

Jan Kowalski i Felicja Krzywińska

## USZLACHETNIANIE OLEJKU JODŁOWEGO

ОБЛАГОРАЖИВАНИЕ ПИХТОВОГО ЭФИРНОГО МАСЛА

IMPROVING OF FIR OIL

### WSTĘP

Olejek jodłowy otrzymany przez destylację igliwia parą wodną odznacza się silnym zapachem właściwym dla igliwia jodły. Ta cecha jest przyczyną trudności w zharmonizowaniu go z innymi składnikami substancji zapachowych stosowanych w przemyśle perfumeryjnym i powoduje, że jego zakres zastosowania w przemyśle jest dość ograniczony.

W celu podniesienia wartości olejku jodłowego i jego przydatności do celów przemysłowych należy olejek naturalny, pozyskany z igliwia przez destylację z parą wodną, oczyścić i uszlachetnić. Wszelkie metody uszlachetniania olejku, tak fizyczne, jak i chemiczne, mają na celu głównie podniesienie walorów zapachowych olejku, które stanowią zasadnicze kryterium oceny jakości i przydatności olejku do celów przemysłowych.

Uszlachetnianie olejku jodłowego sprowadza się do częściowego usunięcia z niego tych związków chemicznych, które stanowią jego zanieczyszczenie. Według F o l s c h a (2) mogą one pochodzić od produktów rozkładu igliwia o bardziej skomplikowanej budowie, jak lignina, barwniki, woski, tłuszcze i żywice. Przegrzana para wodna działająca na surowiec w czasie destylacji powoduje rozkład połączeń złożonych. Pod wpływem tego działania tworzą się produkty rozkładu często o przykrym zapachu, które zanieczyszczają olejki.

Pewne produkty rozkładu, jak  $H_2S$ ,  $NH_3$  itp. ulatniają się już częściowo w czasie destylacji. Inne zanieczyszczenia powstają na skutek częściowego przypalenia się surowca roślinnego, gdy proces destylacji olejków prowadzony jest w aparatach ogrzewanych bezpośrednio. Te produkty rozkładu nadają olejкови przykry zapach spalinowy oraz powodują jego zabarwienie. Zabarwienie olejku może również pochodzić od korozji aparatury.

Większość olejków naturalnych składa się z mieszaniny terpenów i ich połączeń tlenowych, seskwiterpenów, oraz z małej ilości oleistych lub sta-

łych nielotnych pozostałości. Z wymienionych związków głównymi nośnikami zapachu są związki tlenowe; węglowodory terpenowe i seskwiterpenowe wywierają raczej niekorzystny wpływ na zapach olejków.

Uszlachetnianie olejków przeprowadzano stosując metody zarówno fizyczne, jak i chemiczne. Spośród wymienionych następnie metod pierwsza z nich jest oryginalną, koncepcyjną autora, inne — zostały przez autora sprawdzone.

## PRZEGLĄD METOD USZLACHETNIANIA OLEJKU

Oczyszczanie olejku przez przemywanie. W celu związania ubocznych związków chemicznych powstałych z rozkładu surowców roślinnych w czasie produkcji olejków, surowy olejek jodłowy przemywano roztworem wodnym  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  i  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  o różnych stężeniach.

Zatężanie olejku. Uszlachetnianie olejku metodą zatężania przez destylację frakcjonowaną pod normalnym i zmniejszonym ciśnieniem prowadzi do częściowego usunięcia z niego węglowodorów terpenowych, głównie nieprzyjemnie pachnącego santenu oraz pinenu. Otrzymuje się w ten sposób olejek zwany zatężonym. Stopień zatężenia olejku może być różny.

Odterpenowanie olejku. Dalszy sposób uszlachetniania olejku polega na częściowym odterpenowaniu, a mianowicie na wyodrębnieniu przez wyekstrahowanie odpowiednimi rozpuszczalnikami związków tlenowych. Jak wiadomo z literatury (3), terpeny nie mogą być całkowicie usunięte z olejków naturalnych przez samą destylację ze względu na niekompletne rozdzielenie składników.

Wyeliminowanie seskwiterpenów przedstawia jeszcze większe trudności niż terpenów właściwych. W pewnych wypadkach można wydzielić seskwiterpeny z olejków przez destylację pod zmniejszonym ciśnieniem, pod warunkiem, że olejki nie ulegają rozkładowi na skutek stosunkowo wysokiej temperatury wrzenia wymaganej do destylacji seskwiterpenów (około  $120\text{--}140^\circ$  przy ciśnieniu 10 mm). Przy destylacji pożądane jest ciśnienie 3—5 mm.

Inna metoda usuwania wysokowrzących związków polega na destylacji odterpenowanych olejków z parą wodną pod zmniejszonym ciśnieniem. Proces ten jest łagodniejszy niż zwykła destylacja pod zmniejszonym ciśnieniem, ale trwa znacznie dłużej, szczególnie w wypadku olejków zawierających duży procent wysokowrzących związków. Z uwagi na powyższe trudności pozostałe terpeny i seskwiterpeny obecnie usuwa się z zatężonych olejków za pomocą ekstrakcji rozpuszczalnikami. Do olejków najczęściej stosuje się rozcieńczony alkohol (1). Stężenie alkoholu dobiera się do rozpuszczalności poszczególnych związków tlenowych. Zatężony olejek, z którego usunięto większość terpenów i seskwiterpenów

przez destylację frakcjonowaną pod zmniejszonym ciśnieniem lub też destylację z parą wodną pod zmniejszonym ciśnieniem, wytrząsa się przez pewien czas 15 do 20 razy z tą samą objętością rozcieńczonego alkoholu, lub też zateżony olejek rozpuszcza się najpierw w odpowiedniej ilości stężonego alkoholu i następnie stopniowo dodaje odpowiednią ilość wody destylowanej, ustawicznie mieszając aż do osiągnięcia właściwego rozcieńczenia alkoholu.

W obydwu wypadkach mętną mieszaninę należy przez pewien czas oziębzać, a następnie odstawić do klarowania. W ten sposób związki tlenowe rozpuszczają się w rozcieńczonym alkoholu, gdy tymczasem terpeny i seskwiterpeny pozostają nierozpuszczone i można je łatwo odzielić.

Z powodu małej różnicy ciężaru właściwego nierozpuszczonych części olejku i roztworu mogą tworzyć się emulsje i wskutek tego rozdzielenie dwóch warstw wymaga pewnego czasu. W celu rozbicia emulsji dodaje się małe ilości niskowrzącego eteru naftowego lub też oddziela się emulsje przez odwirowanie. Nierozpuszczony olejek powtórnie traktuje się rozcieńczonym alkoholem. Ze sklarowanego roztworu związków tlenowych w rozcieńczonym alkoholu oddestylowuje się alkohol pod zmniejszonym ciśnieniem. W pozostałości znajduje się olejek i woda.

Z innych metod opisanych (4) zasługuje na uwagę metoda *van Dijcka i Ruysa*. Według tego procesu, naturalny olejek ekstrahuje się za pomocą dwóch rozpuszczalników, z których każdy tylko częściowo jest rozpuszczalny w drugim, np. penten i rozcieńczony alkohol metylowy. Terpeny rozpuszczają się w warstwie pentenowej, związki tlenowe w warstwie alkoholu metylowego. Po rozdzieleniu tych dwóch warstw usuwa się rozpuszczalniki przez destylację. Zaletą tej metody jest to, że otrzymuje się olejki w wysokim stopniu odterpenowane. Największą trudnością tego procesu jest konieczność używania dużych objętości rozpuszczalników; druga trudność polega na tworzeniu się emulsji, które jednak mogą być w niektórych przypadkach rozbite przez dodanie 0,1 procentowego kwasu cytrynowego lub winowego.

Jest rzeczą trudną, a nawet niemożliwą podać graniczne wartości liczbowe fizyko-chemicznych właściwości olejków zateżonych, odterpenowanych i odseskwiterpenowanych ze względu na fakt, że właściwości te zależą od stopnia zateżenia i stosunków ilościowych związków tlenowych zawartych w olejkach wyjściowych.

Najważniejszym kryterium oceny olejków odterpenowanych i odseskwiterpenowanych jest ich rozpuszczalność w rozcieńczonym alkoholu; zwykle używa się do tych celów alkoholu 70-procentowego. Olejek odterpenowany powinien rozpuszczać się w 3 do 10 objętościach 70-procentowego alkoholu, gdy tymczasem olejek odseskwiterpenowany powinien być bardziej rozpuszczalny.

Przed przystąpieniem do szczegółowego omówienia metod produkcji zateżonych, odterpenowanych i odseskwiterpenowanych olejków trzeba zaznaczyć, iż nie należy mylić tych olejków z tak zwanymi „związkami wyodrębnionymi” (*isolates*), które otrzymuje się z pewnych naturalnych olejków. Na przykład citral może być wyodrębniony przez destylację frakcjonowaną lub też metodą chromatograficzną z olejku lemongrassowego. Te „związki wyodrębnione” można przeprowadzić na drodze chemicznej w inne związki, np. citral w jonon. Związki wyodrębnione składają się zasadniczo z jednej określonej substancji, olejki odterpenowane i odseskwiterpenowane zaś są mieszaniną wielu związków tlenowych.

**A c e t y l o w a n i e o l e j k u.** Dobre wyniki uszlachetniania olejków z igliwia uzyskuje się przez przemianę nienasyconych terpenów w związki tlenowe, najczęściej estry.

Znana jest reakcja otrzymywania estrów terpenów nienasyconych przez działanie na nie bezwodnikami kwasowymi. Najprostszym takim odczynnikiem jest bezwodnik kwasu octowego. Na przykład 1- $\alpha$ -pinen pod wpływem ogrzewania z bezwodnikiem kwasu octowego przechodzi w octan terpinolu. Można również do tej reakcji użyć innych bezwodników kwasowych, jak bezwodnik kwasu propionowego, masłowego itp. Ponieważ bezwodnik kwasu octowego jest najbardziej dostępny, ograniczono badania tylko do prób z tym związkiem.

## CHARAKTERYSTYKA OGÓLNA OLEJKU USZLACHETNIANEGO JODŁOWEGO

Badany olejek pozyskany zimą 1956 r. pochodził z igliwia jodły (*Abies alba* Mill.), z drzewostanów górskich liczących około 30 lat położonych w okolicy Mszany Dolnej. Olejek barwy żółtozielonkawej odznaczał się nieprzyjemnym ubocznym zapachem kotłowym.

Tabela 1

Właściwość	Sym-bol	Wartość
Ciężar właściwy w temp. 20°	$d^{20}$	0,8735 G/cm <sup>3</sup>
Skreślalność optyczna w temp. 20°	$(\alpha)_D^{20}$	-48,15°
Współczynnik załamania w temp. 20°	$n_D^{20}$	1,4756
Liczba kwasowa	LK	0,48
Liczba estrowa	LE	36,25
Rozpuszczalność w 90-procentowym alkoholu etylowym		1 : 5,5

W tabeli 1 zestawiono własności fizyko-chemiczne olejku surowego osuszonego bezwodnym siarczanem sodu.

## OCZYSZCZANIE OLEJKU PRZEZ PRZEMYWANIE

Do doświadczeń użyto olejek surowy oraz olejek zateżony, pozbawiony niżej wrzącej frakcji I (sante nowej). Posłużono się początkowo roztworem sody technicznej oraz wodorotlenkiem wapnia, przeprowadzając badania w skali laboratoryjnej.

1. Przeprowadzono 5-krotne wytrząsanie w rozdzielaczu 50 ml olejku jodłowego surowego z 10-procentowym roztworem sody technicznej, biorąc za każdym razem po 100 ml roztworu. Po każdorazowym półgodzinnym wytrząsaniu odstawiano olejek na parę godzin w celu wyraźnego oddzielenia się warstw. W miarę wytrząsania stwierdzono poprawę zapachu olejku. Olejek oddzielony od roztworu sody przemywano wodą oraz wysuszano bezwodnym siarczanem sodu i poddano badaniom fizyko-chemicznym i organoleptycznym (tab. 2).

Oczyszczony w ten sposób olejek jest pozbawiony zapachu ubocznego, lecz przyjemny zapach olejku jest tłumiony zapachem terpenowym.

2. Oczyszczanie olejku surowego 10-procentowym roztworem wodorotlenku wapnia przeprowadzono w rozdzielaczu, podobnie jak w punkcie

Tabela 2

Stale fizyko-chemiczne	Olejek oczyszczony roztworem $\text{Na}_2\text{CO}_3$	Olejek oczyszczony roztworem $\text{Ca}(\text{OH})_2$
$d^{20}$	0,8739	0,8730
$n_D^{20}$	1,4751	1,4753
$(\alpha)_D^{20}$	-55,48°	-55,52°
LE	36,92	36,44

Tabela 3

Stale fizyczne i chemiczne	Olejek pozbawiony frakcji I, oczyszczony roztworem $\text{Na}_2\text{CO}_3$	Olejek pozbawiony frakcji I
$d^{20}$	0,8742	0,8739
$(\alpha)_D^{20}$	-55,65°	-55,76°
$n_D^{20}$	1,4749	1,4751
LE	37,80	38,66

pierwszym. W czasie wytrząsania tworzyła się trudna do usunięcia zawiesina. Po 5-krotnym wytrząsaniu olejek przemyto 3-krotnie wodą destylowaną pozbawioną węglanów i osuszono siarczanem sodu.

W oczyszczonym tą metodą olejku nie wyczuwa się żadnych przykrych ubocznych zapachów, jednak podobnie jak poprzednio zapach pinenów dominuje.

W tabeli 2 podano właściwości fizyko-chemiczne olejku oczyszczonego tą metodą.

Oczyszczano również olejek pozbawiony frakcji I w ilości około 6%, który odznaczał się nieprzyjemnym zapachem.

3. Olejek przemywano 10-procentowym roztworem sody jak w punkcie pierwszym. W rezultacie otrzymano olejek pozbawiony nuty ubocznej o przebijającym jednak zapachu terpenowym.

W tabeli 3 zestawiono własności tak oczyszczonego olejku, porównując jego własności z olejkami badanymi przed przemyciem roztworem sody.

### ZATEŻANIE OLEJKU

Doświadczenia wstępne. Zanim przystąpiono do opracowania właściwej metody uszlachetniania przeprowadzono wstępną destylację frakcjonowaną pod normalnym ciśnieniem oraz destylację frakcjonowaną pod zmniejszonym ciśnieniem.

Rozdzielenie olejku na frakcje daje możliwość zorientowania się co do własności organoleptycznych poszczególnych frakcji, które wpływają ujemnie na zapach.

Wyniki destylacji pod normalnym ciśnieniem podane są w tabeli 4.

Tabela 4

Frakcja	Temperatura	%	Zapach	Uwagi
I	do 165°	32,5	nieprzyjemny	
II	165—170°	27,3	terpentynowy	
III	170—175°	14,0	pomarańczowy	
IV	175—180°	7,2	pomarańczowy	
V	180—185°	4,5	balsamiczno- -aldehadowy	
VI	185—190°	7,4	balsamiczny	
	powyżej 190°	7,1	—	produkty rozkładu i pozostałość

Destylację pod zmniejszonym ciśnieniem przeprowadzono w kolumnie szklanej długości 750 mm i średnicy wewnętrznej 16 mm wypełnionej wiórkami glinowymi, przy ciśnieniu 20 mm Hg. Do doświadczenia użyto 106 g olejku jodłowego.

W tabeli 5 umieszczono dane charakterystyczne dla poszczególnych frakcji.

Tabela 5

Frakcja	Temperatura	Ilość		$d_{20}^{20}$	$(\alpha)_D^{20}$	$n_D^{20}$	Zapach
		g	%				
I	do 53°	36,9	34,81	0,8635	—51,95	1,4712	nieprzyjemny terpenowy
II	53—69°	29,2	27,55	0,8576	—63,77	1,4735	terpenowo-pomarańczowy
III	69—80°	13,6	12,83	0,8779	—74,88	1,4755	pomarańczowy
IV	80—110°	17,5	16,52	0,9302	—30,61	1,4814	przyjemny balsamiczny
Pogon		6,2	5,85				
Straty		2,6	2,44				

Właściwe zateżenie. Doświadczenia wstępne pozwoliły zorientować się, jakich frakcji należy pozbawić olejek w celu uzyskania produktu o znacznie przyjemniejszym zapachu. Przystąpiono więc do właściwych prób nad zateżaniem olejku. Przeprowadzono trzy doświadczenia najpierw pod normalnym ciśnieniem. Oddestylowano różne ilości frakcji terpenowej i otrzymano za każdym razem inny stopień zateżenia olejku. Wyniki z powyższych destylacji zestawiono w tabeli 6.

Tabela 7 ilustruje dane fizyczne, chemiczne i organoleptyczne uzyskanych trzech rodzajów olejku o różnym stopniu zateżenia.



Można łatwo zaobserwować, że liczba estrowa poważnie wzrasta w miarę zateżenia olejku, co jest dowodem zwiększenia procentowej zawartości związków tlenowych. Poza tym właściwości zapachowe (zgodnie ze zwiększeniem liczby estrowej) zmieniają się na korzyść przy większym stopniu zateżenia olejku. Gęstość oraz refrakcja olejku ulega pewnym zmianom. Pozostałe właściwości nie wykazują widocznych zmian.

Następne doświadczenie nad zateżaniem olejku jodłowego wykonano pod zmniejszonym ciśnieniem (20 mm) w kolumnie szklanej, tak jak w doświadczeniu poprzednim.

Tabela 6

Doświadczenie	Maksymalna temperatura zateżenia	% oddestylowanych terpenów	Stopień zateżenia olejku
I	165°	32,8	1,48
II	175°	75,6	4,09
III	180°	82,6	5,74

Tabela 7

Stałe fizyczne i chemiczne	Doświadczenie		
	I	II	III
$d^{20}$	0,8940	0,9000	0,9090
$(\alpha)_D^{20}$	-52,95	-53,42	-53,55
$n_D^{20}$	1,4790	1,4800	1,4815
LK	1,27	1,36	1,49
LE	60	123,5	131,2
Rozpuszczalność w 90-procentowym alkoholu etylowym	rozpuszcza się w każdym stosunku		
Rozpuszczalność w 70-procentowym alkoholu etylowym	nie rozpuszcza się całkowicie w stosunku 1:50		
Zapach	przyjemny balsamiczny o silnie wybijającej się nucie terpenów	znacznie przyjemniejszy wyczuwa się nutę terpenów, przebija zapach pomarańczowy	przyjemny zapach balsamiczny o silnej nucie kwiatu pomarańczy

Tabela 8

Destylacja	Maksymalna temperatura zateżenia	% oddestylowanych terpenów	Stopień zateżenia
I	57°	67	3,03
II	70°	75	4,0
III	72°	81	5,26
IV	93°	92	12,5

Przeprowadzono cztery destylacje, odpędzając za każdym razem inną ilość przedgonów. W wyniku tych doświadczeń uzyskano cztery rodzaje olejków o różnym stopniu zateżenia.

Uzyskane wyniki zestawiono w tabeli 8.

Tabela 9

Stałe fizyczne i chemiczne	Fracja			
	I	II	III	IV
$d^{20}$	0,8900	0,9270	0,9410	0,9510
$(\alpha)_D^{20}$	-50,95	-52,93	-74,90	-63,20
$n_D$	1,4785	1,4810	1,4820	1,4835
LK	0,75	1,17	1,54	1,61
LE	102,1	126,7	144,3	163,4
Rozpuszczalność w 90-procentowym alkoholu etylowym	rozpuszcza się w każdym stosunku			
Rozpuszczalność w 70-procentowym alkoholu etylowym	nie rozpuszcza się całkowicie w stosunku 1 : 50			
Zapach	pomarańczowo-balsamiczny		balsamiczny	kwiatu pomarańczy

W tabeli 9 zestawiono dane fizyczne, chemiczne i organoleptyczne.

Najbardziej dostrzegalne zmiany właściwości dotyczą liczby kwasowej, estrowej oraz właściwości zapachowych.

#### ODTERPENOWANIE OLEJKU

Badania nad odterpenowaniem olejku przeprowadzono metodą ekstrakcyjną. Wykorzystano lepszą, w porównaniu z terpenami, rozpuszczalność związków tlenowych w rozpuszczalnikach organicznych oraz ich większą odporność na wpływy utleniające i czynniki powodujące żywiczenie.

Doświadczenia wykonano z dwoma rozpuszczalnikami: 70% kwasem octowym i 70% alkoholem etylowym.

Przede wszystkim należało stwierdzić, jakiego rodzaju olejek należy użyć do odterpenowania. W tym celu przeprowadzono doświadczenia z naturalnym olejkiem jodłowym oraz z olejkami zateżonymi pod zmniejszonym ciśnieniem, o stopniu zateżenia 3,03 i 4. Użycie olejków bardziej zateżonych nie jest wskazane, ponieważ w czasie ich zateżenia istnieje możliwość częściowego usunięcia związków tlenowych. Doświadczenia wykonano z 70% kwasem octowym w sposób następujący.

Z 500 g naturalnego olejku jodłowego oddestylowano w temperaturze 70° pod zmniejszonym ciśnieniem 15 mm/Hg frakcję w ilości około 375 g. Pozostałość w ilości 125 g umieszczono w rozdzielaczu i ekstrahowano 70-procentowym kwasem octowym. Ilość użytego do ekstrakcji kwasu octowego wynosiła 625 g. Ekstrakcję wykonano 10-krotnie, licząc na każdą porcję 1/10 ogólnej ilości kwasu octowego.

Poszczególne ekstrakty kwasu octowego łączono w jedną całość i następnie zobojętniano nasyconym wodnym roztworem węglańu sodowego. Po zobojętnieniu roztworu oddzielono w rozdzielaczu warstwę



olejku od wody, przemyto go kilkakrotnie roztworem sody do reakcji obojętnej, a następnie wodą.

Otrzymany olejek suszono bezwodnym siarczanem sodowym, a następnie przesączono przez bibułę. Wyniki doświadczeń ilustruje tabela 10.

Tabela 10

Lp.	Rodzaj olejku	Wydajność w stosunku do olejku naturalnego %
1	olejek jodłowy naturalny	4,0
2	olejek jodłowy zateżony pod zmniejszonym ciśnieniem o stopniu zateżenia 3,03	7,4
3	olejek jodłowy zateżony pod zmniejszonym ciśnieniem o stopniu zateżenia 4,0	8,2

Tabela 11

Właściwość	Wartość
$d^{20}$	0,9530
$(\alpha)_D^{20}$	-35,55
$n_D^{20}$	1,4775
LK	1,2
LE	181
Rozpuszczalność w 90-procentowym alkoholu etylowym	w każdym stosunku
Rozpuszczalność w 70-procentowym alkoholu etylowym	1 : 2

Jak widać z tabeli 10, najlepszą wydajność osiągnięto z olejku o stopniu zateżenia 4,0. Pod względem zapachowym otrzymane olejki odterpenowane nie różnią się między sobą. Są one bardzo zbliżone do olejku scharakteryzowanego w tabeli 8 o stopniu zateżenia 12,5; mają tylko cokolwiek słabszą moc aromatyzującą i są subtelniejsze w zapachu.

W tabeli 11 przedstawiono dane fizyczne i chemiczne olejku otrzymanego przez odterpenowanie olejku o zateżeniu 4,0.

Jak widać z tabeli 11, olejek odterpenowany ma znacznie wyższą liczbę estrową niż olejki zateżone. Poza tym rozpuszcza się znakomicie w 70-procentowym alkoholu etylowym, czego nie wykazują olejki zateżone.

W dalszych pracach nad odterpenowaniem olejku sprawdzono przydatność do tego celu 70-procentowego alkoholu etylowego. Doświadczenia wykonano z tym samym olejkiem, który dał optymalne wyniki z kwasem octowym. Właściwości w ten sposób odterpenowanego olejku niewiele odbiegają od olejku odterpenowanego za pomocą kwasu octowego i to zarówno pod względem organoleptycznym, jak również wydajności. Ujemną stroną tego procesu jest konieczność stosowania bardzo dużych ilości alkoholu oraz tworzenie się w czasie ekstrakcji emulsji, których usunięcie jest bardzo trudne i wymaga wiele czasu.

Przebieg doświadczenia był analogiczny jak z 70-procentowym kwasem octowym. Do doświadczeń użyto 125 g zateżonego jak wyżej olejku jodłowego. Ilość zastosowanego do ekstrakcji alkoholu etylowego wynosiła 1250 g.

Ekstrakcję wykonano 20-krotnie, stosując za każdym razem 1/20 część ogólnej ilości alkoholu. Oddzielenie warstwy alkoholu od olejku było bardzo trudne na skutek tworzenia się emulsji, która odstaje się dopiero po kilkunastu godzinach, tak że cała ekstrakcja olejku trwa kilka dni.

Poszczególne ekstrakty alkoholowe łączono w całość i oddestylowano alkohol pod zmniejszonym ciśnieniem. Olejek przemywano wodą i suszono bezwodnym siarczanem sodu. Otrzymano 40 g olejku, co stanowi 8% w stosunku do ilości olejku naturalnego.

### ACETYLOWANIE OLEJKU

Do doświadczeń użyto olejku jodłowego surowego oraz olejku pozbawionego pierwszych frakcji niskowrzących ze względu na to, że zawierają one związki, które nadają mu zdecydowanie nieprzyjemny zapach.

Acetylowaniu poddano zatem:

- 1) olejek jodłowy surowy;
- 2) olejek jodłowy, z którego odpędzono niższe frakcje (25%);
- 3) olejek jodłowy, z którego odpędzono główną część terpenów (75% całości).

Czas destylacji we wszystkich doświadczeniach był jednakowy z wyjątkiem doświadczenia, w czasie którego acetylowanie przeprowadzono na zimno; olejek w tym wypadku pozostawiono na 3 doby. We wszystkich doświadczeniach ilość stosowanego bezwodnika octowego była ta sama i użyta w nadmiarze w celu całkowitego zacetylowania terpenów.

Przeprowadzono następujące próby nad olejkiem surowym:

1. Acetylowano olejek surowy na zimno. W tym celu do 50 ml olejku dodano 50 ml bezwodnika kwasu octowego i od czasu do czasu wstrząsając pozostawiono na 3 doby. Dodano 200 ml wody, wytrząsnięto silnie i warstwę wodną oddzielono w rozdzielaczu od zacetylowanego olejku. Olejek przepłukano parę razy wodą, następnie roztworem kwaśnego węgla sodu aż do zaniku reakcji kwaśnej. Tak zacetylowany olejek poddano badaniom organoleptycznym oraz fizycznym i chemicznym. Wyniki podano w tabeli 12.

Tabela 12

Stałe fizyczne i chemiczne	Olejek surowy	Olejek acetylowany	
		na zimno	na gorąco
LE	37,2	38,5	45,3
Rozpuszczalność w 70-procentowym alkoholu	1 : 35	1 : 40	1 : 55
Rozpuszczalność w 90-procentowym alkoholu	1 : 3,5	1 : 4	1 : 5
Zapach	terpenowy, kołłowy	nieznacznie polepszony	przyjemniejszy, pozbawiony kołłowego

2. Acetylowano olejki zateżone. Przez destylację z parą wodną oddzielono 25% przedgonu, otrzymując olejek o zateżeniu 1,33. Olejek ten acetylowano na gorąco, jak wyżej. Poza tym oddestylowano z parą wodną 75% olejku, a pozostałość o stopniu zateżenia 4 acetylowano na gorąco, jak poprzednio.

Tabela 13

Stałe fizyczne i chemiczne	Stopień zateżenia			
	przed acetylowaniem		po acetylowaniu	
	1,33	4	1,33	4
LE	57	126,7	72,5	147,4
Rozpuszczalność w 70-procentowym alkoholu etylowym	1 : 50	1 : 60	1 : 40	1 : 35
Rozpuszczalność w 90-procentowym alkoholu etylowym	rozpuszcza się w każdym stosunku			
Zapach	przyjemny, jednak o silnie wybijającej się nucie terpenów	przyjemny, wyczuwa się nutę terpenów, przebija również zapach pomarańczy	przyjemny, wyczuwa się nutę terpenów	przyjemny, balsamiczny o silnej nucie pomarańczy

Tabela 13 podaje zestawienie własności obydwóch zateżonych olejków po acetylowaniu.

### WNIOSKI

1. Oczyszczanie olejku jodłowego roztworem sody pozbawia go zapachów ubocznych, nie powoduje jednak zaniku zapachu terpenowego. Oczyszczanie zaś wodorotlenkiem wapnia może okazać się niedogodne ze względu na tworzenie się trudnej do usunięcia zawiesiny. Olejek taki może znaleźć zastosowanie do tańszych kompozycji zapachowych.

Ta metoda wstępnego oczyszczania góruje nad uprzednio stosowaną w tym celu destylacją wtórną z następujących powodów:

a) powoduje całkowite usunięcie zapachu ubocznego, nie wywołując rozkładu tlenowych substancji zapachowych, co mogło mieć miejsce przy stosowaniu destylacji;

b) przy metodzie tej straty surowca są minimalne, tymczasem przy destylacji na ogół przekraczają 5%;

c) koszty materiału przy zastosowaniu wstępnego oczyszczania podaną metodą są znacznie niższe od kosztów destylacji.

Reasumując możemy stwierdzić, że metoda wstępnego oczyszczania olejku roztworem sody daje produkt bardziej wartościowy niż destylacja,

nad którą góruje tak prostotą wykonania, jak i niższymi kosztami (mniejsze straty surowca oraz zużycia materiału, tańsza aparatura i niższe koszty robocizny).

2. Zateżenie olejku polepsza jego własności zapachowe na skutek częściowego usunięcia terpenów. W miarę zwiększania stopnia zateżenia olejek stopniowo pozbywa się dominującej nuty terpenowej. Równoczesny wzrost liczby estrowej świadczy o zwiększeniu się procentowej zawartości tlenowych substancji zapachowych.

Jak widać z tabeli 7 i 9. olejki zateżone mają nieograniczoną rozpuszczalność w 90-procentowym alkoholu etylowym. Rozpuszczalność w 70-procentowym alkoholu jest jeszcze dość słaba, przez co ogranicza się zastosowanie zateżonego olejku jodłowego do kompozycji perfumeryjnych. Przyczyna słabej rozpuszczalności olejku zateżonego leży w niecałkowitym oddzieleniu terpenów, prawdopodobnie i seskwiterpenów, gdyż terpeny są na ogół minimalnie rozpuszczalne, a parafiny i seskwiterpeny praktycznie nierozpuszczalne.

Co do sposobu prowadzenia destylacji, to lepsze efekty daje destylacja pod zmniejszonym ciśnieniem. Unika się wówczas częściowego rozkładu olejku, który zachodzi w wypadku destylacji pod normalnym ciśnieniem. Przy tym obniżają się walory zapachowe olejku przez nadanie mu słabego, ostrego zapachu produktów rozkładu oraz zmniejszają się zawartości tlenowych substancji zapachowych; dowodem częściowego rozkładu związków tlenowych jest niższa liczba estrowa olejku destylowanego pod normalnym ciśnieniem (tab. 7 i 9) w porównaniu z olekiem o tym samym stopniu zateżenia, destylowanym pod zmniejszonym ciśnieniem. Zaznacza się to szczególnie przy wyższych zateżeniach, gdzie w grę wchodzi wyższe temperatury.

Przy zateżeniu około 4 oraz 5, krzywa ilustrująca zależność liczby estrowej od stopnia zateżenia przy destylacji próżniowej wznosi się stromo ku górze, gdy tymczasem analogiczna krzywa dla destylacji pod ciśnieniem normalnym wykazuje znacznie słabszy wzrost (rys. 1). Ma to następujące skutki:

— tę samą zawartość tlenowych substancji zapachowych uzyskuje się w wypadku destylacji próżniowej przy mniejszym zateżeniu, niż przy stosowaniu destylacji pod normalnym ciśnieniem; w ten sposób uzyskuje się wyższy stopień wykorzystania surowca;

— destylacja próżniowa pozwala na wzbogacenie olejku w związki tlenowe w takim stopniu, jakiego nie da się osiągnąć przy destylacji pod normalnym ciśnieniem.

Uzyskany tą metodą olejek wykazuje liczbę estrową 144,3 (tab. 9), gdy tymczasem przy destylacji pod normalnym ciśnieniem — 131,2 (tab. 7).

Reasumując powyższe, należy stwierdzić, że przy destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem otrzymuje się produkt o lepszych właściwościach zapachowych, pozbawiony ostrej woni produktów rozkładu i o wyższej zawartości tlenowych substancji zapachowych, niż przy destylacji pod normalnym ciśnieniem. Dotyczy to zwłaszcza olejków szlachetniejszych, o zateżeniu ponad 4, gdzie wyraźnie już zaznacza się ujemny wpływ wysokiej temperatury przy destylacji pod normalnym ciśnieniem.

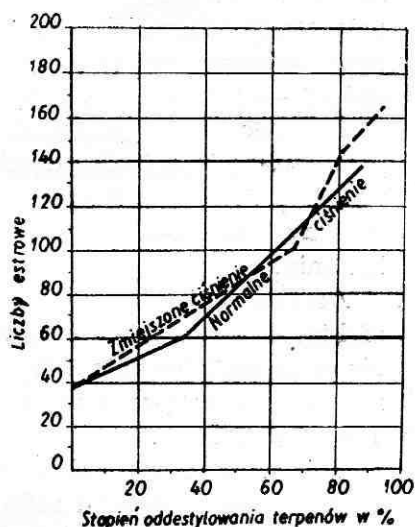
3. Odterpenowanie daje olejki o wysokich walorach zapachowych. Zupełne usunięcie terpenów i seskwiterpenów oraz wysoki wzrost zawartości tlenowych substancji zapachowych, o czym świadczy osiągnięcie liczby estrowej 181, pozwala na zastosowanie odterpenowanego olejku do kompozycji perfumeryjnych. Olejek taki odznacza się dobrą rozpuszczalnością w alkoholu, ma delikatny zapach wywołany obecnością takich składników, jak aldehyd laurynowy i dodecyłowy, które stanowią cenne komponenty najsubtelniejszych kompozycji.

Najwyższą wydajność odterpenowanego olejku względem olejku surowego osiąga się, poddając temu procesowi olejek o zateżeniu 4. Uzyskuje się wówczas wydajność 8% w stosunku do olejku surowego, odterpenowując natomiast bezpośrednio olejek surowy osiąga się wydajność 4%.

Najkorzystniejsza, tak ze względu na koszty produkcyjne, jak i na większą łatwość wykonania (uniknięcie powstawania emulsji), jest metoda odterpenowania 70-procentowym kwasem octowym. Należy zaznaczyć, że metoda odterpenowania jest niezastąpiona, jeżeli chodzi o uzyskanie surowca do subtelnych kompozycji perfumeryjnych. Na drodze najdalej posuniętego zateżenia nie można uzyskać produktu o takich walorach zapachowych i tak wysokiej liczbie estrowej.

Przy metodzie tej uzyskuje się większą wydajność tlenowych substancji zapachowych niż przy zateżeniu.

Olejek odterpenowany stanowiący 8,2% olejku surowego ma liczbę estrową 181, gdy tymczasem olejek uszlachetniony przez destylację pod zmniejszonym ciśnieniem o zateżeniu 12,5 — co odpowiada podobnej wydajności względem surowca — ma liczbę estrową 163,4. Tak więc metoda ta przy uzyskiwaniu olejków wyższej jakości góruje nad innymi tak wydajnością, jak i jakością produktu.



Rys. 1. Zależność liczby estrowej od stopnia zateżenia przy destylacji pod ciśnieniem normalnym i zmniejszonym

4. Estryfikacja olejku surowego na zimno nie może pozbawić go przykrego zapachu, natomiast przeprowadzona na gorąco poprawia znacznie jego własności zapachowe. Dowodem tego jest fakt, że acetylowanie olejku na gorąco spowodowało wzrost liczby estrowej z 37,2 do 45,3 (tab. 12).

Acetylowanie olejku o stopniu zateżenia 4 spowodowało wzrost liczby estrowej ze 126,7 do 147,4 (tab. 13). Osiąga się poważne zwiększenie zawartości związków tlenowych oraz znaczną poprawę zapachu. Podobne polepszenie własności zapachowych (liczba estrowa 144,3) można uzyskać przy dalszym zateżeniu przez dodatkowe oddestylowanie 6% olejku (tab. 9 — zateżenie 3). Przy wyrobie olejków szlachetniejszych nadających się do kompozycji perfumeryjnych są do wyboru dwie drogi postępowania: destylacja do stopnia zateżenia ponad 5 lub też wstępne zateżenie do stopnia 4 i następne acetylowanie. Ta druga droga pozwala na zaoszczędzenie 6—10% surowca, lecz jest nieco bardziej kłopotliwa w wykonaniu.

Acetylowanie olejku o niższych stopniach zateżenia daje jeszcze lepsze efekty. Tak np. liczba estrowa olejku o stopniu zateżenia 1,33 zwiększa się przez acetylowanie z 57 do 72,5 (tab. 13). Podobny efekt przy stosowaniu samego zateżenia można osiągnąć przy oddestylowaniu następnych 15—20% surowca.

Tak więc przy uzyskiwaniu olejków o średniej jakości acetylowanie poprzedzone wstępnym zateżeniem wydaje się procesem ekonomiczniejszym niż stosowanie zateżenia, gdyż daje poważną oszczędność surowca.

*Z Zakładu Technologii Olejków i Żywic Wyższej Szkoły Rolniczej w Poznaniu*

*Praca wpłynęła do Komitetu Redakcyjnego 4 lipca 1957 r.*

#### LITERATURA

- |  |   |
|--|---|
| 1. Craig L. C.: „J. Biol. Chemistry” 1944; 155, 519.                       | 3. Guenther E.: The essential oils. 1949.           |
| 2. Folsch M.: Die Fabrikation und Verarbeitung von ätherischen Ölen. 1930. | 4. Perfumery essential oil record. 1937; nr 28, 91. |

#### ОБЛАГОРАЖИВАНИЕ ПИХТОВОГО ЭФИРНОГО МАСЛА

##### Краткое содержание

Целью работы являлось улучшение органолептических свойств пихтового масла физическими и химическими методами путем:

- а) дистилляции масла,
- б) очистки масла неорганическими соединениями,



- в) концентрации масла,
- г) оттерпенирования масла органическими соединениями,
- д) ацелирование.

Выделение низкокипящих фракций масла путем дистилляции не дало удовлетворительных результатов относительно улучшения запаха. Опыты показали, что выдающееся улучшение запаха может быть достигнуто путем промывания масла 5 процентным или 10 процентным раствором соды. Очистка масла раствором соды дает лучшие эффекты по запаху, чем вторичная дистилляция (применяемая до настоящего времени промышленностью).

Конденсацию масла достигнуто путем дистилляции под пониженным давлением и под нормальным давлением. Органолептические исследования показали, что самые лучшие результаты, получено при выделении 75% терпенов из масла путем дистилляции, т. е. при степени концентрации 4. Лучшие результаты по запаху получено при концентрации под пониженным давлением (табл. 7 и 9).

Оттерпенирование масла было проведено с помощью 70 процентной уксусной кислоты и 70 процентного этилового спирта. Самая лучшая производительность оттерпенированного масла была достигнута из масла со степенью концентрации 4. Производительность в пересчете на естественное масло составляла 8%.

Ацелирование пихтового эфирного масла производилось с ангидридом уксусной кислоты в низкой и высокой температуре. Лучшие результаты получено при ацелировании в высокой температуре (табл. 12). При ацелировании масла со степенью концентрации 4, эфирное число равняющееся 126,7 возросло до 147,4 (табл. 13).

## IMPROVING OF FIR OIL

### Summary

This work was aimed to the improvement of organoleptic properties of fir oil by using the following physical and chemical methods:

- a) distillation of the oil,
- b) purification of the oil with inorganic compounds,
- c) concentration of the oil,
- d) deterpenation of the oil by extraction with organic solvents,
- e) acetylation.

Separation of low-boiling fractions of oil by means of distillation produced no improvement in fragrance.

Experiments indicated that a substantial improvement of fragrancу can be achieved by washing the oil with 5 or 10% soda solution.

Purifying oil with soda solutions is more efficient, as far as fragrance is concerned, than a secondary distillation (used up to now in the industry).

The concentration of the oil was performed by distillation both under vacuum and normal pressure. Organoleptic tests showed that best results were obtained when 75% of terpenes were distilled from oil, which corresponds to concentration degree 4. Somewhat better fragrance properties were obtained when concentration process was performed under vacuum (Tabl. 7 and 9). In deterpening process 70% acetic acid and 70% ethyl alcohol was used. The best yield of terpenless oil was obtained by processing oil of 4 concentration degree, and was about 8% in terms of natural oil.

Acetylation of fir oil was performed with acetic acid anhydride in cold and hot process. Better results were obtained when hot process was used. (Tabl. 12).

Acetylation of oil of concentration degree 4, produced the increase of ester number for the value of 126,7 to 147,4 (Tabl. 13).

### TREŚĆ

Wstęp . . . . .	149
Przegląd metod uszlachetniania olejków . . . . .	150
Charakterystyka ogólna uszlachetnianego olejku jodowego . . . . .	152
Oczyszczanie olejku przez przemywanie . . . . .	152
Zatężanie olejku . . . . .	153
Odterpenowanie olejku . . . . .	156
Acetylowanie olejku . . . . .	158
Wnioski . . . . .	159
Literatura . . . . .	162
Краткое содержание . . . . .	163
Summary . . . . .	163