

e-45

45

1952

ex 1, 892.1 1174.7

IZKORIŠČANJE VEJIG IGLAVCEV

U v o d .

Naši slovenski gozdovi so v povojni dobi nosili glavni delež bremena pri obnovi naše domovine. Zato je bil v tem razdobju večji posek kot papr prirastek. V zadnjih letih so bili storjeni potrebni ukrepi, da se zniža posek in tako popravi stanje gozdov. Manjši doprinosi, ki nam jih dajo gozdovi zaradi zmanjšanega poseka, se pa lahko nadoknadijo z intenzivnejšim izkoriščanjem lesne mase in uporabe odpadkov.

Za žagarske odpadke, razen žagovine, so v novejši dobi že številni koristniki in to v glavnem celulozna industrija, proizvodnja vlaknenih in ivernih plošč. Za žaganje pa ta način izkoriščanja ne pride v poštev, zaradi prekratkih vlaken. Vendar se pa tudi za to surovino odpira dobra perspektiva. V zadnjih letih je uspelo Nemcem izdelati takozvani "Novi Rhenau postopek" za predelavo lesa v sladkor, ki je ekonomsko utemeljen. Kot surovino za to predelavo se lahko uporablja tudi žagovina vseh vrst lesa. Vsi ti obrati predelave lesnih odpadkov so pa ekonomsko utemeljeni, le pri razmeroma velikih kapacitetah in je zato treba koncentrirati na enem mestu velike količine teh odpadkov, kar zelo obremenjuje surovino zaradi visokih prevoznih stroškov. Vendar je po nemških vidikih rentabilno predelovati v sladkor celo žagovino, ki je najbolj voluminozna, če se nahaja oddaljena do 50 km od mesta predelave.

Iz navedenega sledi, da je problem predelave žagarskih odpadkov že precej zadovoljivo rešen.

Izkoriščanje gozdnih odpadkov pa je tudi v svetovnem merilu ostal v glavnem še nerešen problem, kljub temu, da ostane

v gozdu okrog 40 procentov celotne posekane lesne gmote.

V tem svojem raziskovalnem delu se je avtor omejil na problematiko izkoriščanja gozdnih odpadkov iglavcev in to predvsem igličevja t.j. vejic do 1 cm premera.

Količina razpoložljivih gozdnih odpadkov v iglavcev.

V letu 1956 se je posekalo v Jugoslaviji 13.612.000 m<sup>3</sup> lesa na štoru / 1 /. Od tega 9,902.000 m<sup>3</sup> listavcev in 3,710.000 m<sup>3</sup> iglavcev. Med listavci prevladuje bukev s 6,390.000 m<sup>3</sup>, med iglavci pa smreka in jelka s 3,437.000 m<sup>3</sup>.

V Sloveniji je bila v tem letu netto gmota posekanega lesa na štoru 2,263.000 m<sup>3</sup>; od tega 1,151.000 m<sup>3</sup> listavcev in 1,212.000 m<sup>3</sup> iglavcev. Pri listavcih prevladuje bukev s 820.000 m<sup>3</sup>, pri iglavcih pa prevladujejo v Sloveniji smrekovi in jelkini gozdovi. V letu 1956 se je posekalo 1,085.000 m<sup>3</sup> smrekovega in jelkinega lesa, odnosno 89,5% od celokupnega poseka iglavcev.

Od celokupne posekane gmote iglavcev v letu 1956 v FNRJ odpade na Slovenijo 30 %.

Netto gmota posekanega lesa iglavcev v letu 1956 je bila sledeča :

	Skupna netto lesna gmota iglavcev na štoru	m <sup>3</sup> /km <sup>2</sup> teritorija
FNRJ	3,710.000 m <sup>3</sup>	14,5
Srbija	122.000 "	1,4
Hrvatska	549.000 "	9,7
Slovenija	1,212.000 "	60,0
BIH	1,548.000 "	30,3
Makedonija	33.000 "	12,6
Črna Gora	245.000 "	17,5

Iz navedenega sledi, da je največji posek iglavcev na km<sup>2</sup> teritorija v Sloveniji. Po celotni količini netto posekane

Lesne gmote iglavcev je Slovenija na drugem mestu.

Z ozirom na vrsto iglavcev prevladuje v FLRJ smreka in jelka. Od celotne količine netto gmote posekanega lesa iglavcev je bilo v letu 1956 v FLRJ 92,6 % (3,437.000 m<sup>3</sup>) smrekovega in jelkinega lesa, v Sloveniji pa 89,5 % (1,085.000 m<sup>3</sup>) smrekovega in jelkinega lesa.

V statističnih pregledih ni razvidno, v kakšnem razmerju so posekane količine smrekovega in jelkinega lesa. Po približnih ocenitvah odnosno po mnenju naših gozdarskih strokovnjakov je to razmerje v Sloveniji smrekov : jelkin les okrog 1 : 1.

Kot je iz vsega navedenega razvidno, je zlasti za Slovenijo zelo važno, da se reši predvsem problem izkoriščanja gozdnih odpadkov iglavcev, ker so dejansko glavni odpadki, ki ostanejo po poseku neizkoriščeni v gozdu.

V Institutu za gozdno in lesno gospodarstvo Slovenije so bile izvedene meritve o količini lesnih odpadkov v gozdni proizvodnji (2). V naslednji tabeli so navedene meritve na Jelovici (smreke) in Snežniku (jelke).

Količina sečnih odpadkov smrekovega in jelk.lesa

Vrsta odpadka	Količina odpadkov na 100 m <sup>3</sup>						% skupne količine odpadkov	
	drevesnina brez igličevja t.j. vejic izpod Ø 1 cm		debeljava nad Ø 7 cm		smreka	jelka		
	enota mere	smreka	jelka	smreka			jelka	smreka
1.štori	m <sup>3</sup>	2,1	2,3	2,4	2,5	10,5	11,0	
2.odpadla deblovina	"	0,9	0,4	1,0	0,5	4,5	2,0	
3.nadmerna	"	0,9	1,1	1,0	1,2	4,5	5	
4.skorja	"	8,9	8,3	9,7	9,1	44,5	39	
5.vejevina	"							
7 - 3 cm	"	2,6	4,8	2,9	5,2	13,0	23	
3 - 1 "	"	4,6	4,1	5,0	4,5	23,0	20	
6.odpadki skupaj	"	20,0	21,0	22,0	23,0	100	100	
Igličevje	tona	8,6	11,4	10,8	13,3			

V prednji tabeli so prikazane meritve odpadkov le na Jelovici in Snežniku. Ker pa zavisi količina odpadkov od številnih faktorjev, kot n.pr. zemljišča, klimatskih pogojev, gostote nasadov, nege gozdov itd, imajo navedene količine le orientacijski karakter.

Največji odpadek je igličevje t.j. vejice izpod 1 cm premera. Ker je v statističnih podatkih navedena le skupna količina posekanega smrekovega in jelkega lesa, je vzeto tu kot povprečje za jelko in smreko 12 ton igličevja na 100 m<sup>3</sup> debeljave nad 7 cm debeline.

V FLRJ se je v letu 1956 posekalo 3,437.000 m<sup>3</sup> smrekovega in jelkega lesa (nad 7 cm debeline) ter je pri tem napadlo 412.400 ton smrekovega in jelkega igličevja. V Sloveniji se je pa v istem letu posekalo 1,085.000 m<sup>3</sup> smrekovega in jelkega lesa ter je pri tem napadlo 130.200 ton igličevja. Pri tem pa ni upoštevano borovo igličevje, niti iglavčevje dreves izpod 7 cm debeline.

Za vejevje nad 3 cm je potrošnik industrija vlaknenih in ivernih plošč. Tovarni lepenke v Količevem je uspelo izdelati uporabne kartone celo iz vejevja do 2 cm debeline. To je brez dvoma velik uspeh, ter omogoča izkoriščanje tudi tankih vejic listavcev in iglavcev, ki dosedaj niso bile uporabne.

Poleg igličevja je najvažnejši odpadek skorja in sicer okrog 9 % lesne mase. Smrekova skorja je zelo cenjena surovina za proizvodnjo strojil in lahko absorbira taninska industrija to količino napadle skorje. Nerešen je pa problem izkoriščanja jelkine skorje, ker ima zelo nizek % strojil in je zato za to svrhu neuporabna. V novejši dobi se izdelujejo iz lubja produkti kot n.pr. "silvacon" za visoko vsebnostjo lignina (do 75 %). Ker se ti produkti izdelujejo le potom mehanične obdelave (drobljenje in sejanje) ostane lignin kemijsko neizpremenjen. Zaenkrat se uporabljajo ti preparati kot visokovredna polnila za

umetne smole in pri proizvodnji kavčuka ( 16). Skorje duglazije se lahko koristno uporabi za proizvodnjo šelakovega nadomestka. Iz 100 kg skorje mi je uspelo dobiti okrog 10 kg snovi (računano na suho snov) ki polno nadomesti šelak.

Iz vsega navedenega vidimo, da je problem izkoriščanja odpadkov nad 2 cm za debeljine v glavnem zadovoljivo rešen. Potrebno je pa najti še rešitev za rentabilno izkoriščanje vejevja izpod 2 cm debeline.

Kljub temu, da je igličevje glavni odpadek pri sečnji, se ta surovina tudi v svetovnem merilu zelo malo izkorišča. Manjše količine igličevja se uporablja za proizvodnjo eteričnih olj. Pri nas se izvaja ta predelava igličevja že nad 50 let, vendar v celi tej dobi ni bilo bistvenega napredka pri tej proizvodnji. Obrati za to predelavo se nahajajo pri številnih podjetjih in kmetijskih zadrugah in nimajo visokokvalificiranega kadra, ki bi lahko vnesel izboljšanja v te dejavnosti. Zato je potrebno, da se raziskovalno delo po tej problematiki vrši v ustanovah, ki ima odgovarjajoči strokovni kader ob podpori zainteresiranih podjetij. Institut za gozdno in lesno gospodarstvo Slovenije je že pred več leti začel s tem raziskovalnim delom, vendar ni mogel razviti to delo do take mere, kot bi bilo potrebno, če upoštevamo ogromne surovinske možnosti.

Študij, ki ga je vršil avtor te razprave v Institutu za gozdno in lesno gospodarstvo ima predvsem praktično-uporabne namene da se čim prej pristopi k ekonomičnejšemu izkoriščanju igličevja v praksi. Vsled pomanjkanja potrebnih laboratorijskih pripomočkov ni bilo možno izvesti eksaktnih laboratorijskih meritev, kot bi bilo <sup>pri</sup> na temeljiti obdelavi problema potrebno. Strokovna literatura zelo malo, obravnava problem izkoriščanja igličevja. Kolikor mi je znano so se s problemom kompleksnega izkoriščanja igličevja bavili le v Sovjetski zvezi in v zašnjih letih tudi na Poljskem.

V tej razpravi so prikazani dosedanja načini izkoriščanja igličevja in nadaljnje možnosti uporabe te surovine, ki je na razpolago v tako ogromnih količinah. S tem, da se pričobi iz igličevja poleg eteričnih olj tudi druge produkte, bodo predelovalna podjetja lahko plačevala višje cene za vejevje in bo tako omogočen prenos igličevja tudi iz težje dostopnih gozdov v obrate za predelavo odnosno bodo lahko močno znižala cene eteričnih olj in drugih eventuelnih proizvodov in bo s tem povečana možnost plasmana.

Kemijska analiza jelkinih, smrekovih in borovih iglic in jelkinih in borovih štoržev.

Analiza smrekovih in borovih iglic  
( po Solodki-ju /3/ )

	Borove iglice Pinus silvestris	smrekove iglice picea excelsa
Pepel	3,8	4,62
Topno v etru	11,87	9,50
Topno v vodi	18,66	29,26
Strojila	4,58	10,00
Redukcijske snovi	3,63	10,00
Pentozani	6,78	5,87
lignin	22,96	29,15
Celuloza	29,73	17,57

V naslednji tabeli so prikazani rezultati analiz jelkinih, smrekovih in borovih iglic, ki sem jih izvedel na samih iglicah brez lesa. Ti rezultati se razlikujejo od gornjih (po Solodki-ju), kar je popolnoma razumljivo, ker kemični sestav iglic iste vrste drevesa zavisi od številnih faktorjev kot n.pr. zemljišča, kjer drevo raste, gostote nasadov, klimatskih problemov, letne dobe itd. Določitev celuloze je bila izvedena po Norman-Jenkisovi metodi, določitev lignina pa s 72 %no žepleno kislino po Hägg-



lund-ovi metodi. X

Rezultati analiz smrekovih, jelkinih in borovih iglic

Sestav v %	jelkine iglice	Smrekove iglice	borove iglice
	abies pectinata	picea excelsa	pinus silvestris
pepel	3,04	4,47	3,69
celuloza	23,10	16,60	35,40
lignin	45,30	33,25	28,75
pentozani	5,03	6,42	5,48
topno v etil. alkoholu	13,23	13,56	22,70
topno v trikloretilenu	9,94	9,71	9,18
topno v etru	8,60	6,73	8,04
topno v vodi (po Koch-u)	11,13	18,25	12,24
strojila	3,65	10,75	2,64
nestrojila	7,48	7,25	9,62
redukcijijske snovi			

Analize borovih in jelkinih storžev

	borovi storži %	jelkine storži %
pepel	1,23	4,75
celuloza	42,25	30,09
lignin	30,70	29,72
topno v etilnem alkoholu	7,96	-
topno v trikloretilenu	5,98	9,52
celotno topno v vodi /po Kochu)	5,68	-
strojila	1,17	-
nestrojila	4,57	-
pentozani	-	4,60

Za borove štorže nisem našel zaenkrat koristne uporabe. Iz jelkinih štoržev se bo bi razmerno visok procent eteričnih olj kot bo to pozneje obravnavano.

Pepel borovega igličevja ima sledeč sestavi

(Po Schröder-ju) (3)

	Igličevje tekočega leta ( 1,56 % pepela)	Igličevje pretekl. Staro leta (1,84 % pepela)	Staro igličevje (1,52% pep.)
K	40,0	22,0	9,5
Na	2,7	3,0	1,5
Ca	12,1	26,0	28,7
Mg	8,6	7,8	9,7
FeO	2,2	2,7	3,6
Mn	2,8	5,4	5,5
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	19,1	12,7	3,9
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	4,1	4,4	6,5
SiO <sub>2</sub>	3,3	5,8	17,9
ostalo	5,1	10,2	13,4

Iz te analize je razvidno, da vsebuje pepel iglic visok procent kalija in se zato lahko koristno uporabi kot gnojilo. S starostjo igličevja pada množina kalija in fosforja, raste pa količina kalcijsa in silicija(3). Po podatkih Askow-a (17) je v igličevju več pepela in dušika kot v deblu in koreninah. †

Smrekove in jelkine iglice imajo zelo nizek procent celuloze in so zato neuporabne za izdelke za vlaknato strukturo. Borove iglice imajo pa večji procent celuloze in daljša vlakna ter se zato lahko koristno uporabijo za izdelavo takozvane "gozdne volne", ki je primerna kot material za tapetiranje.

Količina pentozanov je zelo mala, kar izključuje iglice kot surovino za pridobivanje furfurola.

Visok procent lignina odpira možnost uporabe kot polnilo pri izdelavi bakelita mesto lesne moke slično kot skorja o čemer

je bilo že govora.

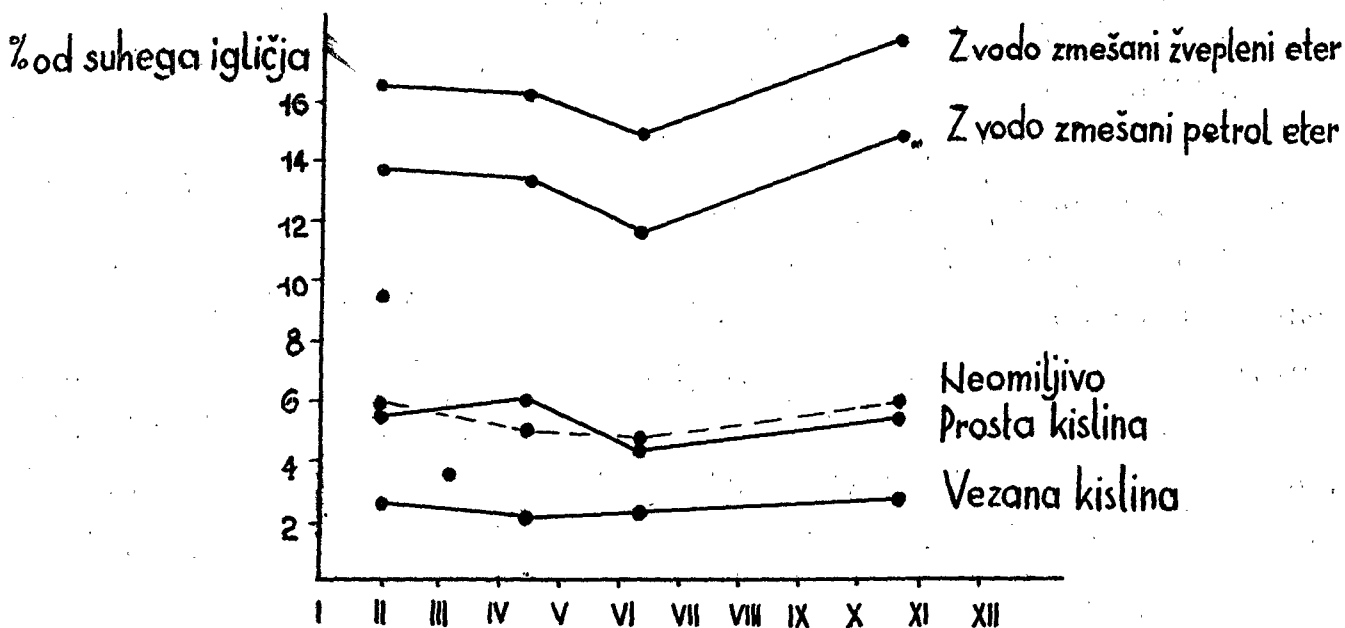
Vse tri navedene vrste iglic vsebujejo zelo visok procent topnega v organskih topilih.

Katere snovi so raztopljene v organskih topilih zavisi od uporabljenega topila in pogojev pod katerimi se je vršilo raztapljanje Bougault in Burdier (4) sta pri ekstrakciji raznih vrst iglic z vrelin 90% alkoholom našla pri vseh iglicah oksipalmitinsko kislino ( $C_{16}H_{32}O_3$ ), ki postane mōdra pri 95°C.

Kaufman in Friedebach (5) sta dobila z ekstrakcijo pomladanskega smrekovega igličevja z etrom, benzinom in ogljikovim žveplecem do 10 % surovega ekstrakta. Voski, ki se raztapljajo so etri palmitinske kisline / $C_{16}H_{32}O_2$ /, oksipalmitinske kisline / $C_{16}H_{32}O_3$ /, stearinske kisline / $C_{18}H_{36}O_2$ / in cetilnega alkohola / $C_{16}H_{33}O$ /, cerilnega alkohola / $C_{25}H_{53}OH$ / ter mericilnega alkohola / $C_{30}H_{61}OH$ /. Našla sta tudi eter abitinske in oleinske kisline ter fitosterin.

V organskih topilih so raztopljeni tudi pigmenti klorofil a in b ter karotinoidi.

Na sliki 1 je prikazana, kako se spreminja v igličju količina snovi topnih v organskih topilih v raznih letnih dobah (3),

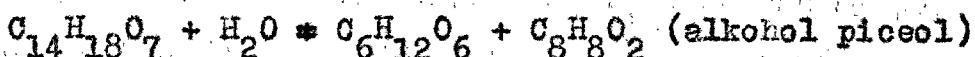


Slika 1. Krivulje sezonskih sprememb količine in sestava snovi borovega igličevja, topnih v organskih topilih po podatkih Leningrajske akademije za gozdarsko tehniko.

Po raziskovanjih Solodkii-ja vsebujejo smrekove in borove iglice 9 - 12 mg % karotina, brezovi listi pa do 28 mg% karotina (računano na suho snov) (3). Stanković (15) je našel v borovih iglivac 13,4 - 22,5 mg % karotina (računano na suho snov).

Vodni ekstrakt igličevja ima zelo trpki okus, kar je velika ovira pri njegovi uporabi v zdravilstvu kot n.pr. pri izdelavi vitamina C. Je več snovi, ki ~~se~~ dajejo temu ekstraktu trpki okus.

Tanret (6) je izločil iz vodnega ekstrakta kristalni glukozid trpkega okusa picein ( $C_{14}H_{18}O_7 + H_2O$ ), ki pri hidrolizi razpade:



Količina piceina se v sezoni spreminja in je v februarju 0,3 %, v maju 0,05 %. Picein ni bil odkrit niti v lesu in ne v lubju. Je topen v vodi in alkoholu, netopen v kloroformu in etru. Je optično aktiven, ~~+~~ Verjetno se nahaja v vodnih ekstraktih iglic tudi glukozid koniferina, ki je prisoten v lubju iglastih dreves. Jakimov (7) in Toljskii (8) sta našla v igličevju 2,8 - 7 % strojil, ki daje reakcijo pirokatehinske skupine. Borovo igličevje vsebuje največ do 6 % strojil, ki nimajo vseh značilnih lastnosti strojil. Količina strojil se tekom leta bistveno ne spreminja kot je razvidno iz sl.2.

Največ strojil vsebujejo smrekove iglice in sicer okrog 10 % (računano na suho snov).

Količina sladkorja v iglicah raste od poletja proti zimi in proti pomladi ~~spada~~ (3).

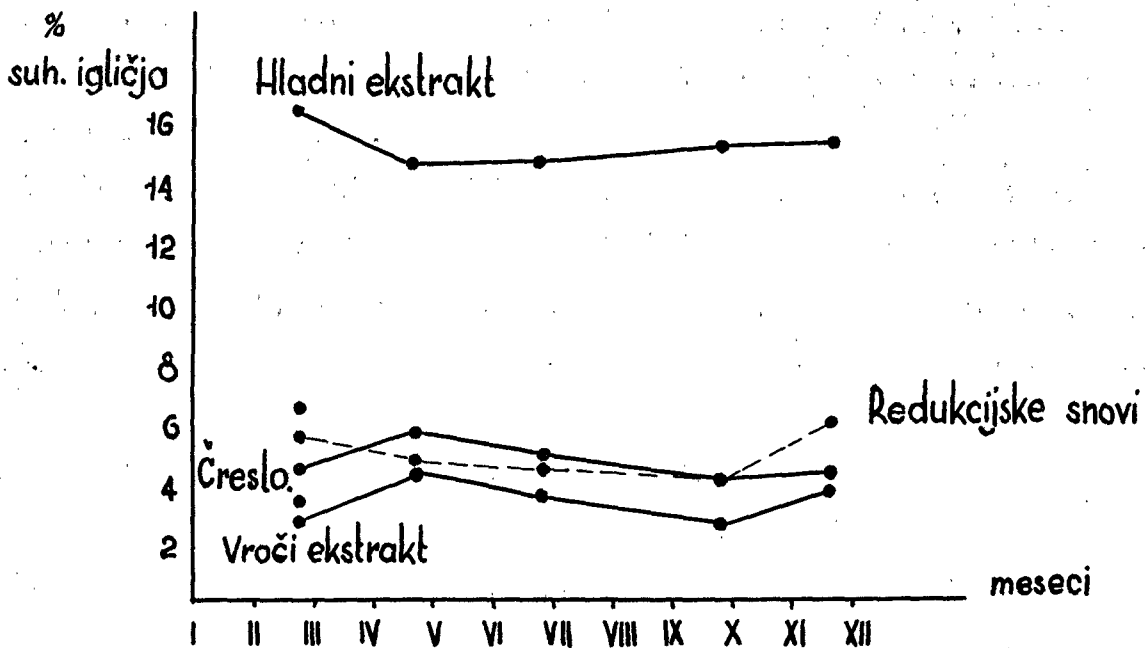
Igličje vsebuje razmeroma visok procent vitamina C. V naslednji tabeli so prikazane količine vitamina C v raznih rastlinskih in živalskih proizvodih (3).

Količina vitamina C se močno spreminja, ker zavisi od številnih faktorjev. Tako n.pr. je Krasiljnikov (3) opazil, da je bilo zvečer v listih severne strani krone ~~273~~ 273 mg % vitamina C, podnevi pa na južni strani krone istega drevesa 552 mg % vitamina C. Južna stran krone je sploh bogatejša na vitaminu C

in je njegova količina podnevi večja kot zjutraj in zvečer, v oblačnih dnevih manjša kot v jasnih dneh. V splošno se lahko

Količina vitamina C v raznih rastlinskih in živalskih proizvodih

Proizvod	vitamin C v mg %	Proizvod	vitamin C v mg %
listi topola	250-450	igličevje smreke, bora okrog 200	
listi trepetlike	290	sok limone, pomaranče	40 - 60
listi breze	250-320	kravje mleko	do 2,5
listi jerebike	200-345	krompir	17
listi lipe	100	zelje	do 100



Sl. 2 : Krivulje sezonskih sprememb <sup>količin</sup> vodotopnih snovi borovega igličevja po podatkih Leningrajske akademije za gozdarsko tehniko (3).

reče, da se količina vitamina C močno spreminja tudi na enem samem drevesu. Zato imajo podatki o količini vitamina C le bolj orientativni karakter.

Kot navaja Stanković (14) vsebujejo iglice belega bora (Pinus silvestris B.) 63,1 - 182 mg % l-askorbinske kisline.

Iglice črnega bora (Pinus nigra) pa 29,0 - 83,6 mg % l-askorbinske kisline. Isti avtor je tudi eksperimentalno potrdil že obstoječe podatke iz literatire, da vsebujejo borove iglice pozimi več vitamina C kot poleti. Ker so listi listavcev bogatejši na vitaminu C kot igličevje bi bilo po mnenju Stankovića primerno pridobivati vitamin C v poletni dobi iz listov listavcev, pozimi pa iz igličevja.

Ing. Kervinova je izvedla analize vitamina C s Tilmans-ovim reaktivom smrekovih, jelkinih in borovih iglic.

Vrsta drevesa	Datum	Vlaga %	mg % vitamina C
Smreka	26/3-58	56,0	145
"	9/4-58	10,6	75,2
"	9/5-58	9,2	22,4
Jelka	3/4-58	45,0	228
"	9/4-58	18,0	178
"	9/5-58	9,4	35,8
Bor	3/4-58	45,0	243
"	9/4-58	41,6	150
"	9/5-58	9,2	22,4

Iz teh analiz je razvidno, da procent vitamina C pri vskladščanju močno pada in bi bilo potrebno zato izvesti ekstrakcijo vitamina C iz iglic takoj po poseku, kar je pa v praksi neizvedljivo.

Z ozirom na sedanje izkoriščanje igličevja je zelo važna komponenta iglic eterična olja. Količina in sestava eteričnih olj v igličevju zavisi od vrste drevesa iz katerega izhajajo in drugih številnih faktorjev. Količina olj je največja v spomladanski dobi. Čim gostejši so nasadi, tem manj olja vsebujejo iglice.

Količina olj ki jih dobimo iz iglic zavisi tudi od načina ekstrakcije. Pri ločbi eteričnih olj iz jelkinih iglic potom parne destilacije smo dobili največ 0,3 % eteričnih olj. Potom ekstrakcije z alkoholom je pa celo uspelo dobiti 0,7 % eteričnih olj (v obeh primerih računano na sveže iglice). Nadalje je važno, da li se vrši destilacija celih vejic ali pa zrezanih vejic. Schimmel et Comp. (10) navaja, da so dobili pri parni destilaciji celih vejic 0,2 - 0,3 % eteričnih olj, pri zrezanih iglicah pa 0,56 % eteričnih olj. Vendar pa pri drobljenju vejic ne smemo iti preko določene meje, sicer se zniža dobižek na olju o čemer bo govora pozneje.

Jelkino eterično olje (olju *Abies pectinata*) je prijetno dišeča brezbarvna tekočina.

Kot navaja Gildemeister (10) imajo jelkina olja sledeče karakteristike :

spec. teža = 0,867 - 0,886  
 $\alpha_D^{20}$  = - 34 do -60°  
 $n_D^{20}$  = 1,473 do 1,476  
kislinsko število - do 2,0  
bornil acetat - 4,5 do 11 %

Izvedli smo analize jelkinih eteričnih olj iz raznih okolišev na kranjskem Notranjske in Dolenjske ter dobili sledeče rezultate :

spec. teža - 0,871 do 0,8770  
 $\alpha_D^{20}$  - - 52,0 do - 59,07  
 $n_D^{20}$  - 1,4723 do 1,4737  
kislinsko število - do 1,20  
bornil acetat - 7,60 do 9,70 %

Glavni sestavni deli jelkega eteričnega olja so : 1  $\alpha$  pinel, 1 limonen, bornil acetat ter še nedoločen sesquiterpen. Vsebuje tudi malek količine laurinaldehida in sledove decylaldehyda. Po Aschan-u (9) se nahaja v tem olju tudi santen ( $C_9 H_{14}$ ).

Važen<sup>vir</sup> je za pridobivanje eteričnih olj pa tudi jelkini štorži. Ta olja, ki se imenujejo oleum templini se nahajajo v semenih jelkinih štoržev. Iz štoržev, ki so bili zadostno zdrobljeni sem dobil povprečno 2 % oleum templini potom parne destilacije.

Oleum templini je brezbarvena, prijetno dišeča tekočina, ki ima duh po limoni. Spec. teža je 0,851 do 0,870 (10),  $n_D^{20}$  je - 60 do - 84 °, količina estrov (izražena kot bornil acetat) je 0 do 6 %. S 5 do 8 vol. 90 % alkohola tvori bistro raztopino. Za to olje je značilen visok procent 1-limonena. Čim večja je sučnost na levo in čim manjša je spec. teža olja, tem več limonena vsebuje.  $n_D^{20}$  je 1,472 do 1,475. Od 150-170 ° C oddestilira 11 %, od 170-185 ° C pa 37 % eteričnega olja (10).

Oleum templini sestoji v glavnem iz 1- $\alpha$  pinena in 1 limonena. Nadalje vsebuje to olje še zaestreni borneol. Ker je v oleum templini zelo visok procent 1-limonena, je zato zelo primerna surovina za pridobivanje tega ogljikovodika. Ta predelava oleum templini bi bila pri nas lahko zelo aktualna, ker imamo možnost predelave večjih količin jelkinih štoržev, a je plasman večjih količin tega olja v surovem stanju problematičen.

Iz smrekovih iglic (*Picea excelsa*) se dobi 0,15 do 0,25 % smrekovega eteričnega olja (oleum picea excelsa).

Tudi ta olja imajo prijeten duh s sledečimi karakteristikami:

(10): spec. teža	- 0,874 do 0,888
$n_D^{20}$	- -20 do -40 °
$n_D^{20}$	- 1,474 do 1,478
bornil acetat	- 6 do 12 %

Raztoplja se v treh do šestih volumnih 90 % alkohola.

Vzorci naših olj iz raznih krajev Notranjske in Dolenjske imajo sledeče karakteristike :



spec.teža - 0,8796 do 0,8803  
20° - - 37 do - 38,1  
α<sub>D</sub>  
n<sub>D</sub> 20° - 1,4730 do 1,47458  
kislinsko število - do 1,20  
bornil acetat - 9,69 do 10,53 %

Frakcije olja od 160 do 170°C vsebujejo l- pinen, od 170 - 175 °C sestoji iz zmesi l-felandrena in dipentena. Frakcije, ki oddestilirajo pri večjih temperaturah pa vsebujejo l-bornil acetat in kadinen. Pri frakcijah z nižjimi vrelišči je bil najden tudi ksanten. (10). Kx

Iz borovih iglic se dobi do 0,55 % eteričnega olja (oleum pini silvestris) - borovega eteričnega olja.

Nemška in švedska borova eterična olja imajo specifično težo 0,65 do 0,886, α<sub>D</sub> 20° - 2 do + 13 °, n<sub>D</sub> 20° 1,474 do 1,480, kislinsko število do 2,8, estri ( ~~x razlik~~ izraženi kot bornil acetat) 1 do 5,6%. Angleška borova eterična olja se razlikujejo od navedenih, ker so levosučna (10).

Nemška in švedska borova eterična olja vsebujejo H α pinen, angleška pa L α pinen . Nadalje vsebujejo ta olja tudi d-silvestren. Pri razmiljenju teh olj se dobi očetno kislino, ki je v olju vezana verjetno na borneol ali pa terpineol.

## P r e d e l a v a i g l i č e v j a v S l o v e n i j i

Prvi obrat za proizvodnjo eteričnih olj iz igličevja je pričel obratovati v Sloveniji v Dolenji vasi pri Cerknici že leta 1894. Kmalu za tem pa destilarna v Hotederžici in nato pa v Doljnem logatcu. Vse te tri destilarne je postavila tirolska tvrdka Brüder Unterweger iz Thal Asslinga pri Lienzu. Pozneje je pa vrhničan Pišker postavil destilarno na Vrhniki. Vse te destilarne so pridelovale predvsem jelkine in delno smrekine iglice.

Proizvodnja eteričnih olj iz igličevja se je pri nas zelo razvila po drugi svetovni vojni. V letu 1956 je obratovalo 14 destilarn.

Kapaciteta obratov za destilacijo eteričnih olj iz igličevja v Sloveniji :

Podjetje in kraj :	Število kotlov a 2000 l	
	stanje 1957	v gradnji v planu
Kmetijska zadruga Gornji Petrovci	2	
G G Maribor- Bukovica -Bobrovnik	1	
Gornja Lendava	1	
G G Novo mesto: Obrh pri Straži	3	
Kmetijska zadruga Sodražica	2	1
Kmetijska zadruga Struge		1
<del>Kmetijska zadruga Rog</del>		<del>1</del>
Kmetijska zadruga Rob		1
Zadružno lesnoindustrijsko podjetje "Smreka" Loški potok	3	
Kmetijska zadruga Begunje	1	
Kmetijska zadruga Cerknica	2	
Kmetijska zadruga Unec		2
Kmetijska zadruga Dolnji Logatec	4	
Podjetje "Jelka" Vrhnika	2	
Podjetje "Silvaproduct" Cajnarje	2	2
Bukovje	2	
Hleviše	2	
Hotedrščica	1	
Kmetijska zadruga Ig pri Ljubljani		1
Kmetijska zadruga Dolenja vas pri Ribnici		2
Kmetijska zadruga Podpreska /Dolenjsko/		2
Kmetijska zadruga Planina pri Rakeku		2
Kmetijska zadruga Prestranek		2
Kmetijska zadruga Knežak		2

S k u p n o :

28

18

Podjetje in kraj :	Število kotlov a 2000 l v planu
Kmetijska zadruga Domžale	2
"Silvaprodukt" Botajnova pri Polhov Gradcu Babno polje (Loška dolina)	2
S k u p a j :	6

Kapaciteta destilarn je bila v letu 1956 v eni izmeni  $28 \times 800 = 22.400$  kg igličevja dnevno odnosno letno (300 dni) 6.720 ton. Letna kapaciteta v dveh izmenah pa 12.540 ton.

Če upoštevamo destilarne v gradnji in planirane bo skupna kapaciteta v Sloveniji 52 kotlov t.j.  $52 \times 800 = 41.600$  kg igličevja v eni izmeni odnosno  $41,6 \times 300 = 12.480$  ton igličevja letno v eni izmeni ali pa 24.950 ton igličevja letno v dveh izmenah.

Dejansko se vrši proizvodnja povprečno v dveh izmenah zaradi neenakomerne sečnje. Ko je sečnja najbolj intenzivna, t.j. v jeseni, delona pozimi in spomladi, se dela večji del v treh izmenah, v poletnih mesecih, ko je zelo malo sečnje, ker so kmetje - dobavitelji vejevja, angažiranih na poljskih delih, se pa dela v eni izmeni ali pa celo prekine delo.

V letu 1957 se je proizvedlo okrog 23 ton eteričnih olj (po cenitvah podjetja "Silvaprodukt"). Iz tega sledi, da je bilo predelanih cca 9.000 ton igličevja. Obstoječe kapacitete destilarn (računano na dve izmeni) so bile izkoriščene cca 70 %.

Če računamo kot povprečno vrednost olja 4.000 din za kilogram, je bila vrednost proizvedenega olja v letu ~~1956~~ 1957 okrog 92 milijonov dinarjev. Ker <sup>so</sup> se pa ta olja v glavnem izvozila, (nad 90 %), smo dobili za ista 83.000 \$ odnosno okrog 50 milijonov deviznih dinarjev.

### Tehnološki postopek destilacije igličevja

Destilacija igličevja se vrši pri nas na sledeči način: Na mestu sečnje se papadlo vejevje iglavcev oklesti, ker pridejo v poštev le iglice z vejami do debeline 1 cm. Tako pripravljene vejice se potem zvežejo v butare in potem odpremiijo v obrat za destilacijo. Radi voluminoznosti surovine so prevozni stroški precej visoki, in morajo biti obrati za destilacijo čim bližje surovinski bazi (do cca 10 km). Destilarne kupujejo igličevje franko obrat in sicer po povprečni ceni 3 din za kg. Igličevje se vskladišči pod streho v plasteh, ki so lahko pozimi visoke do 4 m, a poleti do 2 m. V previsokih plasteh nastopijo razkrojni procesi pod vplivom mikroorganizmov, kar je zlasti nevarno v topli sezoni, ker vlaga in višja temperatura zelo ugodno vplivata na razvoj mikroorganizmov. Vsled teh bioloških procesov dobi eterično olje zelo neprijeten dah in je zato neuporabno v dišavne svrhe. U praksi prevladuje mnenje, da se dobi iz preležanih iglic (ko so nad 1 mesec v skladišču) višji izplen v oljih, kar potrjujejo avtorji kot Grehnew in Stanković. Grehnew je ugotovil, da se pri jelkinih iglicah pri vskladiščanju igličevja dviguje količina eteričnega olja in doseže maksimum po 15ih dneh. Do sličnega zaključka je prišel tudi Stanković (14) pri iglicah črnega bora in sicer pri vskladiščanju v zaprtem prostoru in odprtem prostoru. V zaprtem prostoru je dosegel maksimalno količino eteričnega olja po 14 dnevnem vskladiščanju. V odprtem prostoru pa po 13 dnevnem vskladiščanju. Meritve eteričnega olja je izvedel z indirektno metodo t.j. potom lomnega količnika eteričnega olja v benzolu. Po Stankoviću se dviga količina eteričnega olja v prvem primeru od 4,83 na 6,12 % (računano na suhe iglice) torej za cca 27 %, v drugem primeru (pri vskladiščanju na odprtem prostoru) pa od 5,38 na 8,79 % (računano na suhe iglice), torej za okrog 64 %. Vse te poizkuse je Stanković izvedel v zimskem času, to je od oktobra do februarja. Kot za eterična olja je Stanković ugotovil, da se tudi količina

klorofila in karotena zvišuje neko določeno dobo, ko so iglice ležale na skladišču. Tako navaja za klorofil in karoten maksimalno količino po 20 dnevnem vskladiščanju. Vse te poizkuse je izvedel Stanković v laboratoriškem merilu in zato z malimi količinami iglic. Da bi se čimbolj približali pogojem, ki so v proizvodnji, bi bilo potrebno izvesti poizkuse destilacije na polindustrijski napravi, t.j. vsaj na 50 kg igličevja za vsak poizkus.

Vejice se zrežejo na slamoreznici do dolžine cca 3 cm in napolnijo v bakreni kotel za destilacijo, opremljen s hladilnikom, kot je razvidno iz <sup>priloge</sup> ~~skice~~ l. Kotel ima dvojno dno od katerih zgornje je preluknjano, nad spodnjim dnom so bakrene kače z izvrtinami, skozi katere se uvaja direktna para v kotel. Za uvajanjem pare se zniža vrelišče eteričnih olj po zakonu o parcialnih pritiskih, ter vodna para <sup>z</sup> ~~v~~ <sup>em</sup> oljja kondenzira v hladilniku in odteka destilat v florentino, kjer se olja ločijo od vode. Florentine, ki se pri nas uporabljajo v ta namen so nepravilno dimenzionirane odnosno imajo premašo prostornine in sicer do 5 litrov mesto vsaj 15 litrov. Če imamo 2000 literski kotel s <sup>presekom</sup> ~~premerom~~  $1\text{ m}^2$  je odtok destilata 60 litrov na uro. Ako računamo, kot navaja strokovna (19) literatura, da je za ločbo terpentinskega olja od vode potreben čas  $1/4$  ure pri  $25^{\circ}\text{C}$  mora imeti florentina 15 litrov vsebine da se doseže popolna ločba olja od vode. Na osnovi obratnih poizkusov ta nedostatek majhne prostornine florentine delno rešijo na ta način, da hladijo destilat le do cca  $50^{\circ}$ , ker je pri višji temperaturi ločba olja od vode hitrejša. Pri tem pa izhlapi del olja in bi se izplačalo te izgube znižati s postavitvijo večjih florentin. Na osnovi specifičnih tež se višina odtoka olja in vode regulira tako, da imamo kontinuirni odtok olja in vode.

Eterična olja, ki se dobe na ta način vsebujejo mehanične nečistoče in so zato motna. Zaradi tega jih je treba prefiltrirati, da se dobi popolnoma bistra tekočina.

zpljen na oljih zavisi od vrste dreves in številnih drugih

faktorjev kot n.pr. terena, kjer raste drevo, letne dobe, koliko časa je igličevje ležalo v skladišču in način vskladiščenja. O kvaliteti teh olj je bilo že navedeno.

Izdestilirane iglice se uporabljajo za proizvodnjo pare za obrat, zakar pa zadostuje okrog polovica iglic, ostala polovica pa ostane neizkoriščena odnesno jo v mali meri odjemljejo kmetje za steljo.

Nekatere destilarne izdelujejo tudi tzv. "smrečni ekstrakt" to je vodni izvleček iz iglic. Za proizvodnjo tega ekstrakta se potem, ko je bila navedena etrično olje, napolni destilacijski kotel za vodo in kuha okrog 3 ure. Tako dobljena raztopina, ki vsebuje 2 - 4 % raztopljenih snovi se potem odvede iz kotla in koncentrira v odprtih izparilnikih za dvojnim dnom, ki se grejejo s paro. Koncentracija se vrši do koncentracije 60% suhe snovi. Koncentriranje te vodne raztopine so vršili do nedavno s toplotno neizoliranimi duplikatorji. Šele na mojo pobudo so v zadnji dobi izvedli toplotno izolacijo duplikatorjev. Za koncentracijo te razredčene raztopine (2 - 4 %) so potrebne velike količine pare in v zvezi s tem večja kapaciteta parnega kotla. Ker je v destilarnah pogosto grlo proizvodnje parni kotel, so morali čisto ustaviti destilacijo iglic, da so lahko koncentrirali vodne raztopine, kar seveda močno dvigne proizvodne stroške pri izdelavi smrečnega ekstrakta. Kurivo pa pri izdelavi manjših količin ekstrakta ni problem, ker ostane po odstranitvi eteričnih olj kot omenjeno še skoro polovico neizkoriščenih izdestiliranih iglic.

Proizvodnji stroški predelave jelkinih vejic v obratu, ki ima tri kotle a 2000 litrov za delo v eni izmeni.

#### Investicije.

Stavbe . . . . .	10,000.000
Oprema: 3 destilacijski kotli . . . . .	3,000.000
parni kotel . . . . .	<u>1,000.000</u>

S k u p a j : 14,000.000

Proizvodni stroški:

2,4 ton igličevja a 3.000 din . . . . .	7.200	din
pogonska energija . . . . .	1.000	"
delovna sila 3 x 8 ur a 60 din . . . . .	1.440	"
38 % soc.zavarovanje . . . . .	475	"
10 % stanovanjski sklad . . . . .	144	"
1,5 % prispevek za kadre . . . . .	22	"
splošni stroški . . . . .	<u>1.500</u>	"

Skupni dnevni stroški : 11.811 din

Letni stroški (300 dni) : 3,543.300 din

Amortizacije :

zgradbe od 10,000.000 - 1,4 % . . . . .	140.000	din
oprema od 4,000.000 - 7 % . . . . .	280.000	"
obresti na osnovna sredstva od 14,000.000 - 6 % . . . . .	<u>840.000</u>	"

Amortizacija skupaj : 1,260.000 din

Vzdrževanje :

stavbe od 10,000.000 - 1 % . . . . .	100.000	din
oprema od 4,000.000 - 2 % . . . . .	80.000	"
zavarovanje od 14,000.000 - 0,28 % . . . . .	<u>39.000</u>	"

Vzdrževanje skupaj: 219.000 din

Sumarij vseh stroškov :

Investicijski Proizvodni stroški . . .	3,543.300	din
Amortizacija . . . . .	1,260.000	"
Vzdrževanje . . . . .	<u>219.000</u>	"

Skupni letni stroški : 5,022.300 din

Pri letni predelavi 720 ton igličevja jelke se pri 0,25 % izplenu dobi 1.800 kg eteričnega olja.

Pri skupnih letnih stroških 5,022.300 din je ~~z~~ lastna polna lastna cena za 1 kg jelkinega eteričnega olja 2.789 dinarjev

Vse te kalkulacije so bile izvedene s predpostavko, da je bila izvedena gradnja destilarnā z lastnimi finančnimi sredstvi.

Možnosti rentabilnejše predelave igličevja.

Navedene analize prikazujejo, da lahko dobimo iz igličevja poleg eteričnih olj tudi druge dragocene proizvode. Ker pa je plasman teh proizvodov omejen, je potrebno izdelati več postopkov predelave igličevja, ki bi nam omogočili pridobivanje večjega števila produktov s čim nižjimi proizvodnimi stroški.

Prikazana sta tu dva načina predelave igličevja :

- 1) Zboljšanje dosedanje proizvodnje eteričnih olj in vodnega ekstrakta iz jelkinih in smrekovih iglic
- 2) Pridobivanje eteričnih olj in klorofila iz jelkinih iglic.

1) Zboljšanje dosedanje proizvodnje eteričnih olj in vodnega ekstrakta iz iglic.

Kot že omenjeno se še danes vrši destilacija eteričnih olj skoro enako kot pred 50imi leti. Še danes obstojajo obrati, ki nimajo izoliranih destilacijskih kotlov in potrebujejo zato več pare kot bi bilo sicer potrebno in s tem v zvezi večji parni kotel. Šele zadnje leto je par obratov na mojo pobudo izvedlo izolacijo. To je evidenten dokaz premajhne strokovnosti osebja v teh obratih.

Voda, ki izhaja iz florentine se ne izkorišča. Na osnovi analiz sem ugotovil, da ta voda vsebuje še okrog 0,18 % raztopljenih eteričnih olj. Če računamo, da odteče iz florentine 420 litrov vode, pri destilaciji 800 kg iglic, je v tej vodi raztopljenih 0,756 kg olj. Iz tega sledi, da pri destilaciji vseh 1000 kg iglic izgubimo 0,945 kg eteričnih olj.

Izvedenih je bilo več primerjalnih poskusov destilacije jelkinih iglic :

- 1) Destilacija zrezanih iglic kot to vrše običajno v naših destilarnah.
- 2) Destilacija zrezanih iglic, kjer se voda iz florentine kontinuirno vrača v destilacijski kotel.



- 3) Destilacija zrezanih iglic in zmletih iglic (mletje se je vršilo v kolodrobu), brez vračanja vode iz florentine v destilacijski kotel.
- 4) Destilacija zrezanih in zmletih iglic s kontinuiranim vračanjem vode iz florentine v destilacijski kotel.

Iz teh poizkusov je tudi razvidno, kakšna je razlika v dobitku na eteričnem olju, če izvajamo destilacijo le na zrezanih ali pa na zrezanih in potem zmletih iglicah.

Rezultati teh poizkusov so bili sledeči :

Stanje surovine	Količina	Način destilacije	Dobitek na olju	Razlika
Zrezane <del>iglice</del> vejice	50 kg	običajni	100 ml	} 25 ml
zrezane vejice	50 kg	s povratno vodo	125 ml	
zrezane vejice	50 kg	običajni	147 ml	} 37 ml
zrezane vejice	50 kg	s povr. vodo	177 ml	
zmlete vejice	50 kg	običajni	55 ml	} 56 ml
zmlete vejice	50 kg	s povr. vodo	101 ml	

Vsaka dva primerjalna poizkusa sta bila izvedena že v teku 48 ur, ker so bile dobavljene vejice že zrezane in zaradi tega hitreje pada procent eteričnih olj. Na isti partiji vejic smo izvedli najprej običajno destilacijo, nato pa še destilacijo s povratno vodo, da ne bi nastal dvom, da se dobi nižji procent eteričnih olj pri običajni destilaciji zaradi izgub na oljih vsed ležanja iglic v zrezanem stanju.

Pri vejicah, ki so bile le zrezane vidimo, da je povprečna razlika na 50 kg vejic 31 ml olja t.j. 620 ml / 1000 kg vejic. Pri zmletih iglicah pa celo 56 ml olja odnosno 1200 ml/1000 kg vejic. Pri običajnem načinu destilacije se je uporabljala pri omenjenih poizkusih direktna para, pri destilacijah s povratno vodo pa indirektna para in se je v ta namen dodala v kotel potrebna količina vode. Izvedeni so pa bili tudi poizkusi kjer

se je uporabila direktna para tudi pri destilaciji s povratno vodo. Vendar smo dobili tudi v tem primeru enake rezultate.

Uporaba direktne pare pri destilaciji iglic s povratno vodo ima prednost pred uporabo indirektna pare v tem, da pri uvedbi tega postopka niso potrebne dodatne investicije pri naših obstoječih obratih, kjer se vrši kot omenjeno, destilacija vejic z direktno paro.

Iz objektivnih razlogov niso bili izvedeni poskusi na smrekovih in borovih iglicah. Ni pa razlogov, da se ne bi tudi v tem primeru dobilo slične rezultate z ozirom na topnost teh olj v vodi, ki je slična. Iz navedenega sledi, da se<sup>z</sup> destilacijo zrezanih ~~iglic~~<sup>vejic</sup> s povratno vodo pridobi 620 ml olja na 1000 kg vejic odnosno 520 gr olja t.j. okrog 55 % olj, ki so raztopljena v vodi, ki odhaja iz florentine.

Pri zmletih iglicah se pa dobi celo več olj, kar pa ni ~~aktualno~~ aktualno, ker se v praksi zmlate iglice ne bodo destilirale iz razlogov, ki jih bom kasneje navedel.

Za destilacijo vejic s povratno vodo pri direktnem parnem gretju je predpogoj dobra izolacija destilacijskega kotla, ker se sicer nabere v kotlu prevelika količina kondenzirane vode zaradi zunanjega hlajenja.

Slično kot pri vejicah, lahko po tem načinu destilacije tudi pri destilaciji jelkinih štoržev pridobimo nazaj večji del v vodi raztopljenih eteričnih olj. Na <sup>prilogi</sup> sl. 2 je razvidno, da ~~sa~~ ~~preureditev~~ obstoječih destilacijskih naprav za destilacijo s povratno vodo niso potrebne nobene dodatne investicije.

Kot že omenjeno so bili izvedeni tudi poskusi za ugotavljanje razlik na izplenih na eteričnem olju pri zrezanih vejicah in zrezanih ter zmletih vejicah.

Rezultati teh poskusov so bili sledeči:

Stanje surovine	Količina	Način destilacije	Dobitek na olju	Razlika
Nezmlete vejice	50 kg	običajni	100 ml	45 ml
zmlete vejice	50 kg	običajni	55 ml	
nezmlete vejice	50 kg	običajni	147 ml	62 ml
zmlete vejice	50 kg	običajni	85 ml	
nezmlete vejice	50 kg	s pov.vode	125 ml	24 ml
zmlete vejice	50 kg	s povr.vode	125 ml	
nezmlete vejice	50 kg	s povr.vode	177 ml	47 ml
zmlete vejice	50 kg	s povr.vode	130 ml	

Destilacije so bile izvedene z jelkinimi vejicami z običajnim načinom destilacije (brez vračanja vode iz florentine v destilacijski kotel) in z destilacijo, kjer se voda iz florentine vrača v destilacijski kotel ter uporablja indirektno parno gretje (destilacija s povratno vodo).

Izplen na oljih pri zmletih odnosno razvlaknjenih vejicah je nižji kot pri nezmetih zrezanih iglicah. Kje je vzrok temu pojavu nisem raziskal, pač pa sem mnenja na osnovi izkušenj pri izdelavi klorofila, da je temu vzrok klorofil, ki zelo močno absorbira eterična olja v fazi mletja vejic.

Iz vsega tega sledi, da se dobi najboljši izplen na olju, če vršimo destilacijo nezmetih odnosno nezrezanih iglic tako, da vračamo vodo iz florentine v destilacijski kotel. Dobi se na ta način okrog 0,5 kg eteričnega olja na tono vejic več, kot pa po dosedanjih načinih destilacije.

S tem, da se vrača voda iz florentine v destilacijski kotel se dobi na koncu destilacije kotel skoro poln vode, v kateri so raztopljene vodotopne komponente vejic. Če to vodno raztopino potem koncentriramo se dobi že omenjeni ekstrakt tkzv. smrečni ekstrakt, katerega potrebnik je bila do sedaj fizikalna terapija. V naših obratih za destilacijo iglic se vrši koncentracija te raztopine v odprtih isparalnikih, ter se zato

potrošijo velike količine goriva, ker ima ta raztopina le 2 do 3 %no koncentracijo in se potrebuje za izdelavo 1 kg 50%nega ekstrakta 16 do 26 kg pare, zavisno od koncentracije raztopine ne upoštevajoč pri tem razmeroma velike toplotne izgube.

Pri izdelavi manjših količin "smrečnega ekstrakta" je potrebna le večja kapaciteta parnega kotla, ker kot že omenjeno se uprabi pri destilaciji le okrog polovico izdestiliranih iglic za kurjavo, ostala količina pa ostane neizkoriščena. V primeru pa, da bi izdelali ekstrakt iz vseh razpoložljivih vejic, je pa nujno, da izvedemo koncentracijo razredčene vodne raztopine v več stopenjskem vakuum izparilniku, ker bi le na ta način zadostovale izdestilirane vejice za izvedbo destilacije in koncentracije vodne raztopine.

Pri številnih poskusih, ki sem jih izvedel na polindustrijski napravi sem ugotovil, da se z enim samim kuhanjem (brez izpiranja) dobi iz 1 tone svežih smrekovih ali pa jelkinih iglic okrog 90 kg suhega ekstrakta. Izpiranje vejic ni rentabilno, ker se dobi preveč razredčene raztopine.

Vodotopni ekstrakt vsebuje razmeroma visok procent sladkorjev. Iz 100 kg suhega ekstrakta sem dobil 10 do 15 litrov 100 %nega alkohola potem vrenja. Po odstranitvi sladkorjev potem alkoholnega vrenja ekstrakt ne izgubi svojih lepilnih lastnosti.

Izvedel sem številne poskuse uporabe tega tkež: "smrečnega ekstrakta" in ugotovil, da se ta ekstrakt lahko koristno uporabi kot lepilo za papir in lepenko, kar so dokazali tudi preizkusi v kartonažni tovarni v Ljubljani. Zaradi njegove temne barve bi prišel v poštev le za temnejše vrste papirja.

Nadalje mi je uspelo izdelati iz ekstrakta lepila za proizvodnjo vlaknenih, ivernih in vezanih plošč. Ta lepila se po svojih lastnostih ne razlikujejo od lepil na bazi fenolformaldehidnih smol in to v pogledu trdnosti kakor tudi odpornosti proti vpijanju vode. Izdelava teh lepil je vezana

na zelo nizke investicijske stroške. Razredčen ekstrakt ni potrebno koncentrirati, pač pa se izločijo lepilne snovi potom obarjanja s formaldehidom. Težava v tej predelavi ekstrakta je v tem, ker je potrebno tčno ugotoviti pod kakšnimi pogoji je treba izvesti ločbo lepilnih snovi t.j. temperatura, pH, čas obdelave itd. Nadalje je potrebno izvesti sistematične poizkuse, da se ugotovi točne pogoje za lepljenje lesa. Uspelo nam je izdelati iverne plošče in vezane plošče s tem lepilom s presenetljivimi lastnostmi v pogledu mehanske trdnosti in odpornosti proti vodi (po 24 urnem kuhanju v vodi je ostala plošča neizpremenjena). Po ponovitvi teh poizkusov nam pa žal ni uspelo več izdelati kvalitetnega lepila. Potrebno bo to delo nadaljevati, ker bi se na ta način lahko rešil problem lepil za lesno industrijo in to predvsem za izdelavo <sup>ivernih</sup> vezanih plošč, kjer je lepilo najdražja komponenta (8 % lepil računano na suho iverne plošče) in smo v tem pogledu vezani na uvoz. S tem bi bil problem plasmana vodnega ekstrakta popolnoma rešen in to pod zelo ugodnimi ekonomskimi pogoji.

Nadalje so v teku tudi poizkusi, da se ugotovi, da-li bi bilo možno uporabiti ekstrakt v krmilne namene, kjer bi nadomestil melaso. Ing. Sirnik je izvedel v ta namen analize smrekovga in jelkinega ekstrakta in dobil sledeče rezultate, izračunane na suho snov ekstrakta :

	Ekstrakt jelke	Ekstrakt smreke
Pepel	8,37 %	9,94 %
Sur. beljakovine	8,76 %	10,61 %
Vlaknina	-	-
Sur. maščobe	0,78 %	0,87 %
Brezduš. izvleček	82,09 %	78,57 %
Organska snov	91,63 %	90,05 %

Iz navedenega je razvidno, da obstoja možnosí uporabe vodnega ekstrakta za izdelavo številnih produktov in s tem rešitev problema kompleksnega izkoriščanja vejic iglavcev.

Tehnološki postopek destilacije eteričnih olj iz vejevja iglavcev s povratno vodo je razviden iz priloge 2.

Po tem postopku predelave jelkinih vejic se <sup>dobi</sup> mesto 2,5 kg olja na tono vejic - 3 kg olja t.j. 1/2 kg več olja kot po dosedanjih načinih destilacije. Ker se proizvodni stroški pri tem ne zvišajo, je plc v tem primeru:

Skupni letni stroški za predelavo 720 ton igličevja so 5.022.000 dinarjev (glej stran 21). Pri ~~vsj~~ 0,3 %nem isplenu se dobi 2.160 kg eteričnega olja. Iz tega sledi, da je plc dobljenega eteričnega olja 2.375 din/kg. Z osirom na dosedanji način destilacije, ko je plc 2.789 din/kg, se s tem načinom poceni proizvodnja za 414 din/kg eteričnega olja odnosno 17,4 % in to brez dodatnih investicij. Razen tega se pa pri tem postopku dobi istočasno vodno rastopino odnosno tkzv. smrečni ekstrakt.

## 2) Pridobivanje klorofila in eteričnih olj iz jelkinih iglic

Klorofil, zeleno listno barvilo se nahaja v vseh zelenih rastlinah, od enostavnih alg in purpur bakterij do svetnih rastlin.

V zelenih listih in rastlinskih delih se klorofil ne nahaja v prosti obliki marveč skupno z rumenimi pigmenti karotinem in ksantofilom, vezan s beljakovinami. Ti kromo proteidi so obstojni proti svetlobi, kisiku, ki je v zraku in ogljikovi kislini.

Če opazujemo prerez lista pod mikroskopom, bomo opazili med listnimi celicami številne okrogle, ovalne ploščice, ki vsebujejo zeleni pigment v obliki malih kroglic odnosno pikic. Te tvorbe imenujemo kloroplaste, barvane kroglice pa grana.

nosilci grane so nosilci sinteze ogljikovih hidratov iz  $\text{CO}_2$  in  $\text{H}_2\text{O}$ .

Klorofilni beljakovinski kompleks se lahko ekstrahira z destilirano vodo pri nizkih temperaturah. Vodne raztopine tega kloroplastina se obarvane temnozeleno in pri pH 7,2 do 7,4 in 2 do 4<sup>o</sup> C ostanejo več mesecev neizpremenjene.

Kloroplastin sestoji iz delcev raznih velikosti. Poedini kromoproteidni delček, ki se nahaja v grani je nekoliko večji od 15 krat 250 m $\mu$ . Na osnovi opažanj z elektronskim mikroskopom se sklepa, da imajo grane verjetno lamelarno zgradbo.

Če se vodno raztopino kloroplastina strese z etrom, se barvilo v etru ne raztoplja. Z dodatkom soli se pa cepi kromoproteid ter preidejo klorofil, karotin in ksantofil v raztopino, med tem ko protein ostane raztopljen v vodi, a delno pa se inkosmiči na mejni plasti med vodo in etrom. V etru se raztoplja določena količina lipidov.

Kloroplastini imajo sledeči sestav (po Stoll-u) (18):

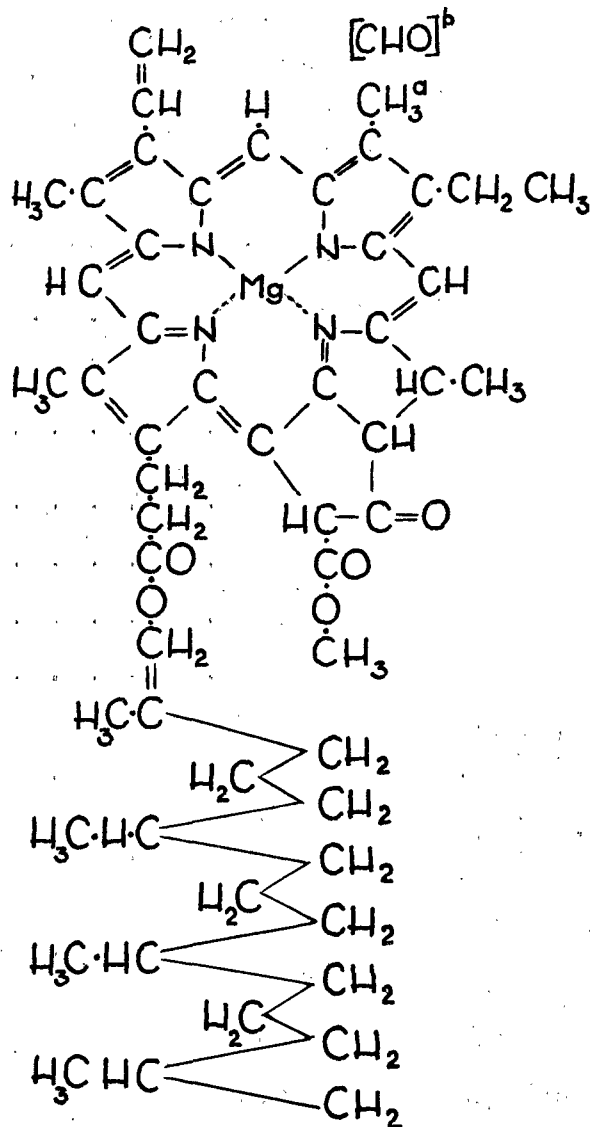
Protein . . . . .	68,9 %
Lipoidi ,vključno kisik	<u>30,1 %</u>
Skupno . . . . .	99,0 %
Klorofil . . . . .	7,46 %
Karotin . . . . .	0,40 %
Ksantofil . . . . .	<u>0,17 %</u>
Skupno . . . . .	8,03 %

Protein sestoji iz številnih aminokislin, kot glutaminska kislina, triptofana, tirozina, histidin-a, arginin, fenilalanin, cistin, metionin, asparaginska kislina, prolin. Mnogi kloroplastini vsebujejo tudi glukoproteidne komponente (n.pr. liliaceae aspidistra elatior).(11)

Klorofil, ki se nahaja v kloroplasti sestoji iz dveh komponent, t.j. klorofil a in klorofil b. Ti dve komponenti se nahajata v razmerju 3 : 1, ki je v zelenih rastlinah skoro stalno.

Pri sušenju zelenih listov se kloroplastini razcepijo v posamezne komponente. Ubičajni zeleni listi vsebujejo 0,6 do 1,2% (pogosto do 3%) klorofila in 0,07 do 0,2% karotinoidov, računano na suho snov.

Jeseni, ko listi porumene, se klorofil razkroji in ostanejo karotinoidi, ki dajejo svojo barvo listom. Produkti razkroja klorofila pa gredo v stebela dreves. Kot že omenjeno obstojata dve vrsti klorofila in sicer klorofil a in klorofil b. Ti dve obliki se lahko ločita z ustreznimi metodami. Sestava obeh klorofilov je danes že dognana po zaslugi Willstätter-ja, Stoll-a, Wiedemann-a, Conanta, zlasti pa Fischer-ja in njegovih učencev.





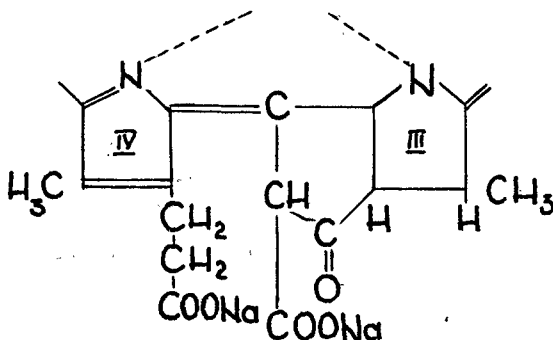
Visoko število kemijsko aktivnih sunstituentov na pirolovih obročih, način vezave Mg atoma in celotna zgradba molekule nam že razloži veliko biološko aktivnost klorofila in njegov pomen v prirodi. Alkohol fitol je n.pr. sestavni del številnih vitaminov (vitamin E, vitamin K).

Klorofil je biološko zelo aktiven, ker je njegova molekula zelo neodporna proti kemijskim in fizikalnim vplivom. Če delujemo na klorofil s slabimi kisljinami, se odcepi Mg atom, s slabimi lugi pa odcepijo zaestreni alkoholi fitol in metanol.

Običajni tehnični klorofil, ki vsebuje 10 do 95 % čistega klorofila, je zmes a in b komponent v istem razmerju kot v naravi t.j. 3 : 1. Zato se bodo tu obravnavale lastnosti te zmesi ne pa poedinih komponent posebej.

Z ozirom na praktično uporabo klorofila bi se tu omejil predvsem na vpliv alkalijskega klorofila.

Pri obdelavi klorofila s slabimi alkalijami nastopi odcep obeh zaestrenih alkoholov - fitola in metanola ter ostanejo tako dve prosti karboksilni skupini na 10 in 7 C atomu.



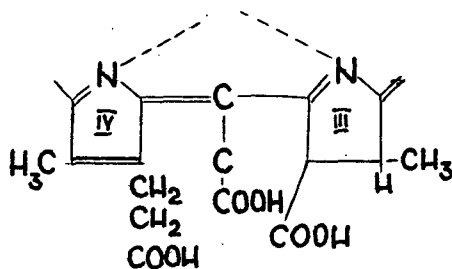
Nastane tako klorofilin a in klorofilin b. Po nadaljni obdelavi z alkalijami se tvorijo alkalne soli klorofilinov, ki so topne v vodi z razliko od klorofilinov, ki niso topni v vodi. pH teh raztopin mora biti nad 7, sicer se izloči netopni klorofilin. Klorofilin a in klorofilin b so v teh preparatih v razmerju 3 : 1 kot v naravnem klorofilu. Potek tega "omiljenja"

je razviden v gori navedenih strukturnih formulah.

Odcep obeh alkoholnih skupin poteka z enako hitrostjo. Fitilni alkohol ni tako močno vezan v klorofilni molekuli kot metanol. Zato se fitol odcepi že pod vplivom encima klorofilaze. Klorofilaze se nahaja v rastlinah večji del le v manjših količinah in je netopna v klorotopilih, ki raztapljajo klorofil. Pri odcepu fitola ostane vezana na lo C atomu propionska kislina ~~ga~~ medtem ko pa je ostali del molekule klorofila neizpremenjen. Dobe se tako klorofilidi a in b, ki imajo isto barvo kot izvorni klorofil. Ta preparat je zelo občutljiv proti kemijskim in fizikalnim izpremenbam. Če se pa vrši ta razcep v prisotnosti metilnega ali pa etilnega alkohola se pa fitilni ostanek nadomesti s metilnim ali pa etilnim ostankom. Na ta način se dobi spojina ki vsebuje mesto fitola etilni ali pa metilni alkohol. Te spojine se imenujejo metil ali pa etilklorofilidi, ki se izolirajo v kristalni obliki. "Kristalizirani klorofil" ki ga je dobil l. 1882 Borodin ni drugo etil klorofilid. Klorofilidi se izdelujejo tako, da ekstra bismo s alkoholom klorofil iz listov v prisotnosti klorofilaze.

Čiste natrijeve in kalijeve soli klorofilinov so zelene brez kristalne snovi, katerih vodne rastopine so zelene barve brez fluorescence. te soli se označujejo z imenom "vodotopni klorofilin". Komercialni produkti pa niso čisti klorofilini ampak smesi klorofilida, klorofilina, izoklorofilina, rđdina in klorina. Vodotopni klorofilin je v vodi 100%tno topen. V 50%tnem alkoholu je topen v razmerju ~~ga~~ 0,3 ~~do~~ 0,4 : 100. Alkalne soli niso topne v oljih in maščobah, pač pa so topne proste kisline.

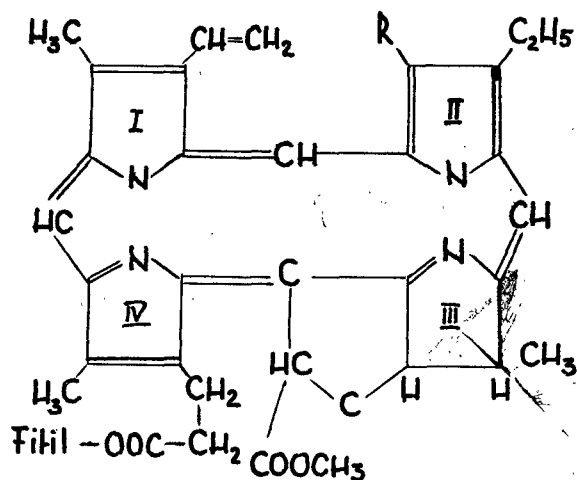
Če izvedemo omiljenje klorofila z alkalijami v vrgčem nastane nadaljna sprememba v molekuli in sicer se izociklični obroč V. odpre in tvori tretja karboksilna skupina.



Ta spojina se imenuje izklorofilin.

Izklorofilin je zelenočrna barve in imajo njegove alkalne snovi močno fluorescence.

Med tem ko nastane pri alkalni obdelavi klorofila omiljenje, delujejo slabe kisline kot n.pr. oksalna kislina ali razredčena solna kislina na magnezij, ki se izloči in nadomesti z dvema vodikovima atomoma, ki se vežeta na koordinativno vezane dušikove atome. Pri tem ostane ostala struktura molekule neizpremenjena in to predvsem obe estrovi skupini in izociklični obroč. Ti spójini brez Mg se imenujejo feofitin a in b.



Magnezij se lahko ponovno uvede v molekulo in se tako tvori zopet klorofil.

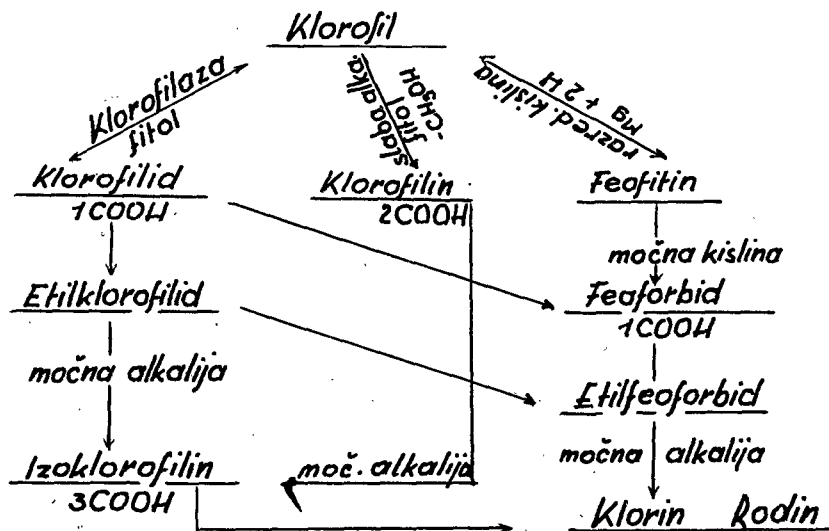
Če feofitin obdelujemo z koncentrirano solno kislino se odcepi fitilni ostanek tvori fitilni ostanek in tvori feo-forbid a in b. Z metilnim alkoholom in solno kislino se tvorijo odgovarjajoči estri, ki imajo mesto fitilnega ostanka metil-alkoholni ostanek. To so metilfeoforbidi, ki zelo dobro kristalizirajo.

Feofotoni, ki ne vsebujejo magnezija, niso več zeleni, pač pa očižne barve. Krosti feofetin je modročrni vosek, katerega

raztopina je olivnorujave barve v večjih plasteh pa rdeča. Je slabo topen v vročem in mrzel alkoholu, bolj topen v etru, dobro se pa raztaplja v benzolu in kloroformu. V petrol etru je netopen.

S kovinskimi solmi se feofitin zelo dobro veže in tvori močno obarvane in obstojne kompleksne spojine. Pri tem zavzame kovina mesto magnezija. Z bakrovim acetatom n.pr. se tvori bakrov feofitin, ki se imenuje tudi "bakrov klorofil". Ta spojina je intenzivno zelene barve tudi pri veliki razredčitvi. Raztopina ne fluorescira. "Bakrov klorofil" je odpornejši od pravega Mg-klorofila proti kislinam. Raztopine "cinkovega klorofila" so zelene. Tudi srebro, nikel, železo, mangan in druge kovine se lahko uvedejo v feofitin.

Iz izoklorofilina s toplo obdelavo s kislino ali iz etilfeoforbida potem obdelave v vročem z močnimi alkalijski se dobe dve spojini in sicer klorin  $\text{C}_6$  in rodin  $\text{C}_7$ . Klorin in rodin sta izoklorin a in izoklorin b brez magnezija. Z nadaljno obdelavo teh spojin z vročimi koncentriranimi alkalijski pod pritiskom se odcepi  $-\text{CH}_2\text{COOH}$  skupina in tvorijo porfirini. Porfirini so rdeče obarvane snovi z eno ali dvema karboksilnima skupinama. Iz strukture porfirina se lahko vidi sličnost sestava bistrega in listnega in krvnega barvila



Kot je razvidno iz navedenega, je klorofil zelo odporen proti alkalijam in kislina.

Bakrov feofitin je pa obstojnejši proti kislina kot pravi klorofil. Ravno tako so tudi obstojnejši bakrovi klorofilini.

Tehnološki postopek pridobivanja klorofila in eteričnih olj iz jelkinih iglic

Kot surovina za izdelavo klorofila se še vedno najbolj uporabljajo koprive, ker tudi s primernim sušenjem obdrže večji del klorofila v neizpremenjeni obliki. Osušene koprive se lahko konzervirajo daljšo dobo in je na ta način omogočena koncentracija večjih količin na mestu predelave. Obstojajo zato v inozemstvu večji obrati za izdelavo klorofila iz kopriv, ki to surovino tudi uvažajo. Tako n.pr. tudi Jugoslavija izvažajo koprive, ki jih v inozemstvu uporabljajo v ta namen. Z ozirom na to da tudi pri nas narašča potreba po klorofilu predvsem za kozmetično industrijo, so bili začetni poskusi v naših zainteresiranih podjetjih pridobivanja klorofila iz kopriv. V kolikor mi je znano, ni uspelo najti primerne postopka, ki bi bil za naše razmere ekonomsko utemeljen. Po naših analizah, ki so bile izvedene na osnovi primerjav s klorofilom, ki ga je izdelalo podjetje Merck (Nemčija) vsebujejo koprive 1,65 % klorofila, smrekove iglice 0,79 % klorofila, borove iglice 0,76 % klorofila in jelkine iglice 0,65 % klorofila (računano na suho snov). Iz tega sledi, da je za 1 kg klorofila potrebno predelati 60,6 kg kopriv ali 149 kg jelkinih iglic.

Če računamo, da je cena 1 kg suhih kopriv 40 din, a cena igličevja 5 din/kg ( t.j. za suhe vejice 10 din/kg), so stroški za izdelavo 1 kg klorofila :

60,6 kg kopriv à din 40. . . . .	2,424.- din
149,0 kg jelkinih iglic à 10 din . . .	1,490 - "

Iz tega sledi, da so jelkine iglice cenejša surovina za izdelavo klorofila.

Kot smo pri izdelavi klorofila v polindustrijskem merilu opazili, se količina klorofila v iglicah sezonsko zelo ne izpreminja, vendar pa sistematični poskusi v tem pogledu niso bili izvršeni. Zaradi tega je možno pridobivati klorofil iz iglic celo leto, kljub temu, da je v ta namen potrebna sveža surovina. Med tem, ko se pri predelavi kopriv dobi le klorofil, nam igličevje daje poleg klorofila še zelo cenjena eterična olja, kar še bolj utemeljuje predlog uporabe igličja za proizvodnjo klorofila kakor pred uporabo kopriv v ta namen. Nadalje bi <sup>omenil</sup> ~~omeljal~~, da so koprive dober izvozni artikel, med tem, ko igličevje propada neizkoriščeno v gozdu.

Iz navedenih razlogov <sup>sem</sup> bi smatral koristno, da preštudiram možnost pridobivanja klorofila iz igličevja.

Pri študiju postopka predelave iglic je potrebno upoštevati značilnost surovine. Za pridobivanje klorofila in eteričnih olj je osnovne važnosti čim bolj sveža surovina. Zaradi voluminoznosti vejica so transportni stroški razmeroma zelo visoki, zlasti v odnosu na ceno te surovine, ki je zelo nizka. Iz tega razloga ne bi bila ekonomična predelava velikih količin na enem samem mestu. To je pa lahko izvedljivo le, če postopek ne zahteva velikih investicij odnosno, da je potrebna razmeroma enostavna in cenena oprema.

Pri postopkih ekstrakcije klorofila, kot jih navaja literatura se uporabljajo razna gorljiva topiva kot eter, petroleter itd. Kako se pa dejansko vrši proizvodnja klorofila v industriji pa ni objavljeno, ker to ni v interesu producentov. Da se izognemo nevarnosti požara, sem izdelal postopek z uporabo alkohola in trikloretilena. V literaturi nisem zasledil, da bi že kdo uporabljal trikloretilen kot topilo pri proizvodnji klorofila. Trikloretilen ima prednost pred drugimi topili, ker se zaradi večjih specifične teže lažje in hitreje loči od vode, ter je negorljiv. Kot že omenjeno, je zaradi transportnih stroškov surovine najbolj primerna predelava igličevja v malih obratih in zato ne smemo

računati na visokokvalificirano delovno silo. Iz navedenih razlogov mora biti postopek čimbolj enostaven, vsaj do izdelave surovega klorofila. Čiščenje klorofila se bi pa lahko vršilo v centralnem mestu, kjer bo na razpolago visokokvalificiran kader in potrebne precizne merilne naprave.

Z ozirom na to, da imamo v Slovnaiji od iglavcev v glavnem le smrekove in jelkine sestoje, so bili izvršeni poizkusi za pridobivanje klorofila le iz teh vrst igličevja.

Klorofil se lahko ~~ekstrahira~~ <sup>ekstrahira</sup> samo iz svežih vejic jelke in smreke, ker se na ta način dobe tudi eterična olja, ki pri sušenju izpare, a klorofil pa razkroji. Igllice je potrebno najprej zmlati. Po naših izkušnjah je za mletje svežih iglic zelo primeren kolodrob. Dobimo na ta način material, ki je toliko razvlaknjen, da se iz njega dobro izluži klorofil, ter prodira topilo dobro skozi celo plast. Opazili smo, da je klorofil v tej fazi zelo občutljiv na toploto, ki ga razkroja. Zato je treba pri mletju paziti, da se igllice preveč ne segrejejo. Jelkine igllice se veliko hitreje zmeljejo kot smrekove in so zato primernejše za pridobivanje klorofila. Za mletje igličevja smo uporabljali polindustrijski kolodrob.

Zmlate igllice se dajo v baterijo 4 difuzerjev, kjer se je vršila ekstrakcija s alkoholom po protitočnem principu. Uporabljeni difuzerji <sup>ji so bili</sup> ~~smekasti~~ iz železne pločevine cilindrične oblike, nad dnom imajo sito in bakreno kačo za indirektno parno gretje, odvodno cev na dnu in odvodno cev na vrhu difuzerja. Dovod topila je bil na dnu difuzerja, odvod pa na vrhu difuzerja. Ta način odvoda in dovoda topila je bil izvršen iz praktičnih razlogov vendar ~~je~~ bi pa bilo pravilnejše obratno, kot bo potrebno izvajati v industrijskem merilu. Za ekstrakcijo klorofila je potreben vsaj 70 %ni alkohol, ker je v nižjih koncentracijah klorofil slabo topen. Kot navaja literatura se kot topilo uporablja aceton in alkohol (18). Z ozirom na pomanjkanje acetona pri nas sem se

orijentiral na uporabo alkohola, ki je pri nas lažje dostopen in cenejši. Ker pa imajo sveže iglice okrog 50 % vlage, ki bi alkohol preveč razredčila, običajno sušenje vejic pa iz navedenih razlogov ni primerno, sem vejice pred ekstrakcijo namakal v alkoholu. Koncentracija alkohola zavisi od vlage vejic. Če se uporabi za 30 kg vejic 50 litrov topila, je primerno uporabiti 65%ni alkohol, ki se toliko razredči, da je klorofil v njem slabo topen. Iglice se puste v 65 %nem alkoholu okrog 24 ur in nato odstrani topilo. Tako pripravljeno igličevje, kateremu smo na ta način odstranili del vode se da v difuzerje z dodatkom  $\text{CuSO}_4$ . Kot že omenjeno se zaradi obdelave v kislem mediju v prisotnosti kovinskih soli tvori feofitin in kovina zamenja Mg v molekuli klorofila. V tem primeru se tvori bakrov feofitin, ki ga v trgovini imenujejo "bakrov klorofil" in je intenzivno zelene barve tudi pri veliki razredčitvi. Bakrov feofitin je obstojnejši proti kislinam kot Mg klorofil, karv zelo olajša nadaljne operacije pri čiščenju. Omenil bi, da je večji del klorofila na tržišču v obliki tkzv. "bakrovega klorofila". Iz navedenih razlogov sem šel v smer proizvodnje te vrste klorofila".

Iz rezervarja se vodi v prvi difuzer 80 %ni alkohol. Alkohol se pretaka iz prvega difuzerja v drugega, nato v tretjega in zatem v četrti difuzer, iz katerega izhaja ven in vsebuje raztopljen klorofil, eterična olja in druge topne snovi.

Klorofil se izloči izv te raztopine na dva načina:

1. Raztopini dodamo trikloretilen. Zatem se dobro premeša, da dobimo zmes bistrih raztopin. Nato se pa doda voda do te mere, da se alkohol razredči do koncentracije ca 30 %, ker se v tako razredčenem alkoholu klorofil ne raztaplja in trikloretilen ne meša in se raztopina klorofila, eteričnih olj in drugih snovi v trikloretilenu loči na dnu posode, razredčeni alkohol, v katerem so raztopljeni predvsem tanini in druge snovi pa ~~xxv~~ tvori gornjo plast. Spodnja plast se odvede, oddestilira trikloretilen in



eterična olja potom destilacije z uvajanjem direktne pare v kotel, kjer ostane klorofil. Iz raztopine eteričnih olj v trikloretilenu se lahko izločijo eterična olja potom frakcionirane destilacije. Dobil sem na ta način okrog 700 gr eteričnih olj na 100 kg iglic. Torej več kot dvojno količino kot v primeru običajne destilacije iglic, kakor se vrši danes pri nas. Da se dobi večje količine teh olj je popolnoma razumljivo, ker se izločijo pri ekstrakciji tudi druge frakcije olj, ker smo izšli iz zmlatega materiala, medtem ko se pa pri običajni destilaciji uporabljajo sicer zrezane a zmlate iglice.

Dobili smo na ta način tkzv. surovi klorofil, ki pa vsebuje že majhne količine eteričnih olj, smol, karotenov in drugih snovi. Odstranitev večji del teh neklorofilnih komponent se lahko uspešno izvrši z ogljikovodiki nizkega vrelišča (do  $30^{\circ}$  C). Izvedli smo tozadevne poizkuse in dobili pri tem zelo čisti klorofil. Iz razlogov, ki sem jih navedel (nevarnost požara in eksplozije) sem pa iskal drug način čiščenja klorofila. Opazil sem, da če surovi klorofil raztapljamo do močno alkalne reakcije in nato postopoma okisamo z razredčeno HCl se najprej izločijo smole in karoteni, zatem pa klorofil. Na tej osnovi sem izdelal postopek ločbe klorofila od navedenih snovi. Raztopino klorofila v lugu se postopno okisa z razredčeno solno kislino in temeljito premeša. Karoteni in smole, ki se pri tem ločijo, se raztapljajo z dodajanjem trikloretilena, ki se loči na dnu ločilne posode kot rumena tekočina. To izmivanje trikloretilena se vrši večkrat, dokler se ne dobi skoro brezbarvna trikloretilen. Žatem se ponovi ~~ponovno~~ okisanje s HCl in oborjene smole in karotene izmije ponovno s trikloretilenom. Očiščeno klorofilno raztopino se potem obori z razredčenim HCl in oborina raztopi v trikloretilenu. Trikloretilen se nato oddestilira in dobimo kot ostanek očiščen oljnotopni klorofilin. Tako dobljen klorofilin postane vodotopen, če ga obdelamo z lugom.

Obstoja pa nadaljna varianta, da vodno raztopino klorofilina takoj po odstranitvi karotenov in smol s trikloretilenom koncentriramo pod vakuumom do zaželjene koncentracije in se dobi na ta način koncentriran vodotopni klorofilin.

Po opisanem načinu pridobivanja klorofila je potrebno dodati vodo v fazi ločbe surovega klorofila po ekstrakciji. S tem se še bolj razredčuje alkohol, ki ga je potem potrebno ponovno koncentrirati. Koncentracija alkohola je pa vezana na večje investicijske stroške. Temu se pa lahko izognemo na ta način, da nekoliko spremenimo ločbo surovega klorofila iz raztopine. Alkoholno raztopino, ki odteče iz difuzerjev, katera vsebuje klorofil, eterična olja, karoten in druge raztopljene snovi se izpari in tako ostane <sup>surovi klorofil</sup> alkohol. Ostanek, ki ga dobimo na ta način se zatem raztopi v trikloretilenu. To raztopino se da v manjši destilacijski kotel in z direktno paro odstrani trikloretilen in večji del eteričnih olj. Surovi klorofil, ki smo ga dobili na ta način, se potem očisti kot v prejšnjem primeru. Ta drugi način je v pogledu investicij cenejši, pač pa ostanejo eterična olja delno v alkoholu, delno v trokloretilenu, kar komplicira ločbo istih.

Na osnovi polindustrijskih poizkusov proizvodnje klorofila in eteričnih olj je bila izvedena analiza proizvodnjih stroškov.

Investicije in proizvodni stroški za letno predelavo

v klorofil in eterična olja 60 ton vejic v eni izmeni:

6 kotlov à 400.000 din z opremo . . . . .	2,500.000 din
destilacijski kotli . . . . .	2,000.000 "
parni kotel . . . . .	1,000.000 "
rezervarji in ostalo . . . . .	<u>3,500.000 "</u>
skupna oprema . . . . .	9,000.000 din
stavbe . . . . .	<u>7,000.000 "</u>
investicije skupaj . . . . .	16,000.000 din

Amortizacijski račun :

Zgradbe: 1,4 % od 7,000.000 . . . . .	98.000.-	din
Oprema: 7 % od 9,000.000 . . . . .	.630.000.-	"
Obresti: 6 % od 16,000.000 . . . . .	<u>.960.000.-</u>	"
Skupno . . . . .	1,688.000.-	din

Vzdrževanje :

Zgradbe: 1 % od 7,000.000 . . . . .	70.000.-	din
Oprema: 2 % od 9,000.000 . . . . .	180.000.-	"
Zavarovanje: 0,28 % od 16,000.000 . . . . .	<u>44.800.-</u>	"
Vzdrževanje skupno : . . . . .	294.800.-	din

Proizvodni stroški :

60 ton igličevja a 5.000 din . . . . .	300.000.-	din
3 tone alkohola a 350.000 din . . . . .	1,050.000.-	"
3 tone trikloretilena a 186.000 din . . . . .	558.000.-	"
ostale kemikalije . . . . .	200.000.-	"
pogonska energija . . . . .	300.000.-	"
delovna sila s prispevki 7.200 ur à 80.-	576.000.-	"
splošni stroški . . . . .	<u>450.000.-</u>	"
Proizvodni stroški skupaj : . . . . .	3,434.000.-	din

Skupni letni stroški:

	v 1 izmeni	v 2 izmenah	v 3 izmenah
Amortizacija	1,688,000	1,688.000	1,688.000
Vzdrževanje	294.800	294.800	294.800
Proizvodni stroški	<u>3,434.000</u>	<u>6,500.000</u>	<u>9,500.000</u>
Skupaj : . . . . .	5,416.800	8,482.800	11,482.800

1) V 1 izmeni: iz 60 ton igličevja se dobi -

300 kg eteričnega olja à 2.400 din . . . . . 720.000 din  
 1.200 kg 5%nega klorofila

Če odštejemo vrednost eteričnega olja ostanejo stroški za klorofil  
 $5,416.800 - 720.000 = 4,696.800$  din

Plc za 1 kg 5 %nega klorofila = 3.914 din

2) V 2 izmenah: iz 120 ton igličevja se dobi -

600 kg eteričnega olja

2.400 kg 5 %nega klorofila

Plc za 1 kg 5 %nega klorofila = 2,935 din

3) V 3 izmenah: iz 180 ton igličevja se dobi -

900 kg eteričnega olja

3.600 kg 5 %nega klorofila

Plc za 1 kg 5 %nega klorofila = 2.589 din

Vse te kalkulacije so bile izdelane s predpostavko, da je bila izvedena gradnja obrata z lastnimi sredstvi.

Pri navedenih kalkulacijah je vzeta cena jelkinemu eteričnemu olju 2.400 din/kg, kot na zunanjem tržišču ( 4 \$), medtem ko se na notranjem trgu prodaja jelkino eterično olje po 4.000 dinarjev/kg. Cena 5 %nemu klorofilu je v inozemstvu 7,5 \$ za kg, t.j. 4.500 din.

Iz navedenega sledi, da se lahko dobi iz jelkinih vejic klorofil po znatno nižji ceni, kot je njegova prodajna cena v inozemstvu in bi bil tako omogočen izvoz tega produkta.

Klorofil se uporablja predvsem v kozmetične svrhe in v manjši meri v zdravilstvu. Zlasti se je razširila uporaba klorofila po zadnji vojni zaradi njegove lastnosti kot dezodorans. Ugotovili so, da klorofil odvzame neprijeten duh kot n.pr. po česnu, čebuli itd. Da ugotovim, da-li so te trditve utemeljene, je podjetje "Šumi" v Ljubljani izdelalo bonbone po mojih navodilih z do 0,1 % klorofila. Več oseb je prizkusilo te bonbone in ugotovilo, da klorofil dejansko odvzame duh po čebuli in česnu in so s tem potrdili gori navedeno ugotovitev. O lastnostih klorofila kot desodorans se vodi v svetu še vedno strokovna polemika in so mnenja različnih strokovnjakov v tem pogledu različna. Temu je pa predvsem vzrok, da za enkrat

še ne obstoja eksaktna metoda, s katero bi lahko merili kvaliteto klorofila z ozirom na to njegovo lastnost. Danes se kvaliteta klorofila presoja le kolorimetrično t.j. po barvi, kar pa ni vedno pravo merilo z ozirom na njegovo uporabo. Tako n.pr. tkzv. "bakrov klorofilin" je bolj intenzivno zelene barve kot pravi klorofilin, a je slabši adsorbent od pravega klorofilina (18). Da klorofil odvzame duh, je potrebno, da ga čimdelj časa zadržimo v ustih in v čim večji koncentraciji. Zato je predvsem primerno, če se nahaja v obliki bonbonov ali žvečilnega gumija. Pri zobnih pastah pa ta njegova lastnost ne pride do izraza zlasti zato, ker te paste vsebujejo kalcijev karbonat in se tvori zato netopni kalcijev klorofilin. Iz lastne izkušnje vem, da kozmetična podjetja uporabljajo klorofil popolnoma nestrokovno. Kot navaja literatura (18) obstojajo zelo velike možnosti uporabe klorofila v zdravilstvu kot n.pr. za celjenje ran in proti anemiji, vendar se klorofil zaenkrat v medicini zelo malo uporablja.

Pri proizvodnji klorofila se lahko dobe tudi drugi produkti kot karoten, ki je provitamin A in fitilni alkohol, ki je osnovna komponenta v sestavi vitamina E.

### Z a k l j u č e k

Letna kapaciteta vseh destilarn predelave igličevja v Sloveniji je bila v letu 1957 v dveh izmenah 12.540 ton igličevja. Z destilarnami v gradnji in planiranimi pa se bo povečala na letno okrog 25.000 ton igličevja v dveh izmenah. Od vseh teh količin se izkoristi danes le etrično olje po plc 2.789 din/kg, ki ni konkurenčno cenam na zunanjem trgu (4 \$) odnosno 2.400 din/kg). S predlagano varianto s "povratno vodo" se je plc znižal na 2.375 din/kg, torej dosežemo ceno, ki je na zunanjem trgu.

Kot je razvidno iz te razprave obstojajo možnosti pride -

bivanja številnih drugih proizvodov. Proizvodnja klorofila iz te surovine nam že daje zanesljivo možnost boljšega izkoriščanja igličevja, vendar zaenkrat le v manjših količinah, ker še ni rešen problem plasmana tega produkta v večjem merilu. Obstoj<sup>4</sup>a pa še možnost pridobivanja karotena, ki je provitamin fitilnega alkohola, kot surovino za pridobivanje vitamina E, lepil za papir in les itd.

Da se omogoči čim ekonomičnejše izkoriščanje igličevja in tako ustvariti nov vir dohodkov za naša gozdna gospodarstva, bi bilo potrebno nadaljevati začeto raziskovalno delo iz tega področja:

1. Izsledke uspešno izvedenih raziskovalnih del uvesti v prakso.

2. Nadaljevati poizkuse uporabe vodnega ekstrakta za izdelavo lepil, alkohola itd.

3. Izvesti potrebna raziskovalna dela za razširitev uporabe klorofila v industriji in medicini.

4. Preštudirati način izoliranja karotena in fitilnega alkohola iz iglic.

5. Izdelati tehnološke postopke za več variant, upoštevajoč lokalne prilike.

6. Preskrbeti potrebna finančna sredstva za izvedbo navedenih raziskovalnih del.

Za rešitev celotnega problema izkoriščanja vejle iglavcev, ki je zelo kompleksen, je potrebno sodelovanje številnih visokokvalificiranih strokovnjakov. Kljub temu, da je zato potrebno precej materialnih sredstev, smatram, da so ista minimalna, če upoštevamo korist, ki bi ta dela doprinesla našemu gozdnemu gospodarstvu odnosno celi naši skupnosti.

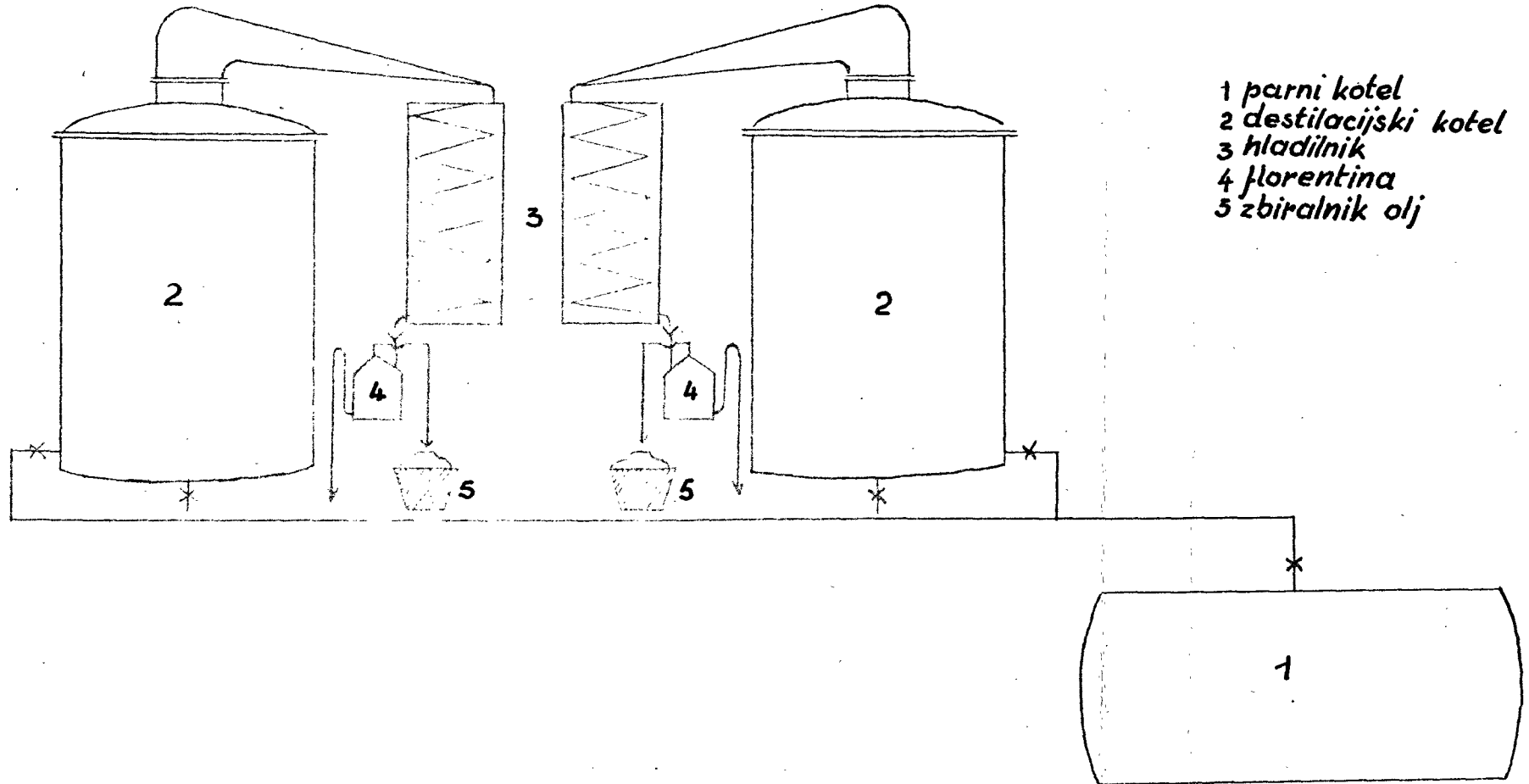
Ljubljana, 30/5-1958

L i t e r a t u r a :

1. Statistični godišnjak FNRJ 1957, Beograd
2. Čokl Martini: Količina in struktura lesnih odpadkov v gozdni proizvodnji. Zbornik Instituta za gozdno in lesno gospodarstvo 1957.-str.55
3. Solodkii F.T. :Vitamini iz lesnogo sirja. Moskva 1947
4. Bougault et Burdier, Compt.rendue, 1908 147, 1311; 1920 847
5. Kaufman u. Friedebach, Ber.d. deut.chem.ges. 1922 (55) 1508,
6. Tanret M.: Bull.de la Soc.chim. 1894, 11, 944
7. Jakimov P.in sodelavci, Trudbi po prikladnoi botanike, 1934, pril. 6,7
8. Toljskii P.: Lesnoe hozjanstvo i lesnaja promišlenost, № 10/73
9. Aschan O.: Berl.Berichte 40 (1907), 4919
10. Gildemister E.: Die ätherischen Öle - 1929
11. Vogel H.: Das Chlorophyll, Nürnberg 1954
12. Willstätter u. Stoll :Untersuchungen über Chlorophyll, Berlin 1913
13. Stoll u. Wiedeman :Chlorophyll, Fortschr.d.Chem.organ. Naturstoffe 1, 159-254 (1938)
14. Stanković S.: O aka kantitati i kvantitativnim promenama etričnog ulja i l-askorbinske kiseline u četinama belog i crnog bora u toku godine. Glasnik Šumarskog fakulteta - Univerzitet u Beogradu; 8. 1954
15. Stanković S.:Kvantitativna promena klorofila, ksantofila i karotina u četinama belog bora (Pinus silvestris) u toku godine. Glasnik Šumarskog fakulteta - Univerzitet u Beogradu; 7.1954
16. Chemie and Industrie 1950, 5, 494. Robert Aries Arthur Pollak: Lignin in Industrie
17. Asken, Chem.Zbl. 1937, 11 605
18. Vogel, Das Chlorophyll, Nürnberg.1954
19. V.S. Vasečkin: Tehnologija ekstraktivnih vešestv dereva - 1944 - Moskva

# Destilacija eteričnih olj iz igličja

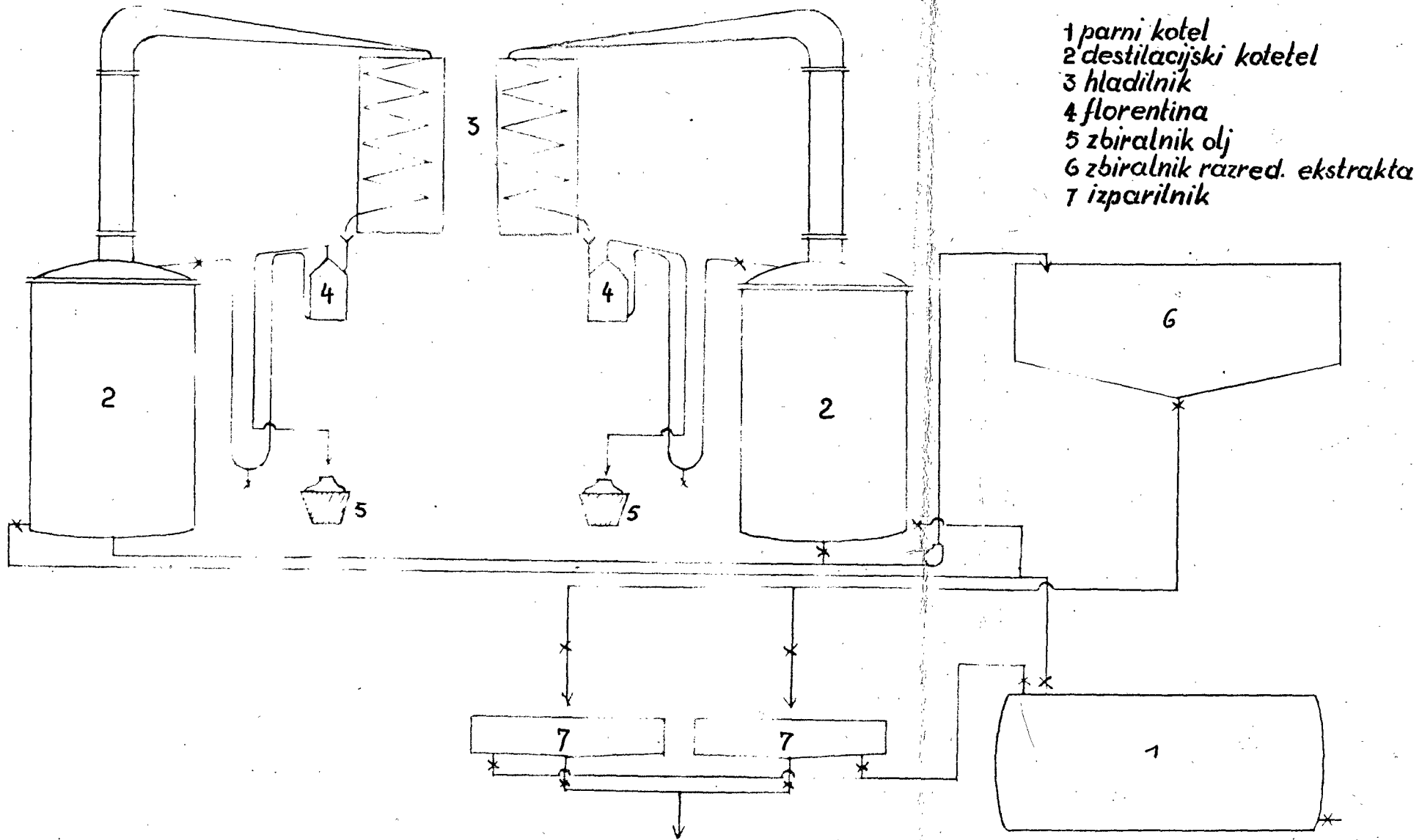
Priloga 1





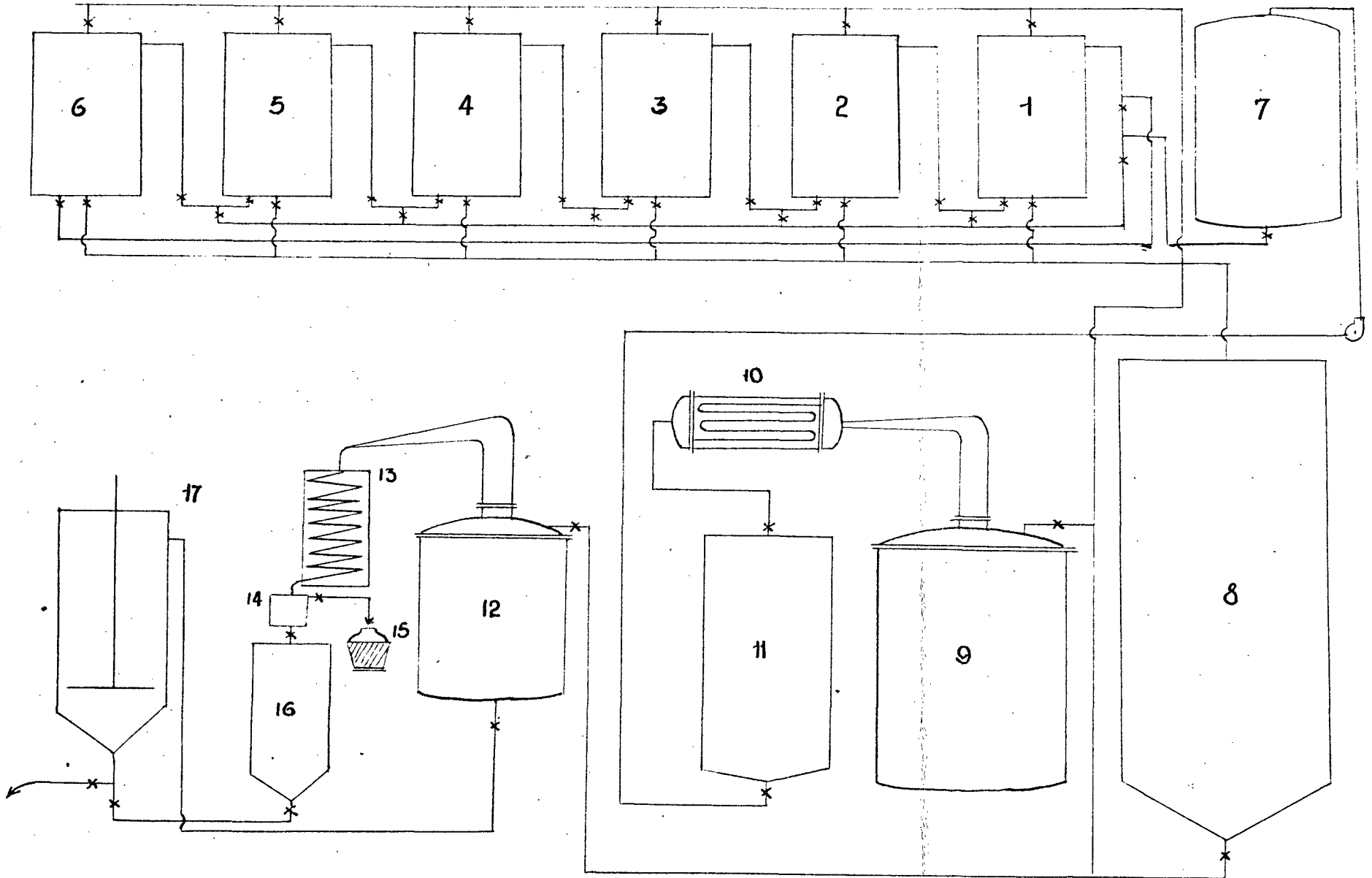
Destilacija eteričnih olj iz igličja s povratno vodo.

Priloga 2



- 1 parni kotel
- 2 destilacijski koteli
- 3 hladilnik
- 4 florentina
- 5 zbiralnik olj
- 6 zbiralnik razred. ekstrakta
- 7 izparilnik

Pridobivanje klorofila iz igličja



### OPIS NAPRAV V PRILOGI 3

- 1 - 6 baterija difuzerjev
- 7 rezervar za alkohol
- 8 ločnik za ločbo razredčenega alkohola in trikloretilena
- 9 kotel za destilacijo alkohola
- 10 deflegmator
- 11 zbiralnik za alkohol
- 12 kotel za destilacijo triksa trikloretilena
- 13 hladilnik
- 14 florentina
- 15 zbiralnik za eterična olja
- 16 zbiralnik za trikloretilen
- 17 ločnik za čiščenje klorofila