

Jan Kowalski

BADANIA NAD POLSKIM OLEJKIEM JODŁOWYM

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛЬСКОГО ПИХТОВОГО ЭФИРНОГО МАСЛА

STUDIES ON POLISH FIR OIL

WSTĘP

Spośród olejków z igliwia produkowanych w Polsce (11) najwięcej w stosunku do bazy surowcowej pozyskuje się olejku z jodły pospolitej — *Abies alba* Mill. Wyzyskanie zaś możliwości pozyskiwania olejków igliwowych (12) wykazuje tabela 1, z której wynika, że olejek jodłowy ma największe zastosowanie w przemyśle.

Jak wynika z literatury obcej, wydajność, skład chemiczny i właściwości fizyko-chemiczne olejku zależą od wielu czynników, z których najważniejszą rolę odgrywiają: warunki geograficzne regionu, z którego pochodzi surowiec (tab. 2), pora pozyskiwania surowca, wiek drzew, jak również sposób przygotowania surowca do przerobu.

Według Guenthera (10) przeciętna wydajność olejku z igliwia jodły pochodzącej ze Szwajcarii, Tyrolu i Jugosławii wynosi 0,25—0,35%. Największą wydajność uzyskuje się z cetyny zbieranej w okresie zimowym i jesiennym. Surowiec pochodzący z 15-letniego drzewostanu daje o 70% więcej olejku od drzewostanu 110-letniego. Aries (2) podaje przeciętną wydajność 0,10—0,65%, U l m a n n (17) zaś 0,2—0,56%. G r e k h n e w (9) twierdzi, że wydajność olejku pochodzącego z igliwia drzewostanów rosnących na glebie gliniastej o dużej zawartości próchnicy jest większa niż z drzewostanów rosnących na piaskach.

W składzie olejku zostały dotąd wyodrębnione następujące związki. Według Bertrama i Walbauma (5): α -pinen, l-limonen, octan l-bornylu i seskwiterpen. Według Guenthera (10) firma Schimmel zidentyfikowała w olejku aldehyd laurołowy i ślady aldehydu decylowego. Santen został wykryty przez Aschana (3).

Tabela 1

Produkcja olejków w Polsce (według danych Zarządu Przemysłu Zielarskiego)

Rok	Olejek jodłowy		Olejek świerkowy		Olejek sosnowy	
	pozyskano kg	wyzyskano %	pozyskano kg	wyzyskano %	pozyskano kg	wyzyskano %
1952	980	8,1	—		1214	0,2
1953	507	4,2	—		276	0,04
1954	1903	15,9	106	0,9	1924	0,3
1955	3858	32,2	288	2,4	7492	1,2
1956	4656	38,8	42	0,2	4379	0,7

Tabela 2
Właściwości olejków z igliwia jodły w zależności od pochodzenia (wg Guenthera)

Wyszczególnienie	A. alba z Tyrolu wsch.	A. alba z Tyrolu płn.	A. alba z Jugo- sławii	A. sibirica z ZSRR	A. sacha- linensis handlowy
Gęstość w 15°C d ¹⁵	0,879	0,880	0,875	0,903—0,918	0,904
Skრეćalność optyczna (α) D ²⁰	—57°45'	—47°17'	—59°1'	—35°21' do 41°44'	—36°45'
Refrakcja przy 20°C n _D ²⁰	1,4753	1,4736	1,4744	1,4685— —1,4720	1,4725
Liczba kwasowa LK	—	—	—	—	—
Liczba estrowa LE	24,3	21,6	19,0	—	—
Zawartość octanu bornylu w %	8,5	7,6	6,7	28,5—42,0	28,2
Liczba estrowa po zacetylowa- niu	33,7	31,2	29,0	—	113,9
Ogólna zawartość alkoholi w % jako borneol	9,5	8,8	8,2	—	—
Zawartość wolnych alkoholi w %	2,6	2,7	2,8	—	—
Rozpuszczalność w 90-procen- towym alkoholu	1:6	1:8	1:7	1:0,5—1	1:10

Wobec dużego zastosowania przemysłowego, a przy tym niezadowalająco jeszcze ustalonej charakterystyki chemicznej olejku jodłowego, postanowiono przeprowadzić niniejsze badania, które objęły trzy zagadnienia: 1) określenie wpływu wieku drzewostanów na wydajność olejku z ich igliwia, 2) wykazanie wpływu rozdrobnienia surowca na wydajność olejku, 3) zbadanie właściwości olejku pod względem fizyko-chemicznym i określenie jego składu chemicznego.

Najobszerniej potraktowano zagadnienie trzecie, przy czym przeprowadzano badania według następującego programu: a) określenie właściwości fizyko-chemicznych olejku i porównanie go z olejkim jugosłowiańskim po destylacji frakcjonowanej przy odstopniowaniu temperatury co 5°; b) destylacja frakcjonowana przy odstopniowaniu ilościowym co około 4%, oznaczenie refrakcji i skręcalności dla poszczególnych frakcji, wyodrębnienie na tej podstawie zespołów frakcji; c) zbadanie zespołów frakcji; d) synteza wyników i określenie składu polskiego olejku jodłowego.

Igliwie jodłowe pozyskiwano w lasach podgórskich nadleśnictwa Poręba Wielka, w powiecie Limanowa. Olejek otrzymywano w olejkarni mieszczącej się w Mszanie Dolnej w tymże powiecie.

* *

*

Za okazaną pomoc składam podziękownie Zarządowi Przemysłu Zielańskiego w osobie dyrektora mgra Jana Kasperowicza oraz kierownikowi Olejkarni w Mszanie Dolnej, Janowi Kmiecikowi.

BADANIE DRZEWOSTANÓW JODŁOWYCH POD WZGLĘDEM WYDAJNOŚCI OLEJKÓW

W 1953 roku na terenie nadleśnictwa Poręba Wielka założono powierzchnie próbné w drzewostanach z różnych klas wieku, z powierzchni tych pobierano surowiec do badań.

Prace terenowe były prowadzone w celu zbadania jakości i wydajności olejku w zależności od wieku drzewostanu. Przeciętne wyniki badań ilustruje tabela 3.

Jak wynika z doświadczeń, na wydajność olejku wpływa nie tylko wiek drzewostanów, lecz również i wystawa terenowa. Surowiec ze stoków północnych daje mniejsze wydajności olejku.

WPLYW ROZDROBNIENIA SUROWCA NA WYNIKI DESTYLACJI

Pozyskiwanie olejku odbywało się na zasadzie destylacji z parą wodną. Pojemność destylatora wynosiła 5000 litrów; do destylatora tego można było załadować 1000 kg nie rozdrobnionego igliwia.

W celu powiększenia wydajności olejków jak i przerobu większej ilości surowca cetynę rozdrabniano, co umożliwiło ładowanie po 1500 kg. Długość rozdrobnionego surowca wahała się w granicach 2—3 cm. Załadowane do destylatorów rozdrobnione igliwie zwilżano wodą i na 12 godzin pozostawiono w stanie mokrym.

Dane doświadczalne przedstawia tabela 4.

Stopień rozdrobnienia surowca ma duży wpływ na wykorzystanie aparatury (większe o 50% załadowanie surowca). Rozdrobnienie surowca powoduje zwiększenie wydajności olejku.

Uzyskana w warunkach przemysłowych wydajność olejku wynosi zaledwie ok. 40% ich zawartości ustalonej laboratoryjnie. Prawdopodobnie można by powiększyć wydajność olejku przez wydobywanie go z wody podestylacyjnej przy zastosowaniu odpowiednich odbieralników i rozpuszczalników organicznych.

Właściwości fizyko-chemiczne olejku zmieniają się w zależności od czasu trwania destylacji.

WŁAŚCIWOŚCI FIZYKO-CHEMICZNE OLEJKU I PORÓWNANIE Z OLEJKIEM JUGOSŁOWIAŃSKIM

Surowiec dowieziono w okresie zimowym 1954 r. z okolic Mszany Dolnej. Niezależnie od wyników badań nad znaczeniem wieku drzewostanów, igliwie pozyskano z drzewostanów różnego wieku, ponieważ chodziło o opracowanie charakterystyki olejku zbliżonego do produktu handlowego. Przed destylacją surowiec rozdrobniono.

Tabela 3

Wydajność oleju z igliwia jodły w zależności od wieku drzewostanu

Miejsce założenia powierzchni próbnej	Wystawa drzewostanu	Wiek drzewostanu	Data		Wielkość próby w kg	Wilgotność igliwia w %	Wydajność oleju ze świeżego surowca w kg	Procent wydajności w stosunku do suchej masy	Dane fizyko-chemiczne				
			zbioru	przerobu					d ²⁰ _{nD}	(α) _D ²⁰	LK	LE	
Bekaczowo	póln.-wsch.	5-10	7. IX	3. IX	1000	56	4,17	0,94	0,8685	1,4730	-45,52	0,4	36,0
"	"	5-10	8. IX	14. IX	1000	51	4,40	0,89	0,8691	1,4729	-45,57	0,4	37,1
"	"	10-20	1. IX	2. IX	1000	48	3,85	0,74	0,8741	1,4717	-53,50	0,3	42,2
"	"	10-20	1. IX	17. IX	1000	46	3,90	0,72	0,8705	1,4730	-53,10	0,8	40,2
Hala Podskały	póln.-zach.	20-40	5. IX	11. IX	1000	42	3,48	0,60	0,8754	1,4720	-50,12	0,3	45,8
Guzowc	północna	20-40	2. IX	3. IX	1000	41	2,94	0,45	0,8709	1,4715	-46,64	0,5	41,8
Oddział 56 a	"	40-60	4. IX	30. IX	1000	39	2,82	0,46	0,8676	1,4728	-39,15	0,6	22,5
" 15	wschodnia	40-60	4. IX	30. IX	1000	38	3,55	0,57	0,8720	1,4741	-46,50	0,4	41,3
Myszycza	pół.-wsch.	40-60	4. IX	28. IX	1000	39	3,50	0,57	0,8756	1,4750	-47,83	0,4	42,6
Oddział 65 a	póln.-wsch.	60-80	26. VIII	4. IX	1000	37	3,57	0,56	0,8780	1,4741	-50,50	0,4	40,6
Oddział 2 m	"	60-80	11. IX	16. IX	1000	38	3,90	0,63	0,8709	1,4731	-49,80	0,5	38,2
Oddział 46	"	80-100	7. IX	9. IX	1000	35	2,80	0,43	0,8773	1,4738	-45,35	1,1	46,5
Oddział 38	póln.-wsch.	80-100	21. VIII	25. VIII	1000	34	3,10	0,46	0,8787	1,4718	-42,75	1,9	40,6

Tabela 4
Wpływ rozdrobnienia igliwia na wydajność olejku

Lp.	Sposób przygotowania surowca	Ilość surowca w kg	Wilgotność %	Po destylacji trwającej 2 godziny				Po destylacji trwającej dalsze 2 godziny				Wydajność olejku w stosunku do suchej masy określona laboratoryjnie aparatem Derynga			
				wydajność olejku w stosunku do świeżego surowca w %	Dane fizyko-chemiczne			wydajność olejku w stosunku do świeżego surowca w %	Dane fizyko-chemiczne				Przebiegna wydajność olejku w stosunku do świeżego surowca %		
					LK	LE	n_D^{20}		$(\alpha)_D^{20}$	LK	LE			n_D^{20}	$(\alpha)_D^{20}$
1	Rozdrobniony	1500	41,2	0,29	1,87	20,4	1,4753	—52,74	0,15	0,60	42,3	1,4802	—42,73	0,44	1,3
2	"	1500	42	0,28	2,2	23,8	1,4783	—47,15	0,13	0,50	36,2	1,4776	—43,18	0,41	—
3	Nierozdrobniony	1000	39	0,23	0,5	36,1	1,4775	—47,82	0,12	0,33	50,2	1,4762	—45,27	0,35	1,2
4	"	1000	40,3	0,20	0,6	37,0	1,4792	—45,45	0,12	1,60	44,3	1,4845	—	0,32	—

Dane fizyko-chemiczne badanego olejku przedstawia tabela 5.

Przeprowadzono destylację frakcjonowaną pod normalnym ciśnieniem co 5°, oznaczając procentowy udział każdej frakcji.

Wyniki destylacji ilustruje tabela 6.

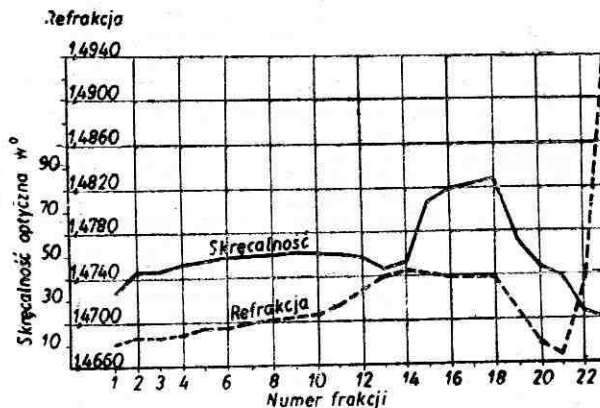
Tabela 5
Właściwości fizyko-chemiczne
badanego olejku

Właściwość	Uzyskane dane
Wydajność olejku w stosunku do świeżego surowca %	0,42
d^{20} w G/cm ³	0,8735
$(\alpha)_D^{20}$	-47°15'
n_D^{20}	1,4756
LK	0,48
LE	33,6
Rozpuszczalność w 90-procentowym alkoholu	1 : 3,5

Tabela 6
Udział frakcji destylacyjnych

Lp.	Temperatura °C	Olejek badany %	Olejek jugosłowiański %
1	do 165	33,2	25
2	165 — 170	28,4	23
3	170 — 175	15,0	12
4	175 — 180	6,0	6
5	180 — 185	4,0	5
6	185 — 190	7,2	3
7	190 — 195		2
8	Powyżej 195° i pozostałość	6,2	24

Z danych tych można zorientować się co do właściwości fizycznych badanego olejku. Do celów porównawczych przytoczono w tabeli 6 dane, dotyczące frakcjonowanej destylacji olejków jugosłowiańskich.



Rys. 1. Refrakcja i skracalność optyczna poszczególnych frakcji olejku jodłowego

DESTYLACJA FRAKCYONOWANA I WYODRĘBNIE NIE ZESPOŁÓW FRAKCJI

Olejek jodłowy poddano frakcjonowaniu pod ciśnieniem 25 mm na kolumnie wysokości 1m, wypełnionej wiórkami glinowymi w atmosferze dwutlenku węgla. Wyjściowa ilość olejku wynosiła 2000 g. Destylaty podzielono na szereg drobnych frakcji, z których każda stanowiła ilościowo około 4% w stosunku do ilości olejku wyjściowego. W każdej z otrzymanych w ten sposób frakcji oznaczono refrakcję i skręcalność optyczną. Wyniki przedstawia tabela 7.

Z przebiegu krzywych skręcalności optycznej i refrakcji (rys. 1) można wnioskować o stopniowej zmianie składu jakościowego poszczególnych frakcji. Natomiast ostre załamania krzywych świadczą o nagłych zmianach składu chemicznego odpowiednich frakcji.

Tabela 7

Charakterystyka poszczególnych frakcji olejku

Lp.	n_D^{20}	$(\alpha)_D^{20}$	Ilość w gramach	Ilość w %	Ilość w %
1	1,4679	-32,8	79,2	3,96	3,96
2	1,4686	-42,8	88,0	4,40	
3	1,4686	-42,8	84,8	4,24	
4	1,4688	-45,4	90,8	4,54	
5	1,4693	-47,0	81,6	4,08	
6	1,4694	-48,8	79,2	3,96	
7	1,4698	-49,0	82,0	4,10	
8	1,4701	-49,6	86,8	4,34	
9	1,4702	-50,6	81,6	4,08	
10	1,4705	-50,2	90,4	4,52	
11	1,4713	-49,8	82,8	4,14	
12	1,4726	-48,2	86,4	4,32	
13	1,4740	-43,0	76,0	3,80	3,80
14	1,4745	-46,2	76,8	3,84	
15	1,4741	-73,6	73,2	3,66	
16	1,4738	-79,4	77,6	3,88	
17	1,4738	-81,6	78,8	3,94	
18	1,4738	-83,4	80,0	4,00	
19	1,4708	-54,7	86,0	4,30	17,62
20	1,4677	-43,4	96,4	4,82	
21	1,4666	-39,2	90,0	4,50	
22	1,4729	-22,8	80,0	4,00	
23	1,4937	-18,6	22,0	1,10	1,10
24	pozostałość w kolbie		72,0	3,60	3,60
25	straty		77,6	3,88	3,88
Razem			2000,0	100,00	100,00

Pierwsze charakterystyczne załamanie krzywych występuje przy frakcji drugiej. Drugie z kolei charakterystyczne załamanie spotyka się dla frakcji 13, a następnie 18 i 22.

Na podstawie analizy krzywych można w olejku jodłowym wyodrębnić następujące zespoły frakcji:

frakcja	1	zespół obejmujący	frakcje 14—18
frakcja	2—12	„ „	frakcje 19—22
frakcja	13	„ „	frakcje wyższe.

BADANIE CHEMICZNE ZESPOŁÓW FRAKCJI

Otrzymane poszczególne frakcje lub ich zespoły poddano badaniom chemicznym w celu określenia ich składu. Głównym zadaniem było wykrycie w każdym zespole frakcji zasadniczego związku.

Identyfikacja frakcji 1

Frakcję tę poddano rektyfikacji przy użyciu kolumny Vigreux. Po trzykrotnej destylacji wyodrębniono produkt wrzący w temperaturze 137—143° (23,9 g, czyli 30,2% w stosunku do ciężaru wyjściowej frakcji). Otrzymany produkt odznaczał się nieprzyjemną charakterystyczną wonią. Na podstawie oznaczonych stałych fizycznych $n_D^{20} = 1,4644$ i $(\alpha)_D^{20} = -3,2$, nasunęło się przypuszczenie, że produkt ten zawiera santen. Produkt ten zidentyfikowano za pomocą nitrozochlorku santenu (niebieski krystaliczny związek o punkcie topnienia 108—110°).

Następnie przygotowano z niego chlorowodorek santenu o punkcie topnienia 76—78°.

Identyfikacja zespołu frakcji 2—12

Ponieważ na podstawie otrzymanych stałych fizycznych tych frakcji nasunęło się przypuszczenie, że w skład ich wchodzi głównie 1- α -pinen, przeto zgodnie z metodą Wallacha (18) traktowano każdą frakcję oddzielnie za pomocą azotynu etylowego w obecności HCl.

Ze wszystkich frakcji otrzymano nitrozochlorek 1- α -pinenu, który po dwukrotnej krystalizacji z mieszaniny metanolu i chloroformu topił się przy 103—104°, a więc głównym składnikiem tych frakcji był 1- α -pinen.

Obecność α -pinenu potwierdzono także na drodze utleniania go za pomocą nadmanganianu potasowego według metody Thurbera i Rolla (16). Otrzymano kwas 1-pinonowy o temperaturze topnienia 68°.

Identyfikacja frakcji 13

Zidentyfikowanie powyższej frakcji nastęrczało dość dużo kłopotu, gdyż otrzymane nitrozochlorki oraz chlorowodorki nie wykazywały wyraźnie zaznaczonej temperatury topnienia. Powyższa frakcja stanowiła

przeło mieszaninę kilku związków, wobec czego rozdestylowano ją dokładnie pod ciśnieniem 24 mm w atmosferze CO₂.

Otrzymano trzy frakcje o temperaturze wrzenia:

a) 56—65° (39%) (α)_D = -50,3°

b) 65—75° (28%) (α)_D = -27,4°

c) 76—78° (30%) (α)_D = -88,8°

Na podstawie skręcalności optycznej można było przypuszczać, że frakcja a zawiera l- α -pinen, frakcja zaś c zawiera l-limonen.

Analizy frakcji a i c potwierdziły przypuszczenia (patrz identyfikacje frakcji 2—12 oraz 14—18).

W celu zidentyfikowania frakcji b (ilość ok. 21 g) poddano ją powtórnej destylacji próżniowej (ciśnienie 24 mm). Otrzymano produkt wrzący w temperaturze 73—76° (ilość 12,1 g) o stałych fizycznych:

$n_D^{20} = 1,4796$ i (α)_D²⁰ = -40,4°.

Stałe fizyczne wskazują, że frakcja b jest l- β -felandrenem. Według Simonsena β -felandren ma następujące stałe fizyczne: $n_D^{20} = 1,4788$, (α)_D²⁰ = 51,54°.

W celu zidentyfikowania tego związku przygotowano jego czterobromek (wg metody Berry i Macbetha), który po dwukrotnej krystalizacji z alkoholu etylowego topił się w temperaturze 118—119°. Zgodnie z literaturą był to więc czterobromek β -felandrenu.

Na podstawie powyższych danych stwierdzono, że frakcja b zawiera l- β -felandren, a jego obecność w olejku jodłowym nie była dotychczas wymieniona w literaturze.

Identyfikacja zespołu frakcji 14—18

Wymienione frakcje wykazywały wysoką ujemną skręcalność optyczną oraz miły zapach pomarańczowy. Frakcja 14—18 połączono razem i poddano ponownej rektyfikacji pod zmniejszonym ciśnieniem (30 mm) przy użyciu kolumny Vigreux. Po trzykrotnej rektyfikacji wyodrębniono produkt (41% wagowo, w stosunku do wyjściowej frakcji 14—18) o stałych: temperatura wrzenia 69—79°, $n_D^{20} = 1,4734$, (α)_D²⁰ = -117°6'.

Przyrządzony z tej frakcji nitrozochlorek topił się w temperaturze 103—104°, co odpowiada nitrozochlorce limonemu.

Otrzymany metodą Godlewskiego czterochromek topił się w temperaturze 104—105°, (α)_D²⁰ = -72° (w roztworze CHCl₃), co odpowiada właściwościom czterobromku limonenu.

Identyfikacja zespołu frakcji 19—22

Frakcję 19—22 badano najpierw za pomocą odczynnika Tollensa (amoniakalny roztwór wodorotlenku srebra) na aldehydy. Frakcje 19, 20 i 21 z odczynnikiem Tollensa wykazały ślady lustra srebrowego, przy

traktowaniu zaś odczynnikiem frakcji 22 szybko powstaje lustro srebrze.

Z frakcji 22 nie otrzymano krystalicznego semikarbazonu.

Natomiast z tej frakcji z 2, 4 dwunitrofenylohydrazyną otrzymano 2, 4 dwunitrofenylohydrazon o temperaturze topnienia 97—102°. Według *Allen a*, temperatura topnienia 2,4 dwunitrofenylohydrazonów aldehydów: decylowego i dodecylowego wynosi odpowiednio 104 i 106°. Otrzymana temperatura topnienia 2,4 dwunitrofenylohydrazonu wskazywała raczej na mieszaninę obu aldehydów we frakcji 19—22.

Następnie frakcje 19—22 zidentyfikowano na obecność octanu bornylu, według *Gildemeister a* (7).

Stałe fizyczne dla 1-octanu bornylu wynoszą: temperatura topnienia 27,7°, $n_D^{20} = 1,4639$, $(\alpha)_D^{20} = -44,47$. Frakcje 19—22 dwukrotnie frakcjonowano pod ciśnieniem 15 mm i wyodrębniono produkt o temperaturze wrzenia 106—107°, temperaturze topnienia 26—27°. Jego stałe fizyczne: $n_D^{20} = 1,4632$, $(\alpha)_D^{20} = -43,36^\circ$ identyfikują go jako octan bornylu.

Identyfikacja frakcji 23

Frakcja 23 wykazywała stałą $n_D^{20} = 1,4937$, nasunęło się podejrzenie obecności w tej frakcji terpineolu. W tym celu z tej frakcji przygotowano wodzian terpinu o temperaturze topnienia 116—117°.

Wodzian terpinu otrzymano w niewielkich ilościach, co świadczyłoby o występowaniu w olejku jodłowym małych ilości α -terpineolu.

IŁOŚCIOWE OZNACZENIE OCTANU BORNYLU W OLEJKU

Zmydlenie olejku, estryfikacja otrzymanego produktu i zmydlenie kwaśnego ftalanu borneolu. Zmydlano 200 g olejku za pomocą 200 ml 10-procentowego alkoholowego roztworu KOH, ogrzewając pod chłodnicą zwrotną przez 5 godzin. Po ostudzeniu zubożniono rozcińczonym kwasem siarkowym, wyodrębniając produkt zmydlenia.

Produkt zmydlenia rozpuszczono w 100 ml ksylenu, zadano 50 g bezwodnika kwasu ftalowego i ogrzewano na łaźni wodnej w ciągu 28 godzin. Po przeróbce w zwykłe przyjęty sposób otrzymano krystaliczny kwaśny ftalan (45,2 g) o temperaturze topnienia 158°.

45,2 g estru zmydlono 300 ml 10-procentowego alkoholowego roztworu KOH, ogrzewając do wrzenia w ciągu 5 godzin. Po ostudzeniu roztwór wylano do wody. Wyciąg eterowy olejku osuszono bezwodnym siarczanem sodowym, po odpędzeniu eteru rozfrakcjonowano pod zwykłym ciśnieniem, otrzymując:

do 205° — kilka kropli;

211 — 215° — 16,8 g frakcja główna $(\alpha)_D = -25^\circ$ (w 20-procentowym etanolu); ciało stałe — borneol;

215 — 220° — 3,0 g ciało stałe — borneol.

Uzyskano więc 19,8 g borneolu z 200 g olejku jodłowego, co w przeliczeniu na octan bornylu odpowiada ilości 25,2 g; stąd w olejku jodłowym znajduje się 12,6% octanu bornylu.

Tożsamość borneolu stwierdzono działaniem stężonego kwasu azotowego.

Określenie liczby estrowej. Druga metoda ilościowego oznaczania octanu bornylu polegała na określeniu liczby estrowej olejku jodłowego. Ponieważ w badaniach jakościowych nie stwierdzono zupełnie innych estrów, otrzymane wyniki przeliczono na octan bornylu.

Średnia liczba estrowa dla olejku jodłowego uzyskana z pomiarów wyniosła 33,636. Po przeliczeniu otrzymano zawartość procentową octanu bornylu ze wzoru:

$$\frac{196,28 \cdot 33,636 \cdot 100}{56,11 \cdot 1000} = 11,76\%$$

gdzie:

196,28 — ciężar cząsteczkowy octanu bornylu,

33,636 — liczba zmydlenia,

56,11 — ciężar cząsteczkowy KOH.

Potwierdzeniem powyższych wyników było oznaczenie liczby acetylowej w olejku jodłowym równej 33,7. Obliczona na tej podstawie procentowa zawartość octanu bornylu w olejku jodłowym wynosi około 12%. Wolnych alkoholi jedno- i dwurzędowych w olejku nie wykryto. Alkohol trzeciorzędowy znajduje się w minimalnych ilościach i w warunkach acetylowania ulega dehydratacji.

PRZYBLIŻONE OKREŚLENIE SKŁADU OLEJKU JODŁOWEGO

Badania nad olejkiem jodłowym wykazały, że składa się on:

1) z mieszaniny czterech węglowodorów:

1- α -pinenu, 1-limonenu jako dwóch głównych składników oraz niewielkich ilości (około 1,5%) santenu i śladów 1- β -felandrenu; 1- α -pinen i 1-limonen stanowi około 76% całego składu olejku jodłowego, a na limonen przypada około 36% całego składu mieszaniny węglowodorów;

2) z octanu bornylu, który występuje w wyższych frakcjach, prawdopodobnie w mieszaninie z aldehydami decylowym i dodecylowym (zawartość procentowa octanu bornylu w olejku jodłowym wynosi około 12%, wyższe aldehydy stanowią około 1,3% składu olejku);

3) ze śladów α -terpineolu;

4) przypuszczalnie z seskwiterpenów;

5) z minimalnej ilości kwasów (0,12%), których nie identyfikowano.

Obecności fenoli nie stwierdzono.

Z Zakładu Technologii Olejków i Żywie Wyższej Szkoły Rolniczej w Poznaniu.

Praca wpłynęła do Komitetu Redakcyjnego 28 kwietnia 1957 r.

LITERATURA

1. Allenc F.: „J. Am. Chem. S.” 1930; nr 52, 2958.
2. Aries R. S.: „Northeastern Wood utilization conucil bull.” 1946; nr 9, 39.
3. Aschan O.: „Ber.” 1907; nr 40, 4921.
4. Berry P. A. i Macbeth A. K.: „Nature” 1945; 156, 175.
5. Bertram J. i Walbaum H.: „Arch. Pharm.” 1893; 231, 291.
6. Craveri C.: Les essences naturelles. Paris 1929.
7. Gildemeister E. i Hoffmann Fr.: Atherischen Ole.
8. Godlewski J.: „Chem. Ztg.” 1898; nr 22, 827.
9. Grekhnew M. A.: „Lesnaja Prom.” 1947; nr 2, 15—18.
10. Guenther E.: The essential oils. tom VI.
11. Kowalski J.: Krajowa baza chemicznego przemysłu drzewnego PWRiL, Warszawa, 1951.
12. Kowalski J.: Opłacalność pozyskiwania olejków eterycznych z igliwia krajowych drzew szpilkowych Warszawa 1950.
13. Obuchow A. N. i Kondracki A. P.: Technologie efirmaslicznego proizwodstwa. 1946.
14. Simonsen J. L.: The terpenes. tom I.
15. Szafer W. i inni: Rośliny Polskie. 1953.
16. Thurber F. M.: „Roll Ind. Eng. Chem.” 1927; nr 19, 739.
17. Ullmann F.: „Enzyklopadie der technischen Chemie” 1943; nr 8, 762.
18. Wallach O.: „Ann.” 1889; 253, 351.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛЬСКОГО ПИХТОВОГО ЭФИРНОГО МАСЛА

Краткое содержание

Исследования польского пихтового эфирного масла охватывали: 1) определение влияния возраста деревьев на производительность эфирного масла из их хвои, 2) исследования свойств эфирного масла в физико-химическом отношении и определение его химического состава.

Как следует из таблицы 14, на производительность эфирного масла влияет не только возраст древостоев и местная экспозиция, но также и способ подготовки сырья к дистилляции. Степень раздробленности имеет большое влияние не только на производительность эфирного масла, но также на использование вместимости аппаратуры.

Исследования по химическому составу эфирного масла показали, что главными элементами эфирного масла являются: *l* — *a* — пинен — около 40%, *l* — лимонен — около 36%, борнилацетат — около 12%, сантен — 1,5%, *l* — *a* — фелландрен — следы, альдегиды высших кислот — около 1,3%, *a* — терпинеол — следы, кислоты — минимальные количества и вероятно около 4% сесквитерпенов.

STUDIES ON POLISH FIR OIL

Summary

Investigations performed comprised: 1 determination of tree age effect on the yield of oil derived from fir needles, 2 examination of physico-chemical properties of oil and determination of its chemical composition.

As it is evident from Table 14, the yield of oil is effected not only by the age of forest stand and side exposition but also by means of preparing raw material for distillation. The degree of grinding plant material is effecting not only the yield of oil but also the utilization of apparatus capacity.

Examination of the chemical composition of oil showed that its main constituents are:

1- α pinene — about 40%, 1-limonene — about 36%, bornyl acetate — about 12%, santal — about 1,5%, traces of 1- β phellandrene, aldehydes of higher fatty acids — about 1,3%, traces of α -terpineol, insignificant amount of acids, and approximately about 4% of sesquiterpenes.

TREŚĆ

Wstęp	135
Badanie drzewostanów jodłowych pod względem wydajności olejków	137
Wpływ rozdrobnienia surowca na wyniki destylacji	137
Właściwości fizyko-chemiczne olejku i porównanie z olejkiem jugosłowiańskim	137
Destylacja frakcjonowana i wyodrębnienie zespołów frakcji	141
Badanie chemiczne zespołów frakcji	142
Ilościowe oznaczenie octanu bornylu w olejku	144
Przybliżone określenie składu olejku jodłowego	145
Literatura	146
Краткое содержание	146
Summary	147