

JANINA SADŁOWSKA

**Badania nad zawartością zanieczyszczeń  
w żywicy  
(przed nowelizacją normy)**

Исследования содержания загрязнений в живице

Untersuchungen über den Gehalt an Verunreinigungen im Harz

I. WSTĘP

Balsamiczna żywica sosnowa oraz produkty jej destylacji, terpentyna i kalafonia, są ważnymi surowcami dla naszej gospodarki narodowej oraz przedmiotem eksportu. Tymczasem rozmiar żywicowania wykazuje tendencję malejącą z powodu braku siły roboczej. Aby temu przeciwdziałać, dąży się do zrationalizowania procesu żywicowania. Wprowadza się 6-letni obieg żywicowania z jednoczesnym przedłużeniem pauzy, coraz szerzej stosuje się nowe stymulatory, zmniejszono częstotliwość zbioru żywicy, nie używa się przykrywek na zbiorniki. Stopniowo wprowadza się zespołowy system pracy. Te zmiany technologii, podyktowane dążeniem do zmniejszenia nakładu pracy, wywierają silny wpływ na jakość żywicy. Wzrasta ilość zanieczyszczeń, zwłaszcza wody.

Tymczasem ciągle obowiązuje norma na żywicę BN-64/9235-01, ustanowiona w 1964 r., według której zawartość zanieczyszczeń stałych, związanych z techniką pozyskiwania żywicy, nie może wynosić więcej niż 2%, a zawartość wody zmieszanej 7,5%. Woda wydzielająca się w wolnej warstwie jest niedopuszczalna.

Są to wymagania nie dostosowane do praktycznych możliwości żywiczarzy. Robotnik bowiem w warunkach leśnych może tylko usunąć grubsze zanieczyszczenia z żywicy i odlać tę wodę, która wydziela się z żywicy w postaci kropli lub wolnej warstwy. Pozostają drobne zanieczyszczenia i woda, która po wymieszaniu z żywicą została przez nią wchłonięta. Według opinii praktyków-żywiczarzy ilość wody niewidocznej w żywicy może dochodzić do 10%.

W związku z powyższym z roku na rok wzrasta ilość reklamacji zgłaszanych Lasom Państwowym przez destylarnie (tab. 1).

Są również trudności z prawidłową oceną pracy robotnika, któremu płaci się za 1 kg pozyskanej żywicy zawierającej, w zależności od solidności tego robotnika, różny procent zanieczyszczeń.

**Liczba reklamacji żywicy zgłaszanych przez destylarnie  
z powodu nadmiernej ilości zanieczyszczeń**

Rok	Liczba zgłoszonych reklamacji	
	Zakłady Chemiczne Przerobu Żywicy w Garbatce	Destylarnia Żywicy w Zagórze
1969	331	395
1970	378	425
1971	409	300
1972	623	448
1973	814	361

Aby uregulować wymienione sprawy, konieczna jest nowelizacja znormalizowanych wymagań dotyczących jakości żywicy. Trzeba ją przeprowadzić na podstawie doświadczalnie ustalonych przesłanek i licznych analiz żywicy, pozyskanej na terenie całej Polski. Badania takie podjął Instytut Badawczy Leśnictwa w 1972 r. Celem ich było ustalenie granicznej zawartości wody w żywicy, powyżej której zaczyna się ona wydzielać w wolnej warstwie i wobec tego można ją z żywicy usunąć, oraz określenie ilości zanieczyszczeń stałych, które dostają się do żywicy pozyskiwanej według stosowanej obecnie technologii żywicowania. Obiektywne uregulowanie tego zagadnienia przyczyniłoby się do polepszenia współpracy między Lasami Państwowymi a destylarniami i pozwoliłoby określić sprawiedliwą zapłatę za pozyskaną żywicę.

Zakres badań obejmował:

1. Określenie granicznego zawodnienia żywicy, powyżej którego woda zaczyna się wydzielać w wolnej warstwie, na podstawie obserwacji próbek modelowych, zawierających znane ilości wody, z uwzględnieniem wpływu:

- a) zawartości terpentyny w żywicy,
- b) temperatury przechowywania żywicy,
- c) ekstraktu drożdżowego stosowanego jako stymulator wycieku żywicy, oraz oznaczenie procentowej zawartości wody w próbkach żywicy pobranych w destylarniach z beczek zawierających żywicę widocznie zawodnioną.

2. Oznaczenie procentowej zawartości zanieczyszczeń stałych w żywicy pozyskiwanej na terenie całej Polski.

## II. METODYKA I PRZEBIEG BADAŃ

Zadania rozwiązano przez doświadczenia modelowe i badania próbek żywicy pobranych w destylarniach.

### A. Doświadczenia modelowe

Aby określić procent zawodnienia żywicy, przy którym woda wystąpi w wolnej warstwie, przygotowano pewną liczbę praktycznie jednorodnych 0,5 kg odważek żywicy, a następnie dodano do nich takie ilości

terpentyny i wody, aby otrzymać szereg próbek modelowych o wzrastającej zawartości terpentyny i wody.

Próbki te umieszczono w hermetycznie zamkniętych cylindrach miarowych i w ciągu 2 miesięcy prowadzono obserwacje procesu wydzielania się wody z żywicy.

Do rozwiązania poszczególnych fragmentów zagadnień 1a, b i c posłużyły 3 serie próbek modelowych, z tym, że określenie wpływu zawartości terpentyny w żywicy na graniczne zawodnienie uwzględniono we wszystkich 3 seriach, dzieląc próbki modelowe każdej serii na grupy różniące się między sobą zawartością terpentyny oraz na podgrupy, zróżnicowane pod względem zawartości wody.

Seria 1 zawierała 3 grupy i 10 podgrup. Każdą podgrupę reprezentowały 2 próbki-powtórzenia oznaczone symbolami „a” i „b”. Przechowywano je przez okres obserwacji w temperaturze pokojowej około 20°C.

Seria 2 posłużyła do ustalenia wpływu różnej zawartości terpentyny i wody w żywicy oraz różnej temperatury przechowywania próbek na występowanie wody z żywicy w wolnej postaci. Każda podgrupa tej serii zawierała 4 próbki (2 warianty po 2 powtórzenia). Próbki „a” i „b” przechowywano w temperaturze pokojowej, a próbki „c” i „d” w chłodni, w temperaturze około +10°C.

Seria 3 służyła do ustalenia wpływu ekstraktu drożdżowego, dodanego do żywicy, na ewentualne przesunięcie granicy zawartości wody w żywicy, przy której woda zaczyna się wydzielać w wolnej warstwie. Każda podgrupa tej serii była reprezentowana przez 6 próbek (3 warianty po 2 powtórzenia). Próbki „a” i „b” zawierały żywicę bez dodatku stymulatora, do próbek „c” i „d” dodano 0,25 g ekstraktu drożdżowego, tj. taką ilość, jaka może się dostać do żywicy w trakcie jej pozyskiwania ze stosowaniem tego stymulatora. Do próbek „e” i „f” dodano czterokrotnie większą ilość ekstraktu. Właściwości roboczego roztworu ekstraktu drożdżowego pozwalają przypuszczać, że jego obecność w żywicy nie wpłynie na zmianę jej zdolności do wiązania wody. Aby dokładnie sprawdzić tę hipotezę, zawyżono dawki ekstraktu w ostatnich 2 próbkach modelowych do 1 g na 1 kg żywicy.

Ponieważ w badaniach objętych 2 serią nie stwierdzono wpływu temperatury na graniczną zawartość wody, wszystkie próbki serii 3 przechowywano w temperaturze pokojowej.

Szczegółową charakterystykę serii pod względem liczebności próbek oraz zawartości terpentyny i wody w poszczególnych grupach i podgrupach zawiera tab. 2.

## B. Próbki żywicy pozyskanej systemem gospodarczym

Aby wnioski teoretyczne wyciągnięte na podstawie obserwacji próbek modelowych mogły być poparte oznaczeniami żywicy pozyskanej na terenie całej Polski, w 1974 r. pobrano losowo w Destylarni Żywicy w Zagórzu i w Zakładach Chemicznych Przerobu Żywicy w Garbatce próbki z tych beczek, w których żywica była widocznie zawodniona. Szczegółowe dane dotyczące liczebności próbek i ich pochodzenia zawiera tab. 3.

Próbki pobierano zgodnie z przyjętym w danym zakładzie zwyczajem, tj. w Zagórzu — rurą probierczą, a w Garbatce — naczyniem szklanym, po dokładnym wymieszaniu żywicy zawartej w beczce.

## Zawartość terpentyny i wody w próbkach modelowych żywicy

Seria	Grupa	Procentowa zawartość										
		terpentyny w grupach	wody w podgrupach									
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	1	26,0	2,8	5,1	7,6	9,1	10,9	13,8	15,2	16,8	18,4	21,6
	2	22,4	3,4	5,1	7,3	9,2	11,7	12,4	15,1	16,4	17,4	19,2
	3	19,0	3,0	5,0	5,9	9,4	10,8	13,0	15,2	16,4	18,0	21,4
2	1	25,2	—	6,8	9,1	11,2	13,3	17,0	19,1	21,2	23,2	—
	2	22,3	—	7,1	9,5	11,2	13,2	16,4	18,0	—	—	—
	3	19,2	4,8	7,2	9,1	11,2	12,7	15,2	—	—	—	—
3	2	23,1	5,0	7,5	8,9	11,5	13,8	16,4	—	—	—	—
	3	19,1	—	6,9	9,5	12,3	13,9	16,3	—	—	—	—

Wyodrębniono 3 grupy zawodnienia:

A — zawodnienie ledwo widoczne — krople wody w warstwie oleju, żywica lśniąca od wody;

B — zawodnienie słabe — woda występuje w żywicy w formie kół o średnicy do 2 cm;

C — zawodnienie silne — woda wydziela się z żywicy w wolnej warstwie lub tworzy koła o średnicy większej niż 2 cm.

Następnie w próbkach żywicy oznaczono procentową zawartość wody. Te same próbki służyły jako materiał do ustalenia zawartości zanieczyszczeń stałych. Analizy wykonano zgodnie z BN-64/9235-01.

### III. OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ

Wyniki badań przedstawiono w tabelach 3 i 4 oraz na ryc.

W doświadczeniach modelowych stwierdzono, że temperatura przechowywania żywicy i dodatek ekstraktu drożdżowego nie mają wpływu na występowanie w żywicy wody w wolnej warstwie. Natomiast im w żywicy jest więcej terpentyny, tym woda wydziela się trudniej (tab. 4).

Zawodnienie może przejawiać się w postaci kropeł, które najpierw ukazują się w warstwie oleju żywicznego — a przy większej zawartości wody — również we frakcji mazistej żywicy. W żywicy mazistej pierwsze krople wody pojawiły się już przy zawodnieniu 5%, a w żywicy płynnej o dużej zawartości terpentyny dopiero przy zawodnieniu 14%.

Natomiast woda w postaci wolnej warstwy wystąpiła w próbkach zawierających minimum 13% wody.

Wyniki badań próbek pobranych w destylarniach (ryc.) pozwalają sformułować następujące stwierdzenia:

a) Układ spostrzeżeń jest wyraźnie prawidłowy, chociaż granice między grupami zawodnienia nie są zarysowane ostro. W niektórych partiach żywicy krople wody wystąpiły już przy zawodnieniu 4%, inne

Charakterystyka próbek żywicy pobranych w destylarniach w 1974 r.

Tabela 3

Destylarnia, OZLP	Liczba pobranych próbek w				Udział (procentowy próbek z ekstraktem drożdżowym	Średnia, procentowa zawartość zanieczyszczeń stałych w żywicy pozyskanej metodą	
	czerwcu i lipcu	sierpniu	październiku	razem		tradycyjną	z ekstraktem drożdżowym
<b>Destylarnia Żywicy w Zagórz</b>							
Gdańsk	3	9	6	18	50	0,4	0,3
Katowice	—	—	4	4	—	0,2	—
Łódź	9	2	—	11	54	0,3	0,3
Opole	—	7	12	19	68	0,3	0,3
Poznań	7	2	1	10	40	0,3	0,2
Przemysł	1	1	—	2	50	0,2	0,2
Toruń	—	21	10	31	87	0,3	0,3
Wrocław	5	6	2	13	46	0,4	0,3
razem	25	48	35	108	49	0,3	0,3
<b>Zakłady Chemiczne</b>							
<b>Przerobu Żywicy w Garbatce</b>							
Białystok	—	8	2	10	80	0,1	0,4
Lublin	3	5	—	8	—	0,2	—
Olsztyn	—	5	—	5	20	0,3	0,2
Radom	7	3	—	10	60	0,3	0,2
Siedlce	—	2	2	4	75	0,3	0,3
Szczecin	—	8	1	9	22	0,3	0,6
Szczecinek	—	7	3	10	40	0,1	0,6
Zielona Góra	—	7	1	8	62	0,2	0,2
razem	10	45	9	64	45	0,2	0,4
ogółem	35	93	44	172	47		0,3

## Próbki modelowe — zawodnienie żywicy w zależności od zawartości wody

Seria	Grupa	Procentowa zawartość terpentyny w grupie	Wariant	Procentowa zawartość wody w żywicy przy zawodnieniu	
				słabym *	silnym **
1	1	26,0	ab — temp. pokojowa	13,8	18,4
	2	22,4	ab — temp. pokojowa	12,4	15,1
	3	19,0	ab — temp. pokojowa	5,9	13,0
2	1	25,2	ab — temp. pokojowa	9,1	21,2
			cd — temp. + 10°C	9,1	21,2
	2	22,3	ab — temp. pokojowa	7,4	16,4
			cd — temp. + 10°C	7,4	16,4
	3	19,2	ab — temp. pokojowa	4,8	12,7
			cd — temp. + 10°C	4,8	12,7
3	2	23,1	ab — bez ekstraktu drożd.	7,5	13,8
			cd — z dodat. 0,25 g ekstraktu na 1 kg żywicy	7,5	13,8
			ef — z dodat. 1 g ekstr. na 1 kg żywicy	7,5	13,8
	3	19,1	ab — bez ekstraktu drożd.	9,5	13,9
			cd — z dodat. 0,25 g ekstraktu na 1 kg żywicy	9,5	13,9
			ef — z dodat. 1 g ekstr. na 1 kg żywicy	9,5	13,9

\* woda w żywicy widoczna w postaci kropli,

\*\* woda w żywicy widoczna w postaci wolnej warstwy.

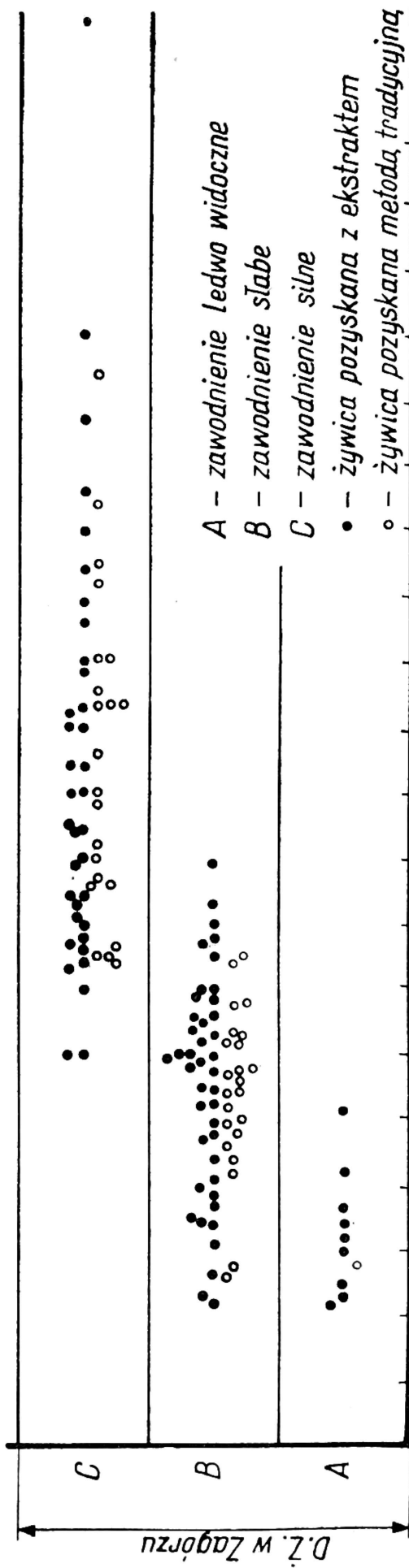
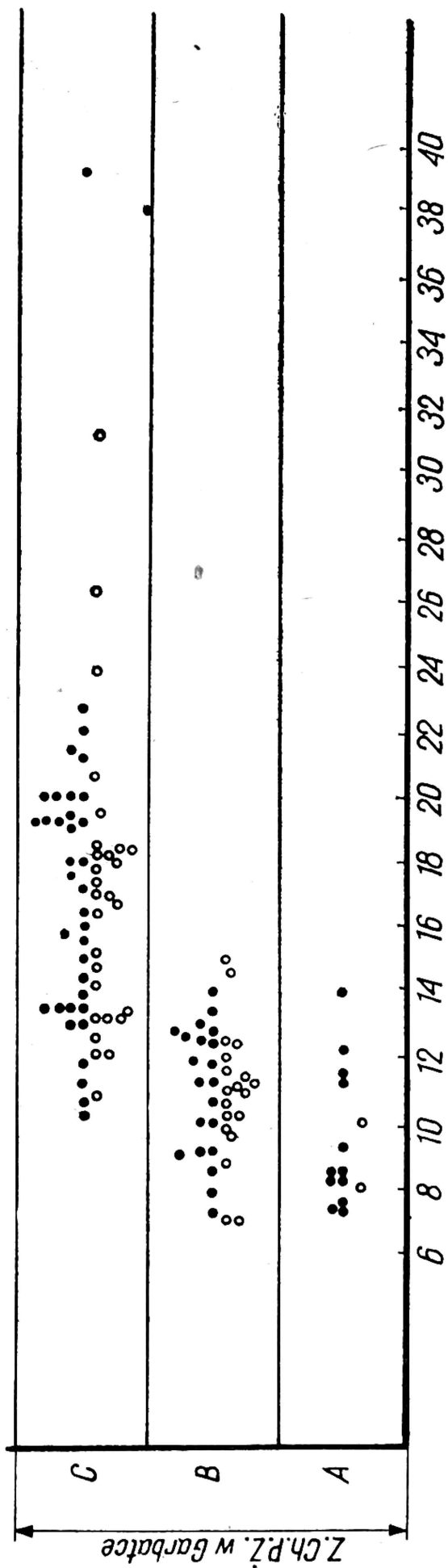
partie zawierające ponad 10% wody wykazywały zawodnienie ledwo widoczne.

b) W poszczególnych grupach zawodnienia układ spostrzeżeń dotyczący próbek żywicy pozyskanej metodą tradycyjną i z zastosowaniem ekstraktu drożdżowego jest bardzo podobny, co potwierdza tezę o braku wpływu ekstraktu drożdżowego na zdolność wchłaniania wody przez żywicę.

c) Wyniki badań próbek żywicy pobranych w Zakładach Chemicznych Przerobu Żywicy i w Destylarni Żywicy dały obraz dość podobny, choć zawodnienie ledwo widoczne i zawodnienie słabe wystąpiło w próbkach z Zagórza już przy zawodnieniu około 4%, a w próbkach z Garbatki dopiero przy 7% zawartości wody.

Płynność granic między grupami widocznego zawodnienia częściowo przypisać należy zróżnicowanej zawartości terpentyny w żywicy, częściowo zmienności niekontrolowanej.

Starając się natomiast ustalić przyczyny odmienności wyników uzyskanych w badaniu próbek pobranych w Zagórzu i w Garbatce, roz-



Próbki pobrane w destylarniach — zawodnienie żywicy w zależności od procentowej zawartości wody.

## Właściwości żywicy pozyskanej systemem gospodarczym

Rok	Procentowa zawartość w żywicy					
	DŻ w Zagórz			ZChPŻ w Garbatce		
	terpentyny	wody	zanieczysz- czeń	terpentyny	wody	zanieczysz- czeń
1969	22,6	7,9	0,8	16,0	7,5	1,9
1970	22,5	8,5	0,8	16,4	7,5	2,9
1971	21,0	8,3	0,8	17,1	7,5	2,0
1972	22,6	9,2	1,0	16,5	8,6	1,5
1973	22,0	8,2	0,9	15,3	8,8	2,0
1974	22,6	9,9	1,0	16,4	9,0	1,8
średnio	22,2	8,7	0,9	16,3	8,1	1,9

patrzono dane dotyczące średnich zawartości terpentyny, wody i zanieczyszczeń stałych w żywicy, udostępnione przez te Zakłady (tab. 5).

Żywica przerabiana w Destylarni Żywicy w Zagórz zawiera znacznie więcej terpentyny i mniej zanieczyszczeń stałych niż przerabiana w Zakładach Chemicznych Przerobu Żywicy w Garbatce.

Ponieważ obszary, z których dostarcza się żywicę do każdej z tych destylarni, nie stanowią zwartego regionu geograficznego, klimatycznego, przyrodniczo-leśnego lub ekonomicznego, różnic tych nie można przypisać pochodzeniu żywicy. Prawdopodobnie zatem są one wynikiem odmiennego sposobu pobierania próbek, które nie reprezentują w jednolity sposób pozyskanej żywicy.

## IV. WNIOSKI

1. Wydzielanie się wody z żywicy w wolnej warstwie zależy nie tylko od stopnia zawodnienia, lecz również od zawartości terpentyny w żywicy. Im więcej terpentyny w żywicy, tym woda wydziela się trudniej.

W związku z powyższym przeprowadzając nowelizację normy na balsamiczną żywicę sosnową można:

a) uzależnić dopuszczalną zawartość wody w żywicy od zawartości terpentyny, a mianowicie

- przy zawartości terpentyny nie większej niż 19% dopuszczalne zawodnienie 10%;
- przy zawartości terpentyny od 19% do 23% dopuszczalne zawodnienie 12%;
- przy zawartości terpentyny powyżej 23% dopuszczalne zawodnienie 15%;

b) albo przyjąć jednolitą granicę dopuszczalnego zawodnienia na poziomie 12%;

c) zrezygnować z ustalania procentowej granicy dopuszczalnego zawodnienia, uznać tylko, że niedopuszczalne jest występowanie wody w wolnej warstwie w żywicy.



Pierwsza z tych trzech propozycji jest najbardziej skomplikowana i kłopotliwa w zastosowaniu.

Druga mogłaby spowodować nieprawidłową ocenę jakości żywicy, szczególnie w przypadkach, gdy ta zawierałaby mniej niż 19% terpentyny.

Najprostsza i wolna od wymienionych zastrzeżeń jest tylko propozycja trzecia.

2. Dodatek do żywicy ekstraktu drożdżowego jak również temperatura przechowywania żywicy nie mają wpływu na występowanie wody w żywicy w wolnej warstwie.

3. Zawartość zanieczyszczeń stałych w żywicy pozyskiwanej według aktualnej technologii żywicowania wynosi średnio wagowo 0,3%, jest więc znacznie niższa niż to dopuszcza norma. Nie potwierdził się zatem pogląd, że obecny sposób żywicowania powoduje zwiększenie ilości zanieczyszczeń stałych w żywicy.

4. Wyniki badań uzyskane z oznaczeń zawartości wody i zanieczyszczeń stałych w żywicy pobranej w Destylarni Żywicy w Zagórze i w Zakładach Chemicznych Przerobu Żywicy w Garbatce oraz średnie roczne dotyczące składu żywicy przedstawione przez te Zakłady ujawniły znaczne różnice w składzie tych żywic. Wydaje się, iż są one wynikiem niejednorodnego sposobu pobierania próbek żywicy do analiz, stosowanego przez te Zakłady. Sposób ten należałoby ujednoczyć zgodnie z wymaganiami normy BN-64/9235-01.

Praca wpłynęła do Komitetu Redakcyjnego 22 marca 1976 r.

#### Краткое содержание

Целью исследований была подготовка материалов для актуализации стандарта для живицы BN-64/9235-01 в области допустимого содержания воды и твердых загрязнений в живице.

Первая часть задания была решена путем определения границы содержания воды в живице, выше которой она начинает выделяться в свободном слое с учетом влияния:

- а) содержания скипидара в живице,
- б) температуры хранения живицы,
- в) дрожжевого экстракта, применяемого как стимулятор выделения живицы.

Проводились наблюдения выделения воды в модельных образцах живицы и проведен ряд обозначений процентного содержания воды в живице видимой на глаз, заготовленной на территории всей Польши.

В той же самой живице обозначено также процентное содержание твердых загрязнений в целях разработки другой части проблемы.

Установлено, что:

1. Температура хранения живицы, проверенная в границах  $+10$  и  $+20^{\circ}\text{C}$  и добавление в живицу дрожжевого экстракта в количестве 0,25 и 1 г на 1 кг живицы не влияет на изменение границы видимого на глаз насыщения живицы водой.

2. Содержание скипидара в живице значительно влияет на эту границу. Чем больше скипидара в живице, тем труднее выделяется вода.

3. Проводя актуализацию стандарта нужно увеличить допустимое содержание воды в живице. Можно ввести зависимость количества этой воды от содержания

скипидара в живице или принять однолитую границу допускаемого насыщения водой на среднем уровне — 12%.

4. Содержание твердых загрязнений в живице не превышает величины, которую допускает настоящий стандарт, а следовательно нет необходимости изменений в этой области.

### Z u s a m m e n f a s s u n g

Zweck der Untersuchungen war die Vorbereitung von Angaben zur Novellierung der Norm für Harz BN-64/9235-01 im Bereich des zulässigen Gehalts an Wasser und festen Verunreinigungen im Harz.

Den ersten Teil der Aufgabe löste man durch die Bestimmung der Grenze des Wassergehalts im Harz, über welcher das Wasser anfängt, sich freier Schicht auszuschcheiden. Man berücksichtigte dabei den Einfluss:

- a) des Terpentinölgehalts im Harz,
- b) der Temperatur der Harzaufbewahrung,
- c) des Hefeextrakts, den man als Reizmittel des Harzausflusses verwendet.

Man führte Beobachtungen der Wasserausscheidung in Harz-Modellproben durch, als auch zahlreiche Bestimmungen des Prozentgehalts an Wasser in sichtbar bewässertem Harz, gewonnen in ganz Polen.

In demselben Harz bestimmte man auch den Prozentgehalt an festen Verunreinigungen zwecks Bearbeitung des zweiten Teils der Frage.

Es wurde das Folgende festgestellt:

1. Die Temperatur der Aufbewahrung des Harzes, geprüft im Bereich +10 und +20°C, sowie die Zugabe des Hefeextrakts zum Harz in Mengen 0,25 und 1 g pro 1 kg Harz, üben keinen Einfluss auf die Verschiebung der Grenze der sichtbaren Harzbewässerung aus.

2. Der Gehalt an Terpentinöl übt deutlichen Einfluss auf diese Grenze aus. Je mehr Terpentinöl im Harz, desto schwerer scheidet sich Wasser aus.

3. Bei der Novellierung der Norm muss man die Grenze des zulässigen Wassergehalts im Harz erhöhen. Man kann die Menge des Wassers an den Terpentinölgehalt im Harz knüpfen, oder einheitliche Grenze der zulässigen Bewässerung annehmen, und zwar an der Mittelhöhe von 12%.

4. Der Gehalt an festen Verunreinigungen im Harz überschreitet nicht die in der gegenwärtigen Norm zugelassene Menge, also es besteht keine Notwendigkeit die Norm diesbezüglich zu ändern.