

Chlorophyl

OMSTREDEN DESODORISEERMIDDEL

*„Why reeks the goat on yonder hill,
Which feeds all day on chlorophyll?
I'll tell you, friends, t'is very true,
He doesn't eat the chemists brew!"*

Dit verheffende staaltje van Amerikaanse poëzie bevat reeds het kernpunt van de vraag of chlorophyl inderdaad als desodoriseermiddel succes oplevert, en tevens het ontkennende antwoord. Want niet het chlorophyl heeft desodoriserende capaciteiten, maar het „brouwsel van de chemicus"; in dit geval de van chlorophyl afgeleide chlorophylinen, en vooral de veel-gebruikte, in water oplosbare, natrium- en kaliumzouten van koper(iso)chlorophyline.

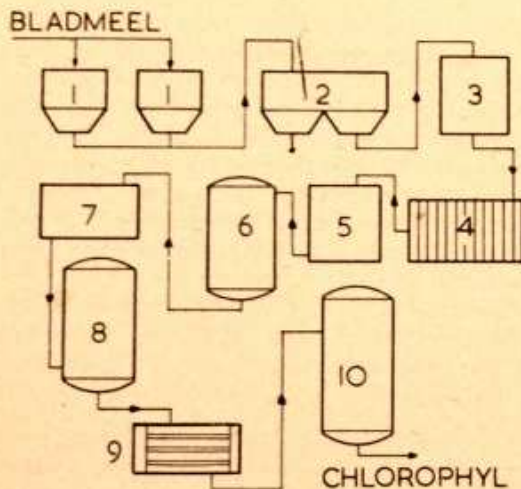
Chlorophyl of bladgroen.

Het bladgroen is al zo oud als de aardse vegetatie zelf en het vervult in die vegetatie een absoluut onmisbare rol. Niet alleen de steenkool-, bruinkool- en turf-lagen, doch waarschijnlijk ook de gehele aardolievoorraad hebben we te danken aan het chlorophyl, dat in het plantenrijk de taak toebedeeld heeft gekregen om de

stralingsenergie van de zon om te zetten in chemische energie. Met behulp van deze energie wordt het koolzuurgas uit de lucht met het water, dat door de wortels uit de bodem wordt opgenomen, omgezet in koolhydraten, terwijl als bijproduct zuurstof vrijkomt. De gevormde koolhydraten, suikers, polysacchariden, zetmeel, enz. dragen bij tot de groei van planten en bomen.

Reeds lang geleden is men begonnen te zoeken naar de samenstelling en de constructie van het chlorophyl-molecuul, doch eerst de Franse onderzoeker F. Verdeuil publiceerde nu ruim een eeuw geleden (1851) de door hem waargenomen parallel tussen het groene chlorophyl en het rode haemoglobine, dat in ons bloed voorkomt. Het duurde echter nog tot 1913 eer Willstätter en Stoll met hun baanbrekende publicaties kwamen, en onder meer wezen op de twee vormen, namelijk chlorophyl alpha en beta, die tegelijk voorkomen naast caroteen en xanthophyl in het bladextract. De eerste twee zijn groen, de laatste twee hebben een gele kleur.

Chlorophyl wordt door uitwassen met oplosmiddelen verkregen uit de bovengrondse delen van verschillende planten, zoals lucerne klaver, brandnetels, alfalfa-gras, enz. De industrie, die zich hiermede heeft belast, is de laatste jaren enorm gegroeid en uitgebreid. Er was een tijd, dat men chlorophyl verkreeg als bijproduct van de caroteenwinning; dit laatste bestemd voor de productie van vitamine A. Het overblijvende chlorophyl werd



1. Schema van de productiegang van chlorophyl bij de Valley Vitamins Inc. (Ver. Staten).

1. Extractieketels met roerwerk; 2. Centrifugaalfilter; 3. Verzameltank; 4. Filterpers; 5. Ruw extract-tank; 6. Verdampfer; 7. Ruw concentraat-tank; 8. Stel adsorptiekolommen; 9. Warmte-uitwisselaar; 10. Verdampfer ter verkrijging van een sterk geconcentreerde chlorophyl-oplossing.

verkocht als groene verfstof voor het kleuren van zeep en het vervalsen van plantaarige oliën. Thans echter zijn de rollen welhaast omgedraaid en is het caroteen een bijproduct geworden van de enorm in omvang gestegen chlorophyl-productie.

Winning van chlorophyl.

De winning van chlorophyl begint met de verwerking van bladmeel, dat uit de groene bladeren van verschillende planten door hakselen, drogen en malen wordt verkregen. Het droogstadium is mede bepalend voor het verkrijgen van een goede kwaliteit producten. Het van grove stukjes bevrijde bladmeel wordt dan uitgetrokken (geëxtraheerd) met een oplosmiddel, bijv. hexaan, en liefst volgens het tegenstroomprincipe, zodat steeds verse hexaan eerst in contact komt met reeds gedeeltelijk geëxtraheerd bladmeel. De extractie geschiedde veelal in charges, omdat een zeer goede vermenging van bladmeel met hexaan vereist is teneinde een behoorlijke opbrengst te verkrijgen. Thans echter bestaan er al enkele fabrieken, die een continu-werkend extractie-procédé volgen.

Het aldus verkregen ruwe hexaan-extract wordt vervolgens via een filterpers en een voorraadtank naar een stel ver-

dampers geleid, waarin het extract tot op één tiende van zijn oorspronkelijk volume wordt teruggebracht. Dit ingedikte concentraat wordt opgeslagen in een voorraadtank om de stootsgewijs verlopende productiegang op te vangen.

Het derde stadium in deze productiegang omvat de chromatografische scheiding van de bladkleurstoffen in het ruwe concentraat. De daartoe benodigde adsorptiekolommen worden steeds in stellen van twee ingeschakeld, en zijn gevuld met geactiveerde kool. Het ruwe concentraat wordt onder in de kolommen aangevoerd, en nu blijkt, dat in overeenstemming met hun (verschillende) adsorptie-affiniteit, de bladkleurstoffen zich in gescheiden lagen in de kolommen afzetten. Zodra de capaciteit van de kolommen een zekere grens heeft bereikt, wordt de toevoer van ruw concentraat gestaakt, en begint men met het terugspoelen van elke laag afzonderlijk. Het chlorophyl wordt bijv. uitgespoeld met een benzeen/isopropanolmengsel. In deze adsorptiekolommen vormt chlorophyl de onderste laag, daarboven vinden we de xanthophyl-laag, en geheel bovenaan de caroteenlaag.

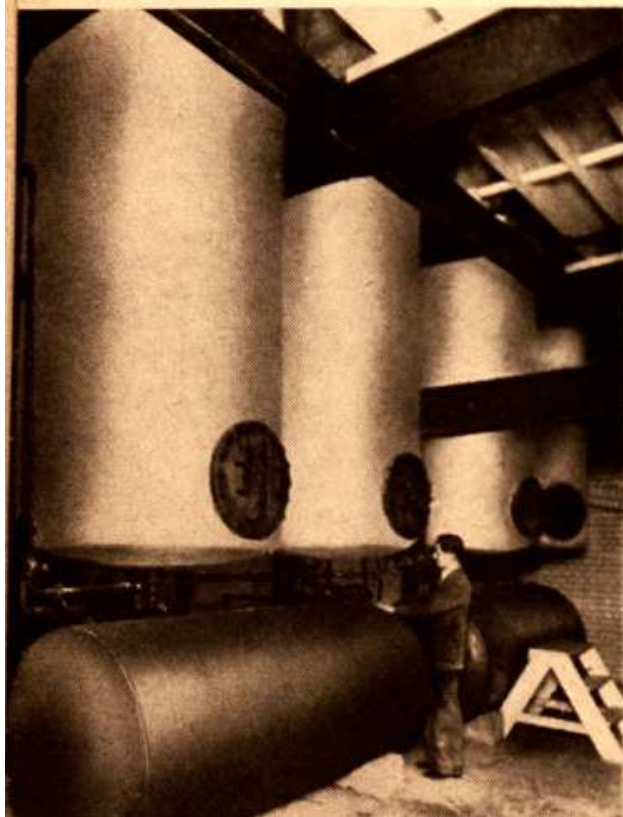
De uitgespoelde chlorophyl wordt tenslotte door middel van een warmte-uitwisselaar geconcentreerd, en dan via een bezink- of voorraadtank naar een verdampers geleid, waarin de uiteindelijke chlorophyloplossing wordt verkregen. Deze geconcentreerde chlorophyl-oplossing is dan meteen gereed voor verdere bewerking.

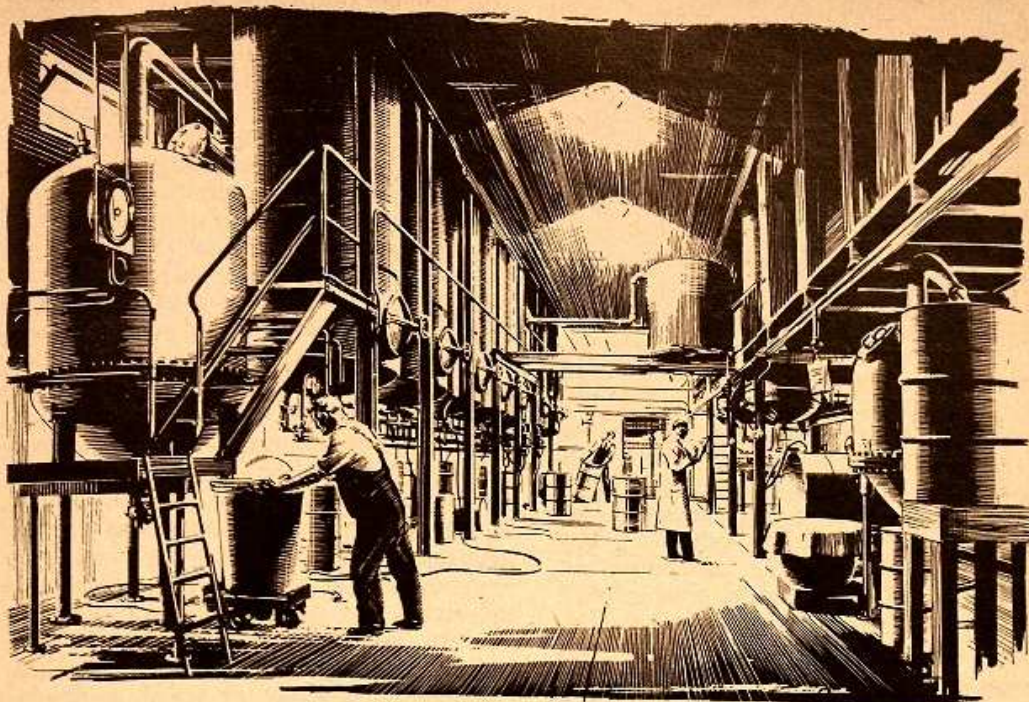
Bereiding van chlorophylinen.

De in water oplosbare chlorophyl-derivaten worden uit het hierboven gewonnen chlorophylextract verkregen door een bewerking, die overeenkomt met het verzeppen van vet of olie. Zowel chlorophyl als vet of olie zijn esters in chemische zin; door verzeeping met natron- of kaliloog verkrijgt men het natrium- of kaliumzout van de corresponderende carbozuren.

Wil men echter helder blauwgroen kleurend materiaal verkrijgen, dan wordt het chlorophyl-concentraat eerst behandeld met voldoende koperzout om een gedeel-

2. Deel van de extractie-inrichting in de fabriek van de „Allen Chlorophyll Company Ltd.", London.





telijke, dan wel algehele, uitwisseling te verkrijgen van het complex gebonden magnesium door koper binnen het chlorophyl-molecuul. Wordt dan vervolgens dit koper-chlorophyl verzeept met kalium, dan verkrijgt men het kaliumkoperchlorophyl.

En deze chlorophylinen zijn van belang geworden, onder meer als desodoriserende middelen. De ontwikkeling van deze laatste toepassing willen we hieronder verder vervolgen.

Het groene desodoriseermiddel.

De thans heel de wereld overspoelende groene vloedgolf kwam op ná de geslaagde proefnemingen met in-water-oplosbare chlorophylinen, die verricht werden door de in Finland geboren Dr Benjamin Gruskin in de laboratoria van Temple University. De kosten van dit onderzoek werden gedragen door de Lakeland Foundation. Het zeer uitvoerige onderzoek van Dr Gruskin naar de therapeutische en desodoriserende eigenschappen van de chlorophylinen culmineerde tenslotte in 1938 in de verlening van een octrooi (U.S. Patent 2.120.667) aan de Lakeland Foundation.

3. Hoe een tekenaar de fabriekshal van de „Allen Chlorophyll Company Ltd.” zag.

Dr Gruskin stuitte bij zijn proeven op de waarneming, dat toediening van chlorophylpreparaten aan etterende wonden heel vaak een verdwijnen van de vaak bij die wonden optredende minder aangename geuren tengevolge had. Deze waarnemingen werden tijdens en ná de tweede wereldoorlog schitterend bevestigd door de Amerikaanse legerartsen. De Rystan Company, die in 1941 de licentierechten verwierf en in 1945 het patent van de Lakeland Foundation overnam, kwam in het begin van de oorlog uit met een chlorophylzalf, die vooral in de Amerikaanse legerhospitelen een enorme opgang maakte. Teneinde een goed inzicht te krijgen in de mogelijkheden van dit Rystan product liet kolonel Dr Warner F. Bowers zowel de zalf als daarmee geïmpregneerd verband aanleggen op de wonden van militairen, maar dan om en om; de eerste kreeg een chlorophylverband, de tweede niet, de derde weer wel, en zo voorts. Binnen 48 uren waren de met chlorophyl behandelde wonden vrij van stank, en werden de dok-

toren door de patiënten genoodzaakt alle etterende wonden en gecompliceerde breuken met het preparaat te behandelen. Dit bleek zowel voor patiënten als voor het verplegend personeel een enorme „opluchting”. De misselijk-makende stank verdween uit de barakken. Een tweede, en nog beter, resultaat van de toediening werd waargenomen, namelijk dat de hardnekkig open-blijvende wonden veel sneller gingen genezen doordat de groei van nieuw weefsel bevorderd werd. Overeenkomstige ervaringen verkregen de andere Amerikaanse legerartsen, zodat het duidelijk is, dat de opmerkingen van Prof. A.H. Corwin van Johns Hopkins University (Zie N. & T., April 1953, pag. 155) bijzonder weinig gewicht in de schaal leggen, temeer waar de jarenlange gunstige praktijk van de militaire artsen zich eenvoudig niet wèg laat redeneren. Zelfs indien een physiologische zoutoplossing van een paar centen hetzelfde effect sorteert als de chlorophyline, dan nog is het dure chlorophyl derivaat te verkiezen als we rekening houden met het gemak en verhoogd comfort voor de patiënten. Nog vòòr de militaire artsen hun enorme successen met chlorophyline bekend gemaakt hadden, ontdekten twee New York'se onderzoekers, Dr F. Howard Westcott en Dr J. A. Killian, dat de chlorophylinen ook bij inwendig gebruik desodoriserende eigenschappen toonden, hetgeen het probleem „chlorophyl” wederom een grote stap vooruit bracht. Deze nieuwe ontdekking geschiedde als-het-ware bij toeval, want de bedoeling van de proeven was een geheel andere. Westcott en Killian namen echter waar, dat een dosis van 0,1 gram chlorophyline, 's ochtends ingenomen, gedurende 12 tot 18 uren een volledige opheffing kan bieden van de geur van een anders duidelijk waarneembare okseltranspiratie. Overeenkomstige resultaten bleken te gelden voor andere door het lichaam afgescheiden vochten. Jammer is het, dat een dergelijk aangenaam resultaat niet voor alle personen geldt. Ongeveer 80 % van de proefpersonen reageerden gunstig op een chlorophyline-toediening, de overige 20 % slechts weinig of in het geheel niet. Naderhand werden deze waarnemingen in Groningen niet alleen bevestigd doch

nog aanmerkelijk uitgebreid door Dr B. K. S. Dijkstra en medewerkers, Niet alleen een kwalijk riekende adem, als gevolg van diverse inwendige oorzaken, doch eveneens die als gevolg van alcohol, uien, knoflook, en dergelijke kan met behulp van chlorophyline in tabletvorm af anderszins „gereinigd” worden.

Hondenbrood.

Vele honden, en vooral de oudere onder hen, kunnen soms hoogst onaangename lichaams- en ademgeuren verspreiden, waar overigens noch de dieren zelf, noch hun verzorgers iets aan konden doen. Gezien de gunstige resultaten bij mensen nam Dr M. E. Serling, een dierenarts, verscheidene proeven met chlorophylinen, zowel in de vorm van tabletten als toegevoegd als bestanddeel aan hondenbrood en ander voedsel. Serling constateerde inderdaad een aanzienlijke vermindering van de minder aangename geuren bij regelmatig gebruik van het groene bestanddeel. Zodra echter werd de toediening gestaakt, of de kwalijke geuren kwamen terug, die andermaal verdwenen na hervatting van de dagelijkse dosis chlorophyline.

Sindsdien zijn vele fabrikanten van hondenbrood er toe overgegaan om chlorophyline aan hun product toe te voegen, hetgeen een Amerikaans „dichter” verleide tot het plegen van navolgend gewrocht:

*„Now that the potent green stuff blends
In dog food on the shelf,
He does not recognize his friends
And hardly knows himself.”*

Mechanisme van de ontgeuring.

De Engelse research-chemicus, Dr William Mitchell, heeft het probleem andermaal een belangrijke stap vooruitgebracht. Een afdeling van zijn firma is ingericht voor de destillatie van etherische oliën, w.o. knoflookolie. Nadat echter een partij knoflook gedestilleerd is, kleeft aan het inwendige van de apparatuur een zodanig penetrante knoflookgeur, dat de installatie de eerste veertien dagen volkomen onbruikbaar is voor andere doeleinden.

Eén van de technische chemici in het be-

4. Kijkje in het researchlaboratorium van de „Allen Chlorophyll Company Ltd.” te London, waar het onderzoek naar chlorophyl en de toepassingsmogelijkheden ervan steeds wordt voortgezet.

drijf begon dit lange wachten te vervelen en hij vulde de installatie met een verdunde oplossing van natriumkoperchlorophyline, liet het geheel een nacht over staan, doch had overigens bijzonder weinig vertrouwen in de afloop van dit experiment. Des te groter was ieders verwondering, toen de installatie de volgende morgen na schoonspoelen en doorblazen met stoom volkomen reukvrij bleek te zijn en onmiddellijk weer voor de productie van andere etherische oliën kon worden ingezet.

Deze verrassende waarneming was voor Mitchell aanleiding om het mechanisme van de ontgeurende werking van de chlorophylinen te onderzoeken. Daartoe voegde hij aan een waterige suspensie van benzylmercaptaan (een behoorlijk stinkende verbinding) een waterige oplossing van natriumkoperchlorophyline, en liet het mengsel een dag staan. Na 24 uur bleek de mercaptaangeur volkomen verdwenen, maar het nog steeds groengekleurde mengsel bevatte kleur- en reukloze kristallen van een materiaal, dat later dibenzylsulfide bleek te zijn. De chlorophylinen zien dus kans een omzetting binnen 24 uur te verrichten, die bij gewone luchtoxidatie minstens 10 dagen vordert; ze schijnen derhalve te werken als zuurstof-overdragers zonder dat gesproken kan worden van een katalytische werking, omdat uit quantitative bepalingen gebleken is, dat 1 gram 100 %-ige natriumkoperchlorophyline niet meer dan ½ gram benzylmercaptaan kan ontgeuren. Op overeenkomstige wijze verloopt de ontgeuring van knoflookolie, hoewel hierbij nog geen reukloos oxidatieproduct is aangetoond. Met behulp van de metaal-osmoscoop van Fair en Wells heeft Westcott aangetoond, dat de in water oplosbare chlorophylinen een duidelijke ontgeuring veroorzaken van benzylmercaptaan, thioglycolzuur en de methylaminen, w.o. trimethylamine. Dit laatste heeft weer aanleiding gegeven tot nieuwe dichtelijke ontboezemingen van het type.



„I wish each fish
Plumb to the gill
Would stuff itself
With chlorophyll!”

Mitchell heeft in betrekkelijk korte tijd veel bereikt, door aan de hand van talloze proefnemingen onderstaande punten met betrekking tot de desodoriserende werking van de chlorophylinen vast te leggen:

- a. de in water oplosbare chlorophylinen hebben een positieve, doch sterk selectieve, desodoriserende werking t.o.v. tal van zwavelhoudende, riekende verbindingen, zoals anorganische en organische disulfiden, thioglycolzuur en -zouten, mercaptanen en zwavelbevattende oliën.
- b. dezelfde chlorophylinen tonen weinig of geen desodoriserende werking t.o.v. zeer veel andere verbindingen, w.o. practisch alle in de parfumerie gebruikte reukstoffen.
- c. als een geurende verbinding gedesoriseerd wordt, dan is deze in een andere (reukloze) verbinding omgezet.

Conclusie:

Indien we de lijn Verdeuil - Gruskin - Westcott - Dijkstra - Mitchell nauwkeurig volgen, dan zien we dat niet chlorophyl, maar wél de eveneens groene en ervan afgeleide chlorophylinen inderdaad opmerkelijke desodoriserende eigenschappen bezitten, zij het dan ook selectief voor bepaalde (w.o. biochemische) verbindingen, en dan nog alleen onder bepaalde omstandigheden (concentratie, temperatuur, pH) die binnen betrekkelijk nauwe grenzen gelegen zijn.

(vervolg zie onder aan volgende blz.)

4. Kijkje in het researchlaboratorium van de „Allen Chlorophyll Company Ltd.” te London, waar het onderzoek naar chlorophyl en de toepassingsmogelijkheden ervan steeds wordt voortgezet.

drijf begon dit lange wachten te vervelen en hij vulde de installatie met een verdunde oplossing van natriumkoperchlorophyline, liet het geheel een nacht over staan, doch had overigens bijzonder weinig vertrouwen in de afloop van dit experiment. Des te groter was ieders verwondering, toen de installatie de volgende morgen na schoonspoelen en doorblazen met stoom volkomen reukvrij bleek te zijn en onmiddellijk weer voor de productie van andere etherische oliën kon worden ingezet.

Deze verrassende waarneming was voor Mitchell aanleiding om het mechanisme van de ontgeurende werking van de chlorophylinen te onderzoeken. Daartoe voegde hij aan een waterige suspensie van benzylmercaptaan (een behoorlijk stinkende verbinding) een waterige oplossing van natriumkoperchlorophyline, en liet het mengsel een dag staan. Na 24 uur bleek de mercaptaangeur volkomen verdwenen, maar het nog steeds groengekleurde mengsel bevatte kleur- en reukloze kristallen van een materiaal, dat later dibenzylsulfide bleek te zijn. De chlorophylinen zien dus kans een omzetting binnen 24 uur te verrichten, die bij gewone luchtoxidatie minstens 10 dagen vordert; ze schijnen derhalve te werken als zuurstof-overdragers zonder dat gesproken kan worden van een katalytische werking, omdat uit quantitative bepalingen gebleken is, dat 1 gram 100 %-ige natriumkoperchlorophyline niet meer dan ½ gram benzylmercaptaan kan ontgeuren. Op overeenkomstige wijze verloopt de ontgeuring van knoflookolie, hoewel hierbij nog geen reukloos oxidatieproduct is aangetoond. Met behulp van de metaal-osmoscoop van Fair en Wells heeft Westcott aangetoond, dat de in water oplosbare chlorophylinen een duidelijke ontgeuring veroorzaken van benzylmercaptaan, thioglycolzuur en de methylaminen, w.o. trimethylamine. Dit laatste heeft weer aanleiding gegeven tot nieuwe dichtertelijke ontboezemingen van het type.



„I wish each fish
Plumb to the gill
Would stuff itself
With chlorophyll!”

Mitchell heeft in betrekkelijk korte tijd veel bereikt, door aan de hand van talloze proefnemingen onderstaande punten met betrekking tot de desodoriserende werking van de chlorophylinen vast te leggen:

- a. de in water oplosbare chlorophylinen hebben een positieve, doch sterk selectieve, desodoriserende werking t.o.v. tal van zwavelhoudende, riekende verbindingen, zoals anorganische en organische disulfiden, thioglycolzuur en -zouten, mercaptanen en zwavelbevattende oliën.
- b. dezelfde chlorophylinen tonen weinig of geen desodoriserende werking t.o.v. zeer veel andere verbindingen, w.o. practisch alle in de parfumerie gebruikte reukstoffen.
- c. als een geurende verbinding gedesoriseerd wordt, dan is deze in een andere (reukloze) verbinding omgezet.

Conclusie:

Indien we de lijn Verdeuil - Gruskin - Westcott - Dijkstra - Mitchell nauwkeurig volgen, dan zien we dat niet chlorophyl, maar wél de eveneens groene en ervan afgeleide chlorophylinen inderdaad opmerkelijke desodoriserende eigenschappen bezitten, zij het dan ook selectief voor bepaalde (w.o. biochemische) verbindingen, en dan nog alleen onder bepaalde omstandigheden (concentratie, temperatuur, pH) die binnen betrekkelijk nauwe grenzen gelegen zijn.

(vervolg zie onder aan volgende blz.)

(vervolg van blz. 363)

Chlorophylle-toevoegingen, die we aantreffen in een beperkt aantal kwaliteitsproducten zijn volkomen verantwoord; het merendeel van de rest is voor de praktijk van weinig of geen waarde; in het restant van het reeds onnoemelijk grote aantal producten is toevoeging van chlorophylle rondweg belachelijk. En

364

juist in de advertenties van deze laatste groep worden de onmogelijkste beloften gedaan.

Tenslotte dienen we in het oog te houden, dat het onderzoek naar de desodoriserende (en andere) eigenschappen van de chlorophyllen nog geenszins afgesloten is. We kunnen nog vele, zowel positieve als negatieve, verrassingen verwachten.

CHLOROPHYLL, DE NIEUWE MODE

Deze groene kleurstof der planten wordt tegenwoordig overal in verwerkt: van tandpasta tot hondenbrood toe en wel wegens de aan deze stof toegeschreven eigenschap kwalijke geuren te vernietigen. Prof. A. H. Corwin, hoofd van de chemische afdeling van de John Hopkins Universiteit heeft deze en andere eigenschappen die aan chlorophyll worden toegeschreven naar het rijk der fabelen verwezen: „De derivaten van chlorophyll die ingenomen worden om transpiratie en andere lichaamsgeuren tegen te gaan, komen niet in voldoende mate in het bloed, om deze werking uit te oefenen en, wanneer dit wel zo was, zou dit buitengewoon gevaarlijk zijn, omdat de gebruikers daardoor gevoelig voor licht zouden worden. Als „deodorant“ voor kwalijk riekende wonden kon bij de proefnemingen niet aangetoond worden, dat chlorophyll werkelijk beter bruikbaar is voor dit doel dan de gewoonlijk gebruikte zouten. De praeparaten met chlorophyll-derivaten, die men voor het verfrissen van de lucht in ruimten toepast hebben om twee

redenen vermeend resultaat. 1. Zij bevatten immer een aangename reukstof, waardoor de minder gewenste geuren minder opgemerkt worden.

2. De meeste van deze praeparaten bevatten onder meer formaldehyde, dat de eigenschap heeft het reukvermogen uit te schakelen, waardoor men geen last meer heeft van de bestreden geurtjes. Chlorophyll is vermoedelijk de belangrijkste kleurstof ter wereld, aangezien deze stof ervoor zorgt, dat de zonne-energie door de planten wordt opgenomen. Dit proces vormt uiteindelijk de bron van al ons voedsel en van het belangrijkste gedeelte van onze krachtbronnen (kollen!). Bovendien draagt chlorophyll in belangrijke mate bij tot het natuurschoon: het kleurenspeel op heuvels en dalen. Verder is het voor physiologen, chemici en andere onderzoekers een bron van veel gezond vermaak. Voor het overige zijn we er niet zeker van dat het waarde heeft”. Dit alles verklaarde Prof. Corwin op een lezing te New York.