

XIII_006

ГОДИШЕН ЗБОРНИК
НА ФИЛОЗОФСКИОТ ФАКУЛТЕТ НА УНИВЕРЗИТЕТОТ ВО СКОПЈЕ
Природно-математички оддел
Книга 10 (1957) № 7

ANNUAIRE
DE LA FACULTÉ DE PHILOSOPHIE DE L'UNIVERSITÉ DE SKOPJE
Section des sciences naturelles
Tomc 10 (1957) № 7

J. ЈАНЧУЛЕВ, Б. ПЕЈОСКИ И М. ЈАНЧЕВСКА

ПРИДОНЕС КОН ПОЗНАВАЊЕТО НА СМОЛИТЕ
ОД НЕКОИ ЈУГОСЛОВЕНСКИ ВИДОВИ НА БОРОВИ

J. JANČULEV, B. PEJOSKI UND M. JANČEVSKA

BEITRAG ZUR KENNTNIS DER HARZE VON MANCHEN
JUGOSLAWISCHEN KIEFERARTEN

СКОПЈЕ — SKOPJE
1957

ПРИДОНЕС КОН ПОЗНАВАЊЕТО НА СМОЛИТЕ ОД НЕКОИ ЈУГОСЛОВЕНСКИ ВИДОВИ НА БОРОВИ

Ј. ЈАНЧУЛЕВ, Б. ПЕЈОСКИ И М. ЈАНЧЕВСКА

*Хемиски истражувања на Филозофскиот факултет — Скопје
и Забод за шумарска технологија на Земјоделско-шумарскиот
факултет — Скопје*

Увод

Познато е, дека за индустриско добивање на колофон и терпентинско масло, во главно, во обзир доаѓа родот на боровите (*Pinus*) од фамилијата на четинарите (*Coniferae*). Другите родови како на пр. *Picea* и *Larix* се од второстепено значење.

Родот на боровите (*Pinus*) скоро исклучително вирее на северната хемисфера и таму е, во прв ред, развиена индустријата за добивање на колофон и терпентинско масло. Може да се забележи дека само видот *Pinus merkusii* вирее дури и под самиот екватор (Суматра, Јава).

Во јужната хемисфера (Нов — Зеланд, Австралија, Јужна Америка, Јужна Африка) се култивираат некои брзорастни борови кои претежно се употребуваат за добивање на целулоза по сулфатната метода. При оваа постапка се добива како спореден продукт талово масло, кое претставува смеса од смолни и масни киселини.

За производството на колофон и терпентинско масло се употребуваат во главно следните начини:

1. Смоларење на живи стебла за добивање на сурова смола, која потоа, по пат на дестилација со водена пара дава колофон и терпентинско масло.

2. Со екстракција на пењушките¹⁾ и деловите од стеблото кои содржат смола и со понатамошно дестилирање во колофон и терпентинско масло.

3. Во помали количини се добива „течен колофон“ и при индустриското добивање на целулоза по сулфатна метода.

4. Терпентинско масло се добива исто така и при производство на катран при сувата дестилација на боровината.

1) На српско-хрватски: пањеви.

Се разбира, дека познавањето на количеството на смолните материји во дрвото е од особен интерес за терпентинската индустрија. Секако, количеството на смолата во дрвото има влијание и на пр. на: калоричната вредност, бабрењето и упивањето на вода, на специфичната тежина, на неговите механички својства и др. што ја одредува и вредноста на дрвото за пооделни цели.

Испитувањата во оваа смисла се вршени кај нас само за белиот и црниот бор од Ugređović—Šolaja² (1931). Нашите испитувања се однесуваат на пет вида борови и тоа: алепски, бел и црн бор, молика и муника. Покрај тоа, испитана е исто така и „за-смолената белика“ од црниот бор, која настанува при долготрајно смоларење. Добиените резултати допринесуваат и за познавање на физичко-хемискиот феномен на самото засмолување, (Pejoski³ 1957).

Според Mayer⁴ (1894) белиот бор од германско потекло (сметано на апсолутно суво дрво) содржи околу 4,0% смола во беликата, а во срчевината 5,2%.

Schwalbe⁵ (G. Austerweil—J. Roth) пак нашол во пењушките на белиот и црниот бор околу 9,2% смола во беликата и околу 19,0% во срчевината. Количеството на терпентинско масло за белиот бор изнесува 0,75—1,75%, а за црниот бор 1,0—2,25%, додека колофон во белиот бор има 4—7% а во црниот бор 8—13%.

Според Ugređović—Šolaja² средната содржина на смолата изнесува за 1 м³ суво дрво: во беликата на црниот бор 22,5 кг. смола, а во белиот бор 17,6 кг.; додека во срчевината, црниот бор содржи 76,4 кг. смола, а белиот бор 33,7 кг. смола.

Kisser—Mazek—Fialla—Serentschy⁶ (1950) ја испитувале содржината на сиров колофон во беликата на смоларените стабла и нашле за црниот бор 3,50±0,12 до 3,90±0,14% и за белиот бор 3,29±0,09%.

Berkel—Huş^{6,7} (1951 и 1952) ја утврдиле содржината на смолата од видовите: *Pinus brutia*, *P. nigra*, var. *Pallasiana*, *P. silvestris* и *P. pinea* и нашле следните вредности за беликата и срчевината.

²) A. Ugređović—B. Šolaja. Istraživanja o specifičnoj težini drveta i količini sirove smole vrsti *pinus nigra* Arn. i *pinus silvestris*, L. Glasnik za šumske pokuse Br. 3. Zagreb. 1931.

³) B. Pejoski. O promenama u drvetu smolarenih stabala crnog bora (*Pinus nigra*, Arn.) sa karbonatnih, (karsnih područja) NRM (Poreča) Manuskript. Skopje, 1957.

⁴) R. Trendelenburg, H. Mayer.—Wegelin. Das Holz als Rohstoff. München, 1955.

⁵) G. Austerweil,—J. Roth: Gewinnung u. Verarbeitung von Harz u. Harzprodukten. München—Berlin 1917.

⁶) A. Berkel—S. Huş; Untersuchungen über den Rohharzgehalt des Stammholzes der türkischen Kiefernarten. (*P. brutia* u. *P. nigra*, var. *Pallasiana*). Orman Fakültesi Dergisi. Tome 1. Fasc. 2. Istanbul. 1951.

⁷) A. Berkel—S. Huş.: Untersuchungen über den Rohharzgehalt des Stammholzes der türkischen Kiefernarten (*P. silvestris* u. *P. pinea*.) Orman Fakültesi Dergisi. Tome 2. Fasc. 2. Istanbul. 1952.

	белика			срчевина		
	мин.	средно %	макс.	мин.	средно %	макс.
<i>Pinus brutia</i>	1,66	2,74	4,33	11,83	18,96	33,14
<i>P. nigra</i> , var. <i>Pallasiana</i>	1,99	3,21	9,01	7,17	10,25	33,45
<i>P. silvestris</i>	2,04	4,19	6,19	4,23	9,17	16,76
<i>P. pinea</i>	2,10	3,47	6,62	5,28	14,16	23,30

Patscheke⁸ (1955) наведува дека во белиот бор од Источна Германија беликата содржи средно 2,45%, а срчевината 6,88% смола.

Материјал и начин на работа

Испитуваните борови се од следните југословенски подрачја:

1. Алепски бор (*Pinus halepensis*, Mill) од островот Брач. Старост на стеблото 39 год.
2. Бел бор (*Pinus silvestris*, L.) од Мариово, стопанска единица „Рожден“, оддел 27. Старост на стеблото 120 год.
3. Црн бор (*Pinus nigra*, Arn.) од Порече од селото Тажево. Старост на стеблото 96 год.
4. Црн бор (*Pinus nigra*, Arn.) од Порече од месноста „Под Кула“. Старост на стеблото 86 год.
5. Црн бор (*Pinus nigra*, Arn.) од Мариово, стопанска единица „Рожден“, оддел 29. Старост на стеблото 92 год.
6. Молика (*Pinus peuce*, Grisebach) од Перистер. Старост на стеблото 110 год.
7. Муника (*Pinus Heldreichii*, Christ) од месноста „Кодра Ерес“ близу Призрен. Старост на стеблото 74 год.

Со тоа се опфатени сите видови на борови, кои во Југославија доаѓаат на поголеми или помали површини. За нашите испитувања се користеа долните делови на стеблото на висина од 1,30 м. која висина обично се зема и за други испитувања (на пр. физички, механички, дендрометриски и др.).

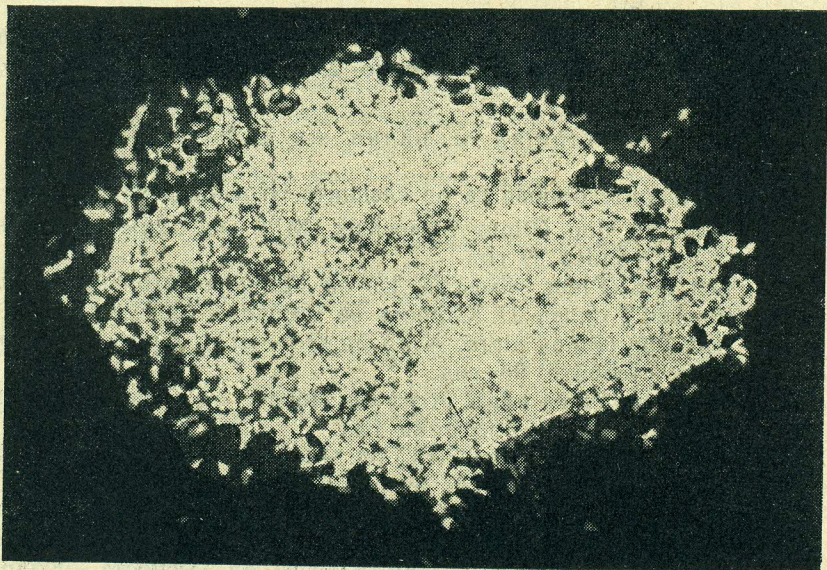
После припрема на суровината, ситнење на дрвото во вид на пилевина за тотална екстракција на сировиот смолни содржај, разликуваме две фази:

1. Самата екстракција и
2. Определување на водата во дрвото од посебен изходен материјал.

⁸) G. Patscheke.: Über die Einwirkung von Extraktionsmitteln und Oxydationsmitteln auf die chemische Zusammensetzung und Festigkeitseigenschaften von Holzkörpern. Eberswalde. 1955.

⁹) Kisser—Mazek—Fialla—Serentschy.: Untersuchungen über den Harzgehalt geharzter Schwarz-und Weisskieferstamm. Mitt. der Oesterr. Ges. für Holzforschung. Bd. 2/5 Wien. 1950.

Некои автори (Berkel—Huß, Patscheke) од припремените котури за анализа ја одвојувале само источната страна. Бидејќи се работи за добиање на средни вредности на содржина на смола во котурите, сметавме дека е по оправдано ако се земат средни проби од сите страни на дрвото (O. W. N. S.). За самата екстракција е употребена пилевина добиена при распилување во попречен правец на дрвните влакна¹⁰). Ова пилевина имаше ситнозрнеста гранулација. (сл. 1.)



Сл. 1. Тип на гранулацијата од употребената пилевина за екстракција.
Abb. 1. Granulationstyp der Sägespäne die für die Ekstraktion angewandt wurden.

Како средства за екстракција можат да се употребат: бензин, ацетон, јагентетрахлорид, алкохол, етер и некои други органски растворувачи. Според некои автори боровата пилевина претходно се суши при температура од $100^{\circ} \pm 2^{\circ} \text{C}$ за да се отстрани влагата, и за екстракција употреби суво дрво. Но бидејќи терпените се лесно испарливи, при сушењето на дрвото се јавуваат помали или поголеми загуби. Поради тоа, при технолошкиот процес на екстракцијата, во нашиов случај, дрвото не е претходно сушено.

Треба да се спомне, дека количествата на екстрахираните материи зависат од самиот растворувач и од времетраењето на екстракцијата. Се разбира, дека екстракциите кои трајат подолго време ќе бидат поточни од оние кои трајат 2, 4, или 6 саати како

¹⁰) Пилевина од подолжно распилување не ја употребивме, со оглед на тоа, што дрвните влакна (трахеидите) се подолги и потешко се екстрахираат.

што постапуваат некои автори (Patscheke, Berkel—Hus). Wahlberg пак наведува, дека до полна екстракција не се доаѓа и ако истата трае подолго време.

При ова наше испитување се зеде едно времетраење на екстракцијата од 60 саати, а како сретство за екстракција е употребен чист предестилиран ацетон сушен со калциевхлорид. Количината на екстрахираната пилевина за секоја екстракција изнесува средно 7 г. Самиот екстракт покрај смолни материи содржи и извесни количини: масла, восоци, белки и др. Како што е познато ваков екстракт во литературата се означува како „суров смолен екстракт“ (Rohrharzgehalt).

Поради споменатите причини, при нашата екстракција, пилевината не е сушена, па во ацетонскиот екстракт покрај „суровиот смолен екстракт“ се наоѓа и водата од суровата пилевина. Разликата во тежината на пилевината пред и по екстракцијата ни ја претставува тежината на „суров смолен екстракт и вода“ чии вредности се дадени во табелата бр. 1 во колона 1.

За да се определи количината само на „суровиот смолен екстракт“ треба посебно да се определи тежината на влагата и истата да се одземе од целокупната тежина на смолниот екстракт. За таа цел, водата се определи во исходниот материјал на поделните проби.

Точно одмерената количина пилевина (околу 7 г.) поставена во апарат за одредување на вода по Прјанишников со 200 мл. бензол сушен со натриум, се загрева 2 часа на водена бања. Заедно со бензолот дестилира и водата, која се кондензира и одделува во градуирана цевка на апаратот, каде што можат да се прочитаат

Табела 1.

Вид на бор и подрачје	Вид на дрвото	Суров смолни содржај со вода %	Вода во %	Суров смолни содржај без вода %
Алепски бор — Брач	белика	10,13	6,52	3,61
Бел бор — Мариово	белика	7,49	4,49	3,00
Бел бор — Мариово	срчевина	9,77	5,62	4,15
Црн бор — Мариово	белика	23,26	13,47	9,79
Црн бор — Мариово	срчевина	17,93	3,00	14,93
Црн бор — Порече с. Тажево	„засмолена белика“	33,02	17,48	15,54
Црн бор — Порече „под Кула“	„засмолена белика“	31,23	14,04	17,19
Молика — Перистер	белика	11,72	4,70	7,92
Молика — Перистер	срчевина	23,56	7,74	15,82
Муника				
„Кодра Ерес“	белика	11,35	7,73	3,62
Муника				
„Кодра Ерес“	срчевина	18,69	3,10	15,59

милилитрите и оттука да се пресмета процентот на водата во пилевината. Вака добиените резултати изнесени се во табелата бр. 1 колона 2. Од разликата на првата и втората колона се добива процентот на суровиот смолен екстракт без вода даден во третата колона на табелата бр. 1.

Заклучок

Процентот на суровиот смолни содржај во беликата, за сите испитувани борови, се движи меѓу 3,00 и 9,79%. Најмал смолни содржај сретнуваме при беликата од белиот бор 3,00%, а најголем при беликата од црниот бор 9,79%.

Количината на суровиот смолни содржај во срчевината варира меѓу 4,15% и 15,82%. Најмал содржај се наоѓа при срчевината од белиот бор 4,15%, а најголем при срчевината од моликата 15,82%.

Во „засмолената“ белика која настанува при долготрајното смоларење количината на смола се движи меѓу 15,54 % и 17,19%. Во двата случаја се работи за „засмолена“ белика од црниот бор.

Добиените вредности на смолата, како во беликата така исто и во срчевината, добиени по пат на продолжена екстракција со ацетон и со накнадно одделување на водата со бензол, се во границите на вредностите кои ги сретнуваме во литературата за другите видови борови.

Вредностите за „засмолената“ белика се нешто малку поголеми од вредностите на срчевината што е од технолошки интерес при познавањето на ваквите зони на смолареното дрво.

J. Jančulev, B. Pejovski und M. Jančevska

BEITRAG ZUR KENNTNIS DER HARZE VON MANCHEN JUGOSLAWISCHEN KIEFERARTEN

(Zusammenfassung)

*Chemisches Institut der Philosophischen Fakultät — Skopje und Institut für Holzkunde
der Land- u. Forstwissenschaftlichen Fakultät — Skopje.*

Es wurden Splint- und Kernhölzer einiger jugoslawischer Kieferarten untersucht und zwar:

1. *Pinus halepensis* (aus Brač),
2. *Pinus silvestris* (aus Mariovo),
3. *Pinus nigra* (aus Poreče und Mariovo),
4. *Pinus peuce* (aus Perister) und
5. *Pinus Heldreichii* (aus „Kodra Eres“).

Die Proben wurden auf den Holzfasern einzelner Kieferarten in einer Stammhöhe von 1.30 m mittels Handsäge senkrecht vorgenommen.

Die Sägespäne wurden, ohne vorheriges Trocknen, mit Aceton über Calciumchlorid getrocknet, während 60 Stunden im Soxhlet extrahiert. Aus dem Gewichtsverlust der Sägespäne nach der Extraktion wurde der Gehalt des Rohharzes samt Wasser bestimmt. Der Gehalt an Wasser wurde nachträglich in der Ausgangssubstanz mit dem Wasserbestimmungsapparat nach Prjanischnikoff mit über Natrium getrocknetem Benzol ermittelt und zum Schluss der Prozentsatz an Rohharzgehalt festgestellt.

Auf Grund derartiger Behandlung ergaben sich folgende Resultate.

Tabelle 1.

Holzarten u. Gebiet.	Splint-oder Kernholz	Rohharzgehalt mit Wasser in %	Wassergehalt in %	Rohharzgehalt ohne Wasser in %
Pinus halepensis (aus Brač)	Splint	10,13	6,52	3,61
Pinus silvestris (aus Mariovo)	Splint	7,49	4,49	3,00
Pinus nigra (aus Poreče)	Kern	9,77	5,62	4,15
Pinus nigra (aus Mariovo)	Splint	23,26	13,47	9,79
Pinus nigra — Mariovo	Kern	17,93	3,00	14,93
Pinus nigra — Poreče	Verkienter Splint	33,02	17,48	15,54
	Verkienter Splint	31,23	14,04	17,19
Pinus peuce — Perister	Splint	11,72	4,70	7,02
	Kern	23,56	7,74	15,82
Pinus Heldreichii — „Kodra Eres”	Splint	11,35	7,73	3,62
	Kern	18,69	3,10	15,59