

Možnosti za kemično predelavo smrekove skorje

Vesna TIŠLER*

Izvieček

Tišler, V.: Možnosti za kemično predelavo smrekove skorje. *Gozdarski vestnik*, št. 1/1989. V slovenščini s povzetkom v angleščini, cit. lit. 28.

Članek obravnava različne možnosti uporabe posameznih sestavin smrekove skorje. Opozarja na zapletenost njene zgradbe, ki otežuje kemično predelavo. Podan je pregled del, ki obravnavajo to problematiko.

Synopsis

Tišler, V.: Possibilities for spruce bark processing. *Gozdarski vestnik*, No. 1/1989. In Slovene with a summary in English, lit. quot. 28.

The article deals with different possibilities of the application of individual spruce bark ingredients. It puts forward the complexity of its structure, which inhibits chemical processing. A list of works dealing with this topic is also given.

UVOD

V zadnjih letih se je zanimanje za drevesno skorjo izredno povečalo. Opravljena je bila vrsta študij o njeni zgradbi in sestavi ter možnostih uporabe.

Eden izmed vzrokov je bila naftna kriza, ko so se l. 1973 močno podražili naftni derivati, s tem pa tudi surovine za izdelavo polimerov, ki jih potrebujejo lesna in druge industrije. Iz bojazni pred preveliko odvisnostjo od nafte sta FAO (Food and Agriculture Organization) l. 1975 in UNIDO (United Industrial Development Organization) l. 1977 izdala navodila o razvoju novih tehnologij, ki naj bi temeljile na predelavi naravnih obnovljivih surovin (4).

Med njimi je tudi drevesna skorja, ki jo je zaradi posodabljanja gozdarstva in lesne industrije vse več (sodobne lupilne priprave). Največ uspeha pri predelavi so imele države z južne poloble, ker uporabljajo skorjo, bogatejšo z akcesoriji fenolnega značaja (15, 19).

V Evropi je zanimanje za drevesno skorjo sorazmerno novo, čeprav v zadnjem času opazno narašča (24, 28, 22, 14, 27). Za našo republiko je pomembna smrekova skorja, saj je na leto pridobimo kar 38.500 m³, trenutno pa jo kurimo ali hranimo na odlagališčih. Smrekova skorja je potencialna surovina za izdelavo številnih

novih proizvodov in je predmet mnogih, predvsem evropskih, pa tudi domačih raziskav.

LEPILA ZA LES

Za dvajseto stoletje je značilen prodor umetnih smol. Lepila, katerih sinteza je temeljila na reakciji s formaldehidom, so se razvila v obdobju med l. 1930 in 1945; Pozneje so iznašli še izocianatna, polivinilacetatna in druga lepila. Te smole so zaradi svojih izrednih lastnosti povsem prevzele mesto lepilom, ki so bila prej v rabi in jih potisnile v pozabo.

Morda je tudi to eden izmed razlogov, da si dandanes številni raziskovalci prizadevajo iz izvlečkov skorje izdelati takšna lepila, ki bi bila enakovredna umetnim snovem. Uspelo je Južnoafričanom, ki iz ekstrakta akacijeve skorje in formaldehida sintetizirajo lepilo, ki ga uporabljajo v proizvodnji vezanega lesa in ivernih plošč (16, 17, 18).

Ekstrakti smrekove skorje vsebujejo približno 50 % ogljikovih hidratov in 50 % naravnih fenolov in niso primerni za izdelavo samostojnega lepila. Z njimi je mogoče nadomestiti 20–30 % umetnih lepil pri izdelavi vezanega lesa (8, 2, 3, 25) in 30–40 % fenolnega lepila pri izdelavi vlaknenih plošč. Če odstranimo iz ekstrakta ogljikove hidrate, lahko iz fenolne frakcije pridobivamo lepila za vezani les, ki po svojih mehanskih lastnostih ustreza standardom, vendar je stopnja zlepljenosti izdelka prenizka.

* Doc. dr. V. T., dipl. inž. kemije, Biotehniška fakulteta, VTOZD za lesarstvo, 61000 Ljubljana, Rožna dolina C. VIII, 34, YU

EKSTRAKTI SKORJE KOT LOVILCI FORMALDEHIDA

Sproščanje formaldehida iz lesnih tvoriv, lepjenih z ureaformaldehydnim lepilom je problem, na katerega so ekologi opozorili že pred desetimi leti. Pri nas ga uspešno rešujemo, vendar se zahteve po nižjih vsebnostih prostega formaldehida v končnem izdelku vsako leto stopnjujejo. Če dodamo v lepilno mešanico za olepljanje iveri 5 % vodnega ekstrakta smrekove skorje, znižamo »perforator vrednost« (količino prostega formaldehida) za 20 mg $\text{CH}_2\text{O}/100$ g atroiverne plošče (absoluttrocken – absolutno suhe – z 9 % vlage). Če ekstrakta ne dodamo, znaša »perforator vrednost« za iverko, izdelano z omenjenim lepilom, 47 mg $\text{CH}_2\text{O}/100$ g atro-plošče (26). Ta pojav si razlagamo z reakcijo polikondenzacije tanina s prostim formaldehidom.

FLOKULANTI

(Flokulanti – snovi, ki povzročajo obarjanje različnih sestavin suspenzij; uporabljajo se pri čiščenju odpadnih voda).

Izdelava kationskih flokulantov iz smrekove skorje je eno izmed trenutno najperspektivnejših področij njene predelave. Temelji na Mannichovi reakciji aminometiliranja aromatskih obročev v poliflavonoidni strukturi (11, 1). Dobimo vodotopne amfoterne tanine, ki dobro flokulirajo (oborijo) predvsem glinaste in njim podobne suspenzije (20, 21). Mannichova reakcija na splošno velja za spojine, ki vsebujejo reaktivne vodikove atome (11). Uporabili so jo že l. 1956 za izdelavo flokulantov iz škroba (12), (13) in jo kasneje modificirali za sintezo sorodnih izdelkov iz ligninov in taninov. Priprava flokulantov iz ekstraktov smrekove skorje je enostavna in okolju neškodljiva. Majhne količine tega flokulanta, izražene v ppm, dodane v vodno suspenzijo, s suspendiranimi oziroma koloidnimi delci tvorijo velike flokule (kosmiče) in v kratkem času očistijo različne vrste odpadnih vod.

LUŽILA

Že Seifert je l. 1960 na podlagi empiričnih dognanj v preteklosti opisal lužila za les, izdelana iz skorje (23). Pozneje so ugotovili, da ekstrakti skorje reagirajo s solmi nekate-

rih kovin in tvorijo kelate (5). Vodni ekstrakti smrekove skorje tvorijo kompleksne spojine s kromovimi, bakrovimi in aluminijevimi solmi. Nastanejo lužila z dobro sposobnostjo pritrjevanja na lesno površino. Dobimo različne rjave barvne tone, ki poudarijo lesno teksturo. Tovrstna lužila celo po petstotih ciklikih obsevanja z ultravijolično in infrardečo svetlobo še vedno obdržijo prvotni odtenek.

Če uporabimo ekstrakte skorj drugih drevesnih vrst, lahko izdelamo paleta barvnih tonov od rumene, rdečkaste, rjave do sive in črne. Ta lužila so primerno viskozna, lahko jih nanašamo na lesno površino z brizganjem ali potapljanjem in so primerna za industrijsko uporabo.

BIOCIDI

Domneva o zaščitnem delovanju taninov v drevesu je že dolgo znana, a preizkušanje biocidov iz ekstraktov skorje je tema publikacij, ki se v strokovni literaturi pojavljajo šele v zadnjem času (6, 7). Reakcija je podobna kot pri izdelavi lužil, samo da v tem primeru za nastanek kelata uporabljamo bakrov klorid, pri enostopenjski zaščiti tesa pa sulfitiran ekstrakt skorje, ki mu dodamo CuCl_2 raztopljen v razredčeni amoniakovi raztopini.

Mogoča je tudi predhodna adicija alkana ($\text{C}_5 - \text{C}_{10}$) na taninsko makromolekulo, kar naj bi pripomoglo k boljšemu prodiranju biocida v les.

SKLEP

Razvoj novih tehnologij in snovi je naravno delo, ki le postopoma prinaša zaželeni uspeh. Še posebej to velja za naravne snovi, ki imajo zapleteno in spreminjajočo se sestavo.

Trdimo lahko, da poznamo najpomembnejše osnovne kemijske sestavine smrekove skorje, vendar so povezave med njimi, kljub raziskavam s sodobnimi fizikalnimi in kemijskimi metodami, še nepojasnjene. Ne poznamo modela, ki bi ponazarjal zgradbo tanina smrekove skorje in napovedovanje kemijskih reakcij je omejeno. Zato razvoj novih proizvodov v mnogih primerih temelji na empiriki in intuiciji, pri čemer obstaja nevarnost napačnih domnev.

Ne glede na to je kemična predelava drevesne skorje eno izmed hitro se razvijajočih področij, ki kljub vsem težavam prinaša zanimive in spodbudne rezultate. Pojavlja se vrsta novih zamisli o predelavi skorje – npr. izdelava ionskih izmenjalnih smol (9), aditivov za ogrevalne vode, aditivov pri vrtnanju nafte itd. (5, 10). Vedno več je dostopnih pa tudi nedostopnih patentnih spisov; zaradi ostrih ekonomskih meril ter konkurence na trgu le redki izmed številnih predlogov za nove izdelke prenesejo naložbene in proizvodne stroške.

POSSIBILITIES FOR SPRUCE BARK PROCESSING

Summary

The development of new technologies and materials represents a hard piece of work which only gradually brings success. This especially holds true of natural substances whose structure is very complicated and varying all the time.

It could be claimed that the most important basic chemical components of the spruce bark are known, yet, connections among them have despite modern physical and chemical methods remained unexplained. There is no model known which would represent the structure of spruce bark tannin and the predicting of chemical reactions is therefore limited. Consequently, the development of new products is often based on empiricism and intuition because of which there exists the possibility of the incorrectness of some suppositions.

Regardless the fact, the chemical processing of tree bark is one of the fast developing spheres, which, despite all difficulties, brings interesting and stimulating results. A series of new suggestions on tree bark processing have been emerging, as for example, the production of ionic variable resins (9), additives for heating water, additives used at oil boring etc. (5, 10). There are more and more patent articles, some of them available still others not; numerous suggestions for new products are subjected to severe economic standards and the existing competition on the market. Consequently, only few of them are capable of bearing investment and production costs.

VIRI

1. Clure, J. D.: Glycidyltrimethylammonium chloride and related compounds. *Journal of Organic Chemistry* (1970) 35, 6, s. 2059–2061.

2. Dix, B.; Marutzky, R.: Tannin-formaldehydharze aus den Rindenextrakten von Fichte (*Picea abies*) und Kiefer (*Pinus sylvestris*); Herstellung und Eigenschaften der Extrakte. *Holz als Roh- und Werkstoff* (1987) 45, s. 457–463.

3. Dix, B.; Marutzky, R.: Tannin-formaldehydharze aus den Rindenextrakten von Fichte (*Picea abies*) und Kiefer (*Pinus sylvestris*); Einsatz der Rindenextrakte als Bindemittel und Bindemittelzusatz in Holzwerkstoffen. *Holz als Roh- und Werkstoff* (1988) 46, s. 19–25

4. Hemingway, R. W.; Conner, A. H.: Adhesives from renewable resources. 194th National ACS Meeting, New Orleans, 1987

5. Herrick, F. W.: Chemistry and utilization of western hemlock bark extractives. *Journal of Agric. and Food Chemistry* (1980) 28, s. 228–237

6. Laks, P.; McKaig, P.; Hemingway, R.: Flavonoid Biocides; Wood preservatives based on condensed tannins. *Holzforchung* (1988) 42, 5, s. 299–306

7. Laks, P.: Condensed tannins as a source of novel biocides. North American Tannin Conference, Port Angeles, 1988

8. Liiri, O. et al.: Bark extractives from spruce as constituents of plywood bonding agents. *Holz als Roh- und Werkstoff* (1982) 40, s. 51–60

9. Marutzky, R.; Dix, B.: Kationenaustauscher auf der Basis von Tannin-Formaldehyd-Harzen. *Holz als Roh- und Werkstoff* (1982) 40, s. 433–436

10. Miller, R. W.; Beckum, W. G.: Bark and fiber products for oil well drilling. *Forest Products Journal* (1960), s. 193–195

11. Noller, C. R.: Kemija organskih spojeva. Tehnička knjiga Zagreb, 1975, s. 508

12. Paschall, E. F.: Starch ethers containing nitrogen and process for making the same. USA patent 2,876,217, 1959

13. Paschall, E. F.: Flocculation by starch ethers. USA patent 2,995,513, 1961

14. Peltonen, S.: Studies on bark extracts from Scots Pine and Norway Spruce, Part 2. *Paperi ja Puu* (1981) 63, s. 681–687

15. Pizzi, A.: Wood adhesives; Chemistry and technology; Marcel Dekker, New York, 1983

16. Pizzi, A.: Tannin-based overlays for particleboard. *Holzforchung und Holzverwertung* (1979) 31, 3, s. 59–61

17. Pizzi, A.: Glue blenders effect on particleboard using wattle tannin adhesives. *Holzforchung und Holzverwertung* (1979) 31, 4, s. 85–86

18. Pizzi, A.; Scharfetter, H.: Adhesives and techniques open new possibilities for the wood processing industry. *Holz als Roh- und Werkstoff* (1981) 39, s. 85–89

19. Pizzi, A.; Orovan, E.; Cameron, F. A.: Cold-set tanninresorcinol-formaldehyde adhesives of lower resorcinol content. *Holz als Roh- und Werkstoff* 46 (1988), s. 67–71

20. Pulkkinen, E.; Peltonen, S.: Cationic flocculant from a phenolic acid fraction of conifer tree bark. *TAPPI* (1978) 61, 5, s. 97–100

21. Pulkkinen, E.; Petäjä, T.: Jar test flocculation of silica dispersions with cationic polyelectrolytes. Influence of pH. *Finnish Chemical Letters* (1980), s. 23–27

22. Roffael, E.: Pufferkapazität des Alkali löslichen Anteils von Fichtenbast und -borke. *Holz als Roh- und Werkstoff* (1987) 45, s. 261

23. Seifert, K.: *Angewandte Chemie und Physikochemie der Holztechnik*. Leipzig, 1960, s. 182–196

24. Suomi, L.: The use of bark extracts in adhesives. Technical research centre of Finland, Espoo, 1983

25. Suomi, L.: Bark extracts and their use in plywood bonding. Technical research centre of Finland, Espoo, 1984

26. Tišler, V.: Sproščanje formaldehida iz iverk, tepljenih z urea-formaldehidnimi in sorod-

nimi lepili. Biotehniška fakulteta, VTOZD za lesarstvo, Ljubljana, 1984

27. Tišler, V.; Ayla, C.; Weissmann, G.: Untersuchung der Rindenextrakte von *Pinus halepensis* Mill. *Holzforschung und Holzverwertung* (1983) 35, s. 113–116

28. Vázquez, G.; Antorrena, G.; Parajo, J. C.: Studies on the utilization of *Pinus pinaster* bark. *Wood Science and Technology*, 21 (1987), s. 155–166

Oxf.: 945.31

Sedanje stanje podiplomskega študija gozdarstva

Boštjan ANKO*

Slovenci že desetletja vzdržujemo vsaj na prvi pogled močno razvito družbeno infrastrukturo. Na svetu je mnogo dvomilijonskih mest (toliko nas nekako je), ki nimajo dveh univerz, ne filharmonije, toliko poklicnih gledališč, muzejev, založb, itn. — če se omejimo le na kulturno-prosvetno področje. Sprejeli smo dejstvo, da so te in podobne ustanove atributi narodove samobitnosti in da brez njih naroda enostavno ne more biti.

Tudi slovensko gozdarstvo se srečuje s problemi premajhne »kritične mase«. Je sorazmerno majhna dejavnost maloštevilnega naroda, v zelo specifičnem naravnem in kulturnem prostoru. Verjetno ni nikogar med nami, ki bi ga lahko označeval kot privesek kateregakoli gozdarstva sosednjih območij. V desetletjih trdega dela smo si kot stroka izoblikovali in izborili svojo lastno samobitnost. Imamo svoj inštitut in fakulteto, svojo strokovno-idejno usmeritev, svojo organiziranost gozdarstva, svoja strokovna društva in tisk — in vse to včasih tudi težko ohranjamo in vzdržujemo. Pri tem se zdi, da podobno kot Slovenija spregledujemo pomembno dejstvo, da bo o poteh naprej odločalo tudi vrhunsko znanje.

Če torej razmišljamo o vrhunskem znanju v gozdarstvu, ne moremo mimo splošne

slovenske podobe in še posebej mimo stanja na področju podiplomskega izobraževanja (ob predpostavki, da je tak študij najpogostejša pot do takega znanja).

Podoba je porazna: medtem ko v razvitih družbah naložbe v razvoj človekovih delovnih sposobnosti, kulture ter v razvoj šolstva stalno rastejo, pri nas padajo. Medtem ko se je delež skupnih naložb za izobraževanje v družbenem proizvodu v svetu povečal s 5,2 na 5,7 odstotka, se je v Jugoslaviji zmanjšal s 4,9 na 3,9 odstotka, v Sloveniji pa s 4,3 na 3,7 odstotka (GZS, 1988).

Pri nas namenjamo za izobraževanje in strokovno usposabljanje zaposlenih približno 0,80 % sredstev za bruto osebni dohodek, v razvitih državah (OECD) pa 4–6 %. Potemtakem ni čudno, če po podatkih za obdobje 1981–1987 izobraževanje odraslih stalno pada (ibid.).

Pri razvoju izobrazbene strukture zaostajamo za razvitimi državami za 20–30 let. Bosna in Hercegovina je imela že konec 1986 tako izobrazbeno strukturo, kot jo Slovenija načrtuje za leto 2000 (ibid.).

L. 1986 je v Sloveniji imelo višjo ali visoko izobrazbo le 10,5 odstotka zaposlenih v združenem delu. 40 % zaposlenih nima nobene strokovne izobrazbe, 20 % jih nima niti končane osnovne šole. Pri taki izobrazbeni piramidi (Sl. 1) se ne smemo čuditi podatku, da je bilo l. 1986 v slovenskem gospodarstvu zaposlenih samo 815

* dr. B. A., dipl. inž. gozd., Biotehniška fakulteta, VTOZD za gozdarstvo, 61000 Ljubljana, Večna pot 2, YU