

ZYGMUNT FILIPEK,

JAN FLOTYŃSKI,

ALEKSANDER STAWSKI

Zastosowanie metody regresyjnej do przyspieszonego określania zawartości garbników w dębowym drewnie ekstrakcyjnym

Применение регрессионного метода
для ускоренного определения содержания дубильных веществ
в дубовой экстракционной древесине

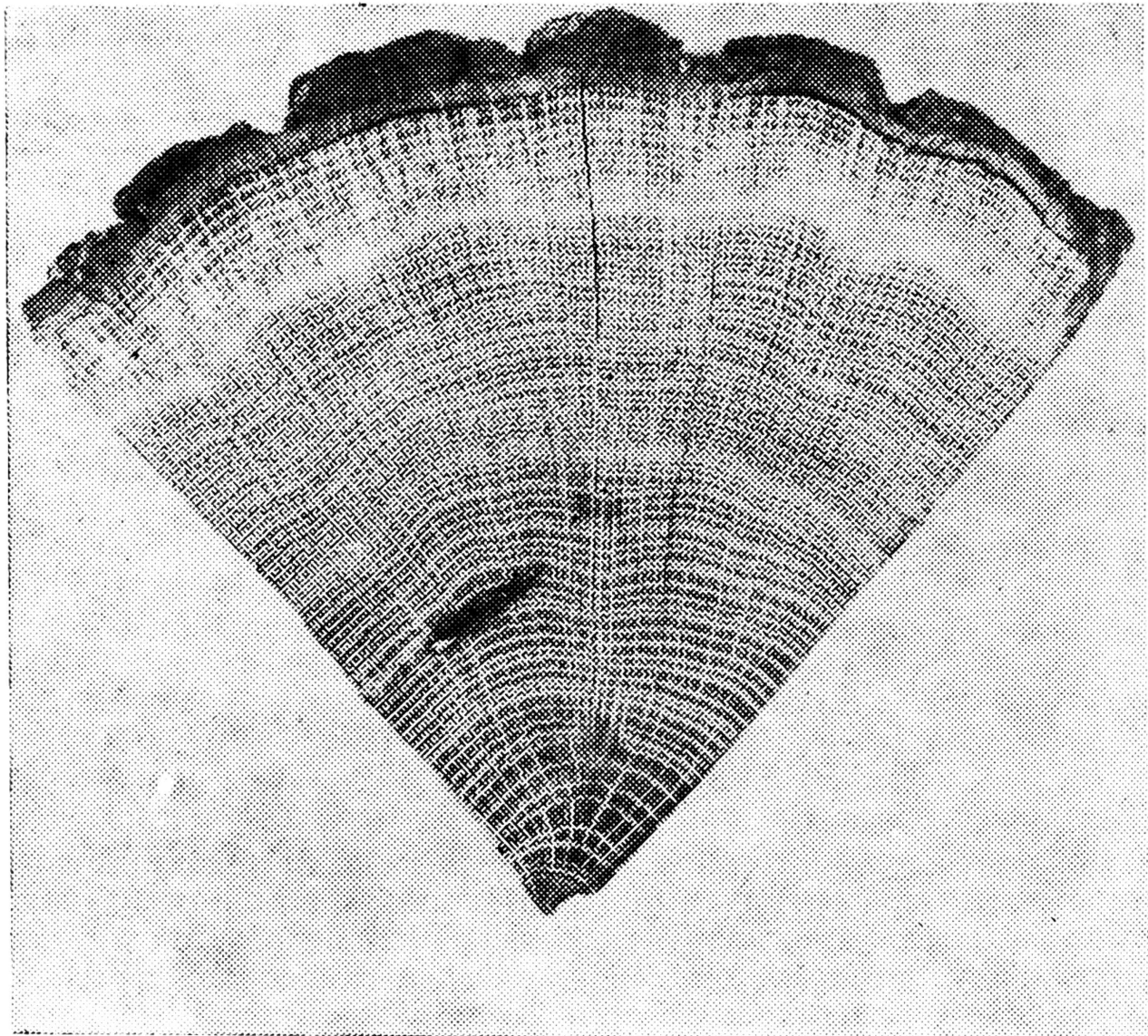
Application of the regression method in a rapid determination
of tannin content in an oak extraction wood

Ustalenie w danym surowcu garbnikowym związku między zawartością substancji rozpuszczalnych (Sr) i zawartością garbników (G) wyrażonego wzorem regresji pozwala na szybkie obliczenie procentowej zawartości garbników, po uprzednim oznaczeniu na drodze analizy chemicznej — procentowej zawartości substancji rozpuszczalnych.

Metoda regresyjna nie wymaga pracochłonnego i kosztownego wytrząsania roztworu analitycznego z proszkiem skórzanym w celu absorpcji garbników, dając równocześnie wystarczającą praktycznie dokładność oznaczenia. Wykazano to w odniesieniu do kory sosny zwyczajnej (3).

W pracy niniejszej przeprowadzono podobne badania statystyczne w odniesieniu do drewna dębowego stosowanego w kraju do produkcji ekstraktów garbarskich (1). Surowiec składa się z trzech zasadniczych części — kory, bielu i twardzieli (ryc. 1). O jakości surowca decyduje udział twardzieli, w której zawartość garbników waha się w naszych warunkach klimatycznych przeciętnie od 5 do 7% przy współczynniku czystości $K = 70-75$. Biel jest bezwartościową częścią surowca, która obniża jego jakość ($G = 0,8-1,0\%$, $K = 20-30$). Kora ($G = 6-8\%$, $K = 50-60$) nie ma większego znaczenia ze względu na niewielki udział (10—15% masy) (4).

Do zbadania nasilenia korelacji obu elementów ($Sr = x$, $G = y$) w każdej z trzech części surowca wykorzystano wyniki analiz próbek pobranych z 65-letnich dębów bezszypułkowych (*Quercus petraea* Liebl.) (2). Badania te, oparte na 108 wynikach analiz (po 36 dla twardzieli, bielu i kory) mają charakter teoretyczny. Praktyczna część pracy opiera się na 388 wynikach analiz kontrolnych surowca przemysłowego (niekorowane wałki i szczapy) pochodzącego głównie z dębów bezszypułkowych, a niekiedy z szypułkowych (*Quercus robur* L.). Wszystkie analizy chemiczne wykonano w laboratorium ekstraktowni w Bydgoszczy, prowadząc ekstrakcję analityczną w aparatach przepływowych, zaś oznaczenie garbników



Ryc. 1. Drewno dębowe ekstrakcyjne (przekrój poprzeczny szczapy)

metodą wytrząsania Baldracco (4). Analizę wyników przeprowadzono metodami statystyki matematycznej (5).

Tabela 1 zawiera ogólną charakterystykę statystyczną wyników.

Sporządzone dla każdej z trzech części surowca wykresy rozrzutu punktów wykazały istnienie dodatniego związku między procentową zawartością substancji rozpuszczalnych i garbników: im więcej substancji rozpuszczalnych, tym więcej garbników i odwrotnie (ryc. 2, 3, 4).

W ramach przeprowadzonych obliczeń określono najpierw natężenie mocy korelacji za pomocą współczynników korelacji prostoliniowej (r_{vx}) i ich średnich błędów (m_r). Wynoszą one: twardele 0,979 \pm 0,007, biel 0,429 \pm 0,136, kora 0,867 \pm 0,041. Ponieważ minimalna istotna wartość tablicowa dla 36 par wariantów przy ufności 0,01 wynosi 0,413 (5), bardzo wysoka istotność zjawiska korelacji, przynajmniej w przypadku drewna twardeleowego i kory, nie powinna budzić wątpliwości.

Z obliczenia $r^2 \cdot 100$ wynika, że wariancja zawartości substancji rozpuszczalnych wpływa na wariancję zawartości garbników w przypadku twardeleu w 95,9%, bielu w 18,4%, kory w 75,2%. Zgodnie z przedstawionymi na rycinach 2, 3, 4 równaniami regresji, gdy wartość procentowa substancji rozpuszczalnych (x) wzrośnie o 1%, wartość procentowa garb-

Charakterystyka statystyczna wyników

Surowiec	Elementy składu ¹	Elementy statystyczne					
		liczebność	min.	maks.	średnia	odchylenie stand.	współcz. zmien.
Twardziel	Sr		4,49	9,17	6,95 ± 0,22	1,35	19,42
	G	36	3,00	6,99	5,16 ± 0,20	1,21	23,52
	K		58,94	81,63	74,29	5,11	6,96
Biel	Sr		2,23	4,15	3,24 ± 0,07	0,45	14,03
	G	36	0,54	1,34	0,78 ± 0,03	0,19	24,99
	K		14,00	36,06	24,17	5,26	21,83
Kora	Sr		6,37	14,49	11,01 ± 0,34	2,05	18,63
	G	36	3,81	8,21	6,24 ± 0,18	1,07	17,22
	K		46,27	70,02	57,10	5,27	9,26
Wąłki i szczapy w korze (twardziel + biel + kora)	Sr		3,02	9,77	6,49 ± 0,04	0,89	13,68
	G	388	2,07	6,58	4,37 ± 0,03	0,62	14,14
	K		48,10	83,20	66,33 ± 0,57	11,19	16,88

¹ Sr — substancje rozpuszczalne w % suchej masy surowca

G — garbniki w % suchej masy surowca

K — współczynnik czystości (liczba proporcji)

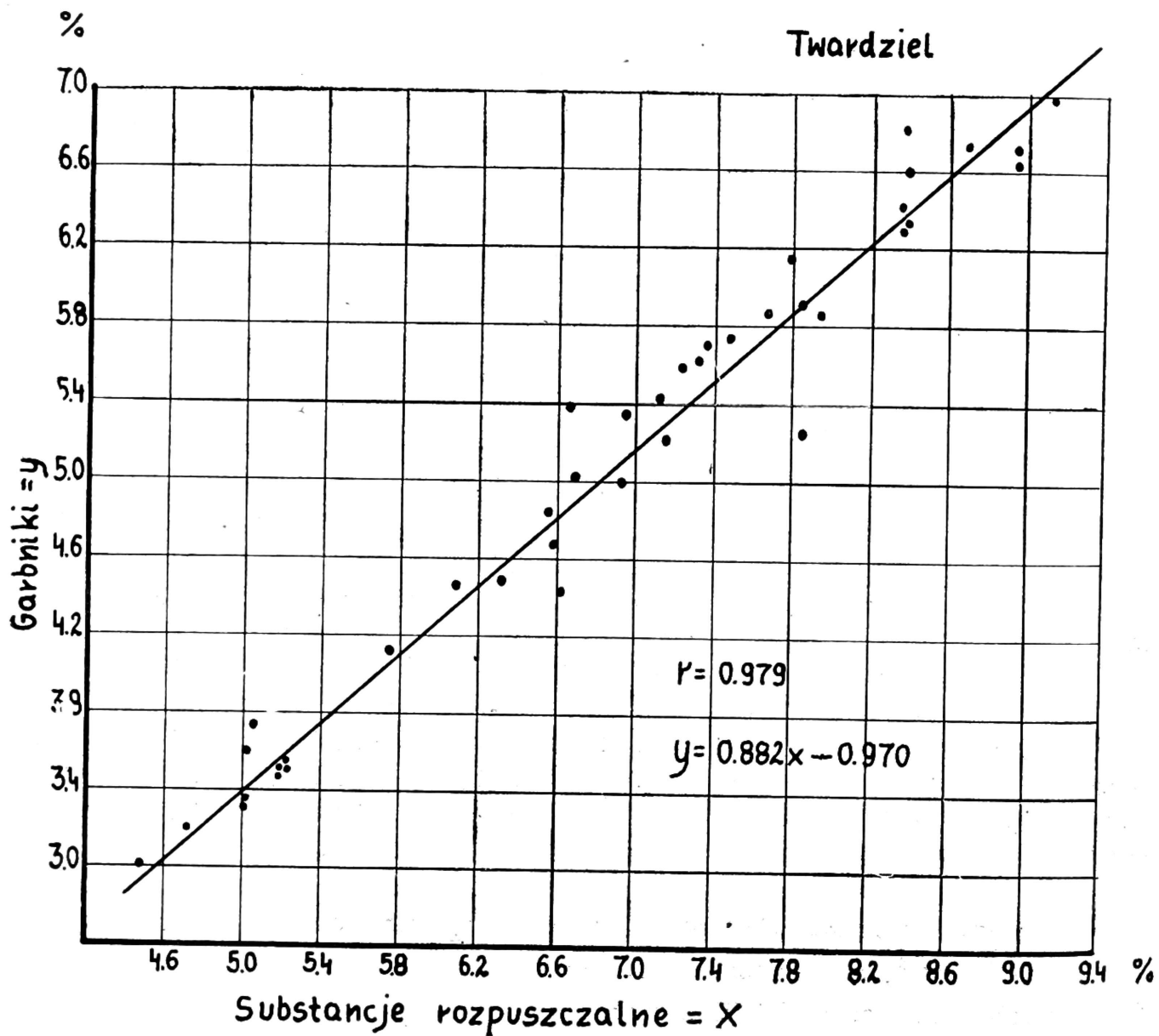
ników (y) powiększy się w twardzieli o 0,882%, bielu o 184%, korze o 0,45%.

Należy jeszcze dodać, że powyższa prawidłowość dotycząca związku między wartościami x i y obowiązuje dla wartości empirycznych substancji rozpuszczalnych (Sr = x) w zakresie twardzieli od 4 do 10%, biel od 2 do 5%, kora od 6 do 15%.

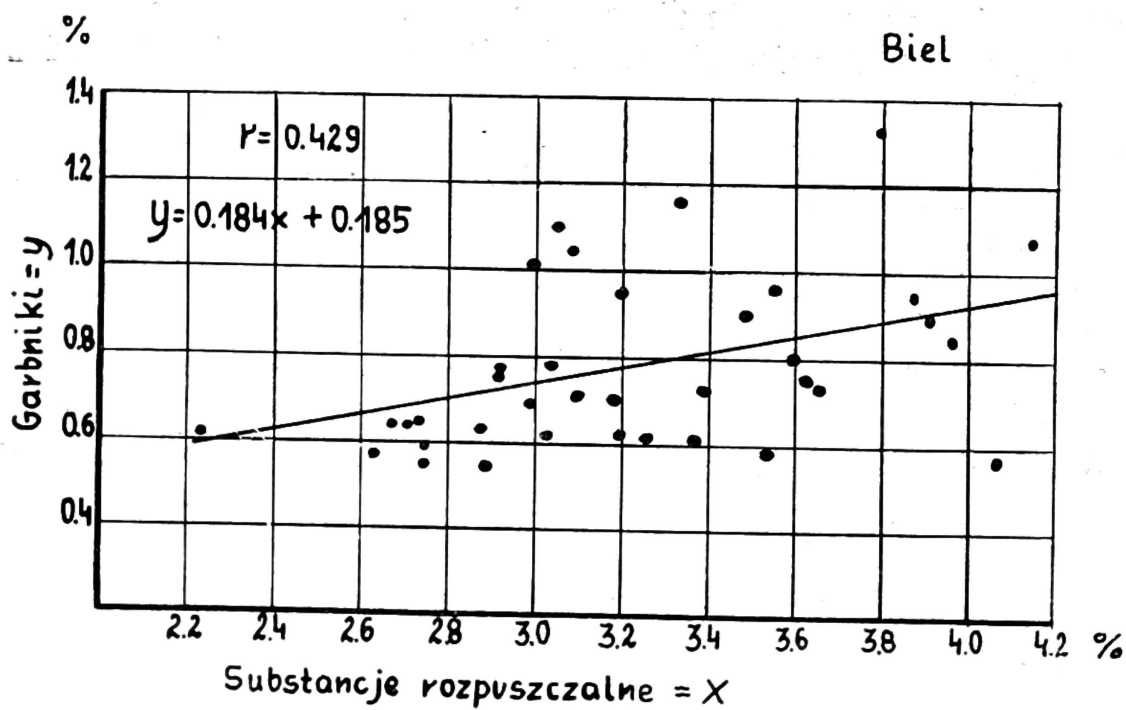
Z przedstawionych rozważań statystycznych wynika wyraźnie, że udziału bielu w surowcu ma ujemny wpływ na dokładność określenia zawartości garbników metodą regresyjną.

W surowcu przemysłowym, ze względu na dużą liczebność par obserwacji (x, y = 388), badano zjawisko współzależności grupując uprzednio materiał liczbowy w odpowiednią tablicę korelacyjną (wiersze — wartości x, kolumny — wartości y). Stwierdzono, że wraz ze wzrostem przeciętnych procentowych zawartości substancji rozpuszczalnych (x) wzrastają średnie procentowe zawartości garbników (y).

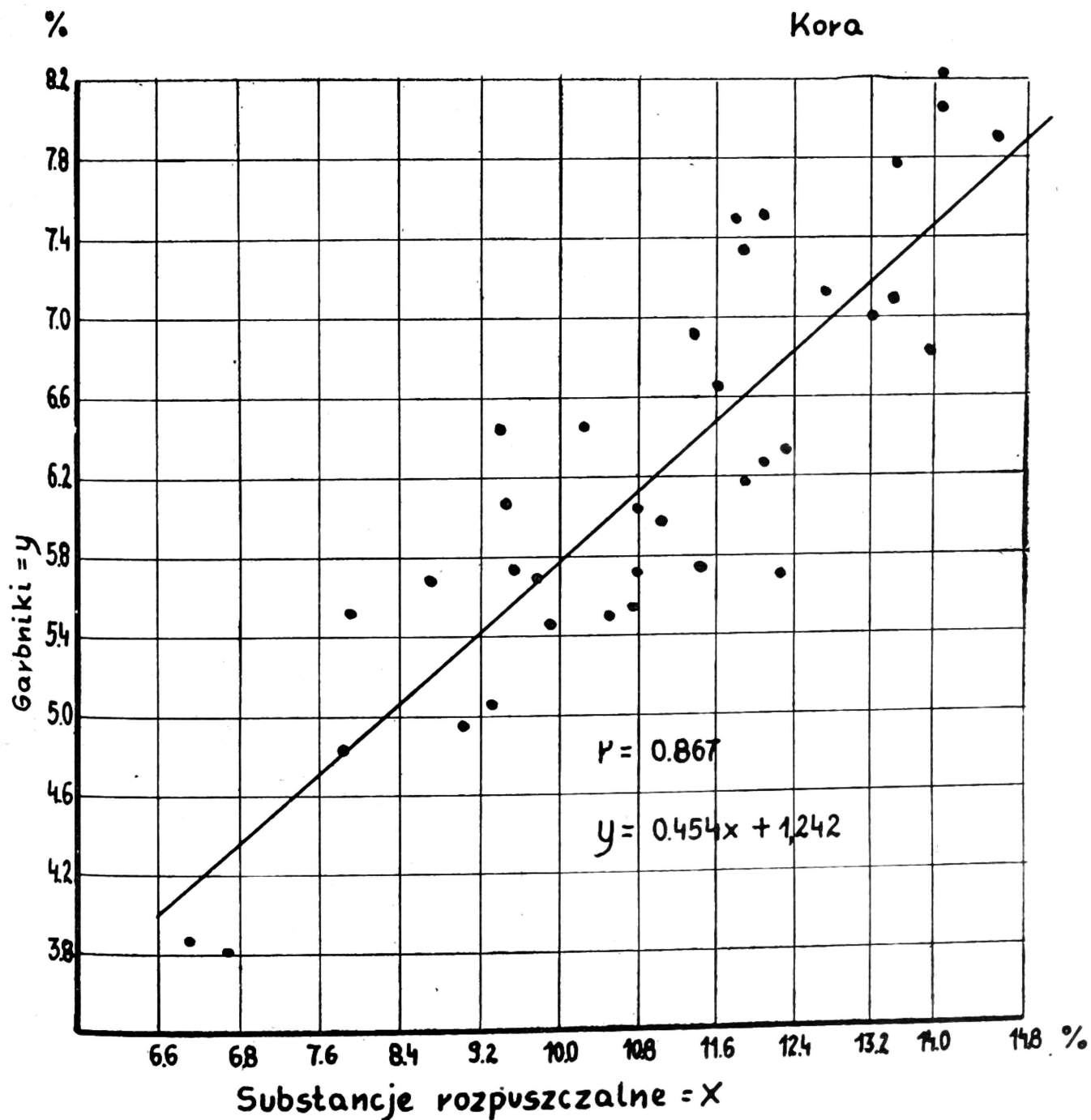
Obliczony współczynnik korelacji prostoliniowej (r_{vx}) wynosi 0,794, a jego średni błąd (m_r) ± 0,019 jest znikomo mały. Natężenie mocy korelacji jest bardzo istotne, gdyż wartość $r_{emp.}$ (0,794) znaczenie przewyższa teoretyczną, minimalną wartość tablicową ($r_{tabl.}$), która przy 388 parach obserwacji i poziomie ufności 0,01 — wynosi zaledwie 0,130. Zgodnie



Ryc. 2. Korelacja zawartości substancji rozpuszczalnych (x) i garbników (y) w twardzieli



Ryc. 3. Korelacja zawartości substancji rozpuszczalnych (x) i garbników (y) w bielu



Ryc. 4. Korelacja zawartości substancji rozpuszczalnych (x) i garbników (y) w korze

z powyższym można uważać, że wariancja zawartości substancji rozpuszczalnych wpływa w 63% na zmienność procentowej zawartości garbników, a wariancje pozostałych czynników niekontrolowanych — zarówno natury przyrodniczej jak i technologicznej — wpływają na zmienność zawartości garbników w pozostałych 37% (5).

W celu pełniejszej charakterystyki zachodzącego związku obliczono również stosunek korelacyjny (η_{vx}). Jest on nieco wyższy od współczynnika korelacji (r) i wynosi 0,817. Również i ten wskaźnik świadczy o bardzo wysokiej współzależności obu wartości, przy czym zastosowany test liniowości regresji (F) wskazuje na nieznaczną tendencję do przebiegu krzywoliniowego.

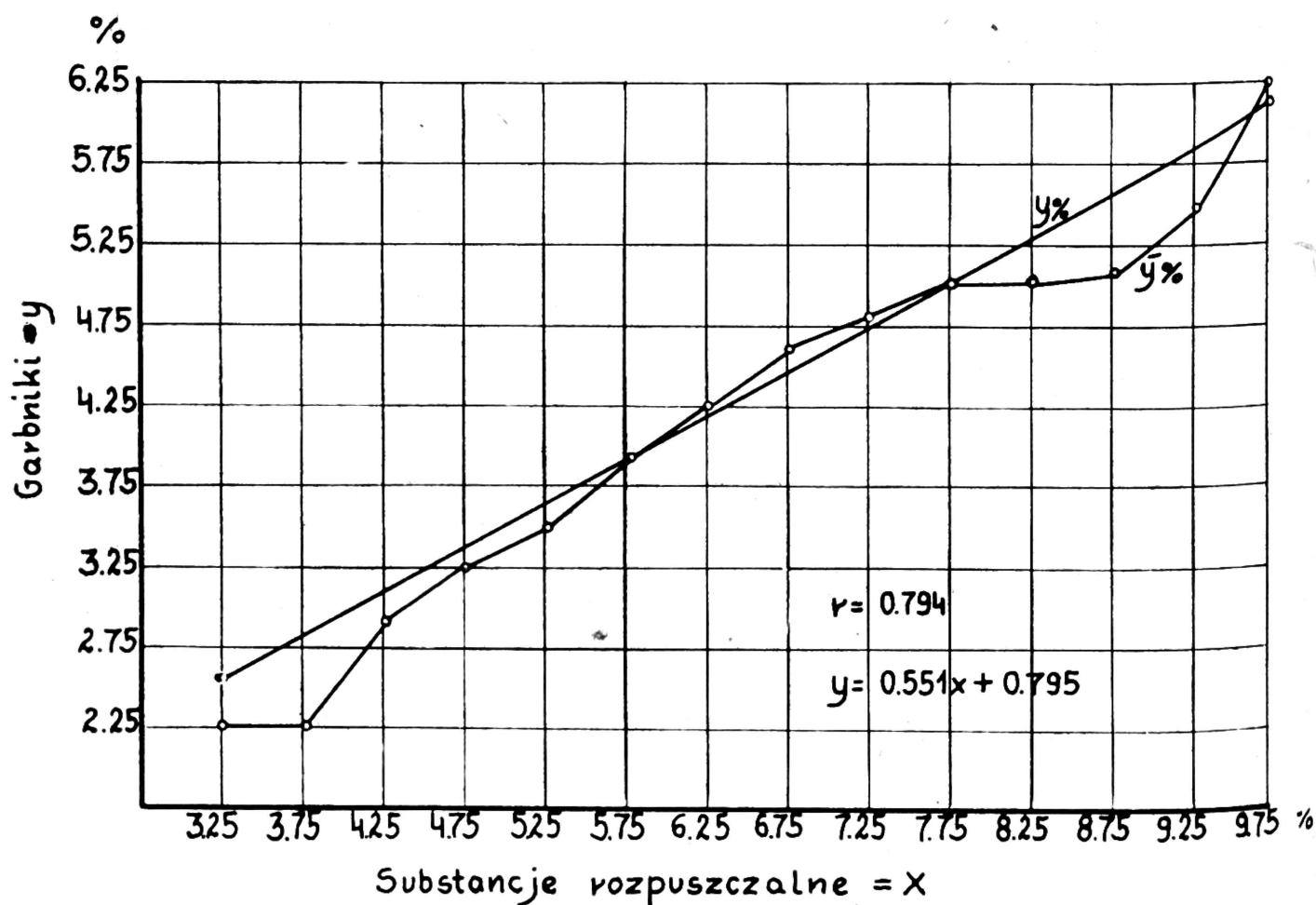
Mając na uwadze wykorzystanie zachodzącej współzależności do celów praktyczno-gospodarczych, to jest dla przyspieszonego określania zawar-

tości garbników w otrzymywanym przez przemysł surowcu, na podstawie oznaczenia substancji rozpuszczalnych, obliczono odpowiednie równanie regresji prostoliniowej:

$$y = 0,551x + 0,795$$

Zgodnie z powyższym równaniem, gdy wartość procentowa substancji rozpuszczalnych (x) wzrośnie o 1%, wartość procentowa garbników (y) powiększy się o 0,551%. Należy jeszcze dodać, że powyższa prawidłowość dotycząca związku między wartością (x) i (y) obowiązuje w zakresie wartości empirycznej ($S_r = x$) w przybliżeniu od 3 do 10%.

W tabeli 2 podano przeciętne procentowe zawartości garbników — rzeczywiste (\bar{y}) i wyliczone za pomocą równania prostej regresji (y), co obrazuje ryc. 5.



Ryc. 5. Korelacja zawartości substancji rozpuszczalnych (x) i garbników (y) w surowcu technicznym (twardziel, biel, kora)

Błąd standartowy szacunku (δ_{v_x}) przy określaniu średniej zawartości garbników ($y\%$) na podstawie zawartości substancji rozpuszczalnych ($x\%$) w zakresie od 3—10% wynosi w przybliżeniu $\pm 0,38\%$. Wielkość tę można określić jako leżącą na granicy błędu dopuszczalnego przy analizie chemicznej ubogich surowców garbnikowych (4). Jednakże dla interwału procentowej zawartości substancji rozpuszczalnych 5—8%, w granicach któ-

Przeciętne procentowe zawartości garbników w drewnie dębowym

— rzeczywiste (y) i wyliczone (y) — skorelowane z przeciętną procentową zawartością substancji rozpuszczalnych (x)

Substancje rozp. w %		Garbniki w %	
od	do	x	y
3,00—	3,50	2,25	2,59
3,50—	4,00	2,25	2,86
4,00—	4,50	2,92	3,14
4,50—	5,00	3,25	3,41
5,00—	5,50	3,50	3,69
5,50—	6,00	3,96	3,96
6,00—	6,50	4,27	4,24
6,50—	7,00	4,62	4,51
7,00—	7,50	4,83	4,79
7,50—	8,00	5,04	5,06
8,00—	8,50	5,05	5,34
8,50—	9,00	5,08	5,62
9,00—	9,50	5,50	5,89
9,50—	10,00	6,25	6,17

rego znajdowało się ok. 95% wyników analiz, równanie regresji prostoliniowej daje odchylenia minimalne (ryc. 4 i tab. 2).

Z Instytutu Użytkowania Lasu
i Inżynierii Leśnej
Akademii Rolniczej w Poznaniu
oraz Zakładów Sklejek i Chemicznego
Przerobu Drewna w Bydgoszczy

LITERATURA

1. Filipek Z.: Roślinne surowce garbnikowe. Poznań WSR 1967
2. Filipek Z., Stawski A., Kęsy B., Duda J.: Badania nad zawartością garbników i niegarbników w drewnie i korze 65-letnich dębów (*Quercus petraea* Liebl.). Sylwan 1980 R. 124 nr 9
3. Flotyński J., Filipek Z.: Przyspieszona metoda określania zawartości garbników w korze sosny zwyczajnej (*Pinus silvestris* L.). Sylwan (w druku).
4. Janicki J., Żurkowski M., Filipek Z.: Garbniki roślinne. Warszawa: PWT 1951.
5. Oktaba W.: Elementy statystyki matematycznej i metodyka doświadczalnictwa. Warszawa: PWN 1974.

Praca wpłynęła do Komitetu Redakcyjnego 14 kwietnia 1980 r.

Краткое содержание

Констатировано очень большое значение явления корреляции между содержанием растворимых субстанций и содержанием дубильных веществ в самой важной части дубовой древесины — ядровой древесине. Этот факт дает возможность применения регрессионного метода в целях ускоренного определения содержания дубильных веществ в дубовой древесине предназначенной для экстракции. Регрессионный метод не требует трудоемкого и дорогого вытрясывания аналитического раствора с кожаным порошком, давая одновременно практически достаточную точность определения.

Summary

A very high significance was found for the correlation between the content of soluble substances and that of tannins in the most important part of oak wood, i.e. heartwood. This fact enables the application of regression method for a rapid determination of tannin content in the oak wood designated for extraction. Regression method does not require time-consuming and expensive shaking of the analytic solution with a hide powder, while assures at the same time accuracy of determination sufficient for practical purposes.

Uwaga! Ważne dla Autorów

Komitet Redakcyjny „Sylwana” prosi o podawanie wraz z nadsyłanymi artykułami prywatnego adresu Autora i Autora zdjęć. Adresy powinny zawierać również numer kodu pocztowego. Brak powyższych danych uniemożliwia Redakcji oraz Wydawnictwu wysłanie honorarium autorskiego.