tijek, a regresijski pravac tih vrijednosti u zajednici *Carpino betuli-Quercetum roboris* znatno je položeniji.

U spomenutim poglavljima opisali smo, kako se djelovanje vode, bilo poplavne i oborinske, bilo podzemne odrazilo na karakteristiku tih tala (humizacija, zaglejavanje, obogaćivanje površinskih horizonata kalcijem, koji donosi poplavna voda, teški mehanički sastav kao posljedica sedimentacije čestica gline u površinama gdje poplavna voda dulje miruje).

Najmanji utjecaj ima poplavna voda u tlima onih predjela gdje uspijeva šuma lužnjaka i običnog graba. To su visoke, izvanpoplavne grede gdje u lipovljanskim nizinskim šumama dolazi do izražaja pseudoglejno, a u spačvanskom šumskom bazenu lesivirano tlo. Srednji nivo podzemne vode tu je u odnosu na druge dvije šumske zajednice najdublji. Regresijski pravci izjednačenih vrijednosti kružnih ploha korijenja poljskog jasena (y) te šume u oba područja istraživanja vidljivi su u grafikonu 10. Uočljiva je nesignifikantnost tih pravaca uzevši u obzir jedno i drugo područje istraživanja, kao i velika sličnost njihova tijeka, što dokazuje da se horizontalna i kosa komponenta korijenova sistema iz lipovljanskih nizinskih šuma kao i iz spačvanskoga šumskog bazena šume lužnjaka i običnog graba nalaze u podjednakim dubinama. Isti nam grafikon pokazuje, da se poljski jasen u toj šumi dublje zakorjenjuje u lipovljanskim nizinskim šumama nego u spačvanskom šumskom bazenu te pretpostavljamo da prapor, kao matični supstrat, uvjetuje fiziološku plitkoću lesiviranog tla, što bi trebalo tek daljnjim istraživanjima utvrditi.

Uočljiva je velika sličnost uzorka dijela korijenova sistema poljskog jasena u šumskoj zajednici *Carpino betuli-Quercetum roboris* u oba područja istraživanja.

Rezultati volumetriranja i mjerenja težine korijenja kao i broj sitnog korijenja u profilima spomenute šumske zajednice potvrđuju rezultate dobivene metodom profila.

Znatan utjecaj ima voda, i to naročito podzemna, u posavskim nizinama gdje uspijeva šuma lužnjaka, nizinskog brijesta i poljskog jasena. Na tim površinama poplavna se voda zadržava kratkotrajno ili su te šume izvan zone poplavljanja. Razlike u trajanju poplavljanja, a posebno i u nivou podzemne vode odražavaju se u pedološkim karakteristikama toga tla, kojega je oznaka mineralno močvarno šumsko tlo, koje varira u vrlo širokom rasponu tvoreći niz podtipova. Te su se razlike odrazile i u vegetacijskom sastavu, što smo potanko raspravili u poglavlju o fitocenološkim odnosima (2.32).

Izjednačene vrijednosti kružne plohe korijenja poljskog jasena (y) II. profila iz šume lužnjaka, nizinskog brijesta i poljskog jasena nemaju u oba područja istraživanja sličan tijek (Graf. 9), ali se, međutim, ne razlikuju signifikantno. Pravac lipovljanskih vrijednosti izjednačene kružne plohe korijenja (y) strmiji je od spačvanskog pravca. Iz toga zaključujemo, da lipovljanski profili spomenute šumske zajednice imaju u površinskim slojevima tla više, a u donjim slojevima tla manje presjeka korijenja.

Iz rezultata pedoloških analiza proizlazi, da lipovljanski profil tla u šumskoj zajednici *Genisto-Quercetum subas. caricetosum remotae* (profil tla V/65K) ima do dubine od 50 cm povoljan mehanički sastav i fizikalna svojstva kao i znatne količine humusa i aktivnog vapna, a da su u dubljim horizontima tla prilike nepovoljne (hidraulička propusnost = 0).

Spačvanski profil tla iz spomenute šumske zajednice (VI/2K) ima, doduše, kao i lipovljanski dovoljno humusa u gornjim slojevima tla, ali su oni siromašni aktivnim vapnom i težega su mehaničkog sastava. U donjim slojevima tla profila VI/2K mehanički sastav je nešto povoljniji (Tab. 5—8).

Iako te razlike regresijskih pravaca izjednačenih vrijednosti kružne plohe korijenja ( $y$ ) nisu statistički značajne, ipak ukazuju na velike mogućnosti utvrđivanja razlika između osobina jednog tipa tla na osnovi uvida u položaj horizontalne i kose komponente korijenova sistema. Korijenov sistem poljskog jasena, koji se razvijao u istoj šumskoj zajednici i u istom tipu tla (mineralno močvarno šumsko tlo) osjetljivo je reagirao na razlike u tlu položajem svoje horizontalne i kose komponente.

Primijetili smo, da jako bočno korijenje poljskog jasena koji se razvijao u šumskoj zajednici *Genisto-Quercetum subas. caricetosum remotae* u neposrednoj blizini žilišta ima daskast oblik. To isto primijetili su kod poljskog jasena u svojim istraživanjima u ČSR u šumskoj zajednici *Fraxino-Populetum* Jurko 1958. Šika i Mraz (1964), te smatraju da je to posljedica sraščivanja nekoliko jakih korijena.

Volumetriranje i mjerenje težine korijenja kao i raspored sitnog korijenja u profilu šume lužnjaka, nizinskog brijesta i poljskog jasena potvrdilo je rezultate istraživanja metodom profila (Graf. 14).

U barama, tj. najnižim depresijama posavskih nizinskih šuma utjecaj vode je najdugotrajniji. Skoro čitavu godinu, izuzev nekoliko mjeseci krajem ljeta i početkom jeseni, stagnira ovdje voda na površini tla i uvjetuje tvorbu mineralno-organogenoga močvarnog tla kao i mineralno močvarnog šumskog tla s visokim sadržajem humusa u A-horizontu, kojega se postotak približuje donjoj granici sadržaja humusa prvostepenog tla (15%). Izuzevši bogatstva u humusu, hidrogenizacija uzrokuje ovdje pojavu plitkog C-horizonta.

Horizontalna i kosa komponenta korijenova sistema poljskog jasena smještena je u toj šumskoj zajednici uglavnom u gornjim horizontima tla, a regresijski pravci izjednačenih vrijednosti kružne plohe korijenja ( $y$ ) za II. profil imaju isti tijek i za oba područja istraživanja, pa su vrijednosti skoro identične (Graf. 8).

U spačvanskom šumskom bazenu nailazili smo na horizontalno i koso korijenje poljskog jasena dublje (do 100 cm) nego u lipovljanskim nizinskim šumama (do 90 cm) spomenute šumske zajednice. Smatramo da je to posljedica djelovanja prapora. Pretpostavljamo da je prapor u mineralno-organogenom močvarnom tlu promijenivši svoja svojstva pod utjecajem zamočvarivanja uvjetovao fiziološko produbljivanje (povoljno djelovanje kalcija iz prapora na strukturu tla) isto kao što je u lesiviranom tlu na gredi spačvanskog područja uvjetovao fiziološku plitkoću. Potvrdu te pretpostavke mogla bi dati samo detaljna pedološka i biološka istraživanja.

Uzorci korijenova sistema poljskog jasena iz šumske zajednice *Leucio-Fraxinetum subas. typicum* odlikuju se u oba područja istraživanja naročito jakim bočnim korijenjem izrazito horizontalnog smjera. Iz njih izbija mnoštvo ponirućih korijena kojih je smjer pretežno geotropno pozitivan. Rezultati volumetriranja i mjerenja težine korijenja i broj

sitnog korijenja u profilima te šumske zajednice uglavnom potvrđuju rezultate istraživanja metodom profila.

Zajednički regresijski pravci izjednačenih vrijednosti kružne plohe korijenja poljskog jasena ( $y$ ) za II. profil dobiveni su statističkom obradom sumarnih vrijednosti iz lipovljanskih nizinskih šuma i spačvanskoga šumskog bazena. Te se vrijednosti iz šume poljskog jasena s kasnim drijemovcem i iz šume lužnjaka i običnog graba u svim dubinama, izuzevši petu (od 40—50 cm dubine tla) gdje dolazi do križanja regresijskih pravaca, signifikantno razlikuju. Do pete dubine šuma poljskog jasena s kasnim drijemovcem ima veće vrijednosti  $y$  od šume lužnjaka i običnog graba, a u dubljim je slojevima tla obratno. Ispod cca 75 cm dubine tla statistički značajno se razlikuju vrijednosti  $y$  iz sve tri istraživane šumske zajednice.

Izjednačene vrijednosti kružne plohe korijenja poljskog jasena ( $y$ ) iz šume lužnjaka i običnog graba u dubini od 110 cm jednake su tim vrijednostima iz šume lužnjaka, nizinskog brijesta i poljskog jasena u dubini tla od cca 96 cm, a vrijednosti iz šume poljskog jasena s kasnim drijemovcem u dubini tla od cca 87 cm.

Iz svega dosada iznesenog vidimo, da se horizontalna i kosa komponenta korijenova sistema poljskog jasena u šumskoj zajednici *Carpino betuli-Quercetum roboris* nalazi najdublje u tlu te da je ravnomjernije raspoređena u profilu tla nego u druge dvije istraživane šumske zajednice kod kojih se pretežno zadržala u gornjim slojevima tla (Graf. 11).

Povoljniji mehanički sastav i fizikalna svojstva kopnenih tala posavskih nizinskih šuma (pseudoglejno i lesivirano tlo) od istih osobina močvarnih tala (Tab. 5—6) uvjetovali su racionalnije korišćenje profila tla u vezi s korijenjem poljskog jasena u šumi lužnjaka i običnog graba. Slaba aeracija močvarnih tala, često nagomilavanje  $\text{CO}_2$  u rizosferi u vrijeme stagniranja vode na površini tla uz nepovoljna fizikalna svojstva i teški mehanički sastav razlog su nepovoljnih prilika za korijenje šumskog drveća. Horizontalna i kosa komponenta poljskog jasena koja obiluje obrašćujućim korijenjem, bogatim aktivnim korijenjem i korijenovim dlačicama razvija se pretežno u A-horizontu močvarnih tala, koji je bogat humusom i kalcijem te je lakšeg mehaničkog sastava. Jedan dio vegetacijskog razdoblja (kasno ljeto) površinski sloj tala najnižih depresija posavskih nizinskih šuma nije prezasićen vodom. Taj period obilno koristi korijenje poljskog jasena za svoj rast i opskrbu drveća vodom i mineralnim tvarima.

S obzirom na presudno djelovanje vode na rast i razgranjenje korijenja smatramo, da je neobično važno njezino kretanje kroz profile tla u razdoblju godine kada je rast korijenja moguć u vezi s temperaturom tla. O temperaturama kod kojih započinje i prestaje rast korijenja šumskog drveća u literaturi ima malo podataka. Prema *Welleru* (1965) optimalna temperatura tla za rast korijenja voćaka kreće se između 15 i 25 °C, a prema *Cannoku* (1923, 1924) i *Cannonu* i *Freeu* (1925), koje citira isti autor, temperature kod kojih korijenje raste (minimalna, optimalna, maksimalna) ne mogu biti utvrđene, jer variraju u zavisnosti o sadržaju kisika i o prozračnosti tla. Znamo, međutim, da korijenje uglavnom zapo-

činje rastom ranije od nadzemnog dijela drveta i da prestaje rasti (izuzevši ljetni period mirovanja kod nekih vrsta drveća) u kasnu jesen kad više nema niti visinskoga niti debljinskog prirasta (*Leibundgut* 1962).

U poglavlju 5.51 vidjeli smo, da poniruće korijenje poljskog jasena prodire u šumskoj zajednici *Leucoio-Fraxinetum angustifoliae* subas. *typicum* do znatnih dubina (maksimalno 120 cm). Množina ponirućeg korijenja poljskog jasena, zapažena u navedenim dubinama u nerazmjeru je s horizontalnom i kosom komponentom korijenova sistema koja se u toj šumskoj zajednici pretežno nalazi u površinskih 20 cm tla (u lipovljanskim nizinskim šumama  $g\% = 83,41$ , a u spačvanskom šumskom bazenu  $g\% = 69,18$ ). Držimo da je rast ponirućeg korijenja u dubinu posljedica njegova pokreta za vodom za vrijeme naglog sniženja nivoa podzemne vode u kasno ljeto. Otpor na koji takvo korijenje nailazi neznahtan je usprkos teškom mehaničkom sastavu koji imaju dublji horizonti mineralno-organogenog močvarnog tla. Uzorci toga tla i lipovljanskih (profili tla III/33K, IV/39K) i spačvanskog profila (VII/11K), kojih je teksturna oznaka teška glina i laka glina, zasićeni vodom do retencijskog kapaciteta, nisu pružili penetrometru nikakav otpor. Poniruće korijenje koje se kreće za vodom ne nailazi u dubljim slojevima tla na otpor, kakav bismo očekivali prema mehaničkom sastavu u tim profilima. To uvjetuje posebne prilike za njihov rast u dubinu. Stabla poljskog jasena osiguravaju se na taj način vodom u tom relativno kratkom, ali ipak važnom razdoblju, kada je evapotranspiracija velika (kasno ljeto), a ujedno i učvršćuju u tlu koje je za vrijeme prezasićenosti vodom mekano.

Već smo spomenuli da rast korijenja prestaje u trenutku, kad tlo postane prezasićeno vodom, ali da tim časom počinje intenzivno razgranjenje korijenja (*Weller* 1965). Korijen se grana tako da u većoj udaljenosti kod vegetacijskog vrha izbijaju bočni ogranci, koji se kod kritosjemenjača zameću endogeno u periciklu. Prema *Welleru* (1965) razgranjenje i rast korijenja ne zavise samo o sadržaju vode u tlu već i o sadržaju humusa, fosfora, kalcija i dr. Do sličnih zaključaka došao je *Gračanin* (1932, 1935, 1937) istražujući utjecaj koncentracije hranljivog supstrata na rast korijenove mreže *Gramineae*.

Imajući navedeno u vidu, možemo razjasniti mnogostruku razgranjenost korijenja poljskog jasena u gornjim slojevima močvarnog tla u šumi poljskog jasena s kasnim drijemovcem kao i manju razgranjenost u istim slojevima pseudoglejnog i lesiviranog tla. U močvarnom tlu u šumi poljskog jasena s kasnim drijemovcem tijekom godine dugo stagnira voda na površini tla, kojega su gornji slojevi ( $A_1$ - i AG-horizonti) bogati humusom, a ujedno i bolje opskrbljeni fosforom, kalijem i kalcijem, što uvjetuje razgranjivanje korijenja. U šumi lužnjaka i običnog graba uvjeti za rast korijenja u duljinu povoljni su tijekom čitavog vegetacijskog razdoblja. Površinski slojevi pseudoglejnog tla nisu u vrijeme vegetacijske periode skoro nikada prezasićeni vodom i zbog toga korijenje nije tako bogato razgranjeno kao u močvarnom tlu. Pseudoglejno tlo prezasićeno je vodom zimi kada je razgranjenje korijenja onemogućeno zbog niskih temperatura. Osim toga pseudoglejno tlo je siromašno na humusu, kalciju i fosforu. Slično je i kod lesiviranog tla.

U našim istraživanjima, koja smo obavili u srpnju 1964. godine u svrhu utvrđivanja korelacije između snage usisavanja korijenja i žive kore poljskog jasena, pronašli smo zanimljive razlike između tih vrijednosti u različitim šumskim zajednicama. Dominantno stablo iz šumske zajednice *Leucoio-Fraxinetum* subas. *typicum* imalo je snagu usisavanja korijenja 11,1, a žive kore 23,4 atm. Stablo istoga biološkog razreda imalo je u šumskoj zajednici *Carpino betuli-Quercetum roboris* snagu usisavanja korijenja 9,6, a žive kore 16 atm. U času uzimanja uzoraka u močvarnom tlu voda je stagnirala na njegovoj površini, a usprkos tome stanični sok žive kore imao je osmotsku vrijednost koja indicira manjak vode. Prema *Maksimovu* (1961) svako povećanje koncentracije staničnog soka ima za posljedicu oduzimanje vode od protoplazme. Isti autor zapazio je jaku korelaciju između koncentracija staničnog soka biljaka i rasta.

U isto vrijeme korijen stabla u šumi lužnjaka i običnog graba imao je, kao što vidimo, znatno nižu vrijednost snage usisavanja staničnog soka, a to isto zapažamo i kod osmotskih vrijednosti staničnog soka žive kore.

Korijenje započinje s rastom kod hidrature od cca 97,5% (koncentracija otopine saharoze od 34 atm), optimum postiže kod vrijednosti od 99,5% hy (6,7 atm), a kao da prestaje s rastom kod hidrature od 100% (0 atm) *Walfer* (1950). Optimum se prema tome nalazi nedaleko vrijednosti hidrature, koja uvjetuje prestanak rasta korijenja.

Kod optimalnog stanja rasta i aktivnosti korijenja disanje je vrlo intenzivno. Posljedica toga je potrošnja kisika i pojava velikih količina CO<sub>2</sub> u rizosferi. Ako tlo nije prezasićeno vodom i ako su mu fizikalna svojstva relativno povoljna, u makroporama ima dovoljno zraka. Ako, međutim, voda stagnira na njegovoj površini, a tome stanju prethodio je optimum rasta i aktivnosti korijenja što je prouzrokovalo veliku potrošnju kisika i pojavu ugljičnog dioksida kao nusprodukta disanja, ne može doći do opskrbe korijenja kisikom zbog prezasićenosti tla vodom. Rizosfera postaje tada prezasićena s CO<sub>2</sub> što u zajednici s manjkom kisika uvjetuje zastoi aktivnosti korijenja (*Weller*, 1965). To se odražuje na nedovoljnoj opskrbi stabla vodom i mineralnim tvarima, posljedica čega je smanjen prirast.

Zanimljive su razlike u težini suhe tvari korijenja poljskog jasena između uzoraka iz lipovljanskih nizinskih šuma i spačvanskoga šumskog bazena. Spačvanski uzorci znatno su teži. Smatramo da je ta pojava posljedica povoljnijih fizikalnih svojstava spačvanskih tala (Tab. 6).

*Šika* i *Mraz* (1964) u svojim istraživanjima zakorienjivanja poljskog jasena u CSR došli su do zaključka, da ta vrsta najbolje raste u vlažnijem nizinskom području u šumskoj zajednici *Fraxino-Populetum* Jurko 1958. Autori navode da poljski jasen tvori velik korijenov sistem s bezbroj sitnog korijenja, koncentriranoga uglavnom u površinskim slojevima tla. Oni smatraju da sitno korijenje poljskog jasena isušuje gornje slojeve tla pa da zbog toga dolazi do sušenja krošanja kao i općenito do nepovoljnog stanja u jasenima.

Navedena šumska zajednica slična je po svom florističkom sastavu šumskoj zajednici *Genisto-Quercetum* subas. *caricetosum remotae* u kojoj

smo i mi u našim istraživanjima pronašli mnoštvo sitnog korijenja u gornjih 20 cm tla (Graf. 12—13). Nismo, međutim, uočili sušenje krošanja kod stabala poljskog jasena u toj zajednici. Tu smo pojavu zamijetili u lipovljanskim nizinskim šumama u šumskoj zajednici *Leucoio-Fraxinetum* subas. *typicum* u kojoj se zbog odvodnje poremetio vodni režim.

Budući da su Šika i Mraz svoja istraživanja obavljali drugom metodom, na manjem broju stabala i u geografskom području (CSR) koje se odlikuje drugačijim ekološkim prilikama, teško je rezultate njihovih istraživanja uspoređivati s našim rezultatima.

## 7. ZAKLJUČCI — CONCLUSIONS

Iz rezultata istraživanja zakorjenjivanja poljskog jasena u dobi od 60—80 godina, koji je uspijevao u različitim tipovima posavskih nizinskih šuma, a koja su provedena u lipovljanskim nizinskim šumama i spačvanskom šumskom bazenu, možemo donijeti slijedeće zaključke:

1. U posavskim nizinskim šumama razvija poljski jasen korijenov sistem, koji se odlikuje jakim bočnim (lateralnim) korijenjem. Ono se zrakasto odvaja iz žilišta te prodire u tlo u horizontalnom ili u neznatno kosom smjeru, a iz njega izbija mnoštvo ponirućeg (dubinskog) korijenja, kojega je smjer manje više geotropno pozitivan. Takvo jako korijenje, iz kojega izbija poniruće korijenje, zajednička je osobina zakorjenjivanja poljskog jasena u sve tri šumske zajednice u kojima smo obavljali istraživanja (*Leucoio-Fraxinetum angustifoliae* subas. *typicum*, *Genisto-Quercetum* subas. *caricetosum remotae* i *Carpino betuli-Quercetum roboris*). Smatramo da je takav način zakorjenjivanja svojstven poljskom jasenu i da je posljedica njegove genetske konstitucije. Prema klasifikaciji oblika zakorjenjivanja to je plitak korijenov sistem s ponirućim korijenjem.

2. Horizontalna i kosa komponenta korijenova sistema poljskog jasena, kojih su brojčane vrijednosti dobivene mjerenjem presjeka korijenja na profilu, udaljenom od žilišta istraživanih stabala 1,6 m, ima u različitim šumskim zajednicama različit dubinski položaj. Regresijski pravci izjednačenih vrijednosti kružnih ploha korijenja ( $v$ ) istih šumskih zajednica lipovljanskih nizinskih šuma i spačvanskoga šumskog bazena statistički se značajno ne razlikuju.

Regresijski pravci različitih šumskih zajednica, koji su dobiveni sumiranjem podataka istih šumskih zajednica iz lipovljanskih nizinskih šuma i spačvanskoga šumskog bazena međusobno se signifikantno razlikuju. Najstrmiji je regresijski pravac tih vrijednosti iz šumske zajednice *Leucoio-Fraxinetum angustifoliae* subas. *typicum*, a najpoloženiji iz šumske zajednice *Carpino betuli-Quercetum roboris*, a pravac iz šumske zajednice *Genisto-Quercetum* subas. *caricetosum remotae* stoji s obzirom na svoj položaj po sredini.

Horizontalno i koso korijenje poljskog jasena nalazimo prema tome najdublje i najpravnomjernije raspoređeno na gredama lipovljanskih ni-



zinskih šuma i spačvanskoga šumskog bazena na pseudoglejnom i lesiviranom tlu gdje dolazi šuma lužnjaka i običnog graba. U prvih 20 cm tla nalazimo u toj šumskoj zajednici 60,9% (lipovljanske-nizinske šume) i 64,6% (spačvanski šumski bazen) horizontalnoga i kosog korijenja.

U nizama i barama gdje raste šuma poljskog jasena s kasnim drijemovcem i šuma lužnjaka, nizinskog brijesta i poljskog jasena nalazi se horizontalno i koso korijenje pretežno u površinskom sloju tla. U šumskoj zajednici *Leucoio-Fraxinetum angustifoliae* subas. *typicum* u prvih 20 cm tla nalazimo 76,4% (lipovljanske nizinske šume) i 77,2% (spačvanski šumski bazen), a u šumskoj zajednici *Genisto-Quercetum* subas. *caricetosum remotae* nalazimo 76,2% (lipovljanske nizinske šume) i 69,8% (spačvanski šumski bazen) horizontalnoga i kosog korijenja.

3. Rezultati volumetriranja i mjerenja težine korijenja kao i broj sitnog korijenja (korijenje presjeka od 0,5 do 8 mm) podudaraju se s rezultatima istraživanja metodom profila. Kod te usporedbe uzete su u obzir srednje neizjednačene vrijednosti kružne plohe korijenja.

4. Na osnovi zbroja srednjih vrijednosti kružne plohe korijenja horizontalnoga i kosog smjera u profilima, koji su bili udaljeni od žilišta istraživanih stabala 1, 1,6, 2,6 i 3,2 m utvrdili smo da do konkurencije korijenja susjednih stabala poljskog jasena dolazi između 2,6 i 3,2 m. To je utvrđeno u šumskoj zajednici *Leucoio-Fraxinetum angustifoliae* subas. *typicum* u kojoj dolazi isključivo poljski jasen bez konkurencije ostalih vrsta drveća.

5. U šumi poljskog jasena s kasnim drijemovcem razvija poljski jasen vrlo jako bočno korijenje izrazito horizontalnog smjera, a iz njega izbija mnogo ponirućeg korijenja pretežno geotropno pozitivnog smjera koje se bogato razgranjuje i promjer kojega postupno pada. U šumi lužnjaka i običnog graba bočno korijenje prodire koso u tlo, a poniruće — koje iz njega izbija — nema izrazito geotropno pozitivan smjer i većih je promjera nego ono iz šume poljskog jasena s kasnim drijemovcem. Zakorjenjivanje u šumi lužnjaka, nizinskog brijesta i poljskog jasena nalazi se, s obzirom na oblik, u sredini između zakorjenjivanja u dvije prethodne šumske zajednice.

Na osnovi analize kretanja korijenja horizontalnoga i kosog smjera u različito udaljenim profilima zaključili smo, da se jako postrano korijenje nedaleko od žilišta razgranjuje i zadržava pretežno u gornjim horizontima tla svih triju šumskih zajednica.

6. Usporedbom rezultata, dobivenih istraživanjem zakorjenjivanja poljskog jasena metodom profila, volumetriranjem i mjerenjem težine korijenja te iskapanjem uzoraka korijenova sistema s rezultatima pedoloških analiza, vidimo da među njima postoji veća ili manja veza. Najvažna veza primijećena je između dubinskog položaja horizontalne i kose komponente korijenova sistema i mehaničkog sastava tla kao i njegovih fizikalnih svojstava.

7. Najveći utjecaj na zakorjenjivanje poljskog jasena u posavskim nizinskim šumama ima voda. U barama i nizama toga područja koje su pod utjecajem poplavne i podzemne vode horizontalna i kosa kom-

ponenta korijenova sistema nalazi se u zavisnosti o srednjem nivou podzemne vode, više ili manje blizu površine tla. Utjecaj vode odrazuje se i na razgranjenje korijenja poljskog jasena. U močvarnim tlama niza i bara u šumi poljskog jasena s kasnim drijemovcem kao i u šumi lužnjaka, nizinskog brijesta i poljskog jasena korijenje je intenzivnije razgranjeno, ali i kraće nego li na gredama u šumi lužnjaka i običnog graba.

#### LITERATURA — REFERENCES

- Anić M., Dendrologija, Šumarski priručnik I, Zagreb 1946, str. 475—582.  
Anić M., Šumarska fitocenologija I i II (skripta), Zagreb 1959, str. 253.  
Anić M., Ekologija šumskog drveća i šuma (skripta), Zagreb 1959, str. 208.  
Anić M., Il dinamismo di crescita longitudinale di alcune specie arboree durante il periodo vegetativo, *Accad.ital.Sci. for.*, 1964, str. 317—354.  
Anić M., Iz novije fitocenološke nomenklature, *Šum. List*, 7—8, 1965, str. 305—315.  
Babogredac Đ., Melioracije degradiranih sastojina u Bosutskom području, *Šum. List*, 5—6, 1952, str. 153—160.  
Benić R., Istraživanja o odnosu između širine goda i učešća kasnog drveta kod poljskog i običnog jasena, *Glasnik za šumske pokuse*, 11, Zagreb 1953, str. 53—72.  
Benić R., Istraživanja o učešću i nekim fizičkim svojstvima bijeli i srži poljskog jasena, *Glasnik za šumske pokuse*, 12, Zagreb 1956, str. 13—104.  
Bertović S., Klimadijagrami Hrvatske, *Obavijesti Instituta za šumarska i lovna istraživanja SRH*, 10, Zagreb 1960, str. 41—47.  
Bertović S., Prilog poznavanju odnosa klime i vegetacije u Hrvatskoj — »Klimatski podaci SR Hrvatske«, 5, (251-M7) iz serije Građa za klimu Hrvatske, Zagreb 1962.  
Bibelriether H., Wurzeluntersuchungen an Tannen und Eichen in Mittelschwaben, *Forstwiss. Cbl.*, 7—8, 1962, str. 230—248.  
Čirić M., Pedologija za šumare, Beograd 1962, str. 292.  
Čirić M., Atlas šumskih zemljišta Jugoslavije, Beograd 1965, str. 84.  
Dekanić I., Utjecaj podzemne vode na pridozatak i uspijevanje šumskog drveća u posavskim šumama kod Lipovljana, *Glasnik za šumske pokuse*, 15, Zagreb 1962, str. 5—118.  
Dengler A., *Waldbau auf ökologischer Grundlage*, Berlin 1930, str. 560.  
Ellenberg H., *Aufgaben und Methoden der Vegetationskunde, Einführung in die Phytologie*, Bd. IV, 1, Stuttgart 1963, str. 943.  
Emrović B. — Glavač V. — Pranjić A., Tablice drvnih masa za poljski jasen, Zagreb 1962.  
Emrović B., Über die Stammform der spitzblättrigen Esche (*Fraxinus angustifolia* Vahl) in verschiedenen Auenwaldgesellschaften des Savagebietes in Kroatien (Jugoslawien), *Schweiz. Z. Forstw.*, 3, 1964, str. 143—162.  
Fiedler H. — Höhne H., Das Vorkommen der Makro- und Mikronährstoffe im Boden und ihre Aufnahme durch die Wurzelzellen von Waldbäumen, *Wiss. Z. Tech. Univ. Dresden*, 14, H. 4, 1965.  
Filipovski G. — Čirić M., Zemljišta Jugoslavije, Beograd 1963, str. 498.  
Fukarek P., Poljski jasen, *Šum. List*, 9—10, 1954, str. 433—453.  
Fukarek P., Poljski jasen i njegova morfološka varijabilnost, *Glasnik za šumske pokuse*, 14, Zagreb 1960, str. 133—258.  
Gedenzidze A. A., Kornevaja sistema drevesnyh porod v lesah Kolhidskoj nizmenosti i ejo prisposoblenie k uslovijam zabolačivanja, *Trudy Tbiliskogo instituta lesa*, Moskva 1965, str. 149—164.  
Geiger R., The Modification of Microlimate by Vegetation in Open Country and in Hilly Country, *Climatology and Microclimatology*, UNESCO, Paris 1958, (prijevod na ruski, Moskva 1964), str. 305—309.  
Glatzel K., Boden-und Wurzelfotografie, *Allg. Forstzeitschr.*, 29—30, 1964, str. 437—439.  
Glavač V., O šumi poljskog jasena s kasnim drijemovcem, *Šum. List*, 1—3, 1959, str. 39—45.  
Glavač V., Crna joha u posavskoj i podravskoj Hrvatskoj s ekološkog, biološkog i šumsko-uzgojnog gledišta (disertacija), Zagreb 1960, str. 141.

- Glavač V., O vlažnom tipu hrasta lužnjaka i običnog graba, *Šum. List*, 9—10, 1961, str. 342—347.
- Glavač V., Osnovno fitocenološko raščlanjenje nizinskih šuma u Posavini, *Šum. List*, 9—10, 1962, str. 317—392.
- Göhre K. — Wagenknecht E., Die Roteiche und ihr Holz, Berlin 1955, str. 300.
- Gračanin M., Istraživanja relacija između duljinskog rasta korijenova sistema i sadržine fiziološki aktivnog dušika u hranljivom supstratu, *Rad JAZU*, 244, Zagreb 1932, str. 94—125.
- Gračanin M., Koncentracija hranljivog supstrata kao faktor razvoja korijenova sistema biljaka, Zagreb 1935, str. 23.
- Gračanin M., Koncentracija kalija kao faktor razvoja korijenova sistema, Zagreb 1937, str. 21.
- Gurski V. V., Krasno-Trostjaneckaja opytnaja stancija, Harkov 1959, str. 114.
- Hartmann F., Der Waldboden, Humus-, Boden- und Wurzeltypen als Standortsanzeiger, Wien 1951, str. 152.
- Heikurainen L., Über den Aufbau des Wurzelwerkes von Beständen auf entwässerten Mooren Finnlands, 13. IUFRO Kongress, Wien 1961, Bd. 1, T. 2, Sekt. 23/3.
- Herak M., Geologija, struktura, dinamika i historija Zemlje, Zagreb 1960.
- Holstener-Jørgensen H., Undersøgelser af rodsystemer hos eg, bøg og rødgran på grundvandpåvirket moraenejord med et bidrag til belysning af bevoksningernes vandvorbrug, *Forstl. Forsøgsv. Danm.*, 1959, str. 227—289.
- Horvat I., Biljnoscioološka istraživanja šuma u Hrvatskoj, *Glasnik za šumske pokuse*, 6, Zagreb 1938, str. 127—279.
- Horvat I., Nauka o biljnim zajednicama, Zagreb 1949, str. 434.
- Horvat I., Šumske zajednice Jugoslavije, *Šumarska enciklopedija* 2, Zagreb 1963, str. 560—590.
- Janković M., Fitoekologija, Beograd 1963, str. 550.
- Kolesnikov V. A., Kornevaja sistema plodovih i jagodnih rastenij i metodi ejo izučenija, Moskva 1962, str. 190.
- Kolesnikov V. A., Untersuchungen über Gesetzmässigkeiten am Wurzelsystem bei Obstgehölzen mittels einer besonderen Methode der Probenentnahme, *Deutsche Akademie der Landwirtschaftswissenschaften zu Berlin, Tagungsberichte*, 35, 1962, str. 169—177.
- Korpel Š., Koreňová sústava jedle a duba pri spoločnom výskyte v porastovom zložení, *Sborník vedeckých prác Lesnickej fakulty VŠLD vo Zvolene*, Ročník VIII, Zväzok 1, 1966, str. 67—90.
- Köstler J., Waldbau, Berlin 1950, str. 418.
- Köstler J., Untersuchungen zur Wurzelbildung, *Allg. Forstzeitschr.* 28, 1962, str. 1—4.
- Kozarac J., K pitanju podmlađivanja posavskih hrastika, *Šum. List*, 2, 1886, str. 50—57.
- Kramer P. J. — Kozłowski T. T., Physiology of Trees, New York-Toronto-London 1960, str. 532.
- Kreutzer K., Wurzelbildung junger Waldbäume auf Pseudogleyböden, *Forstwiss. Čbl.*, 11—12, 1961, str. 356—392.
- Kursanov A. L., Povezanost fizioloških procesa u biljkama, Beograd 1961.
- Kurtagić M., Osobine močvarnih tala Lonjskog polja i Mokrog polja i njihovih melioracija (disertacija), Zagreb 1956, str. 99.
- Leibundgut H. — Kreutzer K., Untersuchungen über die Wurzelkonkurrenz, *Mitt. Schweiz. Anst. forstl. Versuchsw.*, Bd. 34, H. 5, 1958, str. 361—398.
- Leibundgut H. — Dafis Sp. — Richard F., Untersuchungen über das Wurzelwachstum verschiedener Baumarten, *Schweiz. Z. Forstw.*, 11, 1963, str. 26.
- Lobanov N. W., Mykorrhizie der Holzpflanzen, Berlin 1960, str. 352 (prijevod s ruskog).
- Lomejko S., Fiziološki osnovi ishrane bilja, Sarajevo 1958, str. 430 (prijevod s ruskog).
- Lutz L. — Chandler R., Šumska zemljišta, Beograd 1962, str. 350.
- Lyford W. H. — Wilson B. F., Development of the Root System of *Acer rubrum* L., *Harv. For. Pap.*, 10, 1964, str. 17.
- Maksimov N. A., Fiziologija bilja, Novi Sad 1961, str. 463.
- Marcu Gh., Studiul ecologic și silvicultural al girnitetelor dintre Olt și Teleorman, București 1965, str. 320.

- Megalinskij P. N. — Nakonečnij V. S., Vzaimodejstvii duba, jasen'ja i graba v smješanij nasazdenijah lesostepi USSR, *Lesovodstvo i agrolesomelioracija*, Vypusk 2, Kiev 1965, str. 44—51.
- Morozov G., Nauka o šumi, Zemun 1940, str. 205.
- Petračić A., Uzgajanje šuma (Ekološki osnovi), Zagreb 1955, str. 171.
- Plavšić M., Tabele drvnih masa za poljski jasen (*Fraxinus angustifolia* Vahl), *Šum. List*, 11—12, 1954, str. 550—561.
- Plavšić M., Debljinski rast i prirast poljskog jasena (*Fraxinus angustifolia* Vahl), *Šum. List*, 9—10, 1956, str. 270—282.
- Pranjić A., Ovisnost drvene mase stabla o promjeru krošnje i visini, *Šum. List*, 9—10, 1963, str. 364—366.
- Pranjić A., Korelaciona analiza između prsnog promjera, promjera krošnje, visine i drvene mase stabala kod nekih tipova jelovih šuma i šuma poljskog jasena, *Šum. List*, 1—2, 1965, str. 58—60.
- Pušić B. — Škorić A., Prilog poznavanju hidrogenizacije, klasifikacije i odvodnje tala doline Save, *Zemljište i biljka*, 14, 1965, str. 271—288.
- Racz Z. — Škorić A., Prilog poznavanju sastava humusa naših tala, *Zemljište i biljka*, 14, 1965, str. 159—176.
- Ratner E. I., Ishrana biljaka i životna delatnost korenovog sistema, Beograd 1961, str. 109 (prijevod s ruskog).
- Rubner K., Die pflanzengeographischen Grundlagen des Waldbaues, Radebeul und Berlin, 1960, str. 620.
- Soldatov A. G., Vyraščivanie vysokoproduktivnyh dubrav, Moskva 1961, str. 174.
- Safar J., Uzgajanje šuma, Zagreb 1963, str. 598.
- Šika A., Das Wurzelsystem einiger Laubholzer auf Lössböden, *Commun. Inst. for. Cechoslov.*, Praha, Vol. 3, 1963, str. 87—106.
- Šika A. — Mraz K., Význam prokořenění půd lužních lesů se zvláštním zřetelem k pěstování rychlerostoucích dřevin, *Práce výzkum. Úst. Lesn. ČSSR*, Vol. 28, 1964, str. 83—137.
- Šimanjuk A. P., Biologija drevesnyh i kustarnikovyh porod, Moskva 1964, str. 476.
- Škorić A. — Mihalić V., Putevi melioracije pseudogleja u Hrvatskoj, *Agrohemijska*, 7, 1964, str. 403—418.
- Škreb S. — Letnik J., Klimatska razdioba Hrvatske, *Zemljopis Hrvatske I*, Zagreb 1942, str. 268—283.
- Strepački V., O rentabilitetu odvodnjavanja bara u slavonskim šumama, *Šum. List*, 5, 1931, str. 308—311.
- Šumakov V., Zemljišni uslovi u kulturama topola na rečnom poloju, *Dokumentacija šumarstva Jug. savet. centra za poljoprivredu i šumarstvo*, 23, 1960, str. 86.
- Takšić A., Prinos poznavanju prapora istočne Hrvatske, *Geološki vjesnik I*, Zagreb 1947.
- Tschermak L., Waldbau auf pflanzengeographisch-ökologischer Grundlage, Wien 1950, str. 722.
- Walter H., Grundlagen des Pflanzenlebens — Einführung in die Phytologie, Bd. I, Stuttgart 1950, str. 491.
- Wohlfarth E., Von dem Wesen und der Soziologie des Waldes, *Waldkunde*, Teil I, Frankfurt a. M., 1953, str. 130.
- Weller F., Vergleichende Untersuchungen über die Wurzelverteilung von Obstbäumen in verschiedenen Böden des Neckarlandes, *Arbeiten der Landwirtschaftlichen Hochschule Hohenheim*, Bd. 31, Stuttgart 1964, str. 181.
- Weller F., Die Ausbreitung der Pflanzenwurzel im Boden in Abhängigkeit von genetischen und ökologischen Faktoren, *Arbeiten der Landwirtschaftlichen Hochschule Hohenheim*, Bd. 32, Stuttgart 1965, str. 125.
- Zonn S. V., Uticaj šume na zemljište, *Jug. nac. komisija za topolu*, Beograd 1960, str. 146 (prijevod s ruskog).

### Summary

The following conclusions may be drawn from the results of investigations on the rooting of Narrow-leaved Ash at the age of 60—80 years — growing in various types of the lowland Sava Valley forests — which were performed in lowland forests at Lipovljani and in the Spačva woodland basin :

1. In the lowland forests of the Sava Valley Narrow-leaved Ash develops a root system distinguished by strong (lateral) roots branching off radially from the root-collar and penetrating into the soil horizontally or in an insignificantly downward slanting direction, from which roots shoot out a multitude of sinker (depth) roots whose direction is more or less geotropically positive. Such strong roots from which the sinker roots shoot out represent a common characteristic of the rooting of Narrow-leaved Ash in all three forest communities in which the author performed his investigations (i. e. *Leucoio-Fraxinetum angustifoliae* subas. *typicum*, *Genisto-Quercetum* subas. *caricetosum remotae*, and *Carpino betuli-Quercetum roboris*). The author considers such a kind of rooting inherent to Narrow-leaved Ash and a consequence of its genetic constitution. According to a classification of the rooting form this represents a shallow root system with sinker roots.

The horizontal and slanting components of the root system — whose numerical values were obtained by measuring root cross-sections on the profile at a 1.6 m-distance from the root-collar of the investigated trees — display in various forest associations different depth positions. The regression lines of smoothed values of sectional areas of roots (y) of the same forest associations of the Lipovljani lowland forests and the Spačva woodland basin do not differ statistically to any significant extent.

The regression lines of different forest associations obtained by summing up the data of these same forest associations of the Lipovljani lowland forests and the Spačva woodland basin differ significantly from one another. The regression line of these values is steepest in the forest association *Leucoio-Fraxinetum angustifoliae* subas. *typicum*, and flattest in the forest association *Carpino betuli-Quercetum roboris*, while the one in the forest association *Genisto-Quercetum* subas. *caricetosum remotae*, with respect to its position, lies in the middle.

Accordingly, the author finds horizontal and slanting roots of Narrow-leaved Ash distributed deepest and the most evenly on the micro-elevations of the Lipovljani lowland forests and the Spačva woodland basin on pseudogley and lessivé soils, where there appears the forest of Pedunculate Oak and Hornbeam. In the first 20 cm. of soil one finds in this association 60.9% (the Lipovljani lowland forests) and 64.6% (the Spačva woodland basin) of the horizontal and slanting roots.

In unsoaked and water-logged microdepressions inhabited by the forest of Narrow-leaved Ash with summer snowflake and the forest of Pedunculate Oak, Field Elm and Narrow-leaved Ash, horizontal and slanting roots are found prevailingly in the surface layer of the soil. In the forest association *Leucoio-Fraxinetum angustifoliae* subas. *typicum* one finds in the first 20 cm. of soil 76.4% (the Lipovljani low-

land forest) and 77.2% (the Špačva woodland basin), while in the forest association *Genisto-Quercetum subas. caricetosum remotae* one finds 76.2% (the Lipovljani lowland forests) and 69.8% (the Špačva woodland basin) of the horizontal and slanting roots.

3. The results of the root volume and weight measurements, also the number of small roots (0.5—0.8 mm. diam.) coincide with the results of investigations by the profile method. In this comparison the mean non-smoothed values of the root sectional area are taken into consideration.

4. On the basis of the sum total of the mean values of the sectional area of the horizontal and slanting roots in the profiles — which were at 1-, 1.6-, 2.6- and 3.2 m-distance from the root-collar of the investigated trees — it was established that the competition of roots of neighbouring trees of Narrow-leaved Ash occurs between 2.6- and 3.2 m-distance. This was found in the forest association *Leucoio-Fraxinetum angustifoliae subas. typicum*, where the Narrow-leaved Ash occurs exclusively without competition from other tree species.

5. In the forest of Narrow-leaved Ash with summer snow-flake Narrow-leaved Ash develops very strong lateral roots with expressly horizontal direction, from which there shoot out many sinker roots predominantly of geotropically positive direction, which are richly ramified, and whose diameter gradually decreases. In the forest of Pedunculate Oak and Hornbeam the lateral roots penetrate slantingly into the soil, while the sinker roots which shoot out of the latter exhibit no geotropically positive direction and possess a larger-sized diameter than those from the forest of Narrow-leaved Ash with summer snowflake. The rooting in the forest of Pedunculate Oak, Field Elm and Narrow-leaved Ash is situated — with respect to the form — in the middle of the rootings in the two preceding forest associations.

On the basis of analysis of the spreading of the horizontal and slanting roots in variously distant profiles, the author concludes that the strong lateral roots branch off not far away from the root-collar and remain predominantly in the upper horizon of the soil in all the three forest associations.

6. When comparing the results obtained through investigations on Narrow-leaved Ash rooting by the profile method, the root volume and weight measurements, and the excavation of root samples, it is visible that there exists among them a larger or smaller connexion. The closest connexion was noticed between the depth position of the horizontal and slanting components of the root system on one hand, and the mechanical composition of the soil and its physical properties on the other.

7. The greatest influence on the rooting of Narrow-leaved Ash in the lowland Sava Valley forests is effected by water. In water-logged and unsoaked microdepressions of this area — being under the influence of flood and underground waters — the horizontal and slanting components of the root system are found, in dependence of the mean water level, more or less close to the soil surface. The influence of water is also reflected in the ramification of the roots of Narrow-leaved