

El. 65

IZKORIŠČANJE STRANSKIH COZINIH
PROIZVODOV

SOCIALISTIČNA REPUBLIKA SLOVENIJA

Okt. 33 : 174.7

NŠTITUT ZA GOZDNO IN LESNO GOSPODARSTVO
SLOVENIJE

LJUBLJANA — VEČNA POT 30

POŠTNI PREDAL 523-X, TEL. 21-359, 23-412

Tema:

IZKORIŠČANJE STRANSKIH GOZDNIH PROIZVODOV

Nosilec naloge:

Dr. Bogdan Ditrich

logom Lbm

Sodelavec:

Ing. Ljerka Kervina

Direktor:

Ing. Milan Ciglar

Ljubljana, oktober 1966.

THESE ARE THE WORDS OF THE SONG
SUNG BY THE CHINESE. THEY ARE THE
WORDS OF THE SONG OF THE CHINESE.
THE SONG OF THE CHINESE.

El. 65



Uvod

Naraščajoči dvig kemične in mehanske predelave lesa terja vedno večje količine razpoložljive lesne mase. Naša država, predvsem pa Slovenija, pripada med države, ki imajo procentualno največ površin pokritih z gozdovi. Zato obstaja pri nas naravni pogoji, da z lastno lesno surovinijo še nedalje močno dvigamo predelavo lesa v visoko vredne produkte. Pridobitev večjih količin lesne mase je pa možno dosegiti z boljšimi gozdno gojitvenimi ukrepi, plantažnimi nasadi ter boljšim izkorisčenjem lesnih odpadkov, ki napadajo v gozdu in mehanični predelavi.

Za žagarske odpadke, razen žagovine, so v novejši dobi že številni koristniki in to v glavnem celulozna in papirna industrija, proizvodnja vlaknenih in ivernih plošč, lesna galanterija in drugi. Nerešen je pa problem izkorisčanja žagovine, ki se danes uporablja skoraj izključno kot gorivo. Kljub ogromnim količinam razpoložljivega žaganja je problem izkorisčanja te surovine tudi v svetovnem merilu zelo malo raziskan.

Izkoriščanje gozdnih odpadkov je danes še skoraj nerešen problem, kljub temu, da ostane v gozdu povprečno 20 % sečnih lesnih odpadkov iglavcev.

Zaradi obsežnosti problematike izkorisčanja stranskih gozdnih proizvodov, smo omejili naše raziskovalno delo po tej temi le na problem uporabe odpadkov pri poseku iglavcev.

1. KOLIČINE ŠVELNIH ODPADKOV IGLAVCEV

Leta 1965 je bilo posekano v Jugoslaviji 17.438.000 m³ bruto mase lesa. Od tega 12.875.000 m³ listavcev in 4.563.000 m³ iglavcev. Med listavci prevladuje bukev s 7.771.000 m³, med iglavci pa smreka in jelka s 4.163.000 m³.

V Sloveniji je bila v tem letu bruto masa posekanega lesa 2.869.000 m³ in od tega 1.211.000 m³ listavcev in 1.658.000 m³ iglavcev. Med listavci prevladuje bukev s 845.000 m³, med iglavci pa smreka in jelka z 1.509.000 m³.

Od celokupne bruto lesne mase iglavcev v letu 1965 v SFRJ odpade na Slovenijo 36,3 %.

Bruto masa posekanega lesa iglavcev, če izvzamemo grmičevje, makije in negozdna tla je:

| | Skupna bruto masa posekanega lesa iglavcev | m ³ /km ² teritorija |
|----------------------|--|--|
| SFRJ | 4.510.000 m ³ | 17,6 |
| Bosna in Hercegovina | 1.728.000 m ³ | 33,8 |
| Črna Gora | 313.000 m ³ | 22,7 |
| Hrvatska | 636.000 m ³ | 11,2 |
| Makedonija | 62.000 m ³ | 2,4 |
| Slovenija | 1.629.000 m ³ | 80,4 |
| Srbija | 142.000 m ³ | 1,6 |

Iz zgornje tabele je razvidno, da je največji posek iglavcev na km² teritorija v Sloveniji in to skoro ok. 4,5krat večji od jugoslovanskega povprečja. Po celotnem poseku bruto

mase iglavcev je pa Slovenija na drugem mestu v SFRJ.

Od iglavcev prevladujeta smreka in jelka v SFRJ. V letu 1965 je bilo posekano od celotne bruto masè iglavcev v SFRJ 90,1 % smrekovega in jelkinega lesa, v Sloveniji pa 91,0 % smrekovega in jelkinega lesa.

V statističnih pregledih ni razvidno, v kakšnem razmerju so bile količine posekanega smrekovega in jelkinega lesa. Po približnih ocenitvah oziroma mnenju nekaterih gozdarskih strokovnjakov je le nekoliko več smrekovega kot jelkinega lesa.

Kot je iz navedenega razvidno, je predvsem za Slovenijo zelo pomemben problem izkoriščanja sečnih odpadkov iglavcev, ker so ti dejansko glavni sečni odpadki, ki ostanejo po poseku neizkoriščeni v gozdu.

V Inštitutu 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).

V tabeli so prikazane meritve odpadkov le na Jelovici in Snežniku. Ker pa je količina odpadkov odvisna od številnih faktorjev, kot n.pr. zemljišča, klimatskih pogojev, gostote naselov, nege gozdov in t.d., imajo navedene količine le orientacijski karakter.

Količina sečnih odpadkov smrekovega
in jelkinega lesa

| Vrsta odpadka | Količina odpadkov na 100 m ³ | | | | | | |
|----------------------|---|--------|-----------|--------|----------------------------|--------|-------|
| | drevesnina brez igličevja | | debeljava | | % skupne količine odpadkov | | |
| | enota mere | smreka | jelka | smreka | jelka | smreka | jelka |
| 1. štori | m ³ | 2,1 | 2,3 | 2,4 | 2,5 | 10,5 | 11,0 |
| 2. odpadna 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 | 5,0 |
| 4. skorja | " | 8,9 | 8,3 | 9,7 | 9,1 | 44,4 | 39,0 |
| 5. vejevina | | | | | | | |
| 7-3 cm | " | 2,6 | 4,8 | 2,9 | 5,2 | 13,0 | 23,0 |
| 1-3 cm | " | 4,6 | 4,1 | 5,0 | 4,5 | 23,0 | 20,0 |
| 6. odpadki skupaj | " | 20,0 | 21,0 | 22,0 | 23,0 | 100,0 | 100,0 |
| Igličevje | tona | 8,6 | 11,4 | 10,8 | 13,3 | | |

Največji odpadek je igličevje, t.j. vejice pod 1 cm premera. Ker je v statističnih podatkih sečnje navedena le skupna bruto masa smrekovega in jelkinega lesa, smo vzeli kot povprečje za jelko in smreko 12 ton igličevja na povprečno 100 m³ bruto maso posekanega lesa smreke in jelke.

V SFRJ se je v letu 1965 posekalo 4.163.000 m³ bruto mase smrekovega in jelkinega lesa ter je pri tem napadlo 499.560 ton igličevja. V Sloveniji se je pa v tem letu posekalo 1.509.000 m³ bruto mase smrekovega in jelkinega lesa ter je pri tem napadlo 181.081 ton igličevja. Pri tem pa ni upoštevano borovo igličevje.

Za vejevje nad 3 cm je potrošnik industrija vlačenih in ivernih plošč. Tovarni lepenke v Količevem je uspel 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 okoli 9,4 % lesne mase. Smrekova skorja je zelo cenjena surovina za proizvodnjo strojil in lahko absorbira taninska industrija vso količino napadle skorje. Nerešen pa je problem izkoriščanja jelkine skorje, ker ima zelo nizek procent strojil in je zato v ta namen neuporabna. V novejši dobi se izdelujejo iz lubja produkti kot n.pr. "silvacon" z visoko vsebnostjo lignina (do 75 %). Ker se ti produkti izdelujejo le z mehanično obdelavo (drobljenje in sejanje) ostane lignin kemijsko neizpramenjen. Za sedaj 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 nam je uspelo dobiti okrog 10 kg snovi (računano na suho snov), ki popolnoma nadomesti šelak.

Iz veega navedenega dobimo, da je problem izkoriščanja odpadkov nad 2 cm debeline v glavnem zadovoljivo rešen. Potrebno pa je najti še rešitev za rentabilno izkoriščanje vejevja pod 2 cm debeline.

Kljub temu, da je igličevje glavni odpadek pri sečnji, se pa surovina tudi v svetovnem merilu zelo malo izkorišča. Manjše količine igličevja se uporablja za proizvodnjo eterič-

nih olj. Pri nas se izvaja ta predelava igličevja že nad 70 let, vendar v vsej tej dobi ni bilo bistvenega napredka pri tej proizvodnji. Obrati za to predelavo so pri številnih podjetjih in kmetijskih zadrugah in nimajo visokokvalificiranega kadra, ki bi lahko vnesel zboljšanja v to dejavnost. Zato je potrebno, da se raziskovalno delo te problematike izvaja v ustanovah, ki imajo odgovarjajoči strokovni kader ob podpori zainteresiranih podjetij. Inštitut za gozdno in lesno gospodarstvo Slovenije je že pred več leti začel s tem raziskovalnim delom, vendar dela ni mogel razviti do take mere, kot bi bilo potrebno, če upoštevamo ogromne surovinske možnosti.

Študij, ki smo ga izvršili v Inštitutu za gozdno in lesno gospodarstvo ima predvsem praktično uporabne namene, da se čimprej prične z ekonomičnim izkoriščanjem igličevja v praksi. Zaradi pomajkanja potrebnih laboratorijskih pripomočkov ni bilo mogoče izvesti eksaktnih laboratorijskih meritve, kot bi bilo pri temeljiti obdelavi problema potrebno. Strokovna literatura zelo malo obravnava problem izkoriščanja igličevja. Kolikor nam je znano, so se s problemom kompleksnega izkoriščanja igličevja bavili le v Sovjetski zvezi in v zadnjih letih tudi na Poljskem.

V tej razpravi so prikazani dosedanji načini izkoriščanja igličevja in nadaljnje možnosti uporebe te surovine, ki je na razpolago v tako ogromnih količinah. Tem, da se pridobi iz igličevja poleg eteričnih olj tudi druge produkte, bodo predelovalna podjetja lahko plačevala višje cene za vjevje in bo tako omogočen prenos igličevja tudi iz težje dostopnih gozdov v obrate za predelavo odnosno bodo lahko močno

znižala ceno eteričnih olj in drugih eventuelnih proizvodov in bo s tem povečana možnost plasmana.

2. KEMIJSKE ANALIZE JEJKINIH, SMREKOVIH IN BOROVIH IGЛИC IN JELKINIH IN BOROVIH STORŽEV.

Analize smrekovih in borovih iglic
(po Solodkii-ju (3)).

| | Borove iglice <i>Pinus silve-</i> stris | Smrekove iglice <i>Picea excelsa</i> |
|-------------------|---|---|
| Pepel | 3,8 | 4,62 |
| Topno v etru | 11,87 | 9,50 |
| Topno v vodi | 18,66 | 29,26 |
| Strejila | 4,58 | 10,00 |
| Redukcijske snovi | 3,63 | 10,00 |
| Pentozeni | 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 smo jih izvedli na samih iglicah brez lesa. Ti rezultati se razlikujejo od zgornjih (po Solodkii-ju), kar je povsem razumljivo, ker kemični sestav iglic iste vrste drevesa zavisi od številnih faktorjev kot n.pr. zemljišča, kjer drevo raste, gostote nasadov, klimatskih pogojev, letne dobe itd. Določitev celuloze je bila izvedena po Norman-

Jenkisovi metodi, določitev lignina pa z 72 %-no žvepleno kislino po Hägglundrovi metodi.

Rezultati analiz smrekovih, jelkinih in borovih iglic

| Sestav v % | jelkine iglice <i>Abies pectinata</i> | Smrekove iglice <i>Picea excelsa</i> | borove iglice <i>Pinus silvestri</i> |
|-----------------------------|--|---|---|
| | | | |
| 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 | 18,00 | 12,26 |
| Strojila | 3,65 | 10,75 | 2,64 |
| Nestrojila | 7,48 | 7,25 | 9,62 |

Analiza borovih in jelkinih storžev

| | borevi storži % | jelkini 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 | - |
| nastrojila | 4,57 | - |
| pentozani | - | 4,60 |

Za boreve storže nismo našli zaenkrat koristne uporabe. Iz jelkinih storžev se dobí sorazmerno visok procent eteričnih olj kot bo to pozneje obravnavano.

Pepel borovega igličevja ima sledeč sestav:

(Po Schröder-ju) (3).

| | Igličevje tekočega leta (1,56 % pepela) | Igličevje pretek- lega leta (1,84 % pepela) | Staro igli- čevje (1,52% pepela) |
|-----------|---|---|--|
| 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 |
| F_2O_5 | 19,1 | 12,7 | 3,9 |
| H_2SO_4 | 4,1 | 4,4 | 6,5 |
| SiO_2 | 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 kalcija in silicija (3). Po podatkih Askew-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 z vlaknato strukturo. Borove iglice imajo pa večji procent celuloze in daljša vlakna ter se zato lahko koristno uporabijo za izdelavo tekozvane "gozdne volne", ki je primerna kot material za tapeciranje.

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 raztopljanje. Bougault in Burdier (4) sta pri ekstrakciji raznih vrst iglic z 90% vrelim alkoholom našla pri vseh iglicah oksipalmitinsko kislino ($C_{15}H_{32}O_3$).

Kaufman in Friedebach (5) sta dobila z ekstrakcijo pomladanskega smrekovega igličevja z etrom, benzinom in ogljikovim žveplecem do 10 % surovega ekstrakta. Voski, ki se rastopljajo so estri palmininske 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

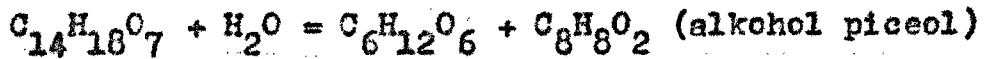
alkohola ($C_{16}H_{33}O_4$), cerilnega alkohola ($C_{25}H_{53}OH$) ter mericilnega alkohola ($C_{30}H_{61}OH$). Našla sta tudi eter abietinske in oleinske kisline ter fitosterin.

V organskih topilih so raztopljeni tudi pigmenti: klorofil a in b in karetinoidi.

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 iglicah 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. Prav tako je več snovi, ki dajo temu ekstraktu trpki okus.

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



Količina piceina se v sezoni spreminja in je februarja 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 dajo reakcijo pirokatehinske skupine. Borovo igličevje vsebuje največ do 6 % strojil, ki nimajo vseh značilnih lastnosti strojil. Količina strojil se tekom leta bistveno ne spreminja.

Največ strojil vsebujejo smrekove iglice in sicer okrog 1% (računano na suho snov).

Količina sladkorja v iglicah raste od poletja proti zimi in proti pomladji pada (3).

Igličevje vsebuje razmeroma visok percent vitamina C. V naslednji tabeli so prikazane količine vitamina C v raznih rastlinskih in živilskih proizvodih (3).

Količina vitamina C se močno spreminja, ker zavisi od številnih faktorjev. Tako n.pr. je Krasilnjikov (3) opazil, da je bilo zvečer v listih severne strani krone 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 dneh manjša, kot v jasnih dneh. V splošno se lahko

Količina vitamina C v raznih rastlinskih in živilskih proizvodih

| Proizvod | vitamin C v mg % | Proizvod | vitamin C c mg % |
|-------------------|---------------------|------------------------|---------------------|
| Listi topola | 250-450 | igličevje smreke, bora | ok. 200 |
| Listi trepetljike | 290 | sok limone, pomaranče | 40-60 |
| Listi breze | 250-320 | kravje mleko | do 2,5 |
| Listi jerebika | 200-345 | krcmpir | 17 |
| Listi lipe | 100 | zelje | do 100 |

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 L.*) 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 literature, da vsebujejo borove iglice poznimi več vitamina C kot poleti. Ker so listi listavcev bogatejši na vitaminu C kot igličevje, bi bilo po mnenju Stankoviča primerno pridobivati vitamin C v poletni dobi iz listov listavcev, pozimi pa iz igličevja.

Izvedli smo analize vitamina C s Tilmans-ovim reagentom, marekovih, jelkinih in borovih iglic.

| Vrsta drevesa | Datum | Vлага % | 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 | 22,8 |
| " | 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 skladiščenju močno pada in bi bilo potrebno zato izvesti ekstraktijo 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 ete-

ričnih olj v igličevju zavisi od vrste drevesa iz katerega izhajajo iglice in drugih številnih faktorjev. Količina olj je največje v spomladanski dobi. Čim večji so nasadi, tem manj olja vsebujejo iglice.

Količina olj, ki jih dobivamo iz iglic zavisi tudi od načina ekstrakcije. Priložbi 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, daeli se vrši destilacija celih vejic, ali pa zrezanih vejic. Schimal et Comp. (lo). navaja, da so dobili pri parni destilaciji celih vejic 0,2 - 0,3 % eteričnih olj, pri zreznih iglicah pa 0,56 % eteričnih olj. Vendar pa pri drobljenju vejic ne smemo iti preko določene meje, sicer se zniža dobitek na olju o čemer bo govora pozneje.

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

Kot navaja Gildemeister (lo), imajo jelkina olja sledeče karakteristike:

spec.teža 0,867 - 0,886

α_D^{20} - 34 do - 60°

n_D^{20} 1,473 do 1,476

kislinsko število.. do 2,0

bornil acetat 4,5 - 11 %

Važen vir za pridobivanje eteričnih olj so tudi jelkini storži. Ta olja, ki se imenujejo oleum templini se nahajajo v semenih jelkinih storžev. Iz storžev, ki so bili zadostno zdrobljeni, sem dobil povprečno 2% oleum templini potom parne destilacije.

Oleum templini je brezbarvna, prijetno dišeča tekočina, ki ima duh po limoni. Spec. teža je 0,851 do 0,870, sušnost ($\alpha_D^{20^\circ}$) = -60 do -84°, količina estrov (izražena kot bornil acetat), = 0 do 6%. S 5 - 8 vol. 90 % alkohola tvori bistro rastopino. Za to olje je značilen visoki procenat l-limonena. Čimvečja je sušnost na levo in čim manjša je specifična teža olja tem več l-limonena vsebuje. Lomni količnik ($n_D^{20^\circ}$) = 1,472 do 1,475. Od 150 - 170°C oddestilira 11 %, od 170 - 185°C pa 37 % eteričnega olja (lo).

Oleum templini sestoji v glavnem iz l-α pinena in l-limonena. Nadalje vsebuje to olje še zaestreni borneol. Ker je v oleum templini zelo visok % l-limonena, je zato zelo primerna surovina za pridobivanje tega ogljikovodika. Ta predelava oleum templini bi bila pri nas lehko zelo aktualna, ker imamo možnost predelave večjih količin jelkinih storžev, pač pa je plamman večjih količin tega olja v surovem stanju problematičen.

Iz smrekovih iglic (*Picea excelsa*) se dobí 0,15 - 0,25 % smrekovega eteričnega olja (Oleum picea excelsa). Tudi ta olja imajo prijeten duh in sledeče karakteristike: (10)

spec.teža 0,874 - 0,888

$\alpha_D^{20^\circ}$ -20 - -40

$n_D^{20^\circ}$ 1,474 - 1,478

bornil acetat 6 do 12 %

Raztaplja se v treh do šestih volumnih 90 % alkohola.

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

Nemška in Švedska borova eterična olja imajo sledeče karakteristike:

spec.teža 0,65 - 0,886

α_D^{20} -2 do -13°

n_D^{20} 1,474 - 1,480

kislinsko število ... do 2,8

bornil acetat 1 do 5,6 %

Angleška borova eterična olja se razlikujejo od navedenih, ker so levosučna (lo).

Nemška in Švedska borova eterična olja vsebujejo d- α pinen, angleške pa L- α pinen. Nadalje vsebujejo ta olja tudi d-silvestren. Pri razmiljenju teh olj se dobí ocetno kislino, ki je v olju vezana verjetno na borneol, ali pa terpineol.

Da bi dobili pregled sestave domačih eteričnih olj, ki jih proizvajamo v Sloveniji, smo izbrali vzorce direktno iz večjih destilarij.

Kot metode za analizo so bile uporabljene:

- metoda kromatografije na tenkih plasteh po E.Stahlu
- metoda plinske kromatografije
- fizikalne metode določitve fizikalnih karakteristik olj.

a) Analiza eteričnih olj po metodi kromatografije na tenkih plasteh.

Najboljši rezultati analize se dobijo, če se analiza vrši na absorcijski plasti silikagela G, z uporabo topila kloroform - benzol 1 : 1 in reagenta za brizganje anisaldehyda v ocetni kislini, metanolu in žvepleni kislini. To smo ugotovili na osnovi kromatografiranja številnih vzorcev domačih eteričnih olj, na različnih vrstah plasteh, z uporabo različnih topil in različnih reagentov, ki jih priporoča literatura.

Ta metoda lahko služi le za hitro in grobo identifikacijo eteričnih olj posebno v slučaju, ko se sumi na ponarejevanje. Identifikacija posameznih komponent je zaenkrat problematična, ker ni na razpolago čistih snovi, ki služijo za primerjavo pri vseh metodah kromatografije.

S temi analizami smo pa ugotovili, da se sestava eteričnih olj v različnih letnih časih in iz različnih krajev bistveno ne menja, kar je zelo pomembno v zvezi z njihovo predelavo, katera bi bila motena z ozircem na proizvodni tehnološki proces.

b) Metoda plinske kromatografije.

Izvedli smo plinsko kromatografsko analizo eteričnih olj iz iglic na Inštitutu Borisa Kidriča v Ljubljani in smo dobili sledeče rezultate:

SMREKINO OLJE št. po tabeli

| Komponenta | Ploščina | Ploščin. % |
|--|----------|------------|
| X | 150,0 | 1,41 |
| α - Pinen | 2120,0 | 20,00 |
| Kamfen | 1595,0 | 15,05 |
| Y | - | - |
| β - Pinen | 2670,0 | 25,09 |
| Δ ₃ - Karen Mircoen | 470,0 | 4,44 |
| Dipenten | 1775,0 | 16,75 |
| P - Cimen | 185,5 | 1,75 |
| | | 84,49 % |
| A | 19,5 | 0,18 |
| B | 28,5 | 0,27 |
| C | 20,0 | 0,19 |
| D | 14,0 | 0,13 |
| Kafra | 138,0 | 1,30 |
| E | 30,0 | 0,28 |
| F | 46,5 | 0,44 |
| G | 83,5 | 0,79 |
| H | 49,5 | 0,47 |
| I | 76,5 | 0,72 |
| Izoborneol, Bornilacetat, Izobornilacetat | 695,0 | 6,56 |
| Borneol | 283,0 | 2,67 |
| J | - | - |
| K | 40,0 | 0,38 |
| Terpinilacetat | 120,0 | 1,13 |
| | | 15,51 % |

X, Y so še neidentificirani terpeni, A, B, C, D, E, F, G, H, I, J, K so še neidentificirane spojine.

JILKINO OLJE St. po tabeli

| <u>Komponenta</u> | <u>Ploščina</u> | <u>Ploščin. %</u> |
|--|-----------------|-------------------|
| X | 143 | 1,62 |
| α - Pinen | 3715 | 41,82 |
| Kaufen | 1522 | 17,22 |
| Y | - | - |
| β - Pinen | 573 | 6,48 |
| Δ ₃ - Karen Mircoen | 90,8 | 1,00 |
| Dipenten | 2368 | <u>26,82</u> |
| p - Cimen | | <u>94,96</u> |
| A | - | - |
| B | 7,6 | 0,09 |
| C | 3,6 | 0,04 |
| D | 4,1 | 0,05 |
| Kafra | 6,6 | 0,07 |
| E | - | - |
| F | 5,6 | 0,06 |
| G | 7,5 | 0,08 |
| H | - | - |
| I | 10,1 | 0,11 |
| Izoborneol, Bornilacetat, Izobornilacetat | 171,0 | 1,93 |
| Borneol | 27,7 | 0,31 |
| J | 12,2 | 0,14 |
| K | 20,0 | 0,23 |
| Terpinilacetat | 28,8 | 0,33 |
| L | - | - |
| M | 12,4 | 0,14 |
| N | 12,2 | 0,14 |
| O | 22,2 | 0,25 |
| P | 31,6 | 0,36 |
| R | 25,9 | 0,29 |
| S | 21,2 | 0,24 |
| T | 16,0 | 0,18 |
| | | <u>5,04 %</u> |

BOROVO OLJE št. po tabeli

| <u>Komponenta</u> | <u>Ploščina</u> | <u>Ploščin.%</u> |
|--------------------------|-----------------|------------------|
| α - Pinen | 9025 | 48,90 |
| K,ymfen | 687 | 3,68 |
| Y | 156 | 0,84 |
| β - Pinen | 2438 | 13,15 |
| Δ_3 - Karen | 3780 | 20,25 |
| Mircen | - | - |
| Dipenten | 1625 | 8,70 |
| p-Cimen | 125 | 0,67 |
| | | 96,19 |
| A | 18 | 0,09 |
| B | 21 | 0,11 |
| C | 8 | 0,04 |
| D | 10 | 0,05 |
| Kafra | 14 | 0,07 |
| E | - | - |
| F | 21 | 0,11 |
| G | 13 | 0,07 |
| H | 18 | 0,09 |
| I | 22 | 0,12 |
| Izoborneol, Bornilacetat | 145 | 0,76 |
| Izbornilacetat | | |
| Borneol | 72,5 | 0,38 |
| J | 11,5 | 0,07 |
| K | 27 | 0,14 |
| Terpinilacetat | 124 | 0,65 |
| L | 25 | 0,13 |
| M | 31 | 0,16 |
| N | 28,5 | 0,15 |
| O | 32 | 0,17 |
| Kadinen | 89 | 0,46 |
| | | 3,81 % |

Iz rezultatov plinske kromatografske analize vidimo, da olja smrekinih, jelkinih in borovih iglic vsebujejo sledeče terpene:

α -pinen, β -pinen, kamfen, Δ_3 -karen, mircen, dipenten (limonen) p-cimen. Smrekino in jelkino olje vsebuje še po dva terpena (x in y), borovo olje pa enega (y), katere ni bilo mogoče identificirati. Ostale komponente, ki sestavljajo smrekina, jelkina in borove olja so kafra, izoborneol, borneol, bornilacetat, izobornilacetat in terpinilacetat. Razen teh so še ostale komponente, katere ni bilo možno identificirati (A, B, C, D, E, F, G, H, I, J, K) v smrekinem, jelkinem in borovem olju; (L, M, N, O,) v jelkinem in borovem olju; in (P,R, S, \ddot{S}) v jelkinem olju. Jelkino olje ima torej v svoji kemični sestavi največ komponent. Borovo olje vsebuje kadinen, kar ga ne vsebuje olje smreke in jelke.

Borovo olje je najbolj bogato na α -pinenu, potem sledi olje iz jelkinih iglic, najmanj pa ga ima olje iz smrekinih iglic.

β -pinena ima največ olje iz smrekinih iglic, manj ga ima olje iz borovih iglic, najmanj pa olje iz jelkinih iglic.

Ena komponenta eteričnih olj je dipenten (+- limonen), za katerega smo ugotovili, da ga je največ v olju iz jelkinih iglic, manj v olju iz smrekovih iglic in najmanj v olju iz borovih iglic.

Prisotnost dipentena, ki je pomemben zaradi prijetnega duha, je za nekatere vrste uporabe zaželena (za odišavljene prostorov). Nahaja se v največji količini v olju iz jelkinih iglic, manj ga vsebuje olje iz smrekinih iglic, najmanj pa olje iz borovih iglic.

Fizikalne meritve in kemične analize omenjenih olj, so dele sledeče rezultate:

Olje iz smrekinih iglic je prozorna svetlo rumena tekočina značilnega vonja.

spec.teža (δ^{15}) 0,872 - 0,880
lomni količnik (n_D^{20}) 1,471 - 1,474
sučnost (α_D^{20}) 0,27 - 0,32°
kislinsko število 0,43 - 0,91
estersko število 22,8 - 34,0
% bornilacetata 8,05 - 11,9

- . -

Olje iz jelkinih iglic je prozorna svetlo rumena tekočina, prijetnega vonja. Spec.

spec.teža (δ^{15}) 0,869 - 0,875
lomni količnik (n_D^{20}) 1,4706 - 1,472
sučnost (α_D^{20}) 0,37 - 0,45
kislinsko število 0,84 - 5,07
estersko število 16,3 - 29,1
% bornilacetata 5,74 - 10,62

- . -

Olje iz borovih iglic je prozorna svetlo rumena tekočina, značilnega vonja.

spec.teža (δ^{15}) 0,861 - 0,863
lomni količnik (n_D^{20}) 0,473 - 0,476
sučnost (α_D^{20}) -7 do -22°
estersko število 23,4 - 33,9
% bornilacetata 8,2 - 13,3

3. 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 prizvodnjo eteričnih olj iz igličevja je pričel obratovati v Sloveniji v Dolenji vasi pri Cerknici že leta 1894. Kmalu zatem pa destilarna v Hotedrščici in nato pa v Dolnjem Logatcu. Vse te tri destilarne je postavila tirolska dvtdka Brüder Unterweger iz Thal Asslinga pri Linzu.

Pozneje je pa vrhničan Pišker postavil destilarno na Vrhniku. Vse te destilarne so predelovale predvsem jelkine in delno smrekine iglice.

Tehnološki postopek destilacije igličevja

Destilacija igličevja se vrši pri nas na sledeči način: Na mestu sečenje se napadlo vejevje iglavcev ūklesti, ker pridejo v poštev le iglice z vejami do debeline 1 cm. Tako pripravljene vejice se potem zvežejo v butare in potem odpremijo v obrat za destilacijo. Zaradi voluminoznosti surovine so prevozni stroški precej visoki in morajo biti obrati za destilacijo čim bližje surovinski bazi (do cca 10 km). Destilarne kupujejo igličevje fcc obrat in sicer po povprečni ceni ¹⁰ 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 neverno v topli sezoni, ker vлага in višja temp ratura zelo ugodno vplivata na razvoj mikroorganizmov. Vsled teh bioloških procesov dobi eterično olje zelo neprijeten duh in je zato neuporabno v dišavne namene. V praksi prevladuje mnenje, da se dobi iz preležanih iglic (ko so nad 1 mesec v skladišču), večji izplen v oljih, kar potrjujejo avtorji kot Grehnew in Stanković. Grehnew je ugotovil, da se pri jelkinih iglicah pri vskadiščenju igličevja dviguje količina eteričnega olja in dose-

že maksimum po 15.dneh. Do sličnega zaključka je prišel tudi Stanković (14) pri iglicah črnega bora in sicer pri vskladisčenju v zaprtem prostoru in odprttem prostoru. V zaprtem prostoru je dosegel maksimalno količino eteričnega olja po 14.dnevnom vskladisčenju. V odprttem prostoru, pa po 13.dnevnom vskladisčenju. Meritve eteričnega olja je izvedel z direktno metodo, t.j. potom lomnega količnika eteričnega olja v benzolu. Po Stankoviču se dviga količina eteričnega olja v prvem primeru od 4,83 na 6,12 % (računano na suhe iglice), torej za 27 %, v drugem primeru pri vskladisčenju na odprttem prostoru pa od 5,38 na 8,79 %, (računano na suhe iglice), torej za okrog 64 %. Vse te poskuse je Stanković izvedel v zimskem času, to je od oktobra do februarja. Kot za eterična olja je Stanković ugotovil, da se količina klorofila in karotena zvišuje neko določeno dobo, ko so iglice ležale na skladisču. Tako navaja, za klorofil in karoten maksimalno količino po 20.dnevnom vskladisčenju. Vse te poizkuse je izvedel Stanković v laboratorijskem merilu in zato z malimi količinami iglic. Da bi se čim bolj približali pogojem, ki so v proizvodnji, bi bilo potrebno izvesti poizkuse destilacije na polindustrijski napravi, to je vsaj na 50 kg igličevja za vsak poizkus.

Vejice se zrežejo na alamoreznici do dolžine cca 3 cm in napolnijo v bakreni kotel za destilacijo, opremljen s hladilnikom. Kotel ima dvojno dno, od katerih je zgornje preluknjano, nad spodnjim dnem so bakrene kaše izvrtinami, skozi katere se uvaža direktna para v kotel. Z uvajanjem pare se zniža vrednost eteričnih olj, po zakonih o parcialnih pritiskih, ter vodna para v olju 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 premalo prosternino in sicer do 5 metrov, mesto vsaj 15 litrov.

Če imamo 2.000 litrski kotel s presekom 1 m², je odtok destilata 60 l na ure. Ako računamo, kot navaja strokovna literatura, da je za ločbo terpentinskega olja od vode potreben čas 1/4 ure pri 25°C, mora imeti florentina 15 litrov vsebine, da se dosegne polna ločba olja od vode. Na osnovi obratnih poizkušev, ta nedostatek majhne prostornine florentine delno rešijo na ta način, da hladijo destilat le do cca 50°C, ker je pri višji temperaturi ločba olja od vode hitrejša. Pri tem pa izhlapi del olja in bi se izplečalo te izgube znižati s postevitvijo večjih florentin. Na osnovi specifičnih tež se višina odtoka olja in vode regulira tako, da imamo kontinuirani odtok olja in vode.

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

Izplen 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 načinu uskladiščenja. Vsi kvaliteti teh olj je bilo že pisan.

Izdestilirane iglice se uporabijo za proizvodnjo parov za obrat, za kar zadostuje okrog polovica iglic, ostala polovica pa ostane neizkorisčena odnosno je v mali meri odjemljivo kmetje za steljo.

Nekatere destilarne izdelujejo tudi t.k.zv. "smrečni ekstrakt". To je vodni izvleček iz iglic. Za proizvodnjo tega ekstrakta, se potem, ko je bilo odvedeno eterično olje napolni destilacijski kotel z vodo in kuha okrog 3 ure. Tako dobljena raztopina, ki vsebuje 2-4 % raztopljenih snovi se potem odvede

iz kotla in koncentriira v odprtih izparilnikih z dvojnim dnem, ki se greje s paro. Koncentracija se vrši do koncentracije 60 % suhe snovi. Za koncentracijo te razredčene rastopine (2 - 4 %), so potrebne velike količine pare in v zvezi s tem večja kapaciteta parnega kotla. Ker je v destilarnah pogosto čezko grlo proizvodnje parni kotel, so morali često ustaviti destilacijo iglic, da so lahko koncentrirali vodne rastopine, kar seveda močno dvigne proizvodne stroške pri izdelavi smrečnega ekstrakta. Kurivo pa pri izdelavi manjših količin ekstrakta ni problem, ker ostane pri odstranitvi eteričnih olj kot omenjeno, že skoro polovico neizkoriščenih izdestiliranih iglic.

• 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 dosedanja proizvodnje eteričnih olj in vodnega ekstrakta iz jelkinih in smrekovih iglic
- 2) Pridobivanje eteričnih olj in klorofila iz jelkinih iglic.

a) Zboljšanje dosedanja proizvodnje eteričnih olj in vodnega ekstrakta iz iglic.

Kot že omenjeno se še danes vrši destilacija eteričnih olj skoro enako kot pred 50 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 zadnja leto je par obratov na mojo pobudo izvedlo izolacijo. To je evidenten dokaz premajhne strukovnosti osebja v teh obratih.

Voda, ki izhaja iz florentine se ne izkorišča. Na osnovi analiz smo ugotovili, 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 vsekih 1000 kg iglic izgubimo 0,945 kg eteričnih olj.

Izvedli smo več primerjalnih poizkusov destilacije jelkinih iglic:

- 1) Destilacija rezanih iglic kot to vrše običajno v naših destilarnah.
- 2) Destilacija rezanih iglic, kjer se voda iz florentine kontinuirano vrača v destilacijski kotel.
- 3) Destilacija rezanih iglic in zmletih iglic (mletje se je vršilo v kolodrobu), brez vračanja vode iz florentine v destilacijski kotel.
- 4) Destilacija rezanih 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 rezanih ali pa na rezanih in potem zmletih iglicah.

Rezultati teh poizkusov so bili sledeči:

| Stanje surovine | Količina | Način destilac. | Dobitek na olju | Razlika |
|-----------------|----------|-----------------|-----------------|---------|
| Zrezane vejice | 50 kg | običajni | 100 ml | |
| Zrezane vejice | 50 kg | s povratno v. | 125 ml | 25 ml |
| Zrezane vejice | 50 kg | običajni | 140 ml | |
| Zrezane vejice | 50 kg | s povr.vodo | 177 ml | 37 ml |
| Zrezane vejice | 50 kg | običajni | 55 ml | |
| zmlete vejice | 50 kg | s povr.vodo | 101 ml | 56 ml |

Vsaka dva primerjalna poizkusa smo izvedli 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 šele destilacijo s povratno vodo, da ne bi nastal dvom, da se dobi nižji procent eteričnih olj pri običajni destilaciji zaradi izgub na oljnih vsled leženja iglic v zrezenem stanju.

Pri vejicah, ki so bile le zrezane vidimo, da je povprečna razlika na 50 kg vejo 31 ml olja t.j. 620 ml /1000 kg vejc. Pri zmletih iglicah pa celo 56 ml olja odnosno 1200 ml/1000 kg vejc. 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 indirektne pare v tem, da

pri uvedbi tega postopka niso potrebne dodatne investicije pri naših obstoječih obratih, kjer se vrši kot omenjeno, destilacija vejic s direktno paro.

Iz objektivnih razlogov niso bili izvedeni poizkusi 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 z destilacijo zreznih vejic s povratno vodo pridebi 620 ml olja na 1000 kg vejic odnosno 520 gr olja t.j. okrog 55 % olj, ki so raztopljeni v vodi, ki odhaja iz florentine.

Pri zaletih iglicah se pa dobi celo več olj, kar pa ni aktualno, ker se v praksi zalete 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 storžev pridobimo nazaj večji del v vodi raztopljenih eteričnih olj. Za preureditev obstoječih destilacijskih naprav za destilacijo s povratno vodo niso potrebne nobene dodatne investicije.

Kot že omenjeno so bili izvedeni tudi poizkusni za ugotavljanje razlik na izplnih na eteričnem olju pri zrezenih vejicah in zreznih ter zaletih vejicah.

Rezultati teh poizkusov so bili sledeči:

| Stanje surovine | Količina | Način destil. | Dobitek na olju | Razlika |
|-----------------|----------|---------------|-----------------|---------|
| nezmlete vejice | 50 kg | običajni | 100 ml | 45 ml |
| zmalete vejice | 50 kg | običajni | 55 ml | |
| nezmlete vejice | 50 kg | običajni | 140 ml | 55 ml |
| zmlete vejice | 50 kg | običajni | 85 ml | |
| nezmlete vejice | 50 kg | s pov. vodo | 125 ml | 24 ml |
| zmlete vejice | 50 kg | s pov. vodo | 101 ml | |
| nezmlete vejice | 50 kg | s pov. vodo | 177 ml | 47 ml |
| zmlete vejice | 50 kg | s pov. vodo | 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 razvlačnih vejicah je nižji kot pri nezmletih rezanih iglicah. Kje je vzrok temu pojavu nisem raziskal, pač pa sem mnenja na osnovi izkušenj pri izdelavi klorofila, da je temu vzrok klorofil, ki se razteplja v eteričnem olju v fazi mletja vejic.

Iz vsega tega sledi, da se dobri najboljši izplen na olju, če vršimo destilacijo nezmletih odnosno rezanih iglic tako, da vračamo vodo iz florentine v destilacijski kotel. Dobri 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 dobri na koncu destilacije kotel skoro poln vode, v kateri so raztepljene vodotopne komponente vejic. Če to vodno raz-

topino potem koncentriramo se dobi že omenjeni ekstrakt tkzv. smrečni ekstrakt, katerega potrošnik je bila do sedaj fizikalna terapija. V naših obratih za destilacijo iglic se vrši koncentracija te raztopine v odprtih izparilnikih, ter se zato potrošnjo velike količine goriva, ker ima ta raztopina le 2 do 3 % koncentracije 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 potreba le večja kapaciteta parnega kotla, ker kot že omenjeno se uporabi 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 vakuumskem izparilniku, ker bi le na ta način zadostovali izdestilirane vejice za izvedbo destilacije in koncentracije vodne raztopine.

Pri številnih poizkusih, ki smo jih izvedli na pol-industrijskem stroju smo ugotovili, da se z enim samim kuhanjem (brez izpiranja) dobi iz 1 tone svežih smrekovih ali pa jelikinh iglic okrog 90 kg suhega ekstrakta. Izpiranje vejic ni rentabilno, ker se dobi preveč razredčene raztopine.

Vodotopni ekstrakt vsebuje razmeroma visok procent slakorjev. Iz 100 kg suhega ekstrakta smo dobili lo do 15 litrov 100 %-nega alkohola potom vrenja. Po odstranitvi slakorjev potom alkoholnega vrenja ekstrakt ne izgubi svojih lepilnih lastnosti.

Izvedli smo številne poizkusne uporabe tega tkzv. "smrečnega ekstrakta" in ugotovili, 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 nam 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 fenol-formaldehidnih 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 potem obarjanja s formaldehidom. Težava v tej predelavi ekstrakta je v tem, ker je potrebno točno ugotoviti pod kakšnimi pogoji je treba izvesti licenco 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 presestljivimi lastnostmi v pogledu mehanske trdnosti in odpornosti proti vodi (po 24 urinem kuhanju v vodi je ostala plošča neizprenjenja). 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 ivernih plošč, kjer je lepilo najdražja komponenta (8 % lepil računamo na suho iverno ploščo) in smo v tem pogledu vezani na uvoz. S tem bi bil problem plasmata vodnega ekstrakta popolnoma rešen in to pod zelo ugodnimi ekonomskimi pogoji.

Nadalje so v teku tudi poizkusi, da se ugotovi, ali bi bilo možno uporabiti ekstrakt v krmilne namene, kjer bi nadomestil melaso. Ing. Sirnik je izvedel v ta namen analize

snrekovega in jelkinega ekstrakta in dobil sledeče rezultate, izračunane na suho snov ekstraktat:

| | Ekstrakt jelke | Ekstrakt snreke |
|------------------|----------------|-----------------|
| 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 možnost 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 dobi mesto 2,5 kg olja na tono vejic - 3 kg olja t.j. 1/2 kg več olja kot po dosedanjih načinih destilacije.

b) Pridobivanje klorofila in eteričnih olj iz jelkinih iglic.

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

V zelenih listih in rastlinskih delih se klorofil ne nahaja v prosti obliki marveč skupno z rumenimi pigmenti karotinem in ksantofilom, vezan z 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, barvne kroglice pa grana. Grane so nosilci sinteze ogljikovih hidratov iz CO_2 in H_2O .

Klorofilni beljakovinski kompleks se lahko ekstrahira z destilirano vodo pri nizkih temperaturah. Vodne raztopine tega kloroplastina so obarvane temnozeleno in pri pH 7,2 do 7,4 in 2 do 4°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 $250 \text{ m}\mu$. Na osnovi opažanj z elektronskim mikroskopom se sklepa, da imajo grane verjetno lamelarno zgradbo.

Če se vodno raztopino kloroplastina stresa z etrom, se barvilo v etru ne razaplja. Z dodatkom soli se pa cepi kromoproteid ter preidejo klorofil, karotin in ksantofil v raztopino, med tem ko protein ostane raztopljen v etoli, a delno pa se izkosmiči na mejni plasti med vodo in strom. V etru se razaplja določena količina lipoidov.

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

| | |
|-------------------------------|--------|
| Protein | 8,9 % |
| Lipoidi, vključno kisik | 30,1 % |

Skupno 99,0 %

| | |
|-----------------|--------|
| Klorofil | 7,46 % |
| Kerotin | 0,40 % |
| Ksantofil | 0,17 % |
| Skupno | 8,03 % |

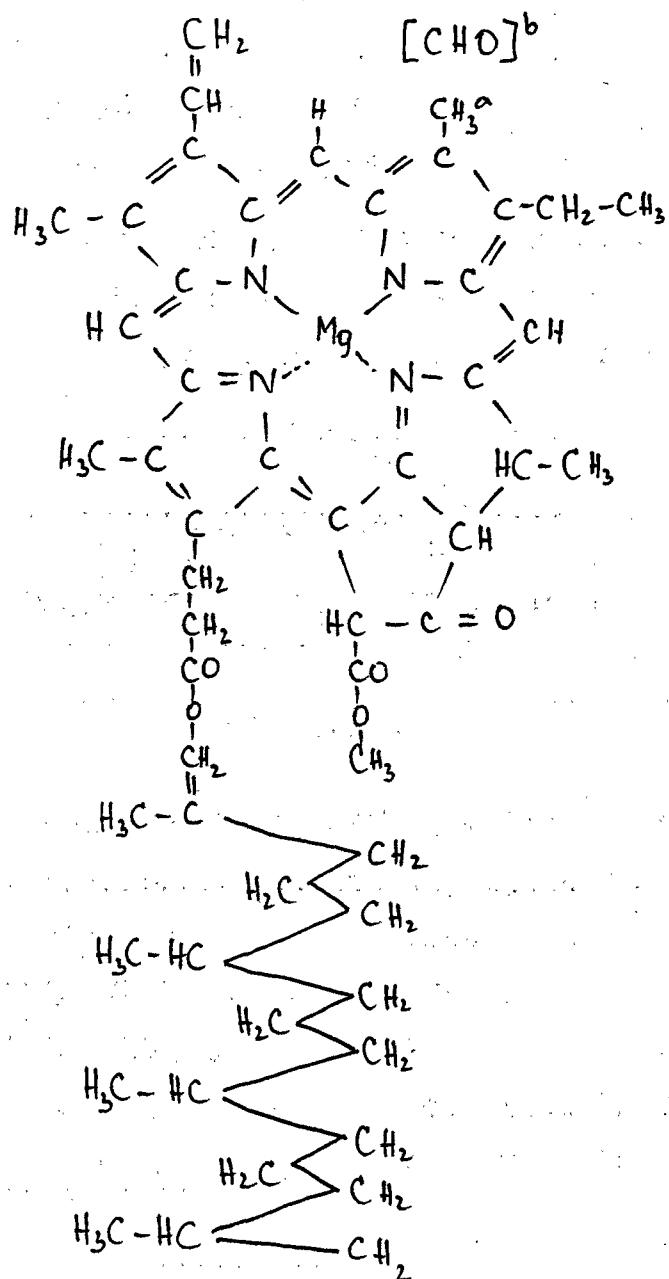
Protein sestoji iz številnih aminokiselin, kot glutaminska kislina, triptofana, tirosina, histidina, arginin, fenilalanin, cistin, metionin, asparaginska kislina, prolin. Mnogi kloroplastini vsebujejo tudi glukoproteidne komponente (n.pr. liliaceae aspidistra elatior). (11)

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 skorostalno.

Pri sušenju zelenih listov se kloroplastini razcepijo v poedine komponente. Običajni 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 perumene, se klorofil razkroji in ostanejo karotinci, ki dajo svojo barvo listom. Proizvodi razkroja klorofila pa gredo v stebla dreves. Kot že omenjeno obstojata dve vrsti klorofila in sicer klorofil a in klorofil b. Ti dve obliki se ločita z ustreznimi metodami. Sestava obeh klorofilov je danes že dognana po zaslugi Willstätter-ja, Stoll-a, Wiedemann-a, Cenanta, zlasti pa Fischer-ja in njegovih učencev.

Visoko število kemijsko aktivnih substituentov na piroločnih 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).



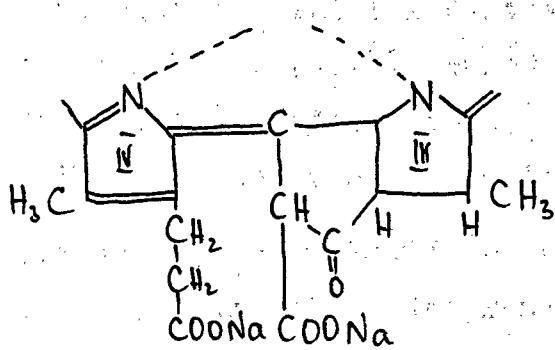
Molekula klorofila

Klorofil je biološko zelo aktiven, ker je njegova molekula zelo neodporna proti kemijskim in fizikalnim vplivom. Če delujemo na klorofil s slabimi kisalinami, se odcepí 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 zmesi ne pa posameznih komponent posebej.

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

Pri obdelavi klorofila s slabimi alkalijskimi nasto-
pi odcep oba začetnih 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 nadaljnji obdelavi z alkalijskimi se tvorijo alkalne soli klorofilinov, ki se 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 klorofili. Potek
tega "umiljenja" je razviden vgori navedenih strukturnih for-
mulah.

Odcep oba alkoholnih skupin poteka z enako hitro-
stjo. Fitilni alkohol ni tako močno vezan v klorofilni moleku-
li kot metanol. Zato se fitol odcepi že pod vplivom encima klo-
rofilaze. Klorofilaza se nahaja v rastlinah večji del le v manj-
ših količinah in je netopna v kjeri topilih, ki raztopljuje klo-
rofil. Pri odcepu fitola ostane vezana na 10 C atomu propionska
kislina, medtem ko pa je ostali del molekule klorofila neizpre-
menjen. Dobe se tako klorofilidi a in b, ki imajo isto barvo

kot izvirni klorofil. Ta preparat je zelo občutljiv proti kemijskim in fizikalnim izpremembam. Če se pa vrši ta razcep v prisotnosti metilnega ali pa etilnega alkohola se pa fitilni ostanek nadomesti z 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 isolirajo v kristalni obliki. "Kristalizirani klorofil", ki ga je dobil leta 1882 Borodin ni drugo kot etil klorofilid. Klorofilidi se izdelujejo tako, da ekstrahiramo z alkoholem klorofil iz listov v prisotnosti klorofilfaze.

Čiste natrijeve in kalijeve soli klorofilinov so zelene kristalne snovi, katerih vodne raztopine so zelene barve brez fluorescence. Te soli se označujejo z imenom "vodotopni klorofilin". Komercialni produkti pa niso čisti klorofilni empak zmesi klorofilida, klorofilina, izoklorofilina, ridina in klorina. Vodotopni klorofilin je v vodi ločljivo topen. V 50 % alkoholu je topen v razmerju 0,3 - 0,4 : 100. Alkalne soli niso topne v oljih in maščobah, pač pa so topne preste kisline.

Če izvedeno emiljenje klorofila z alkalijami v vročem nastane nadaljnja sprememba v molekuli in sicer se izociklični obroč V. odpre in tvori tretja karboksilna skupina.

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

Bakrov feofitin je pa obstojnejši proti kislinam 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 neizprenjeni 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 koprive, ki jih v inozemstvu uporabljajo v ta namen, izvaža. Z ozirom na to, da tudi pri nas na rašča potreba po klorofilu predvsem za kozmetično industrijo, so bili začeti poizkusni v naših zainteresiranih podjetjih pridobivanja klorofila iz kopriv. V kolikor mi je znano, ni uspelo najti primernega 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.

Kot smo pri izdelavi klorofila v polindustrijskem merilu opazili, se količina klorofila v iglicah sezonsko zelo ne izpreminja, vendar pa sistematični poizkusni 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 tam, ko se pri predelavi kopriv dobi le klorofil,

nem igličevje daje poleg klorofila še zelo cenjena eterična olja, kar še bolj utemeljuje predlog uporabe igličja za proizvodnjo klorofila pred uporabo koprov v ta namen. Nadalje bi cenoil, da so kopri ve dober izvozni artikel, med tem, ko igličevje propada neizkoriščeno v gozdu.

Iz navedenih razlogov 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 vejic 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 uporablajo 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 ne izognemo nevarnosti požara, sem izdelal postopek z uporabo alkohola in trikloretilena. V literaturi nisem zasledil, da bi že kdaj uporabljal trikloretilen kot topilo pri proizvodnji klorofila. Trikloretilen ima prednost pred drugimi topili, ker se zaradi večje specifične teže lažje in hitreje loči od vode, ter je negorljiv. Kot že cenojamo, je zaradi transportnih stroškov surovine najbolj primerna predelava igličevja v malih obretih in zato ne smemo računati na visokokvalificirano

delovno silo. Iz navedenih razlogov mora biti postopek čim bolj 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 osirčem na to, da imamo v Sloveniji od iglavcev v glavnem le smrekove in jelkine sestoje, so bili izvršeni poskuš za pridobivanje klorofila le iz teh vret igličevja.

Klorofil se lahko ekstrahira samo iz svežih vejic jelke in smreke, ker se na ta način dobe tudi eterična olja, ki pri sušenju izpare, a klorofil pa se razkroji. Iglice je potrebno najprej zaleti. 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 topile dobro skozi celo plast. Opazili smo, da je klorofil v tej fazi zelo občutljiv na toploto, ki ga razkraja. Zato je treba pri mletju paziti, da se iglice preveč ne segrejejo. Jelkine iglice se veliko hitreje zmeljejo kot smrekove in so zato primernejše za pridobivanje klorofila. Za mletje igličevja smo uporabljali polindustrijski kolodrob.

Zalete iglice se dajo v baterijo 4 difuzerjev, kjer se je vršila ekstrakcija z alkoholom po protitočnem principu. Uporabljeni difuzerji so bili iz železne pličevine cilindrične oblike, nad dnem imajo sito in bakreno kačo za indirektno paro, 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 bi pa bilo pravilnejše obratno, kot bo potrebno izvajati v industrijskem merilu. Za ekstrakcijo klorofila je po-

treben vsaj 70% alkohol, ker je v nižjih koncentracijah klorofil slabo topen. Kot navaja literatura se kot lepilo uporablja aceton ali alkohol (18.). Z ozirom na pomanjkanje acetona pri nas sem se orientiral 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 uporebi za 30 kg vejic 50 litrov topila, je primerno uporabiti 65% alkohol, ki se toliko razredči, da je klorofil v njem slabo topen. Iglice se puste v 65% 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 $CuSO_4$. 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 razredčenosti. Bakrov feofitin je obstojnejši proti kislinam kot Mg klorofil, kar zelo olajša nadaljnje operacije pri čiščenju. Omenil bi, da je večji del klorofila na tržišču v obliki tzv. "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 tr. tje- ga in zatem v četrти difuzer, iz katerega izhaja ven in vsebuje raztopljen klorofil, eterična olja in druge topne snovi.

Klorofil se izloči iz te raztopine na dva načina:
1. Raztopini dodamo trikloretilen. Zatem se dobro premeša, da dobimo zmese 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 razstavlja 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 tvori gornjo plast. Spodnja plast se odvede, oddestilira trikloretilen in eterična olja potom destilacije z uvažanjem direktno 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 zmletega materiala, medtem ko se pa pri običajni destilaciji uporablja sicer zrezane a ne zmlete iglice.

Dobili smo na ta način tkzv. surovi klorofil, ki pa vsebuje še majhne količine eteričnih olj, smol, karotenev in drugih snovi. Odstranitev večjega dela teh neklorofilnih komponent se lahko uspešno izvrši z ogljikovodiki nizkega vrednega (do 30°). Izvedli smo tozadovno poiskuse 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 razstavlja do močne alkajne 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 razstaplja z dodajanjem trikloretilena, ki se loči

na dnu ločilne posode kot rumena tekočina. To izmivanje trikloretilena se vrši večkrat, dokler se ne dobi skoro brezbarvan trikloretilen. Zatem se ponovi okisanje s HCl in oborjene smole in karotene izmije ponovno s trikloretilenum. Očiščeno klorofilno raztopino se potem obori z rezredčenim 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 nadaljnja varianta, da vodno raztopino klorofilina takoj po odstranitvi karotenov in smol s trikloretilenum koncentriramo pod vakuumom do zaželene 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. 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 raztopljeni snovi se ispari in tako ~~ostane~~^{loči} alkohol. Ostanek, ki ga dobimo na ta način se zatem raztopi v trikloretilemu. 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 investicijcenejši, pač pa ostanejo eterična olja delno v alkoholu, delno v trikloretilenu, kar komplikira ločbo istih.

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, ali so te trditve utemeljene, je podjetje "Kumi" v Ljubljani izdelalo bonbone po naših navodilih z do 0,1 % klorofila. Več oseb je preizkusile 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 raznih strokovnjakov v tem pogledu različna. Temu je pa predvsem vzrok, da zaenkrat še ne obstaja eksaktна 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. tkav. "bakrov klorofilin" je bolj intenzivno zeleno barve kot pravi klorofilin, a ne slabši adsorbent od pravega klorofilina (18). Da klorofil odvzame duh, je potrebno, da ga čimdlje 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 lastnih izkušenj vemo, da kozmetična podjetja uporabljajo klorofil popolnoma nastrokovno. 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 dobije tudi drugi produkti kot karoten, ki je provitamin A in fitilni alkohol, ki je osnovna komponenta v sestavi vitamina E.

5. Stroški predelave jelkinega igličevja za pridobivanje eteričnih olj in klorofila.

V elaboratu so prikazani trije tehnološki postopki predelave igličevja in sicer:

- I. Predelava igličevja po sedanjem načinu destilacije.
- II. Destilacija igličevja s povratno vodo
- III. Pridobivanje eteričnih olj in klorofila iz igličevja.

Izvedli smo primerjalne obračune stroškov predelave jelkinega igličevja za vsak poedini zgoraj navedeni tehnološki postopek:

I. Stroški predelave jelkinega igličevja po sedanjem načinu destilacije.

Izračun smo izvedli za letno proizvodnjo (300 dni) v 3 izmenah:

a. Investicije:

| | |
|-------------------------------------|---------------------|
| zgradbe | 300.000 N din |
| oprema: 3 destilacijski kotli | 90.000 N din |
| slamoreznica in parni kotel .. | <u>20.000 N din</u> |

Investicije skupaj 410.000 N din

b. Prizvodni stroški:

| | |
|--|----------------------|
| 2.160 ton igličevja à 100 N din | 216.000 N din |
| osebni dohodki izdelave 9 x 8 x 300 = | |
| = 21.600 ur à 6 N din | 129.600 N din |
| režijski stroški (splošni stroški izdelave uprave in prodaje - 200 % osebnih dohodkov izdelave | <u>259.200 N din</u> |

Prizvodni stroški skupaj 604.800 N din

c. Amortizacija:

| | |
|---|---------------------|
| zgradbe od 300.000 N din - 2,5 % | 7.500 N din |
| oprema od 110.000 N din - 7 % | 7.700 N din |
| obresti na poslovni sklad od 410.000 N din - 6 % | <u>24.600 N din</u> |
| Amortizacija skupaj | 39.800 N din |

Sumarij vseh stroškov :

| | |
|--|---------------------|
| Proizvodni stroški | 604.800 N din |
| Amortizacija z obrestmi na poslovni sklad | <u>39.800 N din</u> |
| Sumarij vseh stroškov skupaj | 644.600 N din |

Z letno predelavo 2.160 ton jelkinega igličevja se pri 0,25 %-nem izplenu dobi 5.400 kg eteričnega olja. Pri skupnih letnih stroških predelave 644.600 N din je polna lastna cena za 1 kg jelkinega eteričnega olja 119,37 N din.

II. Stroški destilacije jelkinega igličevja s povratno vodo.

Kot je navedeno v elaboratu str. 26 - 33 lahko z vredanjem vode iz florentine v destilacijski kotel zvišemo izplnen eteričnem olju celo za več kot 0,5 kg po toni jelkinega igličevja in se pri tem skupni stroški predelave ne povečajo. Zato dobimo pri 0,3 %-nem izplenu iz 2.160 ton jelkinega igličevja 6.480 kg eteričnega olja. Polna lastna cena je zato 644.600 : 6.480 = 99,45 N din po kg eteričnega olja. V odnosu na sedanji način destilacije jelkinega igličevja se s tem načinom poceni predelava za 19,84 N din/kg eteričnega olja odnosno 16,6 % ter se dobi istočasno tudi vodna raztopina tkzv. mirečnega ekstrakta.

III. Stroški pridobivanja eteričnih olj in klorofila
iz jelkinega igličevja.

Izračun stroškov te predelave smo izvedli za letno pre-
delavo (300 dni) 900 ton jelkinega igličevja v treh izmenah.

a. Investicije:

zgradbe 400.000 N din

Oprema:

6 difuzerjev à 2.000 litrov à 40.000 N din 240.000 N din

1 rezervoar za alkohol 4.000 litrov 30.000 N din

1 ločnik za ločbo alkohola in triklor-
etilena à 2.000 litrov 40.000 N din

1 kotel za destilacijo alkohola z defleg-
matorjem - 600 litrov 40.000 N din

1 spiralnik za alkohol - 4.000 litrov 30.000 N din

1 kotel za destilacijo trikloretilena s
florentino - 200 litrov 20.000 N din

1 zbiralnik za trikloretilen - 600 litrov 10.000 N din

1 ločnik za čiščenje klorofila - 200 " 10.000 N din

2 kolodroba à 30.000 N din 60.000 N din

parni kotel in slemoreznica 20.000 N din

Oprema skupaj 500.000 N din

Investicije skupaj 900.000 N din

b. Proizvodni stroški:

| | |
|---|------------------------|
| 900 ton igličevja à 100 N din | 90.000 N din |
| 45 ton alkohola à 3.250 N din | 146.000 N din |
| 9 ton trikloretilena à 4.000 N din | 36.000 N din |
| osebni dohodki izdelave 18 x 8 x 300 = | |
| = 43.200 ur - po 6.000 N din | 259.000 N din |
| režijski stroški (splošni stroški izdelave in uprave in prodaje - 200 % oseb.dohod.izd.) | 518.000 N din |
| razne kemikalije | 20.000 N din |
| Proizvodni stroški skupaj | <u>1,069.000 N din</u> |

c. Amortizacija:

| | |
|---|---------------------|
| zgradba od 400.000 N din - 2,5 % | 10.000 N din |
| oprema od 500.000 N din - 7,0 % | 35.000 N din |
| obresti na poslovni sklad od 900.000 N din .. | |
| - 6 % | 54.000 N din |
| Amortizacija z obrestmi na poslovni sklad | <u>99.000 N din</u> |

Sumarji vseh stroškov:

| | |
|---|------------------------|
| Proizvodni stroški | 1,069.000 N din |
| Amortizacija z obrestmi na poslovni sklad ... | <u>99.000 N din</u> |
| Skupaj | <u>1,168.000 N din</u> |

Iz 900 ton jolkinega igličevja se dobijo:

5.400 kg eteričnih olj in 18.000 kg 5%-nega klorofila.

Zaradi primerjave smo kalkulirali eterična olja po polni lastni ceni pod I. t.j. 119,37 N din po kg in je v tem primeru vrednost dobljenega olja $5.400 \times 119,37 = 644.600$ N din. Če odštejemo vrednost eteričnega olja ostanejo stroški za klorofil $1,168.000 - 644.600 = 523.400$ N din. Polna lastna cena za 1 kg 5 %-nega klorofila je : $523.400 : 18.000 = 29,06$ N din.

6. Z a k l j u č e k

V odnosu na posekan les iglavcev napade v Sloveniji letno 181.681 ton smrekovega in jelkinega igličevja.

Po cenitvah podjetja "Silvaproduct" smo v letu 1957 predelali v Sloveniji ok. 9.000 ton igličevja. V novejši dobi pa je proizvodnja eteričnih olj iz igličevja zelo padla, in sicer v letu 1965 na ok. 30 %. V odnosu na leto 1957 kljub temu, da je cena na inozemskem tržišču v tem razdoblju narašla od 2,5 \$ na 10 \$ za kg. Vzrok padcu te predelave je slab dotok vejevja v obrate, zaradi pomajkanja delovne sile in nedostne materialne stimulacije.

Kot je iz elaborata razvidno, obstaja možnost koriščenja igličevja tudi za druge proizvode med katerimi je prikazana proizvodnja klorofila poleg eteričnih olj. Pri tej proizvodnji je delček stroškov nabave igličevja le ok. 8 % v odnosu na celotne stroške predelave in bi zato bilo možno dvigniti nabavno ceno igličevja, ne da bi bila zelo prizadeta polna lastna cena končnih proizvodov.

Obstaja nadalje možnost izdelave še drugih proizvodov iz igličevja, kot npr. "smrečne olje", lepila, karoteni in fitilni alkohol. S tem bi se lahko še bolje izkoristilo igličevje in z dvigom nabavne cene stimuliral dotok te surovine v obrate za predelavo.

Predvsem v zadnjih letih so eterična olja zelo iskana na zunanjem tržišču, po razmeroma visoki ceni. Za plasman klorofila in eventuelnih drugih proizvodov, ki bi jih lahko predelali iz igličevja, bi pa bilo potrebno obdelati domače in tuje tržišče.

V elaboratu so prikazane številne analize igličevja, storžev in eteričnih olj ter lastnosti klorofila. Navedeni podatki se bodo lahko uporabljali za nadaljnji študij izkoriščanja igličevja in storžev.

Pri nadalnjem študiju izkoriščanja igličevja bo potrebno najprej obdelati celoten kompleks zbiralja sečnih odpadkov v povezavi z drugimi stranskišči gozdnimi proizvodi. Ker le če bodo dani pogoji dotoka večjih količin igličevja na obrate, je smiseln nadaljevati študij kompleksnega izkoriščanja igličevja. Potrebno pa je tudi ugotoviti kakšen vpliv bi imelo na gozdna tla odvajanje večjih količin igličevja iz gozdov.

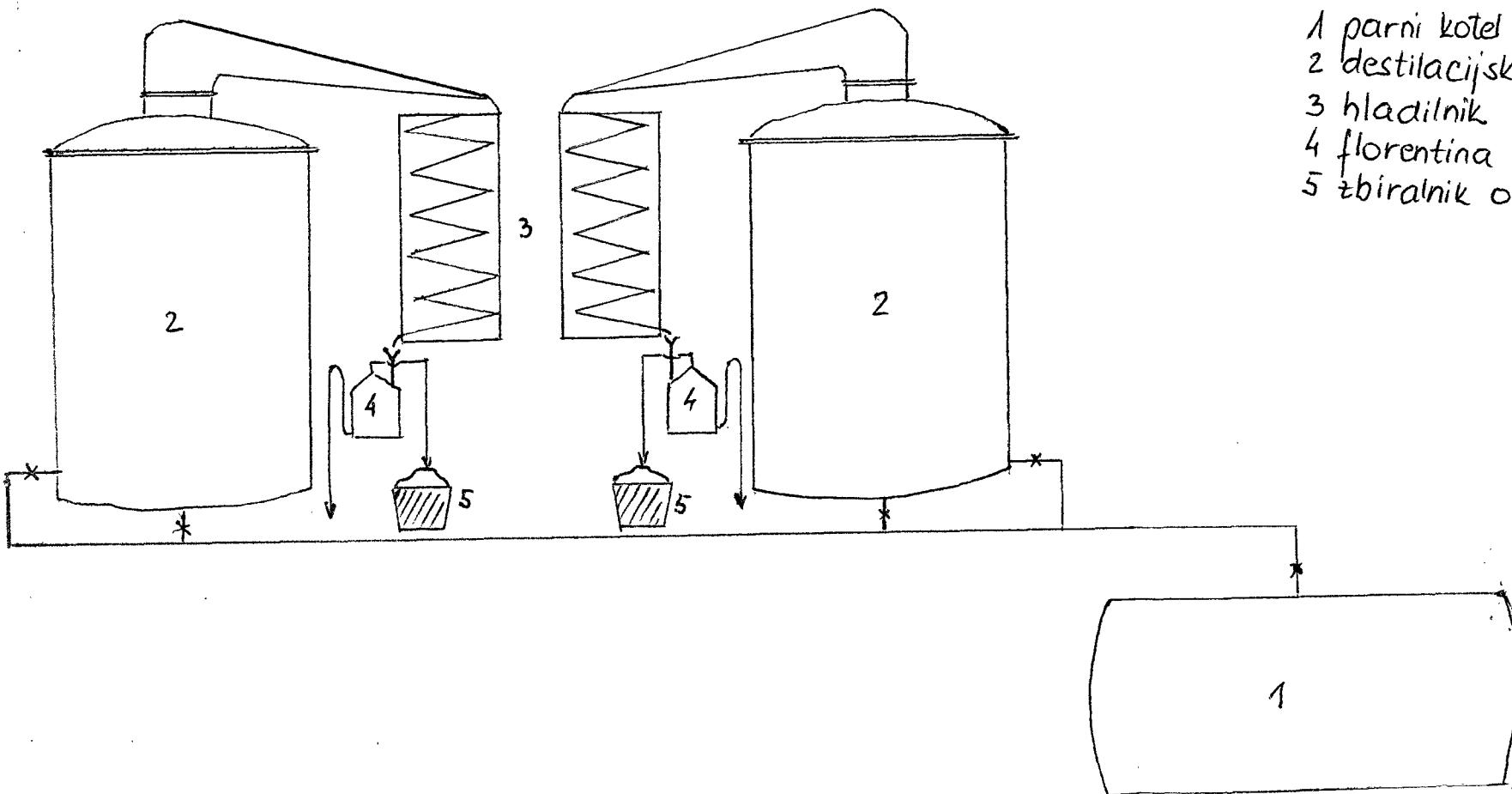
Literatura

1. Statistični godišnjak FNRJ 1966, Beograd
2. Čokl Martin: Količina in struktura lesnih odpadkov v gozdni proizvodnji. Zbornik Instituta za gozdro in lesno gospodarstvo 1957.- str. 55
3. Solodkii P.T.: Vitaminii iz lesnega 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 N.: Bull.de la Soc.chim. 1894, 11, 944
7. Jakimov P.in sodelavci, Trudbi po prikladnoi botanike,1934, pril. 6,7
8. Toljakii P.: Lesnoe hozjanstvo i lesnaja premišlenost, No 10/73
9. Aschan O.: Berl.Berichte 40 (1907), 4919
10. Gildemister E.: Die Hterischen Öle - 1929
11. Vogel H.: Das Chlorophyl, Nürnberg 1954
12. Willstätter u.Stoll: Untersuchungen über Chlorophyl, Berlin 1913
13. Stoll u.Wiedeman : Chlorophyl, Fortschr.d.Chem.organ.. Naturstoffe, 1, 159-254 (1938)
14. Stanković S.: O kvantitativnim promenama etričnog ulja i L-askorbinske kiseline u četinama belog i crnog bora u toku godine. Glasnik šujarskog 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 und Industrie 1950, 5, 495. Robert Aries Arthur Pollak: Lignin in Industrie.
17. Asken, Chem.Zbl. 1937, 11 605
18. Vogel, Das Chlorophyl, Nürnberg, 1954
19. V.S. Vasečkin: Tehnologija ekstraktivnih većestv dereva - 1944 - Moskva.

V s e b i n a

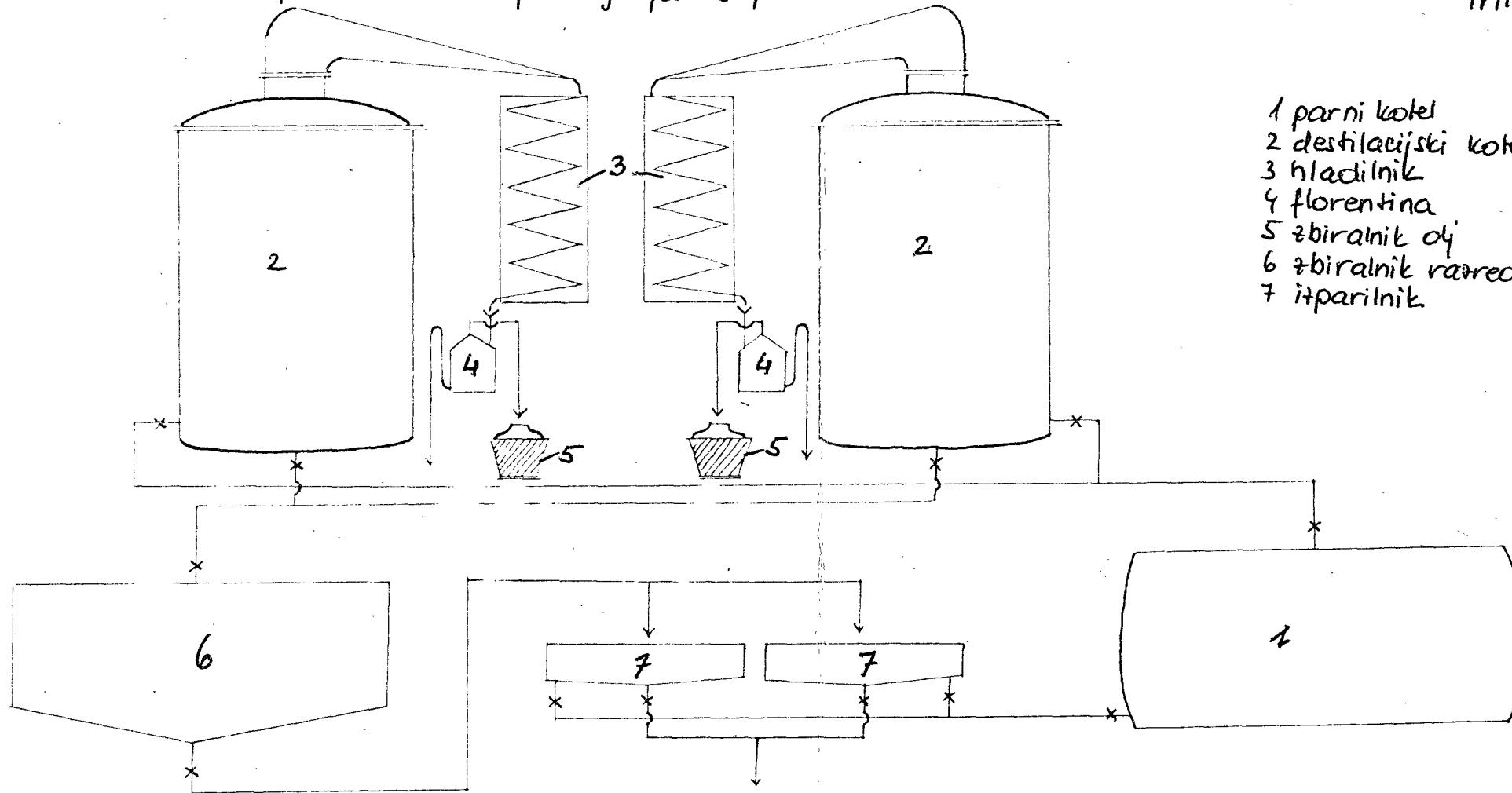
| | Stran |
|--|-------|
| Uvod | 1 |
| 1. Količina sečnih odpadkov iglavcev | 2 |
| 2. Kemijske analize jelkinih, smrekovih in borovih iglic in jelkinih storžev | 7 |
| 3. Predelava igličevja v Sloveniji | 23 |
| 4. Možnosti rentabilnejše predelave igličevja | 26 |
| a. Zboljšanje doseganja proizvodnje eteričnih olj in vodnega ekstrakta iz iglic | 26 |
| b. Pridobivanje klorofila in eteričnih olj iz jelkinih iglic | 33 |
| 5. Stroški predelave jelkinega igličevja za pridobivanje eteričnih olj in klorofila | 47 |
| 6. Zaključek | 51 |
| Literatura | 53 |

Destilacija eteričnih olj iz igličja



Destilacija eteričnih olj iz igličja s povratno vodo

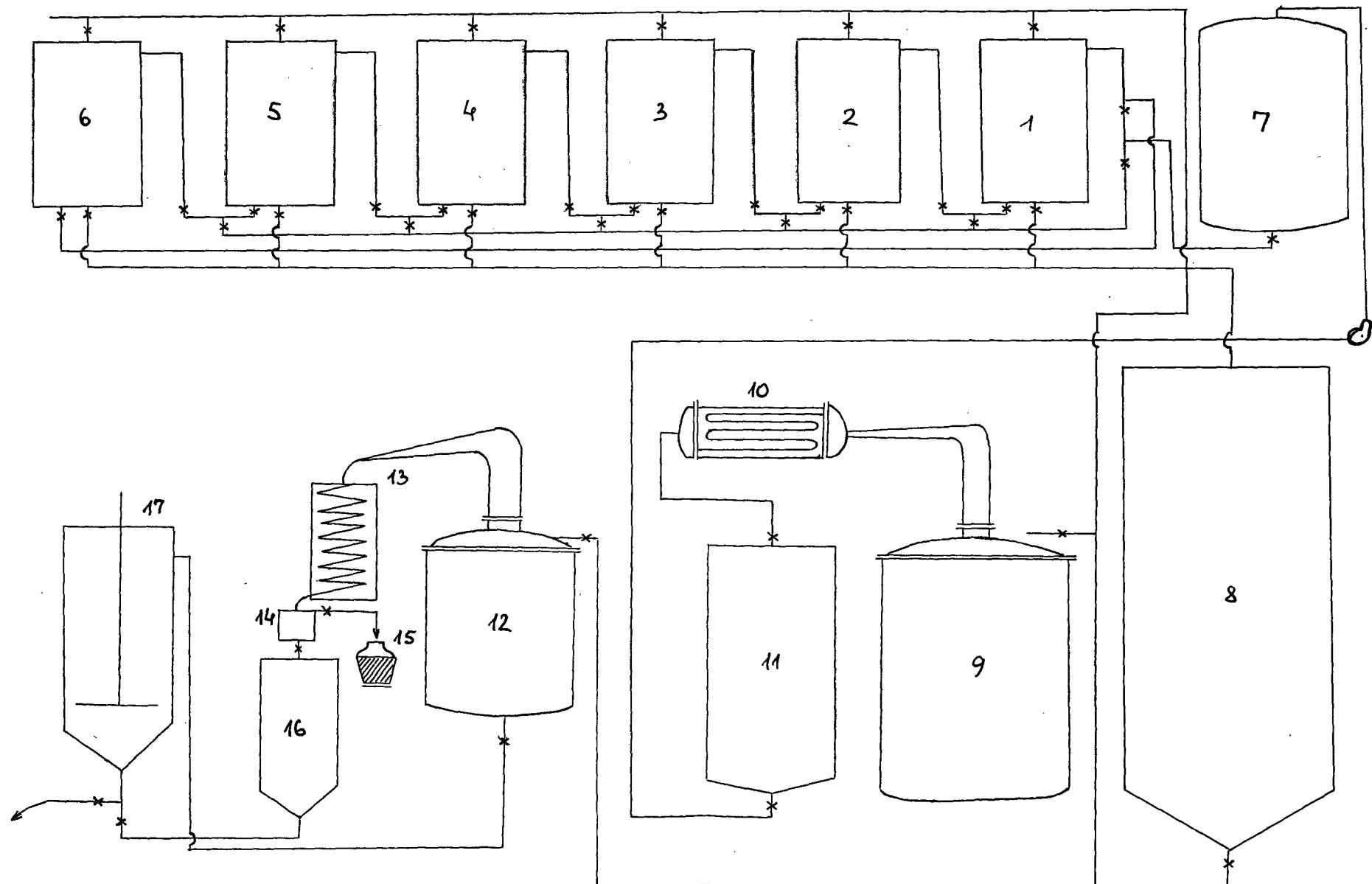
Priloga 2



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

Pridobivanje klorofila iz igličja

Priloga 3



- 1-6 baterija difuzerjev
- 7 reterroar za alkohol
- 8 ločnik za ločbo rastv. alkohola in triklor etilena
- 9 kotel za destilacijo alkohola
- 10 deflegmator
- 11 tpiralnik za alkohol

- 12 kotel za destilacijo trikloretilena
- 13 hladilnik
- 14 florentina
- 15 zbiralnik za eterična olja
- 16 zbiralnik za trikloretilen
- 17 ločnik za čiščenje klorofila

Raziskovalna organizacija: Inštitut za gozdno in lesno gospodarstvo
Slovenije

Temat: Izkoriščanje strelenskih gozdnih proizvodov

Nosilec naloge: Dr. Bogdan Bitrič

Sodelavec: Ing. Ljorka Kervina

Področje: Biotehnične vede

Stroka: Kemična

Vidiki: Tehnološki

Vrsta raziskave: Aplikativna

Koristniki, ki bodo uporabljali raziskave: Gospodarske organizacije

Viri finančiranja: SRK - lastna sredstva

Zadetek naloge: 1965

Naloga končana: 1966

Dec.klasifikacija: 813

Skupno število strani: 53