

P R A C E
G Ł Ó W N E G O I N S T Y T U T U
P R Z E M Y S Ł U R O L N E G O I S P O Ż Y W C Z E G O

ROK IV (1954)

ZESZYT 3

	Str.
1. <i>Irena Januszewicz, Paweł Wojcieszak</i> — Biosynteza dekstranu przy pomocy szczepu <i>Leuconostoc mesenteroides</i> „L”	1
2. <i>Artur Jaszewski</i> — Badania nad zastosowaniem niektórych środków konserwujących do produktów kosmetycznych	15
3. <i>Łucja Siemaszko</i> — Opracowanie farb do włosów	24
4. <i>Bonifacy Więclawek, Krzysztof Gutorski</i> — Opracowanie metody produkcji zieleni chlorofilowej i wykorzystanie tego barwnika w przemyśle	32
5. <i>Marian Rygielski, Agnieszka Jakobsche</i> — Zastosowanie ekstraktów ziołowych do wyrobów cukierniczych	40
6. <i>Włodzimierz Daniewski</i> — Uszlachetnianie aromatów cukierniczych	46
7. <i>Stanisław Krzyżanowski, Zdzisława Rybakow</i> — Opracowanie metody otrzymywania cytralu i geraniolu z krajowego olejku kolendrowego	51
8. <i>Zygmunt Kin, Henryk Wawrzyniak</i> — Zagadnienia adsorpcji waniliny z roztworów wodnych	61



KOMITET REDAKCYJNY

Redaktor naczelny

Aleksander Reinhercs

Redaktorzy działowi:

Marian Kalkhoff, Tadeusz Pietrzykowski, Paweł Wojcieszak

Adres Redakcji

Główny Instytut Przemysłu Rolnego i Spożywczego

Warszawa 12, ul. Rakowiecka 8,

tel. 4-23-43 (wewn. 47)

СОДЕРЖАНИЕ

1. И. Янушевич, П. Войцешак — Биосинтез декстрана при помощи штамма *Leuconostoc mesenteroides* „L”.
2. А. Яшевски — Исследования применения некоторых консервирующих веществ для косметических продуктов.
3. Л. Семашко — Разработка красок для волос.
4. Б. Венцлавек, К. Гуторски — Применение хлорофилла в качестве промышленного красителя.
5. М. Рыгельски, А. Якобше — Применение растительных экстрактов в кондитерском производстве.
6. В. Даневски — Улучшение кондитерских ароматов.
7. С. Кржижановски, З. Рыбаков — Методы получения цитрали и гераниола из польского кориандрового масла.
8. З. Кин, Х. Вавржыняк — Адсорбция ванилина из водных растворов.

SOMMAIRE

1. I. Januszewicz, P. Wojcieszak — Biosynthesis of dextran by *Leuconostoc mesenteroides* „L”.
2. A. Jaszewski — Les recherches sur l'application de quelques antiseptiques pour les cosmétiques.
3. Ł. Siemaszko — Élaboration des teintures pour les cheveux.
4. B. Więclawek, K. Gutorski — Élaboration des méthodes pour la production de la chlorophylle et son utilisation industrielle.
5. M. Rygielski, A. Jakobsche — Élaboration d'une méthode d'employer les extraits de vitamines et de fines herbes dans l'industrie de confiserie.
6. W. Daniewski — Amélioration des arômes de confiserie.
7. S. Krzyżanowski, Z. Rybakow — Les méthodes pour obtenir le citral et le geraniol de l'essence de Coriandre polonaise.
8. Z. Kin, H. Wawrzyniak — Problème d'adsorption de vanilline de solution aqueuses.

CONTENTS

1. I. Januszewicz, P. Wojcieszak — Biosynthesis of dextran by strain „L” of *Leuconostoc mesenteroides*.
2. A. Jaszewski — Investigations on application of several preservatives to cosmetics.
3. Ł. Siemaszko — Hair dyes elaboration.
4. B. Więclawek, K. Gutorski — Methods of production of chlorophyllin and its industrial application.
5. M. Rygielski, A. Jakobsche — Method of application of herbs extracts in confectionery products.
6. W. Daniewski — Improvement of confectionery flavours.
7. S. Krzyżanowski, Z. Rybakow — The methods for obtaining citral and geraniol from Polish coriander oil.
8. Z. Kin, H. Wawrzyniak — Problem of vanillin adsorption from aqueous solutions.

WSZELKIE PRAWA ZASTRZEŻONE

Redaktor techniczny D. Skarpetowska

Korektor techniczny D. Ważyńska

WPLiS Warszawa 1954. Wydanie 1. Nakład 803 egz. Ark. wyd. 16,1.
Kl. VII, 70 g. 610 X 860/8. Rękopis oddano do składania 15.7.54
Druk ukończono 22.11.54

Ark. druk. 8,5. Format A4. Pap. druk. sat.
Podpisano do druku 17.11.54.
Symbol 45001/INB. Cena zł 32.20

IRENA JANUSZEWICZ, PAWEŁ WOJCIESZAK

Biosynteza dekstranu przy pomocy szczepu *Leuconostoc mesenteroides* „L“

STRESZCZENIE

Wysobniono odpowiedni szczep *Leuconostoc mesenteroides* i opracowano warunki biosyntezy dekstranu na skale laboratoryjną i półtechniczną.

WSTĘP

1. Rys historyczny

Wzmianki o procesach mikrobiologicznych w płynach cukrowych, w wyniku których powstaje tzw. „guma“, datują się od dawna. Pasteur w 1861 roku (1) opisał fermentację, w której powstają CO_2 , wodór, mannitol i guma. Organizmy wywołujące tę fermentację były określone przez Pasteura i Bechampa (1) jako *Micrococcus viscosus*. Późniejsze badania wykazały, że był to zespół mikroorganizmów złożony z trzech gatunków drobnoustrojów: *Bacillus vulgatus*, *Leuconostoc mesenteroides* i drożdży *Saccharomyces carlinosus* (Lindner) (2).

Dalsze zainteresowanie się mikroorganizmami wytwarzającymi śluzowate substancje należy tłumaczyć tym, że powodowały one duże szkody przede wszystkim w przemyśle cukrowniczym, piwowarskim i winiarskim. Od dawna bowiem znane było zjawisko występowania w cukrowniach tzw. „żabiego skrzeku“ lub tzw. „gumy cukrownianej“ w odwłókniciach sitowych i pod błotniarkami w postaci śluzu lub — rzadziej — w postaci zlepków w cukrze (3). Masowe występowanie „żabiego skrzeku“ w cukrowni może nie tylko spowodować duże straty w cukrze, ale zahamować produkcję, ponieważ śluzowata substancja zakleja błotniarki, a następnie utrudnia proces krystalizacji. Walka z „żabim skrzekiem“ jest trudna ze względu na to, że organizmy wytwarzające śluzowate substancje są wytrzymałe na wysoką temperaturę. Liesenberg i Zopf (1) podają np., że *Leuconostoc* ginie dopiero w temperaturze 87–88 °C w wilgotnym powietrzu, natomiast w suchym, ogrzanym do temperatury 100 °C nie ginie nawet w ciągu 5 minut.

Co do składu chemicznego tych śluzowatych substancji zdania były podzielone. Van Tieghem i Durin (1, 4) uważali je za celulozę, Anderlik (1) zaliczał zaś do hemiceluloz, ponieważ przy pomocy kwaśnej hydrolizy uzyskiwał glikozę.

Scheibler i Abraham (1) uważali, że wysobniona przez nich „guma“ z fermentacji śluzowej soków buraczanych należy do pierwotnych protoplazmatycznych substancji buraka cukrowego i znajduje się przeważnie w niedojrzałych burakach w formie kulek podobnie jak inne śluzы występujące w roślinach. Jednak Herzfeld (1) udowodnił, że pogląd ten jest niesłuszny, ponieważ nie udało się wysobnić „gumy“ z jałowych soków buraczanych.

Pomimo niesłusznego poglądu Scheiblera na pochodzenie śluzowatych substancji do niego należy pierwsze dokładniejsze zbadanie pod względem chemicznym produktu tej fermentacji oraz nadanie mu nazwy dekstran (1875 r.) ze względu na podobieństwo do dekstryny i ze względu na silną skręcalność optyczną $[\alpha]_D^{20} = +195$. On też pierwszy stwierdził, że w wyniku hydrolizy otrzymuje się z dekstranu tylko d-glikozę i podał jego wzór sumaryczny $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$. Szczegółowe badania składu chemicznego dekstranu potwierdziły przypuszczenie Scheiblera, że jest to węglowodan złożony, w wyniku hydrolizy dający jedynie d-glikozę. Jak

widać, odkrycie dekstranu — ze względów zresztą zrozumiałych — zostało dokonane w przemyśle cukrowniczym. Tak samo do pracowników przemysłu cukrowniczego należą prace pionierskie nad mikroorganizmami wywołującymi fermentację śluzową.

Pierwszy Polak, Cienkowski, w 1878 roku (4) opisał mikroorganizm pod nazwą gatunkową *Ascococcus mesenteroides*, występujący w cukrowniach na Ukrainie i powodujący śluzowacenie soków buraczanych.

Nazwa *Ascococcus* pochodzi z przyczyny nadzwyczajnego podobieństwa do bakterii opisanych uprzednio pod tą nazwą przez Bilottha i występujących na substancjach organicznych, *mesenteroides* — ze względu na to, że zlepiające się ze sobą komórki tworzą kłębki, zarys których przypomina kreskę (*mesenterium*).

W tym samym roku (1878) ukazała się praca van Tieghema (5) o drobnoustroju wywołującym fermentację dekstranową. Autor opisał go pod nazwą *Leuconostoc mesenteroides*, ponieważ organizm ten mikroskopowo przypomina glon (*Nostoc*), ale nie posiada zabarwienia (*Jeuco*).

W późniejszej literaturze przyjęła się nazwa *Leuconostoc* zaproponowana przez van Tieghema.

Występowanie śluzów było obserwowane nie tylko w cukrowniach przerabiających buraki cukrowe, ale również w fabrykach przerabiających trzcinę cukrową. Tam również prace pionierskie zarówno mikrobiologiczne, jak i chemiczne, zmierzające do wyjaśnienia składu chemicznego „gumy“, wykonane zostały przez cukrowników (6).

Należy jednak zaznaczyć, że organizmy należące do rodzaju *Leuconostoc* nie są jedynymi producentami śluzów w cukrowniach. Wykryto również drobnoustroje, które z sacharozy tworzą lewan — polisacharyd dający w wyniku hydrolizy d-fruktozę. Do nich należą: *Bacillus vulgatus*, *Bacillus subtilis*, *Phytomonas betae galatae* oraz *Pseudomonas mors prunorum*.

2. Studia bakteriologiczne

Pierwsze badania bakteriologiczne nad mikroorganizmami wytwarzającymi dekstran trudno jest usystematyzować, ze względu na niekompletne ich opisy oraz dowolnie stosowaną nomenklaturę.

Prawdopodobnie mikroorganizmy opisywane przez Pasteura i Bechampa jako *Micrococcus viscosus* (1861 r.), przez van Tieghema jako *Leuconostoc mesenteroides* (1878), przez Cienkowskiego jako *Ascococcus mesenteroides* (1878 r.), *Streptococcus mesenteroides* Migula (1900 r.), *Betacoccus arabinosaceus* Orla Jensen (1919 r.), *Leuconostoc pleofructi* Pederson (1929 r.) są organizmami bardzo blisko spokrewnionymi. Są to heterofermentatywne bakterie mlekowe, których cechą charakterystyczną jest wytwarzanie dekstranu. Rozróżnianie i identyfikacja szczepów polega przede wszystkim na określaniu zdolności do fermentacji arabinozy, ksylozy i rafinozy oraz na zdolności tworzenia mniej lub więcej wyraźnych otoczek dekstranowych dookoła komórek bakteryjnych (7).

W kluczu Bergeya (8) rozróżnia się trzy gatunki rodzaju *Leuconostoc*: *Leuconostoc mesenteroides*, *Leuconostoc dextranicum* i *Leuconostoc citrovorum*. Wszystkie wyżej wymienione gatunki zaliczane są do rodzaju *Leuconostoc*, trybu *Streptococcaceae*, rodziny *Lactobacteriaceae*, podrzędu *Eubacteriineae* rzędu *Eubacteriales*.

Bergey dla gatunku *Leuconostoc mesenteroides* (Cienkowski, van Tieghem) podaje następujące synonimy:

Ascococcus mesenteroides Cienkowski 1878 r.

Leuconostoc mesenteroides van Tieghem 1878 r.

Leuconostoc aller Zettnow 1907 r.

Leuconostoc opalanitza Zettnow

Betacoccus arabinosaceus Orla-Jensen 1919 r.

Bacillus pleofructi Savage i Hunwicke 1923 r.

Leuconostoc pleofructi Pederson 1929 r.

Gatunek *Leuconostoc dextranicus* (Beijerinck) posiada następujące synonimy:

Leuconostoc dextranicus Beijerinck 1912 r.

Betacoccus bovis Orla-Jensen 1919 r.

Streptococcus paracitrovorum Hammer 1920 r.

W kluczu Krasilnikowa (9) zalicza się gatunki *Streptococcus mesenteroides*, *Streptococcus dextranicus* i *Streptococcus citrovorus* do rodzaju *Streptococcus* rzędu *Coccaeae*.

Na podstawie drobnych różnic fizjologicznych i morfologicznych oraz źródła wyosobnienia Krasilnikow dzieli:

a. Gatunek *Streptococcus mesenteroides* (Cienkowski)

Migula 1900 r. syn.: *Ascococcus mesenteroides* Cienkowski

1878 r.; *Leuconostoc mesenteroides* van Tieghem 1878 r. —

na podgatunki: *Leuconostoc aller* Zettnow 1907 r.

Leuconostoc opalanitza Zettnow 1907 r.

Leuconostoc arabinosaceus Holland 1920 r. Syn.: *Betacoccus*

arabinosaceus Orla-Jensen 1919 r.

Leuconostoc pleofructi (Savage i Hunwicke) Pederson 1929 r.

Leuconostoc soyae Saito 1907 r.

b. Gatunek *Streptococcus dextranicus* (Beijerinck) syn.:

Leuconostoc dextranicus (Beijerinck) Hucker i Peterson

1930 r. *Leuconostoc dextranicus* Beijerinck 1912 r. dzieli na

podgatunki:

Betacoccus bovis Orla — Jensen 1919 r.

Leuconostoc hominis Hlava 1902 r.

Gatunek *Streptococcus citrovorus* Hammer 1920 r. syn.:

Leuconostoc citrovorus Hucker i Peterson 1930 r., *Beta-*

coccus cremoris Sonté i Sorensen 1929 r. posiada jeden pod-

gatunek *Leuconostoc hornensis* Boekhout 1900 r.

Cechą charakterystyczną dla *Leuconostoc mesenteroides*

(*Streptococcus mesenteroides*) jest wzrost i wytwarzanie

kwasów na pentozach, *Leuconostoc dextranicum* i *Leuco-*

nostoc citrovorum (*Streptococcus dextranicus* i *Streptococ-*

cus citrovorus) tej cechy nie posiadają. *Leuc. citrovorum*

(*Streptococcus citrovorus*) w odróżnieniu od *Leuconostoc*

mesenteroides i *Leuc. dextranicus* nie fermentuje sacharozy

i nie posiada szczepów aktywnie tworzących dekstran.

Szczepy *Leuc. mesenteroides* i *Leuc. dextranicum* wyosabia-

nia się z ześluzowaciałych roztworów cukrowych, z jarzyn

i owoców oraz produktów mleczarskich (8). Można też zna-

leźć szczepy gatunku *Leuconostoc* w sokach drzew owocowych,

szczególnie na wiośnie (9).

Ze względu na produkcję dekstranu największe znaczenie

mają gatunki: *Leuconostoc mesenteroides* i *Leuconostoc*

dextranicum. Istnieje bardzo dużo różnych szczepów dwu

wyżej podanych gatunków, różniących się między sobą pod

pewnymi względami (np. różnice morfologiczne, tworzenie

wyraźnych lub niewyraźnych otoczek, różnice w jakości

i ilości wytwarzanego dekstranu, różny skład procentowy

powstałych produktów ubocznych, odmienne wymagania

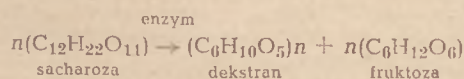
co do składu pożywki itp.).

Najbardziej charakterystyczną cechą szczepów tych ga-

tunków jest wytwarzanie dekstranu przy wzroście na pod-

łożu zawierającym sacharozę. Zamianę sacharozy na dek-

stran może ilustrować następująca reakcja:



Leuconostoc nie jest zdolny do wytwarzania dekstranu bezpośrednio z glikozy; tworzenie się jego następuje w momencie hydrolizy sacharozy. Powstawanie dekstranu następuje pod wpływem enzymu względnie kompleksu enzymów wytwarzanych przez drobnoustroje. Enzym ten został nazwany dekstranosacharazą. Mechanizm procesu nie został wyjaśniony, jednak stwierdzono, że nie jest wymagana uprzed-

nia fosforylacja cukru, jak można było by sądzić z dużego zapotrzebowania kwasu fosforowego przez *Leuconostoc* (11).

Na podłożach nie zawierających sacharozy dekstran nie tworzy się i komórki bakterii niczym nie różnią się od zwykłych streptokoków.

W zależności od składu podłoża komórki mogą mieć kształt kulisty, owalny, a nawet wydłużony (przypominają wtedy krótkie pałeczki). Wymiary komórek wynoszą w średnicy od 0,9 do 1,2 μ . Komórki często łączą się w krótsze lub dłuższe łańcuszki. Są to nieruchome, nie wytwarzające zarodników gram-dodatnie bakterie. Pod względem zapotrzebowania tlenu organizmy z rodzaju *Leuconostoc* należą do mikroaerofilów (10). Na ogół *Leuconostoc* dobrze rośnie na pożywkach zwykle stosowanych w praktyce bakteriologicznej. Na podłożach stałych z sacharozą tworzy kolonie śluzowate lub galaretowate o gładkiej, błyszczącej powierzchni.

Tworzenie się gazu (CO_2) występuje u dobrych, dekstranotwórczych szczepów w nieznacznej ilości (14). Ogólnie różne szczepy *Leuconostoc* wytwarzają około 25% surowego dekstranu w przeliczeniu na wprowadzoną do podłoża sacharozę, około 30% kwasu mlekowego, 5% kwasu octowego, 10% etanolu i 10% mannitu (12). Oczywiście do fermentacji dekstranowej wybiera się szczepy wytwarzające jak największe ilości dekstranu i jak najmniejsze ilości produktów ubocznych.

3. Fermentacja dekstranowa

Z danych przytoczonych w literaturze należy wnioskować, że fermentacja dekstranowa jest zaliczana do procesów mikrobiologicznych bardzo trudnych do opanowania. Liczni badacze napotykali stale na trudności związane z hodowlą *Leuconostoka*, który przy dłuższym przeszczepianiu w warunkach laboratoryjnych na sztuczne podłoża tracił zdolność do wytwarzania dekstranu (2, 12, 13). W przypadkach takich stosowano kilkakrotne przeszczepianie przez podłoża zawierające substancje wzrostowe (2, 11, 12, 15), oprócz bowiem zapotrzebowania na fosforany i kationy, jak potas, amon i magnez, potrzebne są dodatkowe substancje wzrostowe. Jako substancje wpływające korzystnie na wzrost *Leuconostoka* były używane: ekstrakt drożdżowy, ekstrakt pomidorowy, zasady purynowe i pirydyninowe, kwas nikotynowy, surowy (żółty) cukier buraczany, syrop z klonu (*Acer macrophyllum*), namok z nasion kukurydzy itd. Wymagania poszczególnych szczepów w stosunku do tych związków były bardzo indywidualne, ale wszystkie one wymagały białka (12).

Od chwili gdy dekstran znalazł zastosowanie praktyczne, zaczęto żywo interesować się fermentacją dekstranową. Stwierdzono przede wszystkim, że sacharoza jest jedynym odpowiednim źródłem do produkcji dekstranu. Kwestią najważniejszą, tak samo zresztą jak w innych procesach biologicznych, jest odpowiedni dobór szczepu. Nie tylko bowiem chodzi tu o wydajność, ale też o jakość wytwarzanego dekstranu dostosowanego do dalszego przerobu, gdyż poszczególne szczepy wytwarzają dekstran o różnych właściwościach fizykochemicznych.

Jeżeli chodzi o określenie optymalnych warunków fermentacji, a więc składu pożywki, pH, temperatury, sposobu prowadzenia procesu, czasu trwania fermentacji, przygotowania szczepionki itd., to dane te podawane przez poszczególnych autorów różnią się znacznie między sobą. Należy przypuszczać, że wpływa to stąd, iż różni autorzy pracowali z różnymi szczepami *Leuconostoc mesenteroides*, dla każdego zaś szczepu istnieją właściwe jemu optymalne warunki rozwoju.

Poniżej podaje się kilka pożywek, których skład został opracowany przez różnych autorów.

Tarr i Hibbert (1931 r.) (12) ustalili następujący skład pożywki: 10% sacharozy, 0,1% peptonu, 0,1% NaCl, 0,2% Na_2HPO_4 , pH — 8,0; inkubacja trwała 10 dni w temperaturze pokojowej.

Dalsze badania wykazały konieczność uzupełnienia tej pożywki przede wszystkim substancjami wzrostowymi.

Hassid i Barker (1940 r.) (7) stosowali następującą pożywkę: 10% sacharozy, 0,5% KH_2PO_4 , 0,2% MgSO_4 , 0,06% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 0,25% wyciągu drożdżowego (licząc na suchą substancję); pH — 7,6, temperatura 29°C; czas fermentacji 6 dni.

W patencie Stahly'ego i Carlsona (1940 r.) (17) typowa pożywka zawiera: 5—10% sacharozy, 0,1% peptonu, 0,2% K_2HPO_4 , 0,1% NaCl. W czasie fermentacji utrzymuje się odczyn środowiska lekko alkaliczny przez okresowe dodawanie alkaliów lub nadmiaru CaCO_3 . Jako źródło węglo-

wodanu stosuje się oprócz cukru rafinowanego cukier żółty lub melas, przy czym jeśli używa się tego ostatniego, nie należy dodawać azotu, ponieważ melas zawiera dostateczną jego ilość. Temperatura fermentacji wynosi około 25°C. Jeśli chodzi o czas fermentacji, to wg różnych autorów zależy on od użytego szczepu mikroorganizmu, temperatury inkubacji, stężenia cukru i innych bliżej nieokreślonych czynników.

Stahly (1943 r.) (18) podaje następującą pożywkę: sacharozy 10–15%, peptonu 0,1%, KH_2PO_4 — 0,1%, NaCl — 0,1% oraz 1 ml ekstraktu z odpadkowego węgla aktywnego, używanego w cukrowni przy rafinacji cukru. Dodatek tego ekstraktu, stanowiącego źródło substancji wzrostowych, powodował zwiększenie wydajności dekstranu. Lepszą wydajność uzyskiwano, jeżeli w czasie fermentacji utrzymywano pH nieco powyżej 7. Stosowano albo periodyczne dodawanie do zacieru w czasie fermentacji alkaliów, albo nadmiar CaCO_3 . Fermentację prowadzono w temperaturze pokojowej przez 2–3 dni.

W. Ludwell Owen jr i W. L. Owen (19) (1946 r.) jako dobrą pożywkę dla *Leuconostoc mesenteroides* (van Tieghem) podają podłoże o następującym składzie: cukru trzcinowego 15%, „triptone” 1% („triptone” — substancja wytwarzana z białka pod wpływem działania na niego trypsyny), ekstraktu drożdżowego 0,1%, K_2HPO_4 — 0,1%; fermentację prowadzono w temperaturze 25–30°C. Po 48 godzinach uzyskiwano maksymalną lepkość. Przy użyciu cukru surowego jako źródła węglowodanu otrzymywano większą wydajność. Zbadano, że zamiast „triptone”, który jest drogi, można z powodzeniem stosować autolizat drożdżowy z suszoną krwią kozia lub ekstrakt z hydrolizowanych enzymatycznie otrąb psennych. Z załączonych w omawianej pracy tablic wynika, że maksymalną lepkość uzyskiwano po 72 godzinach przy użyciu ekstraktu z otrąb psennych (lepkość określano przez mierzenie czasu w sekundach, potrzebnego do wypływu 50 ml roztworu ze szklanej biurety stomililitrowej). Autorzy podają, że przez wykorzystanie powstającego w czasie fermentacji kwasu mlekowego oraz pozostałej fruktozy można znacznie obniżyć koszty produkcji dekstranu.

Jeans, Wilham i Miers (1948 r.) (20) dodawali do pożywki Hassid-Barkera 0,1% NaCl . Fosforany sterylizowano osobno i dodawano aseptycznie do zimnego, wyjałowionego roztworu z resztą soli odżywczych i cukru. pH pożywki po zaszczipieniu wynosiło 7,1, temperatura inkubacji 25°C.

Włączenie do pożywki, tak jak proponował Dunn, 0,1% siarczany żelaza i magnezu nie dawało wyraźnego wzrostu wydajności. Tak samo dodatek autolizatu drożdżowego, namoku kukurydzanego i „Bacto-tryptone” nie dawał pożądanych rezultatów. Zmiany warunków fermentacji, a mianowicie przewietrzanie i buforowanie przy pomocy CaCO_3 , stosowane razem lub osobno, nie powodowały wzrostu wydajności dekstranu. Według autorów czas inkubacji szczepionki ma duży wpływ na lepkość podłoża do wytwarzania dekstranu; przy użyciu 24-godzinnej szczepionki osiągnęto wysoką lepkość wynoszącą 446 cps. Natomiast przy użyciu 36- lub 48-godzinnych szczepionek uzyskiwano lepkość 203 i 76 cps. Lepkość podłoża kultury nie dawała jednak dokładnych wskazań dotyczących wydajności lub lepkości czystego dekstranu po jego wydzieleniu.

Owen (21) uważa, że charakter szczepionki jest zasadniczym elementem produkcji; szczepionkę należy przygotowywać przez stopniowe rozmnażanie zaczynając zawsze od kultury na skośnym agarze.

Haworth i Stacey (1949 r.) (22) zastosowali pożywkę o składzie: 10% sacharozy, 0,1% KH_2PO_4 , 0,3% $\text{Na}(\text{NH}_4)\text{HPO}_4$, 0,01% KCl , 0,01% MgSO_4 uwodnionego, 0,001% FeSO_4 , 0,001% peptonu, 0,005% kwasu p-aminobenzoowego.

Ze składu wyżej przytoczonych kilku pożywek należy wnioskować, że poszczególne szczepy rodzaju *Leuconostoc* mają indywidualne wymagania pod względem jakości i ilości soli odżywczych, pH środowiska, substancji wzrostowych, temperatury fermentacji oraz czasu inkubacji.

4. Enzymatyczna synteza dekstranu

Proces otrzymywania dekstranu na drodze enzymatycznej ma duże perspektywy rozwoju. Zamiana cukru na dekstran może odbywać się bez udziału komórek bakteryjnych, ale pod wpływem wyosobnionego enzymu-dekstranosacharazy, wytworzonego przez mikroorganizm. Pierwsze prace nad tym enzymem były prowadzone przez Hehre'a (23).

Aktywne preparaty enzymatyczne były otrzymywane z różnych szczepów *Leuconostoc mesenteroides* i szeregu in-

nych organizmów. Komórki bakteryjne oddzielano przez odwirowanie lub przez przesączenie przez filtr Seitz'a. Zwykle stosowane stężenie cukru do produkcji dekstranu na drodze fermentacyjnej, wynoszące 10 do 15%, nie nadaje się do produkcji preparatów enzymatycznych z powodu otrzymywania podłoża o zbyt dużej lepkości, co pociąga za sobą trudności w usunięciu bakterii z preparatu (24). Znalezione (10), że najbardziej odpowiednie stężenie sacharozy wynosi 2%. Stwierdzono poza tym, że podłoże do produkcji enzymów w porównaniu z podłożem do produkcji dekstranu powinno zawierać więcej związków azotowych i innych substancji odżywczych.

Czynnikiem wpływającym decydująco na wydajność enzymu jest odpowiedni odczyn podłoża; w czasie rozwoju kultury najbardziej sprzyjające pH leży w granicach 6,5–7,0; optymalne zaś pH do syntezy dekstranu przy pomocy enzymu w roztworach sacharozy wynosi 5,0–5,2; enzym jest bardziej stabilny w tych granicach. Aktywność enzymu spada przy pH 6,7, czyli przy optymalnym pH dla produkcji dekstranosacharazy. Największą aktywność wykazuje enzym w temperaturze 32 do 34°C, ale już w temperaturze 40°C zostaje w kilka minut zniszczony (24).

Zastosowanie na skalę przemysłową procesu enzymatycznego do produkcji dekstranu wymaga opanowania produkcji aktywnych preparatów enzymatycznych.

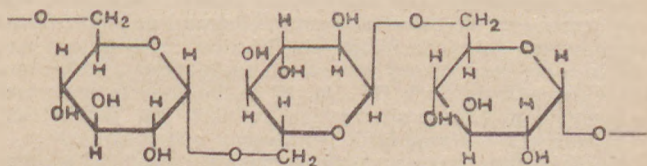
Pierwsze już doświadczenia z dekstranosacharazą wskazywały na to, że zmieniając warunki reakcji będzie można zmienić odpowiednio wielkość cząsteczki dekstranu. Istnieje nadzieja, że prowadzenie prawidłowej, enzymatycznej syntezy dekstranu „klinicznego” o przeciętnym ciężarze molekularnym w granicach 50 000 do 100 000 będzie opracowane w niedługim czasie (26). Jeśli uda się to osiągnąć i przystosować do produkcji na skalę techniczną, to enzymatyczna synteza dekstranu może wyprzeć zupełnie fermentację dekstranową.

5. Badania chemiczne dekstranu

Dekstran wydziela się łatwo z przefermentowanej brzezki przez dodanie do niej równej objętości alkoholu lub acetonu.

Dokładne i systematyczne badania prowadzone przez Fawlera, Buclanda, Brausa i Hibberta (8) wykazały, że cząsteczka dekstranu posiada łańcuchy boczne, składające się z 5 glikoz, oraz że dekstran zawiera w przeważnej części wiązania 1,6-glikozydowe. Hassid i Barker (7) potwierdzili przypuszczenie wspomnianych wyżej autorów i przedstawili chemiczną budowę dekstranu w postaci rozgałęzionego łańcucha.

Wzór strukturalny dekstranu przedstawia się następująco (27):



Ciężar cząsteczkowy dekstranu był oznaczony przez Igelmę i współpracowników (28). Dla poszczególnych frakcji wytrąconych alkoholem o różnym stężeniu ciężar cząsteczkowy wynosił od 14 000 do 40 000 000. Fizykochemiczne pomiary wykazały, że cząsteczka dekstranu ma budowę nitkowatą (29). Przy pomocy mikroskopu elektronowego otrzymano zdjęcia cząsteczek dekstranu, przedstawiające długie, rozgałęzione nitki o grubości 30–100 Å. Wymiary te są zgodne z założeniami Hibberta (8), w których wychodzi się z założenia, że boczny łańcuch składa się z 5 glikoz (długość 1 glikozy 5 Å, czyli obecność 2 bocznych łańcuchów powinna dawać grubość nitki dekstranu około 50 Å). Zauważono na niektórych zdjęciach rozmieszczone regularnie wzdłuż nici niewielkie zgrubienia w odległości około 800 Å. Odległość między dwoma zgrubieniami odpowiada około 160 glikozom. Dotychczas nie wyjaśniono, czemu należy przypisać obserwowane zgrubienia.

W zależności od szczepu *Leuconostoc* może się tworzyć dekstran rozpuszczalny i nierozpuszczalny w wodzie. Rozpuszczalność względnie nierozpuszczalność dekstranu zależy prawdopodobnie od jego budowy chemicznej, jednak przyczyna tego zjawiska nie jest jeszcze dokładnie zbadana (20). Dekstran rozpuszczony w wodzie tworzy lepki roztwór. Lepkość jest zależna od ciężaru cząsteczkowego dekstranu,

jednak zależność ta nie wykazuje prostej zależności. Wraz ze wzrostem ciężaru cząsteczkowego zmniejsza się rozpuszczalność dekstranu w wodzie (14). Hibbert i współpracownicy (12) wykryli również różnice w fizycznych i chemicznych własnościach dekstranów produkowanych przez różne szczepy *Leuconostoc mesenteroides*. Szczególnie pomiary lepkości sugerują, że ciężary cząsteczkowe dekstranów o analogicznej budowie chemicznej mogą różnić się między sobą. Poza rozpuszczalnością różnice występowały w podatności dekstranów do metylowania i łatwości hydrolizy metylowanych dekstranów. Nie zbadano jeszcze dokładnie, czy wpływ na niektóre z wyżej wymienionych własności dekstranów ma tylko szczep *Leuconostoc mesenteroides* czy też zmiany warunków rozwoju bakterii w czasie produkcji dekstranu.

Charakterystyczna dodatnia skręcalność dekstranu wynosi przeciętnie około 200° i zmienia się nieznacznie przy różnych rodzajach dekstranu.

Hydroliza dekstranu pod wpływem alkaliów przebiega nawet na gorąco bardzo powoli; pod wpływem kwasu natomiast przebiega szybciej, dzięki czemu można otrzymać dekstran o niższym ciężarze cząsteczkowym i lepszej rozpuszczalności w wodzie i wreszcie można zhydrolizować dekstran do d-glikozy.

Enzymy rozkładające dekstran występują rzadko. Obecnie znane są następujące organizmy wytwarzające dekstranazę (25, 30): *Celvibrio fulva*, *Penicillium lilacinum*, *P. funiculosum*, *Verticillium coccorum* oraz niektóre gatunki *Aspergillus*. Istnieje przypuszczenie, że przy długotrwałej fermentacji dekstranowej *Leuconostoc* może wytwarzać mniejszą lub większą ilość enzymów degradujących dekstran (14). Jednak zbadane przez Giglio i McCleskeya 55 szczepy nie posiadały zdolności zużywania strąconego dekstranu jako źródła węgla (31).

Dekstran jest nierozpuszczalny prawie we wszystkich organicznych rozpuszczalnikach. Amid kwasu mrówkowego i kwas mrówkowy stanowią pod tym względem wyjątek.

6. Zastosowanie techniczne dekstranu

Dopiero niedawno zwrócono uwagę na możliwość technicznego wykorzystania dekstranu. Oczyszczony dekstran okazał się cennym produktem (13, 32, 33, 34, 35). Posiada on wysoką lepkość i właściwości emulgujące. W porównaniu z naturalnymi gumami daje roztwory o znacznie wyższej lepkości. W przemyśle może z powodzeniem, a nawet z korzyścią zastępować gumy i śluzu roślinne (guma arabska, tragant), np. do klejenia, do apretury w drukarstwie tkanin, jako dodatek do papieru itd. Dekstran może również służyć jako surowiec przy wyrobie mas plastycznych. W przemyśle spożywczym stosuje się go tam, gdzie chodzi o nadanie produktom pewnej konsystencji koloidalnej. Należy jeszcze wymienić stosowanie dekstranu do smarowania wiertła przy robotach ziemnych. W literaturze patentowej znajduje się cały szereg propozycji zastosowania dekstranu do celów technicznych (17, 19). W jakim stopniu powyższe propozycje zostały wykorzystane, trudno jest powiedzieć, ponieważ w literaturze brak jest danych z tego zakresu.

Najważniejsze zastosowanie znalazł dekstran jako surowiec do produkcji leku zastępującego osocze krwi.

Przy leczeniu szoków spowodowanych silnym wpływem krwi wprowadza się dożylnie pełną krew, osocze lub środek zastępujący osocze. Czasem lepsze rezultaty uzyskuje się wprowadzając osocze lub płyn zastępczy. Np. przy silnym oparzeniu, gdy w naczyniach krwionośnych następuje zągęszczanie krwi, wprowadzenie pełnej krwi nie jest wskazane, ponieważ jeszcze bardziej zwiększy się liczba czerwonych ciałek. Wprowadzenie zaś w tym wypadku osocza lub płynu zastępczego da pożądaną rezultat, ponieważ tylko uzupełni to, co utracił organizm. Podobnie w przypadku szoków spowodowanych naruszeniem centralnego systemu nerwowego w organizmie następuje zmniejszenie się ilości krążącej krwi, a właściwie jej płynnej części, wskutek zwiększonej przepuszczalności ścianek naczyń krwionośnych. Istotą więc działania środka zastępującego osocze jest utrzymanie odpowiedniej objętości krążącej krwi do czasu wytworzenia się właściwych białek osocza.

Stosując krew przy zapobieganiu wstrząsom pourazowym należy zwracać uwagę na wiele czynników, a przede wszystkim na grupę krwi, czynnik oksydo-redukcyjny, choroby, które przeszedł krwiodawca itd. W normalnych warunkach krew do przetaczania jest u nas dostępna bez trudu. W wyjątkowych wypadkach, np. przy masowych katastrofach lub oparzeniach, zapotrzebowanie na krew może wzrosnąć tak gwałtownie, że nie wystarczą posiadane zapasy. Poza tym

krew jest lekiem bardzo drogim i daje się konserwować najwyżej 30 dni.

Z tych względów od dawna poszukiwano płynu mogącego zastąpić krew.

Od środka zastępczego wymagana jest odpowiednia wielkość cząsteczki, zbliżona do wielkości białka krwi (ciężar cząsteczkowy albuminy surowicy krwi wynosi 72 000). Płyn o zbyt małych cząsteczkach znikają z organizmu bardzo prędko, nim organizm zdąży zregenerować utracone białko plazmy. Z drugiej strony zbyt duże cząsteczki nie mogą być wydalone z organizmu i gromadzą się w śledzionie, wątrobie lub nerkach. Poza tym wprowadzony płyn powinien posiadać zdolność zatrzymywania wody w naczyniach krwionośnych, podobnie jak to się dzieje w naczyniach wypełnionych krwią dzięki ciśnieniu onkotycznemu, uwarunkowanemu obecnością białek w osoczu.

Stosowana do niedawna sół fizjologiczna — środek zastępczy osocza — miała poważną wadę, a mianowicie szybko uchodziła z systemu krążenia z powodu łatwego przesączania się przez włoskowate naczynia krwionośne i filtr nerkowy. Z tych samych względów nie znalazły zastosowania płyny Ringera, Tirole, Atzlera, i Lemana (36).

Próby robione z roztworem gumy arabskiej w 0,9-procentowym NaCl dały negatywny rezultat, ponieważ guma arabska gromadziła się w wątrobie (37).

W 1948 r. (37) zostały przeprowadzone w Stanach Zjednoczonych próby z żelatyną, której dużą wadą jest to, że należy ją ogrzewać do stanu płynnego przed użyciem, poza tym istnieje niebezpieczeństwo przenoszenia takich chorób, jak wąglik lub tężec.

Stosowanie roztworów pektyny w przypadku wstrząsu przywraca wyjściowe ciśnienie krwi, lecz liczne ujemne strony działania pektyny dyskwalifikują ten środek (zlepianie się krwinek, odkładanie się w wątrobie, w nerkach, w śledzionie i w płucach).

Dekstryny i skrobia nie nadają się ze względu na wiązania glikozydowe 1,4, które są łatwo rozrywane przez amylazy ustrojowe.

W czasie ostatniej wojny zastosowano w Niemczech polivinylopyrolidon (PVP) jako środek zastępujący plazmę krwi. Przez dokładne frakcjonowanie oddzielono cząsteczki o ciężarze około 20 000, które w 3-procentowym roztworze dawały pożądaną ciśnienie osmotyczne. Niski stosunkowo ciężar cząsteczkowy pozwalał na zupełne wydalenie go z organizmu, co było pożądane ze względu na brak enzymów rozkładających ten syntetyczny środek. Jednak PVP oddziałował szkodliwie na wątrobę i dlatego jest teraz używany tylko w wyjątkowych wypadkach.

Zastosowanie dekstranu jako środka zastępującego osocze krwi oraz prace pionierskie w tej dziedzinie należą do N. Hawortha i M. Stacey'a (38). Zostały one przeprowadzone w Birmingham w 1939 r. W Szwecji kliniczne badania nad dekstranem wykonali Grönwall i Ingelman w 1943 r. (12, 28).

Dekstran surowy wyizolowany z roztworu po fermentacji ma bardzo wysoki ciężar cząsteczkowy (rzędu kilku milionów) i wykazuje dużą asymetrię cząsteczki. Z tych powodów dekstran surowy nie nadaje się do przetaczania. W celu pozbycia się nadmiernej asymetrii i utrzymania dekstranu o niższym ciężarze cząsteczkowym surowy dekstran poddaje się częściowej hydrolizie słabymi kwasami, enzymami (25, 30, 39) lub ultradźwiękami względnie hydrolizie termicznej (40). Stosując frakcjonowane wytrącanie etanolem lub metanolem uzyskuje się dekstran o pożądanym ciężarze około 70 000, a frakcje o zbyt wysokim ciężarze, powodujące zlepianie się krwinek, i o zbyt niskim ciężarze zostają odrzucone. Po hydrolizie i frakcjonowaniu oczyszcza się dekstran od białka bakteryjnego i produktów metabolizmu hodowli.

Dekstran odpowiada wszystkim wymaganiom stawianym środkom zastępczym krwi, a pod pewnymi względami przewyższa krew, ponieważ roztwór dekstranu:

- 1) można sterylizować przy 120 °C, co zapewnia absolutną sterylność;
- 2) daje się przechowywać przez nieograniczony przeciąg czasu;
- 3) nie jest wrażliwy na zmiany temperatury;
- 4) przy jego stosowaniu nie trzeba uwzględniać grupy krwi;
- 5) jest bez porównania tańszy niż krew;
- 6) daje się produkować na skalę przemysłową.

Stwierdzono, że dekstran (stosowany jako 6-procentowy roztwór w 0,9-procentowym NaCl, o przeciętnym ciężarze cząsteczkowym 70 000) pozostaje w organizmie przez kilka dób, a następnie zostaje częściowo wydany na zewnątrz

przez nerki, częściowo spalony w organizmie na CO_2 i wodę. Okres czasu, w którym dekstran pozostaje w systemie krążenia, jest wystarczający dla organizmu na wytworzenie utraconej ilości krwi.

Praktyka wykazała, że przy stosowaniu dekstranu mniej było nieszczęśliwych wypadków niż przy stosowaniu krwi (14).

Najstarszymi producentami farmaceutycznego dekstranu są zakłady farmaceutyczne „Pharmacia Aktiebolaget” w Sztokholmie, współpracujące z cukrownią w Arlöv, która dostarcza surowy dekstran, oraz angielskie towarzystwo w Darlington. W Niemczech w Ludwigshafen jest produkowany dekstran wg szwedzkiej licencji przez firmę Knoll. Niezależnie od tego w Melsungen produkuje firma B. Braun preparat dekstranowy „Okotin”. Surowy dekstran do tego celu jest produkowany wg metody opracowanej przez Pfeifera i Langena w Dormegen (13). V. E. B. Serumwerk Dessau wytwarza lek pod nazwą „Dextran Dessau” (41). W Ameryce produkuje się dekstran jako lek pod nazwą „Macrose” (14).

W pierwszych latach po wojnie używano w Polsce do przetaczania szwedzki preparat „Macrodex” i amerykański „Macrose”. Ten ostatni w doświadczeniach klinicznych dawał po przetoczeniu niepożądane odczyny, co prawdopodobnie było spowodowane nieodpowiednim oczyszczeniem surowego dekstranu. Produkcja „Macrose” została wstrzymana (42).

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

A. PRACA LABORATORYJNA

1. Wyosobnianie szczepów *Leuconostoc* sp.

Pracę rozpoczęto od znalezienia odpowiedniego szczepu do produkcji dekstranu nadającego się do celów farmaceutycznych.

Wynosbiono 14 szczepów *Leuconostoc* sp. z następujących źródeł: 5 szczepów ze zlepków „żabiego skrzeku”, otrzymanych z 5 różnych cukrowni, 2 szczepy ze zmarzniętych buraków, 3 szczepy z soków dyfuzyjnych, przysłanych z różnych cukrowni. Wszystkie te szczepy dawały dekstran nierozpuszczalny w wodzie. Szczep, który został wyosobniony z zepsutego wina glogowego, wykazującego zgęstnienie, dawał co prawda dekstran rozpuszczalny w wodzie, ale wydajność jego była bardzo mała. Poza tym szczep ten po kilku przeszczepieniach na pożywkę stałą zatracił zupełnie zdolność do wytwarzania dekstranu.

3 szczepy zostały wyosobnione z limoniady, wykazującej zgęstnienie*). Wszystkie 3 szczepy wytwarzały dekstran rozpuszczalny w wodzie, ale 2 z nich słabo rozwijały się na pożywce stałej i tworzyły na pożywce płynnej małe ilości dekstranu, trzeci szczep, który oznaczono literą „L”, dawał najlepsze rezultaty.

Wynosbnianie prowadzono na pożywce Hawortha i Stacey, przygotowanej na wodzie destylowanej o następującym składzie: 10% cukru, 0,1% KH_2PO_4 , 0,3% $\text{NH}_4\text{NaHPO}_4$, 0,01% KCl , 0,01% MgSO_4 , 0,001% FeSO_4 , 0,001% peptonu, 0,005% kwasu p-aminobenzoowego, 2% agaru. Pożywkę tę po rozlaniu do probówek sterylizowano trzykrotnie pod ciśnieniem zwykłym w ciągu 20 minut. Po rozgrzaniu agaru do stanu płynnego umieszczano probówki w łaźni wodnej o temperaturze 65°C i przenoszono drucikiem do szczepienia niewielkie ilości materiału, z którego wyosobniano *Leuconostoc*. Zaszczepione probówki pozostawiano następnie w łaźni (po dobrym wymieszaniu) na 5 minut, po upływie których wylewano na wysterylizowane płytki Petriego.

*) Zgęstniałą próbkę limoniady dostarczył nam inż. Z. Mioduszewski, pracownik Głównego Instytutu Chemii Przemysłowej.

Leuconostoc łatwo znosi temperaturę 65°C, większość zaś bakterii nie zarodnikujących ginie w tej temperaturze. Po 2—3 dniach na płytkach pokazywały się bardzo charakterystyczne kolonie *Leuconostoc*. Były one silnie wypukłe, okrągłe, o galaretowatej konsystencji i gładkiej, błyszczącej powierzchni. Szczepy wytwarzające dekstran nierozpuszczalny w wodzie wytwarzały kolonie o konsystencji bardziej zwartej niż szczepy wytwarzające dekstran rozpuszczalny.

Z odosobnionej kolonii przenoszono bardzo małą ilość materiału na agar skośny. Po 2—3 dobach, gdy bakterie dobrze rozwinęły się na agarze skośnym, przenoszono niewielką ilość materiału szczepieniowego do zagrzanego do 65°C agaru i powtarzano wyżej opisaną manipulację. Te przeszczepienia powtarzano tak długo, aż na płytkach Petriego oprócz kolonii *Leuconostoc* nie wyrastały żadne inne kolonie bakterii. Na ogół wystarczyło dwu- lub trzykrotne wylanie na płytkę Petriego, jednak w jednym przypadku, przy wyosobnianiu szczepu z psującego się buraka, należało manipulację tę powtórzyć sześciokrotnie.

Po sprawdzeniu pod mikroskopem czystości kultur (preparaty barwione fuksyną i metodą Grama) służyły one jako kultury wyjściowe do dalszych doświadczeń.

2. Określenie gatunku *Leuconostoc* sp. szczepu „L”

Ze względu na bardzo niewielkie ilości różnych węglowodanów, które były do rozporządzenia, nie mogliśmy ustalić przynależności gatunkowej wszystkich 14 wyosobnionych szczepów *Leuconostoc*. Z tych względów określenie ograniczono do szczepu wyosobnionego z limoniady i oznaczonego literą „L”. Badania nad zachowaniem się szczepu w pożywkach z różnymi węglowodanami przeprowadzono w następujący sposób: pożywkę mineralną o składzie: KH_2PO_4 —0,1%, $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4$ —0,3%, KCl —0,01%, MgSO_4 —0,01%, na wodzie destylowanej, rozlewano do kolbek i dodawano do poszczególnych kolbek następujące węglowodany:

Monosacharydy

a) pentozy

- 1) arabinoza 0,75 %
- 2) ksyloza 5%

b) heksozy

- 1) ramnoza 5%
- 2) glikoza 5%
- 3) fruktoza 5%
- 4) galaktoza 5%
- 5) mannoza 2%

Dwusacharydy

- 1) laktoza 5%
- 2) sacharoza 5%

Trójsacharydy

- 1) rafinoza 5%

Alkohole

- 1) mannit 5%
- 2) sorbit 5%

Wymienione cukry różnego pochodzenia oznaczone były jako odczynniki „chem. czyste”.

Każdą z wyżej przygotowanych pożywek rozlewano do 4 probówek po 5 ml i sterylizowano trzykrotnie pod ciśnieniem zwykłym w ciągu 3 dni po 15 minut.

pH pożywki po sterylizacji 6,7. Po sterylizacji do dwóch probówek każdej pożywki dodawano po 0,1% autolizatu drożdżowego, sączonego przez świecę Chamberlanda B (sposób przygotowania autolizatu podano niżej) i szczepiono kulturą *Leuconostoc* „L”.

Tablica 1 podaje uzyskane rezultaty po 6 dniach od chwili zaszczepienia.

Tablica 1

	Arabinoza		Ksyloza		Ramnoza		Glikoza		Fruktoza		Galaktoza		Mannoza		Laktoza		Sacharoza		Rafinoza		Mannit		Sorbit	
	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
Gaz	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Zmętnienie	—	—	—	+	—	—	—	+	—	+	—	+	—	+	—	+	+	+	—	+	—	+	+	+
Dekstran	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	+	+	—	—	—	—	—	—
pH	6,7	6,7	6,7	5,2	6,7	6,7	6,7	6,4	6,7	5,2	6,7	6,4	6,7	6,1	6,7	6,4	6,1	5,4	6,7	6,1	6,7	6,5	6,7	6,4

Znak — oznacza brak występowania danej cechy, znak + jej występowanie. W rubryce 1 podane są wyniki fermentacji bez dodatku autolizatu, w rubryce 2 — z dodatkiem autolizatu. Występujące w probówkach zmętnienie jest dowodem rozwoju bakterii.

Jak widać z tablicy, poza sacharozą i sorbitem rozwój bakterii na innych węglowodanach występuje tylko przy dodatku substancji wzrostowych (autolizat), co świadczy o nadzwyczajnej wrażliwości tego organizmu na substancje uzupełniające pożywkę.

Kwasy tworzą się na pożywce z glikozą, fruktozą, galaktozą, mannozą, ksylozą, sacharozą, laktozą, rafinozą, mannitem i w niewielkim stopniu z sorbitem.

Brak rozwoju na arabinosie mógł być spowodowany używaniem zbyt małej ilości tego cukru.

Kłuta żelatyna: delikatny wzrost wzdłuż uklucia.

Rozrzedzenie żelatyny nie występuje.

Indol nie tworzy się.

Wzrost na ziemniaku w postaci ledwo widocznego, szarego nalotu.

Kolonie na pożywce mineralnej z sacharozą: wypukłe, o równych brzegach, silnie błyszczące.

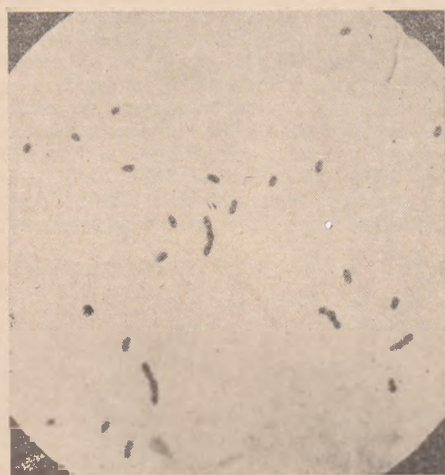
Optymalna temperatura do tworzenia dekstranu: 20—22 °C.

Tworzenie się dekstranu występuje w granicach pH od 5,0 do 7,5.

Rozwój bakterii odbywa się w granicach pH od 4,5 do 7,7.

Tlenowiec względny.

Wielkość bakterii — 0,8 do 1,1 μ (pomiaru bakterii dokonywano na preparatach utrwalonych i zabarwionych fuksyną względnie błękitem metylenowym; preparaty były wykonane z kolonii bakterii wyrosłych na pożywce agarowej z sacharozą).



Rys. 1. Widoczna na zdjęciu retikulacja pochodzi ze strąconego dekstranu alkoholem zawartym w barwniku. Powiększenie 1300

Bakterie występują przeważnie po 2, czasem pojedynczo, rzadko tworzą krótkie łańcuszki (3—4 bakterie).

Ruchu nie wykazują.

Są gram-dodatnie.

Nie tworzą wyraźnych otoczek.

Na podstawie wyżej podanych cech wg klasyfikacji kłucha Bergeya dla rodzaju *Leuconostoc* wyosobniony szczep „L” należy zaliczyć do gatunku *Leuconostoc mesenteroides*.

Wszystkie doświadczenia opisane poniżej były prowadzone z wydzielonym gatunkiem *Leuconostoc mesenteroides* szczep „L”.

Przy oznaczaniu gatunku szczepu *Leuconostoc* „L” daleko sięgającą pomoc okazał prof. Leon Bożko, kierownik Zakładu Biologii Sanitarnej Politechniki Warszawskiej.

3. Wpływ wyciągów roślinnych na tworzenie się dekstranu

Ponieważ na pożywce płynnej o składzie: 10% cukru, 0,1% KH_2PO_4 , 0,3% $\text{Na}(\text{NH}_4)\text{HPO}_4$, 0,01% MgSO_4 , 0,01% K_2CO_3 , 0,01% peptonu, 0,005% kwasu p-aminobenzoowego (pożywka Hawortha i Stacey'a) wytwarzały się stosunkowo małe ilości dekstranu, należało zbadać, czy powodem tego jest nieodpowiedni szczep bakterii, czy też w pożywce brak było pewnych potrzebnych, dodatkowych składników. W celu uzyskania substancji dopełniającej pożywkę (chodziło tu przede wszystkim o substancje wzrostowe i witaminy) przygotowano następujące wyciągi roślinne:

1) wyciąg pomidorowy (400 g pomidorów po dodaniu 250 ml wody gotowano 30 minut. Po przesączeniu przez bibułę otrzymano klarowny przesącz, który wysterylizowano 3 razy bez naciśnięcia);

2) wyciąg z buraków cukrowych (320 g miazgi buraczanej gotowano z 500 ml wody destylowanej 30 minut. Przesącz wysterylizowano 3 razy bez naciśnięcia);

3) wyciąg z drożdży (100 g drożdży prasowanych piekarnianych po rozłrzeniu w młóźnie i dodaniu 500 ml wody destylowanej gotowano 30 minut) przesącz wysterylizowano 3 razy jak wyżej;

4) autolizat drożdżowy (wg Omeliańskiego — 1 kg drożdży prasowanych piekarnianych utarto w młóźnie porcelanowym z 1 litrem wody na jednorodną masę; ogrzano do 60 °C. Po ogrzaniu wstawiono do termostatu na 72 godz. w temp. 50 °C. Następnie nagrzewano w autoklawie do temp. 105 °C w przeciągu 30 min. i przefiltrowano kilkakrotnie do otrzymania przezroczystego przesączu. Przesącz sterylizowano 3 razy jak wyżej. Zawartość azotu w przesączu wynosiła 1,1%).

Doświadczenia były prowadzone w następujący sposób: pożywkę Hawortha i Stacey'a w ilości po 200 ml rozlewano do kolb Erlenmeyera o poj. 500 ml i sterylizowano 3 razy (bez naciśnięcia) po 30 min. Wyciągi roślinne dodawano po sterylizacji. Jako szczepionki na 200 ml pożywki używano 5 ml 3-dniowej płynnej kultury. Temperatura inkubacji — pokojowa (19—22 °C), pH pożywki po sterylizacji wynosił 6,7 — 6,9 (mierzone papierkiem lyfanowym). Lepkość, która wzrastała w miarę tworzenia się w podłożu dekstranu, określano przez mierzenie czasu w sekundach, potrzebnego do wypływu 5 ml podłoża z 10 ml-litrowej kalibrowanej pipety (0—5 ml). Do wszystkich doświadczeń używano tej samej pipety. Lepkość podłoża nie jest wprost proporcjonalna do zawartości dekstranu, zwiększanie się jednak lepkości wskazuje zawsze na wzrost wydajności dekstranu w przeliczeniu na sacharozę. W tablicy 2 podano orientacyjne wyniki uzyskane z doświadczeń. Wartość lepkości podano jako wielkość średnią uzyskaną z 2 równoległych doświadczeń.

Następnie w celu uzyskania większej ilości dekstranu surowego przeprowadzono 4 fermentacje w 6-litrowych kolbach płaskodennych, do których wlewano po 3 l pożywki. Wydajność dekstranu w dużych kolbach wynosiła około 20% w przeliczeniu na sacharozę.

Pierwsze porcje dekstranu surowego były odesłane do oczyszczania i zbadania ich przydatności do celów farmaceutycznych do Instytutu Chemii Przemysłowej. Następne porcje z doświadczeń przytoczonych poniżej badał Instytut Hematologii. Wstępne doświadczenia wykazały, że otrzymany dekstran surowy po odpowiedniej hydrolizie i oczyszczeniu nadaje się do celów farmaceutycznych jako środek zastępczy osocza.

Dla ustalenia optymalnych dawek wyciągu pomidorowego, autolizatu drożdżowego i wyciągu drożdżowego wykonano

Tablica 2

ZALEŻNOŚĆ LEPKOŚCI OD WYCIĄGÓW ROŚLINNYCH

Liczba dób ferm.	Bez dodatku			Wyciąg pomidorowy			Wyciąg z buraków			Wyciąg z drożdży			Autolizat drożdżowy		
				0,25 %	0,5 %	2,5 %	0,25 %	0,5 %	2,5 %	0,25 %	0,5 %	2,5 %	0,25 %	0,25 %	0,5 %
	L e p k o ś ć w s e k u n d a c h														
3	4,8	4,2	4,2	18,3	39,9	24,3	7,2	0,7	9,9	14,1	15,6	23,7	19,8	8,1	6,9
5	4,2	5,1	1,8	83,4		63,6	16,0	25,7	22,5	60,0	49,8	39,6	10,1	6,9	5,1
6	4,2	4,8	6,3	118,2		70,2	21,6	38,4	33,3	103,2	87,0	45,0	181,8	5,4	4,8

*) Z kolby tej szczepiono następnę doświadczenia

Zawartość wszystkich kolb (z wyjątkiem kolb „bez dodatku” i 2 kolb z autolizatem o małej lepkości) ziano razem i oznaczono dekstran przez wytrącenie alkoholem i następnie wysuszenie go w suszarce próżniowej nosiła 20%. Jak widać z tablicy najlepsze rezultaty (największe lepkości) uzyskano z autolizatem drożdżowym, wyciągiem pomidorowym i wyciągiem drożdżowym. To wstępne doświadczenie pozwala wnioskować, że żywkę.

dalsze doświadczenie. Skład pożywki przyjęto jak w doświadczeniu poprzednim; pozostałe warunki — bez zmian. Lepkość płynu była mierzona tak samo jak w doświadczeniu poprzednim.

Tablica 3

Liczba dób ferm.	Wyciąg pomidorowy			Autolizat drożdżowy			Wyciąg drożdżowy		
	0,25 ‰	0,5 ‰	0,75 ‰	0,025 ‰	0,05 ‰	0,1 ‰	1,25 ‰	2,5 ‰	3,75 ‰
Lepkość w sekundach									
4	201	210	600	97	224	101	68	55	67
6	600	600	600	395	600	600	159	162	90
Wydajność w przeliczeniu na cukier	—	—	31 ‰	—	30 ‰	29 ‰	—	—	—

Wydajność dekstranu była oznaczana w następujący sposób: do kolby po skończonej fermentacji wlewano 200 ml 96-procentowego alkoholu i silnie wstrząsano. Po 24 godzinach zlewano alkohol i nalewano znów 200 ml alkoholu na 24 godziny. Po zlanii alkoholu kolby wstawiano do suszarki próżniowej i suszono do stałego ciężaru w temperaturze nie przekraczającej 50 °C.

Znacznie wyższe liczbowo wyniki uzyskane w tym doświadczeniu w porównaniu z wynikami zanotowanymi poprzednio (tablica 2) tłumaczymy sobie uaktywnieniem kultury, którą przeprowadzono przez odpowiednie podłoża z dodatkiem wyciągów pomidorowego i drożdżowego.

Na podstawie tych doświadczeń za optymalną dawkę można by przyjąć 0,75‰ wyciągu pomidorowego lub 0,025‰ autolizatu drożdżowego.

Nieprzebadanie dawek wyciągu pomidorowego w granicach od 0,75 do 2,5‰ zostało spowodowane decyzją nieposługiwanie się wyciągiem pomidorowym wobec jego sezonowości.

Należy przypuszczać, że powodem obniżenia wydajności dekstranu w przypadkach stosowania większych dawek autolizatu względnie wyciągu drożdżowego jest wprowadzenie zbyt dużej ilości azotu do pożywki. Według danych z literatury *Leuconostoc* przy obfitymżywieniu azotowym zatracza w ogóle zdolność tworzenia dekstranu.

W celu zmniejszenia ilości azotu w pożywce nastawiono doświadczenie na pożywce o składzie podanym wyżej, ale z wyeliminowaniem peptonu. Żadnej różnicy w lepkości prób zawierających pepton i bez peptonu nie stwierdzono. We wszystkich próbach po 6 dobach czas wpływu 5 ml zaciera (z 10 mililitrowej pipety) wynosił więcej niż 600 sek. Wyeliminowano również z pożywki kwas p-aminobenzoowy w przekonaniu, że kwas ten w dostatecznej ilości znajduje się w drożdżach.

Tablica 4

Liczba dób ferm.	Z kwasem p-aminobenzoowym			Bez kwasu p-aminobenzoowego		
	Autolizat drożdżowy					
	0,025 ‰	0,05 ‰	0,75 ‰	0,025 ‰	0,05 ‰	0,75 ‰
	Lepkość w sekundach					
4	220	210	130	280	250	120
6	600	600	241	600	600	260
Wydajność w przeliczeniu na cukier	24,5 ‰	20 ‰	15,5 ‰	24,1 ‰	21 ‰	16 ‰

Jak widać z tablicy 4, dodatek kwasu p-aminobenzoowego nie wpływa na wydajność.

Próba zastąpienia autolizatu mieszaniną aminokwasów dała wynik negatywny; powstały bardzo nieznaczne ilości dekstranu. Zostały zastosowane następujące dawki do pożywki zasadniczej: 0,0175‰, 0,00875‰ i 0,00175‰ (ilości azotu w tych dawkach odpowiadają ilościom azotu wprowadzonym przy dodawaniu autolizatu drożdżowego).

Doświadczenie to potwierdziło przypuszczenie, że przy dodawaniu autolizatu drożdżowego do pożywki chodzi przede wszystkim o substancje wzrostowe i witaminy, a nie o azot w formie organicznej.

Na podstawie powyższych doświadczeń został ustalony następujący skład pożywki zasadniczej:

KH ₂ PO ₄	1 g
Na(NH ₄)HPO ₄	3 g
KCl	0,1 g
MgSO ₄	0,1 g
Sacharoza	100 g
Autolizat drożdżowy	0,25 — 0,3 ml (lub 7,5 ml wyciągu pomidorowego).

Do dalszych doświadczeń używano tylko autolizatu drożdżowego, ponieważ pomidory są produktem sezonowym i skład wyciągu jest w dużym stopniu zależny od gatunku, stopnia dojrzałości i okresu przechowywania tych owoców.

Jednak jakość autolizatu drożdżowego będzie zależała od jakości drożdży wziętych do jego sporządzenia, a może i od czasu przechowywania autolizatu. Dlatego też w pracy przy przejściu z jednego autolizatu na drugi albo po dłuższym przechowywaniu gotowego autolizatu należy za każdym razem ustalać optymalne jego dawki. Tablica 5 ilustruje zależność wydajności dekstranu od 3 autolizatów, które były sporządzane zupełnie identycznie w sposób podany wyżej. Różnica zaś polegała na tym, że jeden autolizat był zrobiony we wrześniu 1951 r., drugi — w marcu 1952 r., trzeci zaś — w czerwcu 1952 r.

Tablica 5

WYDAJNOŚĆ DEKSTRANU W PRZELICZENIU NA CUKIER PO 6 DOBACH FERMENTACJI W ZALEŻNOŚCI OD AUTOLIZATU

Bez autolizatu	Autolizat w ‰			
	0,005	0,025	0,05	0,075
Autolizat z września 1951 r.				
1 ‰	6,55 ‰	14,1 ‰	21,0 ‰	16,0 ‰
Autolizat z marca 1952 r.				
1 ‰	5,2 ‰	29 ‰	28 ‰	26 ‰
Autolizat z czerwca 1952 r.				
1 ‰	5,2 ‰	20 ‰	23,1 ‰	21,5 ‰

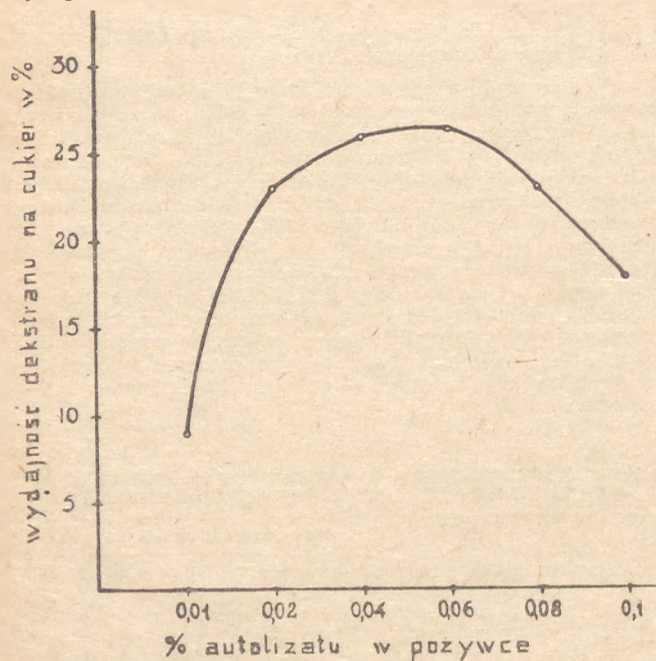
Autolizat sterylizowany 3 razy w temp. 100 °C ma tę wadę, że po pewnym czasie mętnieje, a na dnie kolby zbiera się sporo osadu. Z tego powodu trudne jest pobieranie jednorodnego roztworu. Oprócz tego w czasie sterylizacji może następować pod wpływem temperatury zniszczenie substancji wzrostowych i witamin. Dlatego też przygotowano autolizat, do wyjałowienia którego zastosowano sączenie przez świecę Chamberlanda B. Poza tym przygotowanie autolizatu w niczym nie różniło się od autolizatu poprzedniego. W otrzymanym przesączu (przez świecę Chamberlanda) zawartość azotu ogólnego wynosiła 0,67‰, a azotu białkowego 0,032‰. W tablicy 6 podane są wyniki otrzymane przy stosowaniu autolizatu sterylizowanego 3 razy w temp. 100 °C i autolizatu wyjałowionego mechanicznie — przez świecę (obydwa autolizaty były zrobione z tych samych drożdży); lepkość była mierzona w ten sam sposób co i w poprzednich doświadczeniach.

Tablica 6

Liczba dób ferm.	Autolizat sterylizowany 3 razy w temp. 100°C	Autolizat sterylizowany przez świecę							
		0,025‰	0,05‰	0,01‰	0,02‰	0,04‰	0,06‰	0,08‰	0,1‰
		Lepkość w sekundach							
3	---	144	20	250	273	280	258	80	
4	---	636	81	678	1030	1000	321	150	
7	---	1000	80	1000	1000	1000	240	—	
Wydajność w przeliczeniu na cukier		21‰	21‰	9,25‰ 23‰	26‰	26‰	23,2‰	18‰	

Na podstawie zestawionych wyników ustalono optymalną dawkę autolizatu sterylizowanego przez świecę na 0,05‰. Do wszystkich doświadczeń od tej chwili prowadzonych używano autolizatu sterylizowanego przez świecę, przygotowanego w marcu 1952 r. i przechowywanego w lodówce. Autolizat ten pozostał do końca pracy przezroczysty, o żółtożółtawym odcieniu.

Porównując wygląd zewnętrzny kultur na pożywce o różnej ilości autolizatu stwierdzono, że wraz ze wzrostem autolizatu w pożywce wzrasta stopień zmętnienia i zmniejsza się lepkość. Świadczyłoby to o tym, że autolizat sprzyja



Rys. 2. Wpływ autolizatu sterylizowanego przez świecę Chamberlanda B na tworzenie się dekstranu

rozmnażaniu się bakterii, ale równocześnie zmniejsza ich zdolność do tworzenia dekstranu. Prawdopodobnie powodem tego jest wprowadzanie wraz z autolizatem dużej ilości azotu.

4. Zmiana składników nieorganicznych pożywki

Jeśli chodzi o zmianę składników nieorganicznych pożywki, to dobre rezultaty uzyskano na pożywkach o następującym składzie:

Pożywka A: sacharozy — 10% (NH_4)₂ HPO_4 — 0,15% NaH_2PO_4 — 0,12%, KH_2PO_4 — 0,1%, MgSO_4 — 0,01%, KCl — 0,01%, pH — 6,7.

Pożywka B: sacharozy — 10% NH_4Cl — 0,12%, KH_2PO_4 — 0,24%, Na_3PO_4 — 1,7%, MgSO_4 — 0,01%, pH — 6,4.

Do pożywek dodano po 0,05% autolizatu sterylizowanego przez świecę.

Wyniki doświadczenia podaje tablica 7.

Tablica 7

Pożywka	A	B	Kontrola
Wydajność %	23,5	20,2	25,1

kontrola — próba z pożywką o składzie podanym w rozdziale 3.

Wyliminowanie KCl i MgSO_4 z pożywki zasadniczej, której skład podano w rozdziale poprzednim, albo zmniejszenie ilości dodawanych fosforanów dało wybitne obniżenie wydajności dekstranu.

Tablica 8

Skład pożywki	Pełny skład pożywki	Brak KCl i MgSO_4	$\frac{1}{2}$ ilości fosforanów	$\frac{1}{2}$ ilości fosforanów, brak KCl i MgSO_4
Wydajność %	25,3	12,7	19,0	7,6

Jak widać z tablic 7 i 8, najlepsze rezultaty uzyskuje się na pożywce zasadniczej o pełnym składzie soli nieorganicznych.

5. Przygotowanie szczepionki

Po ustaleniu składu pożywki przystąpiono do opracowania metody przygotowania szczepionki. Jak już było po-

wiedziane, wprowadzanie dużych ilości autolizatu sprzyja rozmnażaniu się bakterii. Dlatego też przy sporządzaniu pożywki dla szczepionki dodawano więcej autolizatu, a mianowicie 0,1%. Poza tym skład pożywki niczym nie różnił się od podanego wyżej.

Znany jest fakt, że bakterie najlepiej rozmnażają się, jeżeli przeszczepić je na świeże podłoże w momencie, gdy znajdują się one w stanie aktywnego rozmnażania się (w fazie logarytmicznej). Ilość szczepionki też odgrywa dużą rolę. Dodanie do świeżego podłoża zbyt dużej ilości bakterii może niekorzystnie wpłynąć na przebieg procesów mikrobiologicznych z powodu wprowadzenia starych komórek, które ulegają autolizie i zatrują podłoże. Zbyt mała ilość szczepionki ze względów zrozumiałych opóźnia procesy mikrobiologiczne. Tablica 9 ilustruje otrzymane wyniki w zależności od czasu inkubacji i ilości szczepionki (lepkość i wydajność).

Tablica 9

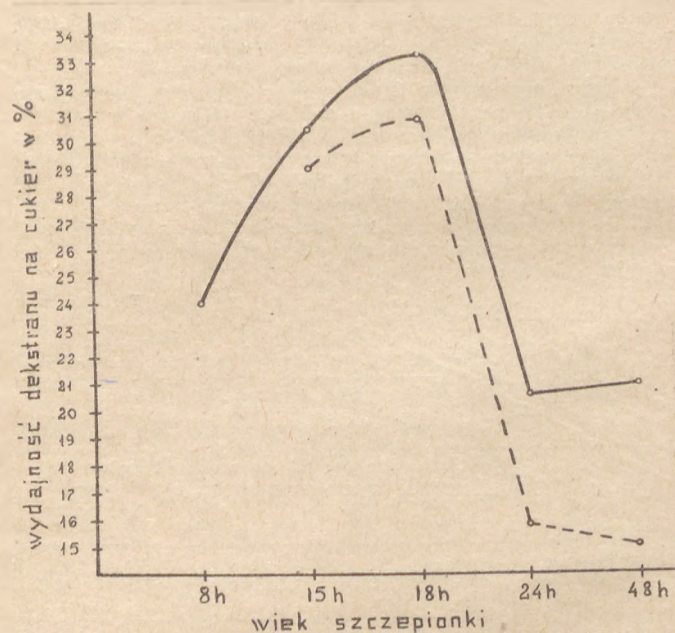
Wiek i ilość szczepionki	18 h	18 h	24 h	24 h	48 h	48 h	Kontrola*)
Liczba dób fermentacji	5 %	10 %	5 %	10 %	5 %	10 %	3 doby 2,5 %
Lepkość w sekundach							
3	610	579	36	12	75	18	60
5	1000	1000	372	372	600	258	600
Wydajność w przeliczeniu na cukier po 6 dobach	33,2 %	30,8 %	20,6 %	15,9 %	21,0 %	15,1 %	20,4 %

*) W doświadczeniach przytaczanych dotychczas używano zawsze jako szczepionki 5 ml 3-dobowej kultury na 200 ml pożywki.

Jak widać z tablic 9 i 10 oraz rysunku 3, najlepsze wyniki uzyskuje się stosując 18-godzinną szczepionkę w ilości 5%. Przy stosowaniu większych dawek szczepionki uzyskiwano niższą wydajność dekstranu.

Tablica 10

Wiek i ilość szczepionki	15 h 10 %	15 h 5 %	15 h 2,5 %	8 h 5 %	8 h 2,5 %
Wydajność w przeliczeniu na cukier po 6 dobach	29 %	30,5 %	26 %	24 %	20,1 %



Rys. 3. Wpływ wieku i ilości szczepionki na wydajność dekstranu

Do dalszych doświadczeń stosowano 5% szczepionki 18-godzinnej.

Chcąc wypróbować, czy nie byłoby korzystniej przygotowywać szczepionkę z bardzo dużą ilością autolizatu, a następnie przenosić obficie rozmnożone bakterie do podłoża pozbawionego zupełnie autolizatu, przeprowadzono następujące doświadczenie: przygotowano dwa rodzaje szczepionki; do pierwszej dodano tyle autolizatu, aby w 10 ml szczepionki (taką bowiem ilość używano na 200 ml pożywki)

zawarta była cała ilość autolizatu, jaką zwykle dodawano do 200 ml pożywki do wytwarzania dekstranu. Druga szczepionka była przygotowana normalnie, tzn. zawierała 0,1% autolizatu. Po 18 godzinach pierwsza szczepionka była bardzo mętna i nie wykazywała śladu zgęstnienia (nawet po 7 dobach nie było zgęstnienia); szczepionka druga natomiast była daleko mniej mętna i wykazywała wyraźnie zgęstnienie pochodzące od tworzącego się dekstranu. Otrzymane wyniki podano w tablicy 11.

Tablica 11

	Szczepionka z dużą ilością autolizatu, pożywka bez autolizatu	Szczepionka i pożywka normalne
Wydajność w przeliczeniu na cukier po 8 dobach	37,8%	38,2%

Jak widać z powyższego doświadczenia, nie ma różnicy, czy autolizat dodawać od razu w większej ilości do szczepionki, czy też rozdzielać go odpowiednio do szczepionki i pożywki. Ponieważ doświadczenie to było wykonane później od doświadczeń opisanych poniżej, zwykle stosowana szczepionka zawierała 0,1% autolizatu, a pożywka do biosyntezy dekstranu — 0,05% (autolizat sterylizowany przez świecę Chamberlanda B).

6. Wpływ temperatury na fermentację

W celu zbadania wpływu temperatury na fermentację zostało przeprowadzone doświadczenie w temperaturze pokojowej 20—22 °C i w temperaturze 29—30 °C (termostat). Pozostałe warunki fermentacji zachowano zupełnie jednakowe.

Tablica 12

	Temperatura 20—22 °C	Temperatura 29—30 °C
Wydajność w przeliczeniu na cukier po 6 dobach	35,6%	22%

Jak widać z tablicy 12, wyższa temperatura wpływa niekorzystnie na fermentację.

7. Wpływ pH na wydajność dekstranu

Doświadczenia były przeprowadzone na pożywce zwykle stosowanej z autolizatem sączonym przez świecę i z 18-godziną szczepionką. Pożywka po sterylizacji miała pH 6,7-procentowego; do zakwaszania pożywki stosowano stęż. HCl ch. cz., do alkalizowania 33-procentowego NaOH ch. cz.; pH mierzono przy pomocy papierków lyfanowych.

Tablica 13

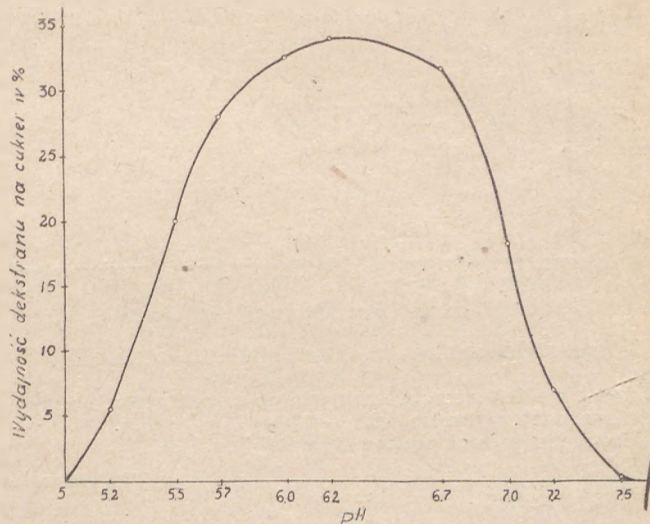
pH	4,0	4,5	5,0	5,5	6,0	6,5	6,7	7,0	7,5	8,0
Liczba dob ferm.	Lepkość w sekundach									
2	Brak rozwoju	Rozwój bardzo słaby; dekstran nie tworzy się	Wyraźny rozwój; dekstran nie tworzy się	150	168	36	21	6	Wyraźny rozwój; dekstran nie tworzy się	Brak rozwoju
4				396	660	120	98	12		
5				360	1080	262	210	16		
6				390	—	—	—	—		
10				552	1020	1200	1080	42		
pH po 10 dobach ferm.	—	4,4	4,8	5,1	5,1	5,8	5,8	6,4	6,5	7,8
Wydajność po 10 dobach	—	—	—	25%	33%	34%	32%	6%	—	—

Doświadczenie nad wpływem pH na tworzenie się dekstranu zostało powtórzone z tym nastawieniem, że dążono do dokładniejszego znalezienia optymalnego pH oraz określenia, w jakich granicach pH występuje w ogóle tworzenie się dekstranu.

Na podstawie przytoczonych tablic widać, że optymalne pH dla tworzenia się dekstranu leżą w granicach 6,0—6,7; tworzenie się dekstranu występuje tylko w granicach pH od 5,0 do 7,5, jak to wyraźnie widać na wykresie. Raptowny spadek wydajności przy pH 7,0 (tablica 13) należy tłumaczyć niedokładnym oznaczeniem pH pożywki. Prawdopodobnie pH było wyższe. Przypuszczenie to potwierdza wynik uzyskany w doświadczeniu drugim (tablica 14).

Tablica 14 (patrz wykres 3)

pH	5,0	5,2	5,5	5,7	6,0	6,2	6,7	7,0	7,2	7,5	7,7	8,0
Liczba dob	Lepkość w sekundach											
2	Rozwój widoczny; dekstran nie tworzy się	35	228	276	360	364	190	15	63	Rozwój niewidoczny; dekstran tworzy się minim.	Wyraźny rozwój; dekstran nie tworzy się	Brak rozwoju
3		48	306	330	720	810	370	21	16			
4		30	465	420	1200	950	930	120	30			
6		53	500	624	2200	2340	1980	486	56			
pH po 6 dn term.	5,1	5,1	5,1	5,5	5,5	5,8	6,3	6,9				
Wydajność po 6 dobach	5,5%	20%	28%	32,5%	34%	31,8%	18,2%	7%				



Rys. 4. Wpływ pH na tworzenie się dekstranu

W dalszych doświadczeniach nie stosowano zakwaszania pożywki, żeby mieć pewność stosowania zawsze jednakowego pH. Przy zakwaszaniu pożywki powstaje zawsze możliwość zbyt silnego zakwaszenia, co zmusza do alkalizacji przy pomocy NaOH, a więc dodatkowego wprowadzenia nowych składników do pożywki.

8. Zależność wydajności dekstranu od czasu fermentacji

Tablica 15 (patrz wykres 4)

Czas ferm. w dobach	2	4	6	8	10	12	14	16	17
Wydajność dekstranu w przeliczeniu na cukier kier.	9,2%	18,5%	32%	34%	35,6%	37,8%	40%	44%	46,1%

Jak widać z tablicy 15 wydajność szybko wzrasta w pierwszych 6 dobach; w następnych wzrost wydajności przebiega bardzo wolno. Wobec tego za najkorzystniejszy okres fermentacji w warunkach technicznych należy uważać 6 dob.

9. Wpływ wody wchodzącej w skład pożywki na wydajność dekstranu

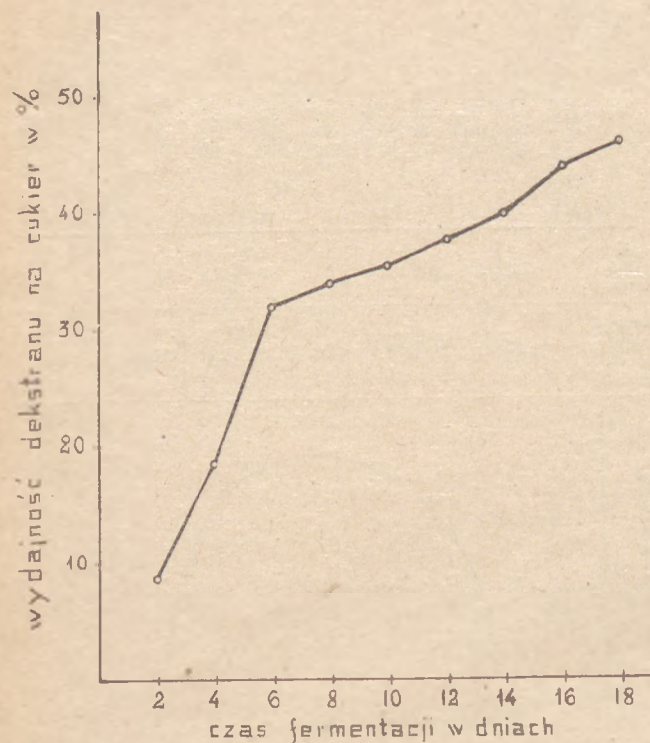
Do przygotowania pożywki była wzięta: woda destylowana (kontrola),

Nr 1 — woda miejska, wodociągowa w browarze,

Nr 2 — woda ze studni artezyjskiej, używana do produkcji piwa w browarze.

Ponieważ przy użyciu wody Nr 1 i Nr 2 przy sterylizacji wszystkich soli na raz następowało wytrącanie się dość dużego osadu, szczególnie z wody Nr 2, do niektórych prób sterylizowano osobno fosforany, a osobno cukier z resztą soli i roztwory łączyły po ochłodzeniu. Po złącze-

niu roztworów przy użyciu wody Nr 1 następowało niewielkie zmętnienie pożywki; przy użyciu zaś wody Nr 2 wytrącał się osad, ale w mniejszej ilości, niż gdy sterylizowano



Rys. 5. Zależność wydajności dekstranu od czasu fermentacji

wszystkie sole razem. pH pożywki po sterylizacji we wszystkich próbach wynosiło 6,8.

Uzyskane wyniki podane są w tablicy 16.

Tablica 16

	Kontrola, woda destylowana	Woda Nr 1		Woda Nr 2	
		Wszystkie sole steryl. razem	Fosforany steryl. osobno	Wszystkie sole steryl. razem	Fosforany steryl. osobno
Wydajność dekstranu w przeliczeniu na cukier po 7 dobach	32,1 %	35,9 %	36 %	13,3 %	16,9 %

Jak widać z powyższej tablicy, jakość wody (jej skład chemiczny) odgrywa dużą rolę. Uzyskanie lepszych rezultatów przy użyciu wody Nr 1 zawdzięczać należy prawdopodobnie obecności w niej mikroelementów wpływających korzystnie na tworzenie się dekstranu.

10. Wpływ metali na wydajność dekstranu

Ze względu na konieczność przystąpienia do prób na skalę techniczną należało zbadać, jakie tworzywo nadaje się do wykonania fermentorów. Po przygotowaniu pożywki do każdej kolby włożono odpowiednią blaszkę metalową o powierzchni 20 cm² i wysterylizowano kolby (jeden raz) pod ciśnieniem 0,5 atn. przez 30 min. (powierzchnia metalu 20 cm² na 200 ml pożywki wyliczono z następującego przybliżonego rachunku: jeśli fermentor będzie miał średnicę 40 cm, to po nalaniu do niego 150 l zacieru wysokość cieczy będzie wynosiła 119 cm. $150 \text{ dcm}^3 = \frac{3,14 \cdot 16}{4} h$, $h = 119 \text{ cm}$.

Powierzchnia wewnętrzna walca pokryta płynem będzie wynosiła ok. 1,6 m²; czyli 150 l zacieru stykać się będzie z 1,6 m² metalu; w przybliżeniu zatem wypada, że 100 l zacieru styka się z 1 m² metalu, a więc 0,2 l styka z 20 cm²).

Do doświadczenia wzięto następujące metale:

- 1) blachę miedzianą z miedzi chemicznie czystej,
- 2) blachę miedzianą z miedzi technicznej,
- 3) blachę stalową ze stali nierdzewnej,
- 4) blachę stalową ze stali rdzewnej,
- 5) blachę aluminiową z aluminium chemicznie czystego (99,5%),

6) blachę ołowianą,
7) blachę pocynkowaną,
8) cynę chemicznie czystą (w przypadku stosowania cyny trudno było obliczyć powierzchnię cyny ze względu na to, że były to blaszki bardzo cienkie i silnie pofałdowane).
W tablicy 17 podano otrzymane wyniki (średnie wydajności z 4 równoległych kolb).

Tablica 17

Cu ch. cz.	Cu zwykłe	Fe nierdz.	Fe rdzew.	Al ch. cz.	Pb	Zn	Sn ch. cz.	Kontrola*)
0,6 %	2,6 %	36,4 %	34,0 %	31,3 %	28,2 %	17,2 %	32,8 %	35,6 %

*) Kontrola jest to próba fermentacyjna bez blaszki metalowej.

Jak widać z powyższego doświadczenia, miedź hamuje prawie zupełnie tworzenie się dekstranu. Zaznaczyć należy, że w 2 kolbach z ch. cz. miedzią wydajność dekstranu wynosiła 0,05% i prawie zupełnie nie było widać rozwoju bakterii. W pozostałych kolbach z blachą miedzianą rozwój bakterii też był nadzwyczaj słaby. Otrzymanie trochę lepszej wydajności przy użyciu blachy z miedzi technicznej należy prawdopodobnie tłumaczyć tym, że powierzchnia jej była pokryta tlenkami.

Wyraźne zahamowanie następuje w obecności blachy pocynkowanej. Ołów stosunkowo nieznacznie obniża wydajność dekstranu. Pozostałe metale nie wpływają na przebieg fermentacji. Jeśli chodzi o aluminium, należy zaznaczyć, że chociaż otrzymano dobrą wydajność, zauważono jednak na wszystkich blaszkach wyraźne nadżerki (jednak ubytku metalu nie dało się stwierdzić na wadze analitycznej). Stał zwyczajnie nie wpływa co prawda ujemnie na wydajność dekstranu, ale z powodu rdzy otrzymany produkt — po wytrąceniu go z roztworu alkoholem — jest bardzo brudny.

Z powyższego doświadczenia wynika, że jako tworzywo do fermentorów nadaje się przede wszystkim stal nierdzewna, cyna i z pewnym zastrzeżeniem glin. Ponieważ cyna techniczna jako zanieczyszczenie zawiera tylko ołów, należy przypuszczać, że będzie się ona też nadawała na tworzywo do fermentorów.

Prócz tego przeprowadzono fermentację w naczyniu emalowanym (bańka od mleka). Wydajności dekstranu otrzymane w naczyniu szklanym i emalowanym nie różniły się między sobą. Wobec powyższego do tworzyw nadających się do wyrobu fermentorów należy zaliczyć blachę emalowaną.

B. PRACE W SKALI PÓŁTECHNICZNEJ

1. Prace na aparaturze propagacyjnej w browarze

Biorąc za podstawę wyniki pracy laboratoryjnej przystąpiono do prób na skalę półtechniczną na aparaturze propagacyjnej w jednym z browarów.

Aparatura składała się z 1 sterylizatora i 3 fermentorów. Sterylizator i fermentory były wykonane z pocynowanej blachy miedzianej, armatura zaś z mosiądzu. Stosunek objętości brzezki do powierzchni wynosił około 115 ml/cm².

1) Przygotowanie podłoża (hrzezki) do biosyntezy

Podłożem do biosyntezy dekstranu był 10-procentowy roztwór cukru (sacharozy) z dodatkiem pożywki mineralnej (0,3% fosforanu sodowo-amonowego, 0,1% fosforanu potasowego, 0,01% chlorku potasowego i 0,01% siarczanu magnezu) oraz z dodatkiem substancji wzrostowych w postaci autolizatu drożdżowego w ilości 0,025—0,033% na hrzezkę (w zależności od wyników prób laboratoryjnych). Ze względu na brak wody Nr 1 (patrz doświadczenia laboratoryjne, rozdz. 9) używano skroplin z aparatów wyparnych z browaru; pH podłoża po sterylizacji wynosiło 6,7.

2) Przygotowanie szczepionki (inoculum)

Podłoże do przygotowywania szczepionki różniło się od hrzezki do biosyntezy dekstranu tylko większą zawartością substancji wzrostowych, a mianowicie stosowano 0,075 do 0,1% autolizatu drożdżowego.

Przy przygotowaniu szczepionki stosowano trzykrotne przeszczepiania bakterii na świeże podłoże powiększając za każdym razem objętość pożywki w ten sposób, aby uzyskać pożądaną ilość szczepionki do zaszczepiania zawartości fermentora. Ilość szczepionki dodawanej do fermentora wynosiła 5% w przeliczeniu na hrzezkę.

Do przygotowania szczepionki używano zawsze młodej 3—5-dniowej kultury na agarze skośnym. Zachowywano przy tym następujący stosunek przy powiększaniu objętości podłoża oraz czasu inkubacji poszczególnych faz: przy przeszczepianiu bakterii z agaru skośnego na podłoże płynne przenoszono jedną eżę (oczko) o średnicy 0,5 cm na 50 ml pożywki. Czas inkubacji 20—22 godzin. Po tym czasie przenoszono tak przygotowaną szczepionkę w ilości 20% na świeże podłoże i pozostawiano na 16—17 godz. inkubacji. Przy trzecim przeszczepianiu stosowano 10% szczepionki na świeże podłoże i czas inkubacji 16—17 godzin.

W czasie inkubacji wszystkich wyżej wymienionych faz rozmnażania szczepionki kolby były co pewien czas (co dwie — trzy godziny) energicznie wstrząsane.

3) Szczepienie fermentorów

Po wysterylizowaniu i ochłodzeniu brzezki w sterylizatorze do temp. 20 °C przepompowywano do każdego wysterylizowanego fermentora odpowiednią ilość brzezki i szczepiono przygotowaną szczepionką z zachowaniem jak najkorzystniejszych warunków sterylności.

Po zaszczepieniu fermentora mieszano brzezkę w ciągu 1 minuty z równoczesnym przepuszczaniem sterylnego powietrza przez barboter umieszczony na dnie fermentora. Ilość powietrza wynosiła od 0,5 do 0,8 l (w przeliczeniu na ciśnienie atmosferyczne) na 1 litr brzezki na cały okres przewietrzania.

Wnioski z przeprowadzonych doświadczeń w browarze

W skali półtechnicznej należało zbadać przede wszystkim wpływ mieszania i przewietrzania. Na aparaturze w browarze udało się jednak uzyskać tylko dane orientacyjne z powodu nieodpowiedniego tworzywa fermentorów. Jak już było powiedziane, aparatura propagacyjna była zrobiona z pocynowanej blachy miedzianej, armatura zaś — z mosiądzu. Doświadczenia laboratoryjne wykazały, że obecność w podłożu 0,02% Cu hamuje wyraźnie fermentację. Prawdopodobnie z powodu szkodliwego działania miedzi pochodzącej z mosiężnych części aparatury otrzymywano bardzo duże różnice w wydajności surowego dekstranu w przeliczeniu na cukier (w przeliczeniu na suchą substancję), wahającej się od 6 do 42%. Wysokie wydajności uzyskano po wyeliminowaniu wpływu tworzywa na fermentację przez kilkakrotne gotowanie w sterylizatorze i fermentorach wody studziennej o bardzo dużej twardości, dzięki czemu wnętrze fermentorów pokryło się warstwą węglanów. Warstwa ta nie była jednak trwała, szczególnie dookoła zaworów.

Na podstawie przeprowadzonych 17 fermentacji można było uzyskać wytyczne do prowadzenia fermentacji na skalę techniczną, a mianowicie:

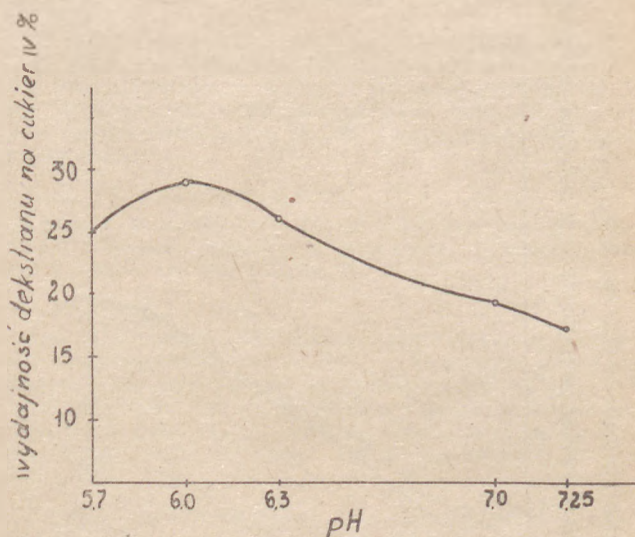
- 1) skład podłoża i sposób przygotowania szczepionki, podane wyżej, są odpowiednie do biosyntezy dekstranu w skali technicznej;
- 2) w czasie fermentacji należy zawartość fermentora mieszać co dwie godziny w ciągu 1 minuty z równoczesnym przepuszczaniem przez brzezkę powietrza w ilości 0,5—0,8 l (w przeliczeniu na ciśnienie atmosferyczne) na 1 litr brzezki za cały okres przewietrzania;
- 3) mieszanie bez przewietrzania było niewystarczające. Na dole fermentora znajdowały się warstwy o mniejszej lepkości, ku górze lepkość wzrastała;
- 4) zbyt częste mieszanie z równoczesnym nawietrzaniem powodowało zahamowanie tworzenia się dekstranu.

2. Prace na aparaturze specjalnej

Dalsze doświadczenia prowadzone były na zaprojektowanej i wykonanej aparaturze specjalnej, składającej się z 1 sterylizatora i 3 fermentorów. Do budowy aparatury użyto żelaza wykładanego blachą aluminiową 99,4-procentową. Zawory zostały wykonane również z aluminium, jednak okazały się niepraktyczne ze względu na prężące się ich powierzchnie i powstawanie nieszczelności. Wobec tego zostały one zmienione na zawory ze stali nierdzewnej. Również przy dłuższym używaniu zauważono wyraźną korozję blachy aluminiowej w fermentorach, tak że najważniejszym tworzywem do budowy aparatury okazała się stal nierdzewna.

Pojemność jednego fermentora była trzykrotnie większa niż w aparaturze browarnianej. Stosunek objętości brzezki do powierzchni wynosił około 56 ml/cm², czyli był dwukrotnie mniejszy niż w browarze. Ze względu na konieczność użycia do przygotowania podłoża do biosyntezy dekstranu wody wodociągowej zostały przeprowadzone doświadczenia la-

boratoryjne, które wykazały silny spadek wydajności dekstranu przy użyciu tej wody. Podłoże po sterylizacji miało dużo osadu i wykazywało pH 7,25 (mierzone pehametrem). Przy zakwaszaniu podłoża kwasem solnym do pH 6,0 — 6,3 uzyskano dobre rezultaty. Należy przy-



Rys. 6. Wpływ pH na tworzenie się dekstranu

puszczać, że powodem spadku wydajności przy pH 7,25 jest przejście dużej ilości fosforanów pożywki w nierozpuszczalne fosforany wapnia, a tym samym zubożenie podłoża w rozpuszczalne fosforany dostępne dla mikroorganizmów. Podłoże do przygotowania szczepionki zakwaszono kwasem solnym do pH 6,3 — 6,4. Poza tym skład podłoża nie różnił się niczym od stosowanego w poprzednich próbach półtechnicznych.

Już pierwsze doświadczenia wykazały, że wystarczające jest tylko mieszanie brzezki w czasie fermentacji co dwie godziny po jednej minucie (20 — 25 obrotów na minutę) bez potrzeby przepuszczania powietrza. Przyczyniło się do tego zastosowanie mieszałki żebrowo-oporowej (fermentory w browarze miały zwykłe mieszałki łopatkowe) oraz dwukrotnie mniejszy stosunek objętości brzezki do powierzchni; zapewniło to wystarczające dla *Leuconostoc* nasycenie brzezki tlenem.

W czasie każdej fermentacji była badana lepkość (mierzona przez czas wypływu brzezki z pipety z kalibrowanym otworem) oraz po 6 dobach fermentacji oznaczano wydajność: wytrącono dekstran z 1 litra przefermentowanej brzezki i wysuszano go w suszarce próżniowej do stałej wagi.

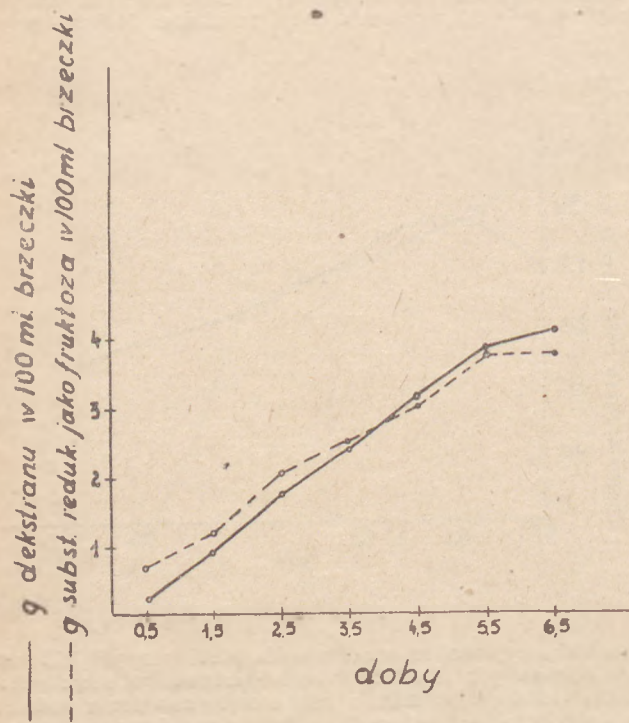
W kilku fermentacjach były oznaczane codziennie zmiany pH, wzrost wydajności dekstranu, ubytek sacharozy i powstawanie cukrów redukujących oznaczanych jako fruktoza. Dla przykładu podajemy na wykresach wyniki uzyskane w fermentacji 19, 22, 38 i 50.

Z wykresów widać, że wydajność wzrasta silnie do piątej doby fermentacji. Niewielki spadek pH z 6,3 do 5,0 świadczy prawdopodobnie o nieznacznym tworzeniu się kwasów organicznych (przede wszystkim mlekowego). Wzrost zawartości dekstranu w brzezce związany jest ściśle z ubytkiem sacharozy i równoczesnym wzrostem substancji redukującej, a więc głównie fruktozy.

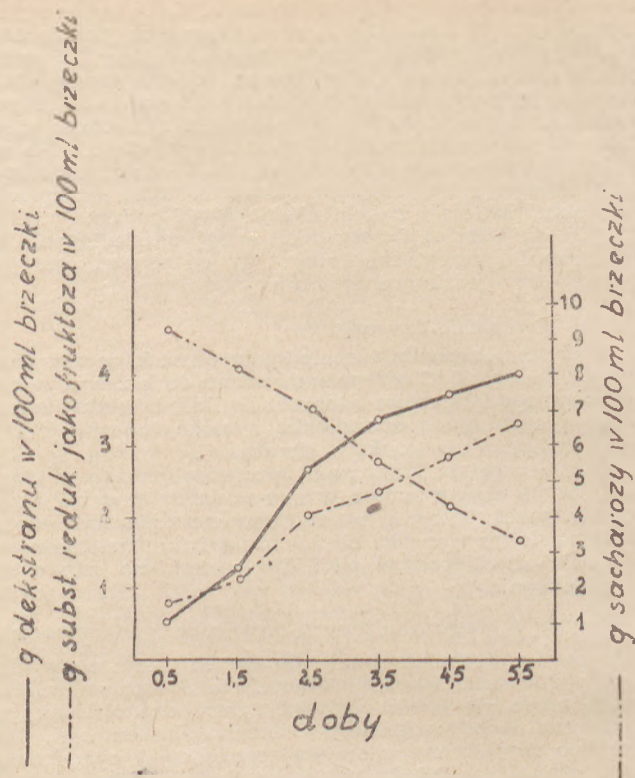
Na podstawie przeprowadzonych 60 fermentacji została ustalona technika procesu fermentacyjnego.

Podstawowymi aparatami do biosyntezy dekstranu są: sterylizator i fermentor. Jako jednostkowy zespół produkcyjny należy uważać komplet złożony z jednego sterylizatora i sześciu fermentorów o pojemności równej pojemności sterylizatora. Przy takim zespole można najlepiej wykorzystać personel obsługujący, gdyż przy fermentacji trwającej 6 dob należy codziennie wykonywać przygotowywanie brzezki, jej sterylizację, szczepienie oraz codziennie wytrącać dekstran.

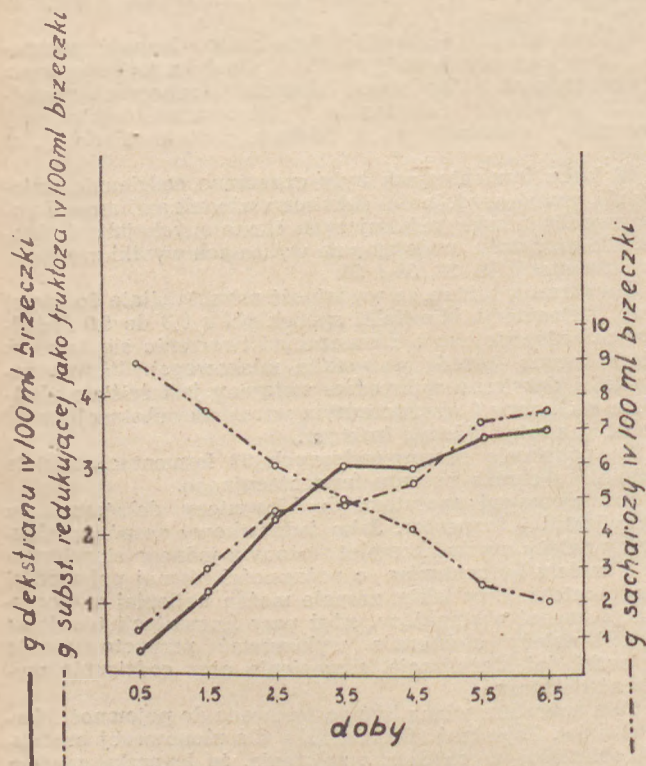
Cała aparatura winna być dostosowana do pojemności fermentorów. Pojemność fermentorów dla planowanej produkcji obliczamy wychodząc z założenia, że brzezka zawiera 10% cukru, a wydajność suchej substancji surowego dekstranu wynosi 28—30% w przeliczeniu na cukier. Cykl produkcyjny uwzględniając przygotowanie brzezki i wytwarzanie dekstranu trwa siedem dni.



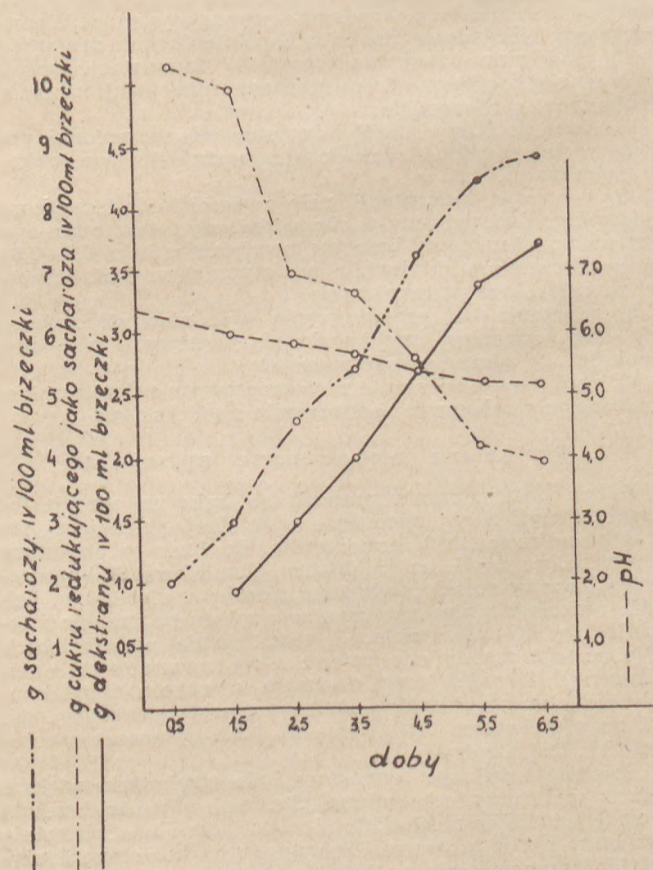
Rys. 7. Fermentacja 19



Rys. 9. Fermentacja 30



Rys. 8. Fermentacja 22



Rys. 10. Fermentacja 50

C. ANALIZY SUROWEGO DEKSTRANU

Dla zorientowania się w charakterze otrzymanego dekstranu zostały przeprowadzone badania analityczne dekstranów otrzymanych z poszczególnych fermentacji. Oznaczenia wykonywano z punktu widzenia przydatności surowego dekstranu do dalszego przerobu na dekstran lek.

Wykonywano następujące oznaczenia:

- 1) stosunek wiązań 1,6:1,4, który charakteryzuje wydajność i jakość otrzymywanego dekstranu leku.
- 2) lepkość 1-procentowego roztworu, charakteryzującą wielkość cząsteczek.
- 3) skręcalność surowego i oczyszczonego dekstranu, charakteryzującą zanieczyszczenie cukrami (sacharozą, fruktozą) i kierunek fermentacji (ewent. powstawanie lewanu).
- 4) popiół siarczanowy, wskazujący na zanieczyszczenia składnikami mineralnymi surowego dekstranu.
- 5) azot bakteryjny, wskazujący na zawartość komórek bakterii w surowcu, co wpływa na dalszy przerób oraz jest wskaźnikiem przebiegu fermentacji.
- 6) próba jakościowa na zawartość metali ciężkich.

METODY ANALITYCZNE

Stosunek wiązań 1,6:1,4

Stosunek wiązań 1,6:1,4 oznaczano utleniając dekstran nadjodanem sodu. Gdy ze sobą sąsiadują więcej niż dwa hydroksyle, to po utlenieniu nadjodanem w przypadku hydroksylów znajdujących się po środku powstaje kwas mrówkowy. Taki przypadek mamy przy wiązaniach 1,6; ilość kwasu mrówkowego mówi o ilości wiązań 1,6. Jeżeli jeden z hydroksylów zawarty jest w pierwszorzędowej grupie alkoholowej, to powstaje aldehyd mrówkowy. Taki układ mamy w przypadku wiązań 1,4. Nadjodan używano w stężeniu około 16 g/l, dekstran — ściśle 0,8 g/l; do 50 ml próby roztworu dekstranu dodawano 10 ml roztworu nadjodanu i 40 ml wody. Próby trzymano 72 godziny w temperaturze 25°. W każdej serii wykonywano ślepe próby bez dekstranu. Część prób służyła do oznaczenia kwasu mrówkowego, powstającego w przypadku obecności wiązań 1,6.

W pozostałych próbach oznaczano nieprzereagowany nadjodan. Ilość oznaczonego nadjodanu odejmowano od wyniku ślepej próby i otrzymywano ilość nadjodanu przypadającą na sumę wiązań 1,6:1,4.

Oznaczenie kwasu mrówkowego prowadzono w następujący sposób: próbę zadawano oczyszczonym glikolem etylenowym i trzymano w ciemności około 1 godziny w celu zredukowania nadmiaru nadjodanu. Następnie miareczkowano kwas mrówkowy 0,01 n roztworem NaOH wobec fenoloftaleiny jako wskaźnika. Oznaczenie kwasu mrówkowego prowadzono w atmosferze azotu wolnego od CO₂. Nadjodan oznaczano w następujący sposób: próbę alkalizowano ługiem, dodawano nasyconego na zimno kwaśnego węgla sodu, następnie jodku potasowego i miareczkowano wydzielony jod 0,5 n roztworem arseninu sodowego. Stosunek wiązań 1,6:1,4 obliczano według wzoru:

$$\frac{\text{wiąz. 1,6}}{\text{wiąz. 1,4}} = \frac{C}{C_1 - 2C}$$

gdzie: C — ilość moli wydzielonego kwasu mrówkowego, przypadającego na 1 mol anhydroglikozy,

C₁ — ilość moli zużytego nadjodanu, przypadająca na 1 mol anhydroglikozy.

Lepkość względna 1-procentowego roztworu dekstranu.

Pomiar wykonano w 1-procentowym wodnym roztworze dekstranu w aparacie Höpplera w temperaturze 25 °C. Pomiar lepkości wody wykonywano w tych samych warunkach. Ciężar właściwy roztworu dekstranu i wody oznaczano piknometrycznie. Ze wzoru Stokesa obliczano lepkość

bezwzględną roztworów dekstranu i wody. Stosunek lepkości dekstranu do lepkości wody daje lepkość względną 1-procentowego roztworu dekstranu.

Skręcalność dekstranu surowego i oczyszczonego

Mierzono skręcalność dekstranu surowego, tj. raz strąconego alkoholem, oraz dekstranu oczyszczonego, tj. trzykrotnie rozpuszczanego w wodzie i strącanego alkoholem. Pomiar wykonywano w 0,5-procentowym roztworze używając jako rozpuszczalnika 1 n NaOH w celu uzyskania lepszej widoczności.

Popiół siarczanowy

Około 2 g dekstranu zadawano 20 kroplami stężonego H₂SO₄ i spalano najpierw na płomieniu, a potem w piecu elektrycznym w temperaturze 800 °C.

Azot bakteryjny

Azot oznaczano w dekstranie oczyszczanym, tj. kilkakrotnie rozpuszczanym w wodzie i strącanym alkoholem. Oczyszczanie prowadzono do zaniku reakcji na jony NH₄. Azot oznaczano metodą Kjeldahla. Destylacje prowadzono w aparacie Parnasa. Do wiązania amoniaku używano 4-procentowego kwasu borowego. Do miareczkowania używano 0,01 n HCl.

Próba jakościowa na zawartość metali ciężkich

Około 2 g próby spopieliano na sucho w temperaturze nie wyższej niż 500 °C. Popiół rozpuszczano w paru ml 2—3 n HCl, sączono popłukując gorącą wodą i przesącz uzupełniano do 25 ml. Około 10 ml roztworu traktowano wodą siarkowodorową. W razie powstawania osadu prowadzono dalsze badania na poszczególne metale.

Ogółem wykonano 60 analiz dekstranu z poszczególnych fermentacji.

Poniżej zestawiono wyniki z najbardziej charakterystycznych próbek dekstranu.

Tablica 18

Lp.	Nr term.	Lepkość 1-proc. roztw. dek. sur.	Skręcalność własc.		Popiół	Azot bakter.	Stosunek wiązań 1,6:1,4
			dek. sur.	dek. oczyszcz.			
1	6	9,96	163	170	1,23	0,077	4
2	10	11,69	160	196	0,95	0,037	
3	14	29,16	160	176	1,06	0,061	5
4	16	15,59	160	178	0,84	0,073	5
5	18	20,78	157	182	0,76	0,069	5
6	20	16,81	159	183	1,12	0,039	6
7	21	6,93	158	186	1,35	0,038	5
8	22	12,05	159	184	1,39	0,034	8
9	24	16,63	161	182	1,30	0,036	6
10	26	30,75	162	187	1,13	0,038	6
11	28	18,76	166	175	1,84	0,059	4
12	30	5,77	158	180	1,08	0,014	5
13	32	13,00	158	184	1,37	0,168	5
14	34	36,09	180	189	1,67	0,031	4
15	36	11,55	166	184	1,13	0,031	5
16	38	19,50	168	190	1,09	0,020	6
17	40	25,10	164	180	1,54	0,021	5
18	44	30,50	162	184	1,01	0,042	5
19	46	36,97	164	187	1,11	0,042	5
20	48	32,49	164	184	1,22	0,019	7
21	50	15,52	160	170	1,16	0,018	6
22	52	14,44	163	170	1,07	0,020	5
23	54	34,92	160	192	1,30	0,021	5

Z wyników analiz możemy wnioskować, że otrzymany surowiec był względnie jednolity, gdyż poza lepkością pozostałe wielkości nie wykazują większych odchyleń.

Część analityczną pracy wykonała mgr inż. Kaniuga Barbara.

Próby na skalę półtechniczną były wykonywane przy współudziale ob. ob.: Brzozowskiej M., Koźlarskiego R., Kujawskiego W., Lemieszewskiej J., Leszczyńskiego L., Pastuszyńskiego S., Putkowskiej E.

WYKAZ PISMIENICTWA

1. Lippmann E. O.: Die Chemie der Zuckerarten, s. 423 — 430. Braunschweig 1904.
2. Manoyer A.: Sucr. Belge, t. 57. (1937/38).
3. Smoleński K., Teraszkiewiczówna H.: Prace C.L.C. (1926/27).
4. Cienkowski L.: Trudy obszczestwa Ispytatelej prirody pri Impieratorskom charkowskom uniwersitetu, t. 12 (1878).
5. Van Tieghem P.: Ann. d. Sci. nat. Bot. ser. 7. 1878 (według Zucker Nr 2, 1953).
6. Dwen W. L.: The microbiology of sugars, syrups and molasses. Louisiana 1949.
7. Hassid W. Z., Barker A. H.: J. Biol. Chem. 134, 163 (1940).
8. Bergey M.: Opriediellitl bakterij. Tłumaczenie rosyjskie z 4 wydania 1934. Wasiljewa A. P. Kijów 1936.
9. Krasnikow N. A.: Opriediellitl bakterij i aktinomisetow. Akad. Nauk. SSSR. Moskwa—Leningrad 1949.
10. Tsuchiya H. M., Koepsell H. J., Corman J., Bryant G., Bogard M. O., Feger V. H., Jackson R. W.: J. Bact. t. 64, Nr 4 (1952).
11. Hehre E. J.: Advances in Enzymol. 11, 297 (1951).
12. Pigman W. W., Wolfrom M. L.: Advances in Carbohydrate Chemistry, t. 2, s. 203-233. New-York 1946.

13. Owen W. L.: Sugar, t. 43, Nr 8, s. 28 (1948).
14. Willenberg W.: Zucker, Nr 2 (1953).
15. Cheldelin V. H., Nygaard A. P., Kornberg H. A.: J. Bact. t. 62, Nr 1 (1951).
16. Bixler G. H.: Industrial and Engineering Chemistry, t. 45, Nr 4 (1953).
17. Stahly G. L., Carlson W. W.: Pat. U. S. 2, 344, 179 (1944); 2, 344, 180 (1940); 2, 328, 036 (1943); 2, 203, 702 (1940).
18. Stahly G. L.: Pat. U. S. 2, 310, 265 (1943).
19. Owen W. L., Jr., Owen W. L.: Pat. U. S. 2, 392, 258 (1946).
20. Jeans A., Wilham C. A., Miers J. C.: J. Biol. Chem. t. 176, Nr 2 (1948).
21. Owen W. L.: Sugar, t. 46, Nr 2 (1951).
22. Haworth W. N., Stacey N.: Chem. Abstr. 43 (1946).
23. Hehre E. J.: J. Biol. Chem. t. 163, Nr 1 (1946).
24. Koepsell H. J., Tsuchiya H. M.: Baet. t. 63, Nr 2 (1952).
25. Tsuchiya H. M., Jeans A., Bicker H. M., Wilham C. A.: J. Bact. t. 64, Nr 4 (1952).
26. Koepsell H. J., Tsuchiya H. M., Hellman N. N., Kazenko A., Hoffman C. A., Sharpe E. S., Jacksen R. W.: J. Biol. Chem. t. 200, Nr 2 (1953).
27. Stephenson M.: Metabolizm bakterij, s. 77. Moskwa 1951. (tłumaczenie z angielskiego Bielgowskiego M. L.).
28. Roedener H.: Die Stärke, Nr 11 (1950).
29. Ingelman B., Siegbahn K.: Nature, t. 154, Nr 3903 (1944).
30. Carlson V. W., Carlson W. W.: Science, t. 115, Nr 2976 (1952).
31. Giglio D. M., Mc Cleskey C. S.: J. Bact. t. 65, Nr 1 (1953).
32. Owen W. L.: Sugar, t. 45, Nr 3 (1950).
33. Owen W. L.: Sugar, t. 47, Nr 7 (1952).
34. Owen W. L.: Sugar, t. 46, Nr 6 (1951).
35. Weidenhagen R.: Ergebnisse der Enzymforschung, t. 11 (1950).
36. Bladerdroen W.: Fizyczna chemia w medycynie i biologii, s. 77, Moskwa 1951 (tłumaczenie z niemieckiego).
37. Chem. and Engineering News, t. 29, Nr 8 (1951).
38. The International Sugar Journal, t. 53, Nr 636 (1951).
39. Froed A. J., Ingelman B. G. A.: Chem. Zentrbl. Nr 42 (1952).
40. Stacey M., Pautard F. G.: Chem. and Industry, Nr 43 (1952).
41. Kirsien W.: Chemische Technik, Nr 10 (1950).
42. Murawski K., Kryslak J.: Polski Tyg. Lekarski, Nr 35 (1953).
43. Jeans A., Wilham C. A.: J. Amer. Chem. Soc. t. 72 (1950).

СОДЕРЖАНИЕ

Изолировано из разных источников 14 штаммов.

10 штаммов производило декстран нерастворимый в воде, 4 штамма — декстран растворимый.

Самый лучший штамм, который в последствии был употреблен в политехническом масштабе, изолировано из лимонада.

На основании морфологических и биохимических исследований определено, что изолированный из ли-

монада штамм принадлежит к виду. *Leuconostoc mesenteroides*,

Соответствующий состав питательной среды и режим ведения процесса позволяют получить выход сырого декстрана на 6 день ферментации около 30% на сахар.

На основании исследований проведенных в политехническом масштабе установлено технический режим ферментационного процесса.

SUMMARY

14 strains of sp. *Leuconostoc* from different sources have been isolated; 10 strains formed dextran insoluble in water, 4 strains — dextran soluble in water.

The best strain, used afterwards on the technical scale, was isolated from a lemonade. The morphological and biochemical characteristics indicated that the selected strain belonged to the species *Leuconostoc mesenteroides*.

The process carried out in a special way and on a suitable nutrient medium, after six days of fermentation, gives yields about 40 per cent. of raw dextran (on the quantity of used sugar).

On the basis of the results obtained on the pilot plant scale the technological process was worked out.

ARTUR JASZEWSKI

Badania nad zastosowaniem niektórych środków konserwujących do produktów kosmetycznych

STRESZCZENIE

Autoi na podstawie przeprowadzonych badań podaje optymalne warunki stosowania benzoenu sodu i estrów kwasu p-hydroksybenzoesowego jako środków konserwujących w artykułach kosmetycznych. Omawia również znaczenie sterylności surowców, aparatury produkcyjnej i opakowania dla zapobieżenia rozwojowi pleśni.

Zagadnienie występowania zmian mikrobiologicznych w artykułach kosmetycznych, podobnie jak w artykułach przemysłu spożywczego, nie jest problemem nowym. Wśród artykułów kosmetycznych mamy dużo takich, które ze względu na swój skład stwarzają dogodne warunki rozwoju mikroorganizmów. Na przykład kremy w kontakcie z powietrzem i kurzem atmosferycznym mogą być zarażone mikroorganizmami, przede wszystkim pleśniami, które znajdując odpowiednie podłoże rozmnażają się i rozrastają, powodując zepsucie artykułu. Dlatego już od dawna przemysł kosmetyczny wszystkimi dostępnymi sobie środkami, stara się zapobiegać rozwojowi pleśni w kosmetykach.

W kosmetyce wobec olbrzymiej różnorodności artykułów omawianie zmian mikrobiologicznych może się odbywać tylko w ogólnym ujęciu, gdyż każdy poszczególny artykuł wnosi coś nowego. Szczęśliwie, ogólne zasady walki z pleśnią, to jest mikroorganizmami, które przede wszystkim spotykamy w artykułach kosmetycznych, są takie same bez względu na klasę produktów poddawanych konserwacji i niezbyt trudno zastosować je w każdym przypadku.

Pleśnie należą do grzybów (*Fungi*), wielkiej grupy roślin wyłącznie cudzożywnych, wyróżniających się spośród innych roślin zupełnym brakiem chlorofilu. Pleśnie są wszędzieobecnymi organizmami niszczącymi, chociaż niektóre są wykorzystywane przez człowieka do celów przynoszących korzyść, np. w produkcji serów, kwasu cytrynowego, preparatów enzymatycznych czy antybiotyków o dużej wartości medycznej.

Co do wymagań życiowych pleśni należy zaznaczyć, że rosną one i rozmnażają się tylko w obecności tlenu (niektóre z nich mogą przetrwać warunki beztlenowe nie rozmnażając się). Pleśnie rosną dobrze przeważnie na podłożach kwaśnych o pH około 6,5 do 4,0, a czasem i niższym. Optimum temperatury jest różne dla poszczególnych gatunków i waha się od około 15 do 37°C.

Pleśnie podobnie jak wyższe rośliny, pobierają pożywienie niezbędne do ich wzrostu z rozcieńczonych roztworów wodnych. Pewien stopień wilgotności jest zatem absolutnie niezbędny dla ich rozwoju.

Najpospolitszymi rodzajami pleśni występującymi w produktach kosmetycznych (10) są: *Penicillium*, *Aspergillus*, *Mucor*, *Rhizopus*, *Stemphylicum*, *Alternaria* i *Cladosporium*.

Najprostszym sposobem usunięcia zakażenia i jego skutków byłaby pasteryzacja lub sterylizacja produktów.

Przy braku możliwości sterylizacji pożądana jest ochrona surowców, aparatury i artykułów gotowych przed ewentualnym zakażeniem, np. przez dokładne oczyszczanie powietrza w pomieszczeniach fabrycznych, stosowanie przykryć na mieszalnikach, itd. Stosuje się w tym celu w salach produkcyjnych rozpylanie środków dezynfekcyjnych przed i w czasie produkcji, sterylizację aparatury przez wypalanie w niej alkoholu, dokładne mycie opakowań i wszędzie, gdzie tylko jest to możliwe, wygrzewanie ich w temperaturze około 180° przez 1—4 godz.

Należy wspomnieć również o stosowaniu promieni ultrafioletowych, którymi przy pomocy odpowiednich ruchomych lamp kwarcowych sterylizuje się powietrze będące w czasie fabrykacji w bezpośrednim kontakcie z wytwarzanym produktem. Wspomniane lampy mogą być również stosowane podczas operacji napełniania. W ten sposób eliminuje się największe niebezpieczeństwo dostania się mikroorganizmów z otoczenia.

W niektórych przypadkach środkiem zapobiegającym zmianom zachodzącym pod wpływem drobnoustrojów jest utrzymanie wilgotności produktu na odpowiednim poziomie.

Na suchym produkcie pleśń nie rozwija się, chyba że chłonie on wilgoć z powietrza lub para wodna kondensuje się na powierzchni. „Maksymalna bezpieczna zawartość wilgoci” jest wartością stałą dla danego produktu i może być znaleziona doświadczalnie. Tak więc dla produktów kosmetycznych skutecznym zabezpieczeniem przeciw pleśnieniu jest utrzymanie ich poniżej tej zawartości wilgoci i ochrona przed pochłanianiem wilgoci z zewnątrz przez zastosowanie opakowania nie przepuszczającego wilgoci.

W rozważaniu możliwości zmian mikrobiologicznych w artykułach kosmetycznych powinno być dokładnie przeanalizowane zagadnienie podłoża. Istotnym podłożem dla rozwoju pleśni są substancje organiczne oraz substancje zawierające azot. Wśród pierwszych możemy wyliczyć węglowodany, glicerynę, substancje proteinowe; wśród drugich, które mogą być pochodzenia organicznego lub nieorganicznego, wymienimy wspomniane już proteiny, azotany lub sole amonowe. Wpływ soli amonowych na wzrost pleśni często bywa pomijany, a przecież niekiedy ślad amoniaku jest decydującym czynnikiem przy pleśnieniu. Problem wyeliminowania z receptury kosmetycznej tego czy innego surowca będzie więc bardzo istotny w omawianym zagadnieniu.

Pleśnie potrzebują do rozwoju względnie wzrost ich jest znacznie przyspieszany obecnością witamin. Szczególnie duże znaczenie mają tutaj witaminy grupy B: tiamina, kwas p-aminobenzoowy, kwas nikotynowy, kwas pantotenowy. Przykładem substancji o wysokiej zawartości niektórych witamin, stosowanej w kosmetyce, jest olej z kiełków zbożowych.

Z punktu widzenia kosmetyki szczególnie dużą uwagę należy zwrócić na kremy odżywcze. Kremy te ze względu na zawartość witamin i hormonów, substancji białkowych, lipidów i fosfatydów stanowią idealne podłoże dla rozwoju pleśni. Słabo kwaśny na ogół odczyn tych kremów sprzyja szczególnie wzrostowi pleśni.

Wzrostowi pleśni sprzyja poza tym obecność szeregu metali, a szczególnie żelaza i miedzi, które z drugiej strony przyspieszają również jejłeczenie tłuszczów i olejów. W procesie jejłeczenia obok rozkładu tłuszczów na wolne kwasy tłuszczowe następuje tworzenie się aldehydów, ketonów, nadtlenków i oksykwasów. Od czasu prac Holdena, Wuld-

mana i Snella (14) wiadomo, że mikroorganizmy w sprzyjających warunkach mogą zużytkować te produkty rozkładu.

Tłuszcze i oleje nie zawierające wody nie dają możliwości życiowych dla pleśni, raczej stanowią naturalne środki konserwujące. Lecz już małe ilości wody i śluzów, które znajdują się w nie oczyszczonych olejach, zwłaszcza w obecności śladów żelaza, miedzi, cynku, molibdenu lub kobaltu, mogą spowodować wzrost mikroorganizmów. Oleje roślinne stanowią oczywiście lepsze podłoże dla pleśni niż oleje mineralne. Badania wykazały, że np. streptokokki o wiele dłużej zachowują swoją żywotność w oleju arachidowym lub wosku pszczelini niż w oleju parafinowym. Również tłuszcz kakaowy, stosowany w większych ilościach w niektórych artykułach kosmetycznych, w obecności innych dodatków sprzyja wzrostowi pleśni. Grzybek *Botrytis cinerea* wykorzystuje jako pożywkę resztę kwasu tłuszczowego w mydłach. Z punktu widzenia mikrobiologicznego niepożądanym składnikiem artykułów kosmetycznych jest tegina zawierająca między innymi wolny kwas stearowy. *Aspergillus flavus* nie wymagający nadzwyczajnych podłoży odżywczych potrafi zużytkować takie niewybredne źródło węgla, jakim jest np. gliceryna.

Emulgatory i substancje powierzchniowo czynne typu niejonowego mogą obniżyć działanie aktywne środków konserwujących, natomiast anionowe substancje powierzchniowo czynne wzmagają to działanie.

Pleśnie jako organizmy aerobowe wzrastają głównie na powierzchni, chociaż mogą penetrować w silnie napowietrzone ciekłe podłoża. Wyeliminowanie powietrza jest więc skuteczną metodą przeciwdziałającą wzrostowi pleśni. Stosuje się niekiedy w tym celu pakowanie artykułów kosmetycznych w próżni lub w atmosferze gazu obojętnego. Częściej stosuje się ochronę produktu od kontaktu z powietrzem przy pomocy uszczelnień woskowych czy krążków z tworzyw sztucznych lub folii metalowej.

Bardzo ważnym czynnikiem dla wzrostu pleśni jest temperatura. Dla większości, temperatura optymalna leży w granicach 20–35 °C zależnie od ich rodzaju. Poniżej temp. 10 °C wzrost pleśni jest bardzo wolny. Przechowywanie artykułów kosmetycznych w niskiej temperaturze bezwzględnie przedłuża okres ich trwałości. Zbyt duże zmiany temperatury podczas magazynowania mogą być szkodliwe, gdyż mogą powodować kondensowanie się wilgoci na powierzchni produktów.

Omawiane dotąd środki zapobiegawcze są możliwe do zastosowania przy produkcji kosmetyków, przestają być jednak w większości aktualne z chwilą dotarcia artykułu do konsumenta, czyli z chwilą otwarcia opakowania. Dlatego też ostatecznym i bardzo skutecznym zabiegiem przeciw zmianom mikrobiologicznym jest stosowanie środków konserwujących. Dobry środek konserwujący powinien odpowiadać wielu warunkom:

- 1) powinien zapobiegać wzrostowi mikroorganizmów;
- 2) powinien być trwały i niewrażliwy na inne składniki produktu; nie powinien być przez nie rozkładany ani sam ich rozkładać;
- 3) powinien być nieszkodliwy dla skóry, nietoksyczny, nie drażniący i nie wywoływać alergii;
- 4) powinien być bez zapachu lub mieć zapach słaby;
- 5) powinien działać w bardzo małych stężeniach.

Przez dłuższy czas stosowano jako środki konserwujące słabe kwasy, jak kwas salicylowy, benzoowy, borowy, lub ich sole alkaliczne. Substancje te są dobrze znane i nie ma potrzeby ich specjalnie omawiać. Należy wspomnieć tylko, że jednym z częściej stosowanych środków, obecnie już o mniejszym znaczeniu w kosmetyce, jest bezoesan sodu. Jak wykazały badania (3), działanie tej substancji jako środka konserwującego jest całkowicie uzależnione od odczynu produktu. Dla artykułów o odczynie alkalicznym jest on praktycznie bezużyteczny. Jeżeli odczyn jest kwaśny, działanie konserwujące uzyskuje się dzięki obecności niezdysojowanego kwasu benzoowego, który jest rzeczywistym czynnikiem konserwującym.

Substancjami, które okazały się doskonałymi, ogólnie stosowanymi środkami konserwującymi są estry kwasu p-oksobenzoowego (2, 12), znane na ogół pod nazwą Nipagin, Nipasoli itp. Stosowane są estry metylowy, etylowy, propylowy, benzylowy i fenylowy oraz ich sole sodowe.

Działanie bakteriobójcze tych estrów jest na ogół słabe. Działanie bakteriostatyczne natomiast jest silne i wzrasta ze wzrostem ciężaru podstawnika, jak przedstawiono w tabelicy 1.

Zagadnieniem dużej wagi jest sprawa toksyczności i działania dermatologicznego tych związków. Stwierdzono (15),

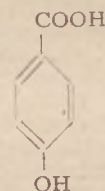
że toksyczność ich jest tak niska, iż z powodzeniem mogą być i są używane jako środki konserwujące w artykułach spożywczych. Odnosi się to również do estru metylowego, któremu przypisuje się niekiedy pewne własności toksyczne. Ester ten był używany np. do konserwowania serów. Schellhorn (7) i inni (13) stwierdzają, że estry kwasu p-oksobenzoowego są mniej szkodliwe dla zdrowia niż kwas benzoowy w stężeniach powszechnie stosowanych. Pod względem dermatologicznym substancje omawiane są całkowicie obojętne.

Tabela 1

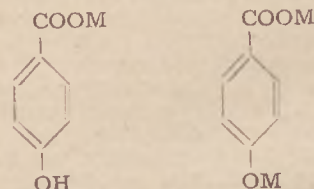
Aktywność bakteriostatyczna estrów kwasu p-oksobenzoowego (16)

Substancje	Grupa podstawnika	Wartość względna
Fenol		1
Ester metylowy	CH ₃	3
Ester etylowy	C ₂ H ₅	8
Ester propylowy	C ₃ H ₇	17
Ester butylowy	C ₄ H ₉	32
Ester izoamylowy	C ₅ H ₁₁	50
Ester benzylowy	C ₆ H ₅	109

Kwas p-hydroksybenzoowy

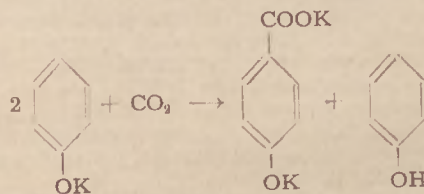


daje dwa rodzaje soli metalicznych

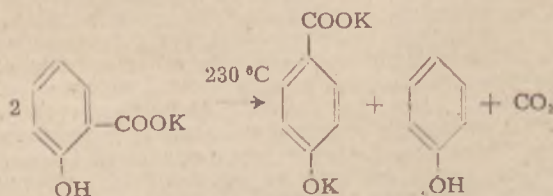


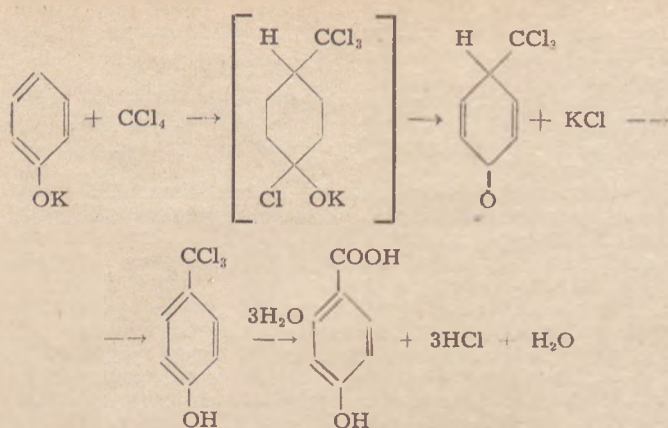
Jako kwas daje on estry z alkoholami, a będąc jednocześnie fenolem zdolny jest do tworzenia eterów. Kwas p-hydroksybenzoowy może być otrzymany wieloma metodami, z których tylko nieliczne znajdują zastosowanie przemysłowe. Pod tym względem jest on dość ściśle związany z kwasem salicylowym.

Jedną z dawnych metod otrzymywania tych kwasów jest metoda Kolbego. Używając do syntezy fenolanu potasowego jako główny produkt syntezy otrzymuje się kwas p-hydroksybenzoowy

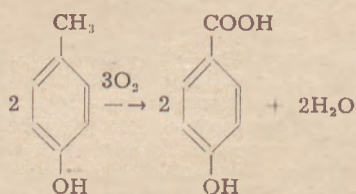


Źródłem otrzymywania kwasu p-hydroksybenzoowego może być sam kwas salicylowy, dość łatwo dostępny. Ogrzewając salicylan potasowy do 230 °C otrzymuje się



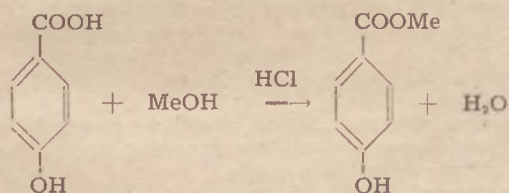


Inne surowce i metody też mogą być stosowane. Np. p-krezol przez stapianie z KOH lub NaOH daje kwas p-hydroksybenzoesowy w obecności czynników utleniających, jak PbO, CuO, FeO, lub MgO₂



Interesujące jest, że niektóre naturalne żywice dają ten kwas również przez stapianie z alkaliem. Wlasivatz i Barth (1) otrzymali go przez takie właśnie stapianie szeregu naturalnych żywic, np. benzoiny.

Najwięcej stosowane w kosmetyce są estry metylowy, etylowy, propylowy i benzylowy kwasu p-hydroksybenzoesowego. Otrzymywanie ich jest stosunkowo proste, np. jedną z ogólnych metod używanych do syntezy estrów. Na ogół stosuje się bezpośrednią estryfikację kwasu odpowiednim alkoholem w obecności kwaśnego katalizatora



Przy otrzymywaniu estrów metylowego, etylowego i propylowego używany jest kwas solny jako katalizator. W produkcji na większą skalę lepszy jest kwas siarkowy. Surowce produkty oczyszcza się przez krystalizację z odpowiednich rozpuszczalników.

W tablicy 2 podano niektóre własności estrów. Temperatury topnienia odnoszą się do produktów przemysłowych.

Trzeba zaznaczyć, że ester metylowy występuje w dwóch odmianach krystalicznych (1). Jeżeli substancję poddaje się sublimacji i sublimowane pary oziębia, otrzymuje się produkt o temp. top. 110 °C; jeżeli pary nie są oziębiane, ester topnieje w temp. 126 °C. Przy krystalizowaniu produktu o niższej temperaturze topnienia otrzymuje się produkt o wyższej temperaturze topnienia. Odmiany te łatwo dają się odróżnić pod mikroskopem polaryzacyjnym.

Analizując rozpuszczalności estrów można zaobserwować zmniejszającą się rozpuszczalność w wodzie, a zwiększającą się rozpuszczalność w rozpuszczalnikach organicznych i olejach ze wzrostem ciężaru cząsteczkowego.

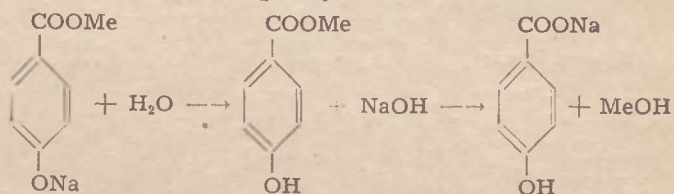
Estry kwasu p-hydroksybenzoesowego wobec obecności wolnej grupy hydroksylowej o charakterze słabego kwasu mogą tworzyć sole metali. Z tego rodzaju związków sugerowano stosowanie soli metali alkalicznych, a szczególnie soli sodowych, ze względu na ich większą od wolnych estrów rozpuszczalność w wodzie. Przy ich stosowaniu należy jednak zachować pewne ostrożności. Temperatura przygotowy-

Rozpuszczalność *) estrów kwasu p-hydroksybenzoesowego w różnych rozpuszczalnikach

Rozpuszczalnik	Ester					
	Metylowy o temp. top.	Etylowy o temp. top.	Propylowy o temp. top.	Butylowy o temp. top.	Benzylowy o temp. top.	Fenylowy o temp. top.
	125— 127 °C	116— 118 °C	97— 100 °C	68— 71 °C	110— 1 °C	175— 176 °C
Aceton	64	84	105	240	—	—
Benzen	0,7	1,65	3	40	4,66	0,67
CCl4	0,1	0,9	0,8	1	—	—
Eter	23	43	50	150	—	—
Metanol	59	115	124	220	—	—
Etanol	52	70	95	210	42	17
Olej arachidowy	0,5	1	1,4	5	4,5	1,5
Glikol propylen.	22	25	26	110	12	23
Woda	0,25	0,17	0,05	0,02	0,01	0,002
Woda w temp. 80 °C	2	0,86	0,11	0,15	0,05	0,01
Gliceryna	4,5	1,5	1	110	1,5	0,3

*) Rozpuszczalność w g/100 g w temp. 25 °C.

wania wodnych roztworów tych substancji nie może nigdy przekraczać 30 °C. Jako sole silnych zasad i słabych kwasów mogą bowiem ulegać hydrolizie



W związku z tym wodne roztwory soli sodowych nie mogą być przechowywane przez dłuższy okres czasu.

Od pewnego czasu daje się zauważyć wyraźny zwrot w kierunku stosowania w kosmetyce mieszanin omawianych estrów. Stosowanie ich ma na celu przede wszystkim zmniejszenie ilości środka konserwującego w produkcie opierając się na doświadczeniu (5, 6, 14, 17), że mieszaniny wykazują silniejsze działanie konserwujące niż pojedyncze środki konserwujące. Wyniki te można wytłumaczyć trzema możliwościami:

a) domieszana substancja wzmacnia aktywne działanie pierwszej,

b) zmieszane substancje wykazują selektywną aktywność wobec różnych mikroorganizmów,

c) mieszanina wykazuje niekiedy większą aktywność od poszczególnych składników z przyczyn niewyjaśnionych.

Badania (14) wykazały, że substancje zapobiegające rozmnażaniu się bakterii i pleśni działają często tylko na pewną grupę mikroorganizmów. Wiadomo np. z medycyny, że niektóre leki działają tylko na gramododatnie, inne na gramujemne bakterie. Nie inaczej ma się sprawa ze środkami konserwującymi. Podobne zestawy kremów zakonserwowane różnymi pojedynczymi środkami konserwującymi wykazywały tworzenie się kolonii w różnych kolorach, z czego wynika, że poszczególne środki konserwujące działają w użytym stężeniu tylko na określone grupy pleśni.

Przy konserwowaniu kremów szczególną uwagę należy zwrócić na typ emulsji. Emulsje typu olej w wodzie są trudniejsze do konserwowania, gdyż — jak wiemy — tworzenie się pleśni jest uzależnione od obecności wody. Już w roku 1929 Augustyn wysunął propozycję oddzielnego konserwowania fazy wodnej i fazy tłuszczowej. Ten sam autor stwierdził, że mieszanina 0,075% Nipaginy M i 0,025% Nipasolu wykazuje silniejsze działanie konserwujące niż 0,1% jednego z tych związków.

Jako środki konserwujące stosuje się również niektóre pochodne chlorowcowe, jak bromoocetany, chloroocetany, chlorokrezole i trójbromofenole. Substancje te są doskonałymi środkami bakteriobójczymi, lecz wobec obecności chlorowca w cząsteczce stosowanie ich wymaga pewnej ostrożności.

Należy wreszcie podkreślić działanie konserwujące olejków eterycznych (17, 19). Prace Gattefosé, Le Gaté i innych wykazały wyraźnie, że olejki cytrynowy, lawendowy i borieol mają dość silne działanie bakteriobójcze. Poza tym za dość silne środki bakteriostatyczne i bakteriobójcze uważane są estry kwasu wanilinowego (20). Są to pro-

dukty bezbarwne, bezwonne, nietoksyczne. Najbardziej skuteczny jest ester butylowy.

Zagadnienie działania konserwującego olejków eterycznych wiąże się dość ściśle z stosowaniem ich jako antyseptyków w fazie gazowej w przemyśle spożywczym. Kiedy bowiem wilgotny czy ciekły produkt jest przechowywany w szczelnym opakowaniu, skuteczną metodą zapobiegania wzrostowi mikroorganizmów jest wprowadzanie inhibitora do otaczającej atmosfery zamiast do materiału protegowanego. Literatura (11) opisuje cały szereg takich substancji czynnych w fazie gazowej. Trzeba podkreślić, że aktywność tych substancji nie musi wiązać się koniecznie z ich wartością jako środków konserwujących. Wśród bardzo skutecznych lotnych antyseptyków znajdujemy szereg aldehydów i to nie tylko formaldehyd i acetaldehyd, lecz i niektóre mniej lotne. Jednym z najsukuteczniejszych jest benzaldehyd. Z olejków naturalnych najlepsze są anyżowy, cynamonowy, kminkowy, goździkowy. Waniłina i estry waniłiny dają wyniki negatywne, chociaż te ostatnie są, jak wspomniano, dobrymi środkami konserwującymi. W szczelnie opakowanych artykułach kosmetycznych obecność olejków eterycznych używanych do zaperfumowania artykułu może więc niekiedy być wystarczająca dla zapobieżenia zmianom mikrobiologicznym lub pozwoli na zmniejszenie ilości stosowanego środka konserwującego. Tablica 3 podaje działanie antyseptyczne niektórych olejków eterycznych.

Tablica 3
Działanie antyseptyczne olejków eterycznych

Olejek eteryczny	Współczynnik Rideal-Walkera	Współczynnik fenolowy
Lemongrass	17,5	9,2
Cynamonowy	14	7
Palmarosy	13	6,4
Gingergrass	11,5	5,5
Citronella	10	4,4
Kardamonowy	7,5	3,5
Cubeb	6	2,8
Goździkowy	6	2
Sosnowy	5,5	1,5
Patchouli	3,5	1
Eukaliptusowy	3	1,2

W polskiej kosmetyce stosowanie środków konserwujących ma miejsce już od dawna. Żadne jednak prace regulujące ich stosowanie czy też świadczące o badaniach efektu stosowania tych środków nie zostały opublikowane. Jako składniki konserwujące spotykamy w recepturach benzoetan sodu, estry etylowy i propylowy kwasu p-hydroksybenzoowego oraz benzoinę. Niedozwolone jest natomiast stosowanie estru metylowego tego kwasu.

Praca niniejsza miała na celu przebadanie skuteczności i wypracowanie optymalnych warunków stosowania benzoetanu i p-hydroksybenzoetanów jako środków konserwujących w oparciu o badania podatności artykułów kosmetycznych produkowanych przez przemysł państwowy na zmiany mikrobiologiczne.

OPIS STOSOWANYCH METOD

Ze względu na dużą ilość znanych i stosowanych w kosmetyce środków konserwujących do badań wybrano kilka, które w chwili obecnej wydają się mieć największe znaczenie i których stosowanie nie będzie przedstawiało specjalnych trudności. Wytypowano benzoetan sodu oraz estry metylowy (Nipagina M), etylowy (Nipagina A) i propylowy (Nipapol) kwasu p-hydroksybenzoowego.

Pierwszym etapem pracy było ustalenie surowców mogących ulegać zmianom mikrobiologicznym względnie wpływających na te zmiany. Surowce te, których niekompletny spis podano niżej, występują częściowo jako składniki artykułów kosmetycznych produkowanych przez przemysł państwowy.

Składniki kosmetyków ulegające zmianom mikrobiologicznym:

- 1) substancje białkowe,
- 2) węglowodany,
- 3) gumy i słuzy roślinne,
- 4) wolne kwasy tłuszczowe,
- 5) tłuszcze zwierzęce i roślinne,
- 6) fosfatydy (lecytyna, itd),
- 7) witaminy,
- 8) hormony,
- 9) cholesterol,
- 10) wosk pszczeni i inne woski,
- 11) drożdże,
- 12) gliceryna (w ilościach większych od 50%/a),
- 13) pektyna.

Składniki te występują w następujących artykułach kosmetycznych:

- 1) kremy typu woda w oleju,
- 2) kremy typu olej w wodzie,
- 3) emulsje typu mleczek,
- 4) olejki do skóry,
- 5) galaretki zawierające glicerynę,
- 6) kredki do warg,
- 7) tusze do rzęs,
- 8) artykuły zawierające gumy i słuzy roślinne,
- 9) pasty do zębów.

Przed przystąpieniem do badań nad środkami konserwującymi przebadano niektóre własności artykułów gotowych, w szczególności kremów. Chodziło tutaj o określenie odczynu tych artykułów, własności bardzo ważnej z punktu widzenia konserwowania, oraz o określenie typu emulsji.

Odczyn artykułów określano przy pomocy papierków wskaźnikowych oraz pH-metrem z elektrodą szklaną.

Metody badania odczynu kremów zależą od typu emulsji. Pomiar bezpośredni są możliwe tylko w przypadku emulsji o fazie ciągłej wodnej. Pomiar powinien być przeprowadzony w zasadzie na kremie stężonym i kremie rozcieńczonym. Jeżeli krem jest zbuforowany, obie wartości są identyczne, w przeciwnym przypadku rozcieńczenie spowoduje hydrolizę i uzyskanie różnej wartości; pomiar taki trzeba więc wykonywać zawsze w tym samym stopniu rozcieńczenia.

Badanie odczynu emulsji typu woda w oleju przeprowadza się:

- a) po rozłożeniu emulsji,
- b) przez badanie wyciągu wodnego.

Velon (16) podaje, że najlepszą substancją służącą do oddzielenia składników nierozpuszczalnych w wodzie w tego typu emulsjach jest bezwodny i obojętny benzen. Emulsje po wytrząśnięciu z benzenem odwirowuje się i po odciążeniu fazy benzenowej poddaje badaniu na odczyn. Innym sposobem jest badanie odczynu wyciągów wodnych emulsji, otrzymanych w jednakowych, konwencjonalnych warunkach (ilość emulsji, ilość wody, czas ogrzewania, temperatura ogrzewania). Uzyskane wyniki są powtarzalne, ale mogą być traktowane tylko jako porównawcze.

Istnieje kilka metod oznaczania typu emulsji i wszystkie one zostały zastosowane w badaniach. Prosta stosunkowo metodą jest określanie natury fazy ciągłej. Najpewniejsza jest metoda Claytona polegająca na pomiarze przewodnictwa elektrycznego jeżeli zanurzy się dwie elektrody do emulsji i stwierdzi się przepływ prądu — fazą ciągłą jest woda (emulsja typu o/w), jeżeli nie ma przepływu prądu — fazą ciągłą jest olej (emulsja typu w/o). Można również badać typ emulsji za pomocą barwników rozpuszczalnych w oleju (np. czerwien Sudanowa) i rozpuszczalnych w wodzie (np. błękit metylenowy). Badanie mikroskopowe zabarwionych próbek emulsji pozwala na stwierdzenie typu emulsji.

Najprostszą wreszcie metodą określania typu emulsji jest metoda rozcieńczania oparta na zasadzie, że emulsja daje się rozcieńczać tylko fazą ciągłą.

Wytypowane artykuły kosmetyczne oparto na recepturach stosowanych aktualnie przez przemysł kosmetyczny wprowadzając w razie potrzeby odpowiednie modyfikacje.

Do zakażenia tych artykułów stosowano pleśń wyhodowaną na niektórych szczególnie podatnych na wzrost mikroorganizmów produktach kosmetycznych z dodatkiem substancji zawierających witaminy. Miało to na celu między innymi stworzenie warunków rzeczywistych, to jest zakażenie takimi rodzajami pleśni, które najczęściej spotykane są w artykułach kosmetycznych. Jako produkt zawierający witaminę zastosowano „makę exviritową”, zwaną krótko „exviritem”. Produkt ten, otrzymywany przy specyficznym przemiale zboża, zawiera duży procent zarodka ziarna, który jest bardzo bogaty w witaminy i fermenty. Exvirit zawiera również wysokowartościowe składniki z warstw podskórkowych ziarna.

Zastosowano następującą technikę badań:

a. Produkty o konsystencji półstałej czy stałej umieszczano dość cienką warstwą na szalce Petriego. W środek płytki wykrawano i oczyszczano przestrzeń kołistą o średnicy 1 cm. gdzie wprowadzano żarzątek o tej samej średnicy, kultury pleśni z podłożem. Próbkę poddawano obserwacji przez 30 — 70 dni, utrzymując je w temperaturze pokojowej. Od czasu do czasu na górnej wewnętrznej stronie szalki Petriego rozpylano wodę w celu utrzymania odpowiedniej wilgotności.

b. Do produktów ciekłych stosowano bądź tę samą technikę, zwracając uwagę na to, by kultura pleśni nie była zalana cieczą, bądź wprowadzano pewną ilość specjalnie wyhodowanych pleśni wprost do badanej substancji ciekłej.

Próbki poddawano obserwacji na wzrost względnie zanik pleśni jak w punkcie a.

Badaniom poddawano wszystkie wytypowane artykuły przygotowując na miejscu odpowiednie próbki. Pierwszą część badań objęła produkty nie konserwowane i nie zakażone oraz nie konserwowane — zakażone w celu stwierdzenia podatności ich na zmiany mikrobiologiczne. Drugą część badań objęła produkty konserwowane nie zakażone i konserwowane zakażone. Do konserwowania stosowano pojedyncze środki konserwujące oraz ich mieszaniny.

OPIS PRZEBIEGU PRACY

Wszystkie zestawy artykułów kosmetycznych poddawanych badaniom przygotowywano na surowcach stosowanych przez przemysł państwowy. Rodzaj artykułów, ich odczyn i w przypadku kremów typ emulsji ujęto w tablicy 4. Artykuły wymienione w tej tabeli, nie konserwowane, umieszczano na szalkach Petriego w dwóch seriach. Jedną serię próbek (po 2—3 z każdego artykułu) poddawano obserwacji przez okres 1 miesiąca bez zakażenia, drugą serię — po zakażeniu kulturami pleśni wyhodowanymi na produkcie o następującym składzie w %:

1) lanolina	10,0
2) smalec wieprzowy	6,5
3) olej parafinowy	12,5
4) olej arachidowy	6,5
5) cholesterol	1,0
6) воск pszczeli	6,5
7) boraks	0,5
8) woda	31,5
9) exvirit	25,0

Wyniki obserwacji zebrano w tablicy 5.

Wyniki obserwacji odnośnie nie zakażonych kremów wskazują, że emulsje typu olej w wodzie nie wykazują zmian mikrobiologicznych. Po zakażeniu ich kulturami pleśni występują niekiedy przypadki wzrostu, szczególnie gdy faza wodna zawiera substancje będące dobrymi pożywkami dla pleśni. W przypadku nie zakażonych emulsji typu woda w oleju stwierdzono wzrost pleśni tylko wtedy, jeśli w produkcie występują składniki biologicznie czynne (witamina F, lecytyna, ekstrakty ziołowe). Natomiast po zakażeniu tych kremów kulturami pleśni nawet kremy nie zawierające składników czynnych spełniają rolę pożywki, przy czym wzrost pleśni jest stosunkowo wolny. W tych ostatnich przypadkach nie stwierdza się rozszerzania wzrostu na całą masę produktu, a jedynie w bezpośrednim sąsiedztwie szczepu.

Tablica 4

Niektóre własności artykułów poddawanych badaniom

Lp.	Rodzaj artykułu	Odczyn	Typ emulsji	Uwagi
1	Krem do rąk	alkaliczny	o/w	na trójetanolaminy i stearynie
2	Krem lanolinowy	obojętny	w/o	
3	Krem ogórkowy	lekko kwaśny	w/o	
4	Krem matowy	słabo alkaliczny	o/w	
5	Krem pod oczy: lecytyna, „wit F”	lekko kwaśny	w/o	
6	Krem kamforowy	obojętny	w/o	
7	Krem ziołowy	obojętny	w/o	
8	Cold-cream	obojętny	w/o	
9	Krem tłusty	obojętny	w/o	
10	Kredki do warg	obojętny	—	
11	Płyn do włosów	alkaliczny	—	
12	Olejek do opalania	obojętny	—	
13	Tusz do rzęs	—	—	na trójetanolaminy i stearynie
14	Mleczko kosmetyczne	lekko alkaliczny	o/w	
15	Baza kredek teatralnych	obojętny	—	
16	Gliceryna zagęszczona	obojętny	—	
17	Pasta do zębów	alkaliczny	—	

Tablica 5
Podatność na zmiany mikrobiologiczne produktów nie konserwowanych nie zakażonych i zakażonych

Lp.	Rodzaj produktu	Wyniki obserwacji	
		prod. nie zakażone	prod. zakażone
1	Krem do rąk	brak wzrostu	brak wzrostu
2	Krem lanolinowy	brak wzrostu	zanik szczepu, brak wzrostu
3	Krem ogórkowy	brak wzrostu	wzrost w formie pierścienia wokół szczepu
4	Krem matowy	brak wzrostu	wzrost w formie pierścienia wokół szczepu w jednym przypadku
5	Krem kamforowy	brak wzrostu	b. wolny wzrost bezpośredniej odległości od szczepu
6	Krem pod oczy	nieliczne grzybnie koloru zielonego po 12 dobach	wzrost w bezpośredniej odległości od szczepu
7	Krem ziołowy	kożuszek pleśni koloru zielonego, białego i brązowego	kożuszek pleśni w różnych kolorach
8	Cold-cream	brak wzrostu	brak wzrostu
9	Krem tłusty	brak wzrostu	wzrost w formie pierścienia wokół szczepu
10	Kredki do warg	brak wzrostu	brak wzrostu
11	Płyn do włosów	brak wzrostu	liczne pleśnie koloru białego
12	Olejek do opalania	brak wzrostu	brak wzrostu
13	Tusz do rzęs	brak wzrostu	brak wzrostu
14	Mleczko kosmetyczne	brak wzrostu	brak wzrostu
15	Gliceryna zagęszczona	nieliczne grzybnie koloru białego i zielonego	kożuszek pleśni w różnych kolorach
16	Pasta do zębów	wzrost pleśni	wzrost pleśni
17	Baza kredek teatralnych	brak wzrostu	brak wzrostu

W żadnym przypadku nie stwierdzono wzrostu pleśni na bazach tłuszczowych nie zakażonych i zakażonych (kredki do warg, tusz do rzęs itd.). Natomiast podatność na zmiany mikrobiologiczne stwierdzono, gdy w produkcie występują śluz i gumy roślinne.

Przed przystąpieniem do dalszych badań sprawdzono niektóre własności fizyczne środków konserwujących (tablica 6).

Tablica 6

Własności fizyczne środków konserwujących

Rodzaj substancji	Temp. top. w °C	Rozpuszczalność w temp. 20 °C	
Benzoesan sodu	—	w wodzie	61 w temp. 25 °C
Ester metylowy kwasu p-hydroksybenzoesowego	122—124	w wodzie w glicerynie w alkoholu	0,22—0,23 3,2 33
Ester etylowy kwasu p-hydroksybenzoesowego	115—117	w wodzie w glicerynie w alkoholu	0,13 1,4 51
Ester propylowy kwasu p-hydroksybenzoesowego	95—97	w wodzie w glicerynie w alkoholu	0,04 1,0 72

W dalszym ciągu przystąpiono do badania działania konserwującego wytypowanych środków konserwujących. W badaniach stosowano poszczególne substancje konserwujące w różnych ilościach oraz mieszaniny tych substancji. Rodzaj i ilość użytych substancji podano w tablicy 7.

Tablica 7

Rodzaj i ilość środków konserwujących stosowanych w badaniach

Rodzaj środka konserwującego	Ilość w %			
Benzoesan sodu	0,5; 0,8; 1,5;			
Nipagina M	0,05; 0,1; 0,25; 0,4			
Nipagina A	0,0 . 5; 0,3			
Nipasol	0,05; 0,1; 0,25			
Benzoesan sodu + Nipagina M	0,4	0,4		
	+0,05;	+0,1		
Benzoesan sodu + Nipagina A	0,4	0,8		
	+0,05;	+0,05		
Benzoesan sodu + Nipasol	0,4	0,4	0,4	
	+0,05;	+0,1;	+0,15	
Nipagina M + Nipasol	0,1	0,1	0,05	0,1
	+0,05;	+0,1;	+0,05;	+0,05
Nipagina A + Nipasol	0,1	0,05		
	+0,1;	+0,05		
Nipagina M + Nipagina A	0,1	0,05		
	+0,05;	+0,1		

Badania porównawcze działania konserwującego wymienionych w tablicy 7 środków konserwujących w zastosowaniu do kremów przeprowadzono na dwóch emulsjach typu woda w oleju i olej w wodzie.

Emulsja typu woda w oleju:

- 1) воск pszczeli 7,35
- 2) boraks 0,57
- 3) lanolina 11,3
- 4) smalec wieprzowy 7,35
- 5) olej wazelinowy 13,6
- 6) olej arachidowy 7,35
- 7) cholesterol 1,15
- 8) woda 36,33
- 9) exvirit 15,0
- 10) środki konserwujące — różne stężenia zależne od próbki

Emulsje przygotowano w następujący sposób: воск pszczeli, lanolinę, smalec wieprzowy, olej wazelinowy, olej arachidowy i cholesterol ogrzewano do stopnienia do temperatury 80°C. W osobnym naczyniu ogrzewano do temperatury 85°C wodą z boraksem, którą następnie wlewano powoli mieszając do stopionych tłuszczów. Całość mieszano aż do ostygnięcia. Wtedy dosypywano exvirit mieszając aż do dokładnego rozprowadzenia.

Typ emulsji sprawdzano metodami podanymi w opisie stosowanych metod. Ze środków konserwujących benzoesan sodu rozpuszczano w części wodnej; Nipaginy, Nipasol i ich mieszaniny — w części tłuszczowej. W przypadku stosowania mieszaniny benzoesanu sodu z Nipaginami i Nipasolem te ostatnie rozpuszczano w części tłuszczowej, a benzoesan w części wodnej. Próbkę umieszczano na szalkach Petriego pozostawiając jedną serię bez zakażenia, drugą zakażając kulturami pleśni. Wyniki obserwacji 2-miesięcznej zebrano w tablicy 8.

Emulsja typu olej w wodzie:

- 1) stearyna 12,6
- 2) trójetanolamina 0,53
- 3) olbrot 1,74
- 4) gliceryna 20,0
- 5) boraks 0,53
- 6) potaż 1,05
- 7) woda 50,53
- 8) exvirit 13,0
- 9) środki konserwujące — różne stężenia zależne od próbki

Emulsję przygotowano w następujący sposób: stearynę i olbrot ogrzewano do stopnienia do temperatury 75°C. Wodę, glicerynę, trójetanolaminę, boraks i potaż ogrzewano do temperatury 65°C. Do stopionych tłuszczów mieszając wlewano powoli część wodną. Po uzyskaniu temperatury ok. 30°C wsypywano exvirit mieszając aż do całkowitego rozprowadzenia. Środki konserwujące rozpuszczano w części wodno-glicerynowej. Próbkę umieszczano na szalkach Petriego pozostawiając jedną serię bez zakażenia, drugą zakażając kulturami pleśni. Przechowywanie próbek badanych odbywało się w warunkach sprzyjających wzrostowi pleśni tak pod względem temperatury, jak i wilgotności. Wyniki obserwacji 2-miesięcznej zebrano w tablicy 8.

Na podstawie obserwacji zebranych w tablicy 8 odnośnie emulsji typu woda w oleju należy stwierdzić ogólnie, że pomimo dodatku substancji zawierających witaminy, sprzyjającego rozwojowi pleśni, w większości przypadków zastosowane środki konserwujące okazały się skuteczne. Wzrost pleśni stwierdzono bez wątpliwości w przypadku małych ilości benzoesanu sodu oraz w przypadku mieszaniny benzoesanu sodu z Nipaginą M i A w niedużych ilościach.

W przypadku emulsji typu olej w wodzie zastosowane środki konserwujące dały jeszcze lepsze rezultaty. Zasadniczo tylko w jednym przypadku stwierdzono wzrost mikroorganizmów, mianowicie przy 0,4% benzoesanu sodu. W tym przypadku rozwój pleśni zaobserwowano na ogół w miejscach prawdopodobnej obecności ziarenek exviritu. Na próbce nie zawierającej żadnego środka konserwującego zaobserwowano wzrost pleśni tylko w nielicznych miejscach po dość długim okresie czasu.

Poza omówionymi wyżej badaniami emulsji obu typów przeprowadzono cały szereg prób zakażenia kulturami pleśni kremów gotowych, produkowanych przez przemysł państwowy, konserwowanych różnymi pod względem jakości-

Tablica 8

Badania na emulsjach typu woda — olej i olej — woda

Lp.	Rodzaj i ilość środków konserwujących w %		W y n i k i o b s e r w a c j i			
			Emulsja woda — olej		Emulsja olej — woda	
			bez zakażenia	po zakażeniu	bez zakażenia	po zakażeniu
1	Benzoesan sodu	—0,5	kożuszek pleśni w różnych kolorach po 20 dobach	kożuszek pleśni w różnych kolorach po 3 dobach	żadne grzybnie pleśni białej i brązowej po 9 dobach	—
2	Benzoesan sodu	—0,8	brak wzrostu	bez wzrostu zanik szczepu	brak wzrostu	brak wzrostu
3	Benzoesan sodu	—1,5	brak wzrostu	brak wzrostu zanik szczepu	—	—
4	Nipagina M	—0,1	brak wzrostu	brak wzrostu	brak wzrostu	brak wzrostu
5	Nipagina M	—0,25	brak wzrostu	brak wzrostu	brak wzrostu	brak wzrostu
6	Nipagina M	—0,4	brak wzrostu	brak wzrostu zanik szczepu	—	—
7	Nipagina M	—0,05	kożuszek pleśni w kolorze zielonym po 25 dobach	wzrost w formie pierścienia wokół szczepu	brak wzrostu	zasadniczo brak wzrostu, 1 kolonia przy szczepie
8	Nipagina A	—0,15	brak wzrostu	brak wzrostu	brak wzrostu	brak wzrostu

Lp.	Rodzaj i ilość środków konserwujących w %		W y n i k i o b s e r w a c j i			
			Emulsja woda—olej		Emulsja olej—woda	
			bez zakażenia	po zakażeniu	bez zakażenia	po zakażeniu
9	Nipagina A	—0,3	brak wzrostu	brak wzrostu, zanik szczepu	brak wzrostu	brak wzrostu
10	Nipagina A	—0,05	brak wzrostu	brak wzrostu, zanik szczepu	—	—
11	Nipasol	—0,1	brak wzrostu	wzrost w formie nielicznych grzybní wokół szczepu	brak wzrostu	brak wzrostu
12	Nipasol	—0,25	brak wzrostu	brak wzrostu, zanik szczepu	brak wzrostu	brak wzrostu
13	Nipasol	—0,05	brak wzrostu	brak wzrostu,	brak wzrostu	nieliczne grzybníe koloru brązowego wokół szczepu
14	Benzoesan sodu Nipagina M	—0,4 —0,1	brak wzrostu	wzrost w formie pierścienia wokół szczepu, kolor biały	brak wzrostu	brak wzrostu
15	Benzoesan sodu Nipagina M	—0,4 —0,05	kożuszek pleśni w różnych kolorach po 23 dobach	jak wyżej	brak wzrostu	brak wzrostu
16	Benzoesan sodu Nipagina A	—0,4 —0,05	kożuszek pleśni najpierw białej, potem zielonej po 19 dobach	brak wzrostu, zanik szczepu	brak wzrostu	zasadniczo brak wzrostu, b. lekkie przechodzenie pleśni na emulsję
17	Benzoesan sodu Nipagina A	—0,8 —0,0	brak wzrostu	brak wzrostu	—	—
18	Benzoesan sodu Nipasol	—0,4 —0,05	brak wzrostu	wzrost w formie pierścienia wokół szczepu	brak wzrostu	zasadniczo brak wzrostu, lekkie przechodzenie pleśni na emulsję
19	Benzoesan sodu Nipasol	—0,4 —0,1	brak wzrostu	wzrost pleśni wokół szczepu	—	—
20	Nipagina M Nipasol	—0,1 —0,05	—	—	brak wzrostu	brak wzrostu
21	Nipagina M Nipasol	—0,1 —0,1	brak wzrostu	brak wzrostu	brak wzrostu	brak wzrostu
22	Nipasol Nipagina M	—0,05 —0,05	brak wzrostu	brak wzrostu,	—	—
23	Nipagina A Nipasol	—0,05 —0,05	brak wzrostu	brak wzrostu, szczep utrzymuje się	—	—
24	Nipagina M Nipagina A	—0,05 —0,1	brak wzrostu	brak wzrostu	—	—
25	Benzoesan sodu Nipasol	—0,4 —0,15	—	—	brak wzrostu	brak wzrostu
26	Nipagina A Nipagina M	—0,1 —0,05	brak wzrostu	brak wzrostu, szczep utrzymuje się	—	—
27	Nipagina M Nipagina A	—0,1 —0,05	—	—	brak wzrostu	brak wzrostu
28	Bez środka konserwującego		kożuszek pleśni po 7 dobach	kożuszek pleśni po 4 dobach	nieliczne grzybníe po 13 dobach	wzrost wokół szczepu i nieliczne grzybníe po 9 dobach

Tablica 9

Badania mikrobiologiczne past do zębów

Rodzaj i ilość środków konserwujących w %	Wyniki obserwacji	
	bez zakażenia	po zakażeniu
Benzoesan sodu — 0,2	wzrost pleśni zielonej i białej po 16 dobach	wzrost pleśni po 4 dobach
Benzoesan sodu — 0,5	wzrost pleśni białej i brązowej po 13 dobach	liczne grzybníe pleśni zielonej i brązowej
Benzoesan sodu — 1,0	brak wzrostu	wzrost pleśni po 9 dobach
Nipagina M — 0,05	wzrost nielicznych grzybní po 18 dobach	wzrost pleśni po 15 dobach
Nipagina M — 0,1	brak wzrostu	brak wzrostu
Nipagina A — 0,1	brak wzrostu	brak wzrostu

wym i ilościowym środkami konserwującymi. W okresie 2-miesięcznej obserwacji nie stwierdzono w żadnym przypadku wzrostu pleśni, stwierdzając natomiast na ogół zanik wprowadzonego szczepu.

Badania nad działaniem konserwującym omawianych substancji przeprowadzone z pastami do zębów, przechowywanymi w warunkach sprzyjających wzrostowi pleśni, zebrano w tablicy 9. Do badań użyto pastę na gliceroskrobi.

Jak widać z tablicy 9 benzoesan sodu w warunkach doświadczenia nie zapobiega wzrostowi pleśni; Nipaginy rozpuszczone do doświadczeń w glicerynie wykazują lepsze działanie konserwujące, jeżeli użyte są w odpowiednich ilościach.

W dalszych badaniach stwierdzono, że roztwory wodne zawierające gumy i śluz roślinne (guma arabska, agar-agar, tragant, alginian) łatwo ulegają zmianom mikrobiologicznym i że dodanie jednej z Nipagin lub Nipasolu w ilości od 0,1% zapobiega tym zmianom nawet po zakażeniu kulturami pleśni.

Poza omawianymi wyżej kremami produkcji państwowej próbom zakażenia kulturami pleśni i następnej obserwacji poddano wszystkie inne artykuły kosmetyczne produkowane przez przemysł, zawierające składniki podatne na zmiany mikrobiologiczne. Oprócz gliceryny zagęszczonej wszystkie artykuły wykazały odporność na wzrost mikroorganizmów w warunkach doświadczenia.

Uwzględniając istniejące warunki i możliwości prowadzenia pracy do badań wytypowano tylko cztery środki konserwujące i jako cel pracy postawiono sobie jedynie ustalenie optymalnych warunków stosowania tych środków w warunkach przemysłowych.

Do badań zastosowano produkty będące w zasadzie artykułami przemysłowymi, a wyhodowane kultury pleśni były takie, jakie spotyka się na artykułach kosmetycznych, bez określenia ich rodzaju i gatunku. Nie brano również pod uwagę wielkości i kształtu konidiów, lecz jedynie widzialny gołym okiem wygląd grzybni.

Jak wykazały badania, artykuły kosmetyczne produkowane przez przemysł państwowy są na ogół mało podatne na działanie mikroorganizmów i zachowanie właściwych warunków produkcji byłoby nieraz wystarczającym środkiem ochrony mając na uwadze dość szczelne opakowanie niektórych artykułów. Surowce tłuszczowe, stanowiące bazę wielu artykułów kosmetycznych poddawanych konserwacji, same stanowią dość trudną do wykorzystania pożywkę dla pleśni i dopiero dodanie składników biologicznie czynnych znacznie przyspiesza powstawanie i wzrost grzybni. Przemysł państwowy w chwili obecnej nie stosuje prawie żadnych tego rodzaju substancji w swoich produktach.

W emulsjach typu woda w oleju, gdzie fazą ciągłą jest faza olejowa, z chwilą wytworzenia warunków sprzyjających wzrostowi pleśni wzrost ten zachodzi na całej powierzchni. Inaczej ma się sprawa z emulsjami typu odwrotnego, przy fazie ciągłej wodnej. Jak wykazały badania z exvitre, wzrost pleśni występuje w miejscach obecności cząstek exvitrutu nie rozszerzając się na dalsze przestrzenie. Wynikałoby z tego, że sama faza wodna emulsji w przypadku nieobecności jakichś istotnych pożywek dla pleśni nie stanowi podłoża dla ich rozwoju. Wynikałoby z tego również, że w większości przypadków emulsje kosmetyczne typu olej w wodzie są łatwiejsze do zakonserwowania od emulsji odwrotnego typu.

Przy konserwowaniu artykułów kosmetycznych szczególną uwagę należy zwrócić na takie, w których jako składniki występują gumy i słuzy roślinne. Substancje te są bardzo dobrymi pożywkami dla rozwoju pleśni i będą wymagać większych ilości środków konserwujących.

Roztwory alkoholowe, które stosuje się niekiedy w kosmetyce w różnych artykułach, nie wymagają na ogół konserwowania. W większości przypadków sam alkohol w ilości od 15% jest już wystarczającym środkiem konserwującym.

Przebadanie baz tłuszczowych niektórych artykułów kosmetycznych, jak kreków do warg, kreków teatralnych, tuszu do rzęs, wykazało, że produkty te są trudnym do wykorzystania podłożem dla rozwoju mikroorganizmów i w zasadzie nie wymagają konserwowania przy zachowaniu szczelnego opakowania i sterylności surowców.

Badania potwierdziły nieskuteczność benzoenu sodu w środowiskach alkalicznych. Jak wiadomo, rzeczywistym czynnikiem konserwującym jest tutaj niezdysojowany kwas benzoowy, którego ilość w środowisku alkalicznym, w stosowanych zazwyczaj proporcjach, jest tak znikomo mała, że nie odgrywa żadnej roli. W środowiskach kwaśnych jest on natomiast lepszym konserwatorem od estrów kwasu p-hydroksybenzoowego. Dodatnie wyniki konserwowania benzoenu sodu niektórych artykułów kosmetycznych o odczynie alkalicznym można wytłumaczyć małą podatnością samej bazy artykułu na zmiany mikrobiologiczne bądź specyficznymi, niesprzyjającymi wzrostowi pleśni warunkami przechowywania (tuby). W produktach o odczynie alkalicznym należy zatem bezwzględnie unikać stosowania benzoenu sodu jako środka konserwującego, gdyż ten albo zupełnie jest zbyteczny, albo powinien być zastąpiony innym środkiem konserwującym.

Ester metylowy kwasu p-hydroksybenzoowego, czyli Nipagina M, choć wykazuje gorsze własności konserwujące od wyższych estrów, jest bardziej praktyczna od nich ze względu na lepszą rozpuszczalność w wodzie. Przy konserwowaniu wyższymi estrami fazy wodnej ciągłej należy je stosować w większych ilościach ze względu na przechodzenie ich do fazy olejowej. Konserwowanie fazy wodnej w emulsjach typu woda w oleju jest zbyteczne, gdyż każda kropla wody jest otoczona ochronną warstwą zawierającą środek konserwujący.

Wszystkie estry kwasu p-hydroksybenzoowego dały zadowalające wyniki. Przy bardziej drobiazgowym przeprowadzeniu badań wynikłyby niewątpliwie różnice ich siły konserwującej. Wielką zaletą omawianych estrów jest moż-

liwość stosowania ich tak w alkalicznych, jak i w kwaśnych środowiskach. Ilość niezbędnego środka konserwującego zależy od artykułu (skład, typ emulsji). W kremach typu woda w oleju o nieskomplikowanej recepturze zadowalające wyniki otrzymano przy zastosowaniu 0,05% Nipaginy A lub lepiej Nipasolu. Konserwowanie kremów odżywczych tego typu wymaga większych ilości (0,1—0,15%) środka konserwującego. Ten ostatni najlepiej rozpuszczać wprost w stopionych tłuszczach i olejach.

Również do kremów z fazą ciągłą wodną należy podchodzić raczej indywidualnie biorąc pod uwagę przede wszystkim skład produktu. Przy nieskomplikowanej recepturze, to jest przy braku jakichś składników będących materiałem podatnym do wzrostu pleśni, zadowalające wyniki otrzymano przy użyciu 0,05% Nipaginy czy Nipasolu. Wprowadzany środek konserwujący należy rozpuszczać w glicerynie alkoholowej względnie wprowadzać w postaci roztworu wodnego. Roztwór wodny należy przynajmniej raz doprowadzić do wrzenia.

Bazy tłuszczowe, jak już wspomniano, wykazują odporność na zmiany mikrobiologiczne bez użycia środka konserwującego. Obecność gum i słuzy roślinnych w produkcie wymaga użycia przynajmniej 0,1—0,2% Nipaginy A lub Nipasolu.

Badania wykazały, że stosowanie do konserwowania mieszanin środków konserwujących zasadniczo mija się z celem, gdyż w ilościach badanych i w warunkach doświadczeń działanie ich nie odbiega od działania pojedynczych środków konserwujących. Zastosowanie mieszanin benzoenu sodu z Nipaginami czy Nipasolem jest niecelowe, gdyż w przypadku emulsji typu olej w wodzie mała ilość zastosowanej Nipaginy przechodzi w większości do fazy olejowej i pozostający benzoen sodu, ze względu na najczęściej alkaliczny charakter fazy, nie wywiera działania konserwującego, a w przypadku emulsji typu woda w oleju zakonserwowana faza olejowa dostatecznie chroni nieciągłą fazę wodną.

Zastosowanie środków konserwujących w artykułach kosmetycznych, pomimo używania ich w niewielkich ilościach, powinno być traktowane raczej jako ostatnia, a nie pierwsza linia obrony przed atakiem mikroorganizmów. W celu zapobieżenia zmianom mikrobiologicznym należy już od samego początku, więc od chwili sprowadzenia surowców, rozłożyć ścisłą kontrolę w tych punktach, gdzie możliwe jest jakiekolwiek zakażenie. Utrzymanie składników w sterylności, utrzymanie czystości atmosfery magazynów i hal fabrycznych, daleko posunięta higiena aparatury i procesu technologicznego są zasadniczymi czynnikami w zapobieganiu zakażeniom i następnie wzrostowi pleśni.

Zagadnieniem bardzo istotnym, jak wykazał cały okres prowadzonych badań, jest wykończenie i opakowanie artykułów.

Tablica 10

Rodzaj artykułu	% proponowany			
	Benzo- en sodu	Nipagina M	Nipagina A	Nipazol
Kremy typu o/w	—	0,05—0,07 lub 0,08—0,1	0,08—0,1	—
Kremy typu w/o z dużą ilością wody	—	0,1 lub 0,06—0,08	0,06—0,08	—
Kremy typu w/o z dużą ilością tłuszczów	—	—	—	0,08—0,1
Kremy z lecytyną hormonami i witaminami	—	—	0,12—0,15 lub 0,12—0,15	—
Emulsje typu mleczek	—	0,05—0,07 lub 0,06—0,08	—	—
Olejki do skóry	—	—	0,05 lub 0,05	—
Kredki do warg	—	—	—	0,05
Tusz do rzęs	—	—	—	0,05
Artykuły zawierające gu- my i słuzy roślinne	—	0,15—0,18 lub 0,15—0,18	—	—
Pasty do zębów	—	0,1—0,15 lub 0,1—0,15	—	—

Kremy pakuje się do słoików i do tub. Lepsze są oczywiście tuby, gdyż eliminują działanie światła i powietrza. Opakowanie w słoikach zwiększa możliwości tworzenia się pleśni, gdyż między warstwą kremu czy innego produktu a pokrywką tworzy się wilgotna komora, szczególnie w emulsjach typu olej w wodzie, sprzyjająca rozwojowi pleśni. Bardzo praktyczne są tutaj ochronne krążki z tworzyw sztucznych, nakładane bezpośrednio na powierzchnię kremu. Słoiki i butelki przed użyciem należy umyć dokład-

nie, najlepiej w gorącym roztworze mydła z odrobiną lizolu, i wygrzać w temperaturze ok. 150 °C w ciągu przynajmniej 1 godziny. Korki należy przed użyciem wygotować.

Ważne jest również magazynowanie artykułów w niższych temperaturach.

Tablica 10 podaje ilości środków konserwujących, jakie należy stosować do różnych artykułów kosmetycznych, określone na podstawie przeprowadzonych badań.

WYKAZ PIŚMIENICTWA

1. Krajceman A. J.: Perf. Essent. Oil Record, t. 43, s. 187 (1952).
2. Moncrieff H. C.: S. P. C., t. 23, s. 1137 (1950).
3. Chandler R. D.: Manuf. Chem., t. 17, s. 395 (1946).
4. Messel A. W.: Nature, t. 166, s. 188 (1950).
5. Schelhorn M.: Obst-Gemüse-Verw. Industr., t. 36, s. 398 (1951).
6. Schelhorn M.: Deutsche Lebensmit. Rundschau, t. 47, s. 16 (1951).
7. Schelhorn M.: Deutsche Lebensmit. Rundschau, t. 47, s. 128 (1951).
8. Henk H. J.: Seife-Öle-Fette-Wachse, t. 79, s. 249 (1953).
9. Morgan R. H.: Perf. Essent. Oil Record, t. 43, s. 196 (1952).
10. Galloway L. D.: Perf. Essent. Oil Record, t. 43, s. 82 (1952).
11. Galloway L. D.: Perf. Essent. Oil Record, t. 43, s. 359 (1952).

12. Anonimowo: Perf. Essent. Oil Record, t. 43, s. 443 (1952).
13. Cremer H. D.: Zeitschrift Lebensmit.-Untersuch. und Forschung, t. 96, s. 197 (1953).
14. Novak G. A.: Seife-Öle-Fette-Wachse, t. 79, s. 161 (1953).
15. Harry R. G.: Modern cosmeticology, London 1952.
16. Velon P.: Parfumerie Moderne, t. 45, No. 33, s. 47 (1953).
17. Cerbelaud R.: Formulaire de parfumerie, Paris 1951.
18. De Navarre M.: The chemistry and manufacture of cosmetics. New York 1947.
19. Frjedor R. A.: Wysszaja kosmjetika, Moskwa 1935.
20. Janistyn H.: Riechstoffe, Seifen, Kosmetika. Heidelberg 1950.

СОДЕРЖАНИЕ

После определения податливости различных косметических средств к микробиологическим изменениям, произвели исследование консервирующего действия бензоата натрия и метиловых, этиловых и пропиловых эстеров п-гидрокси бензойной кислоты.

Константировали, что в щелочной среде допускатое количество бензоата натрия не проявляет консервирующего действия.

Выше упомянутые эстры оказались хорошими консервирующими средствами в количествах зависящих от ассортимента косметического продукта.

Оптимальные условия применения этих средств указаны в таблице.

В заключении обратили внимание на необходимость сохранения стерильности сырья, оборудования и упаковки.

SUMMARY

It was stated that some cosmetics undergo deterioration caused by moulds growth. The effect of sodium benzoate and methyl, ethyl, and propyl esters of p-hydroxybenzoic acid as preservative agent on mould acid as preservative agent on mould growth was examined.

It has been demonstrated that the most frequently used concentrations of sodium benzoate are ineffective in alkaline media.

Good results were obtained using the above esters of p-hydroxybenzoic acid. The difference in the application of the different substances are depends upon the desired preserving effect. Guide to cosmetic preservation is presented in tabular form.

It is the author's opinion, that the other point which should be carefully considered is the sterility of raw materials, apparatus and packing.

ŁUCJA SIEMASZKO

Opracowanie farb do włosów

STRESZCZENIE

Podano opis prac nad otrzymaniem różnych gatunków farb do włosów. Opracowano szereg fizjologicznie nieszkodliwych preparatów o dobrych efektach barwierskich

WSTĘP

Farby do włosów stanowią poważną i wymagającą specjalnej troskliwości w wykonaniu gałąź produkcji przemysłu kosmetycznego. Otrzymanie preparatów wysokiej jakości, nadających włosom ładne, naturalne kolory, prostych w użyciu, a zarazem nieszkodliwych dla zdrowia, jest zadaniem trudnym. Wpływa to z faktu, że surowce wyjściowe do produkcji farb dających ładne, naturalne kolory, a jednocześnie prostych i szybkich w użyciu, są niejednokrotnie szkodliwe dla zdrowia. Z drugiej strony produkty fizjologicznie nieszkodliwe mają tę ujemną stronę, że dają farby wymagające skomplikowanych zabiegów w trakcie farbowania, albo pozbawione są wymaganej jakości efektów barwierskich.

Niżej przedstawiona praca miała na celu opracowanie wytycznych do produkcji farb do włosów odpowiadających warunkom wytworów wysokiej jakości, a przede wszystkim:

- 1) nie drażniących skóry,
- 2) nie działających toksycznie,
- 3) nie uszkadzających budowy włosa i nie pozbawiających go jego naturalnego połysku,
- 4) odpornych na ścieranie, mycie i zmiany warunków atmosferycznych,
- 5) nadających włosom naturalne kolory bez niekorzystnych refleksów czerwonych, fioletowych, szarych względnie zielonych.

Dostępna literatura o farbach do włosów nie podaje wyczerpujących wiadomości na ten temat.

Niektóre części tego zagadnienia, jak farby roślinne, mineralne i mieszane roślinno-mineralne, są w literaturze obszernie omówione, natomiast zdawkowo i pobieżnie jest potraktowane zagadnienie farb opartych na produktach organicznych pochodnych aniliny, chociaż w dobie obecnej stanowią one najpoważniejszą część produkcji farb do włosów.

Brak obszerniejszych publikacji świadczy o tym, że pomysłne rozwiązywanie tego zagadnienia napotyka na duże trudności, przy czym opracowane już receptury i sposoby produkcji są przeważnie tajemnicami wytwórni.

RYS HISTORYCZNY ZDOBNICTWA WŁOSÓW (1, 3)

Sztuka farbowania włosów była stosowana od czasów najdawniejszych przez kobiety i mężczyzn starożytnego Wschodu.

Otwarcie piramid egipskich dało niezmiernie bogate materiały historyczne dotyczące między innymi i kosmetyki. Kultura ciała stała w starożytnym Egipcie bardzo wysoko. Znane były kąpiele, nacieranie maściami i olejami przepojonymi olejkami eterycznymi. Do ozdabiania oprawy oczu i włosów stosowano różnorodne kombinacje siarczków i tlenków metalicznych, zwanych „koholami”, a z surowców roślinnych — hennę, tj. utarte na proszek liście lawsonii.

Wg Lucasa (3) przy analizie 61 próbek kochoi antycznego Egiptu stwierdzono, że w przeważnej ilości zawierały one siarczek ołowiu, a następnie tlenki i rudy miedzi, siarczek antymonu, ochrę brunatną, magnetyt itp.

Wiedzę kosmetyczną przejęły z Egiptu inne ludy Wschodu, a następnie Grecy i Rzymianie.

Grecka mitologia przypisuje wynalazek farb do włosów Medei.

Pierwsze kompozycje barwiące zostały użyte przez Helenów przypuszczalnie około 300 lat p.n.e. Podstawą tych farb była roślina lisimachia zidentyfikowana przez botaników jako *Lythrum salicaria* L. Odwary jej nadają włosom kolor szatynowy.

Rzymianie przejęli od Greków i Egipcjan stosowanie lysimachii i henny, a następnie rozszerzyli barwierskie surowce kosmetyczne o hypericon (*Hypericum perforatum*), sok z liści cyprysu oraz z nadwocni orzecha włoskiego.

Podbój Galii zapoznał Rzymian z nowym typem koloru włosów — jasny blond. Ciemne z natury Rzymianki pragnąc uzyskać jasne włosy sprowadzały z Galii mydło zwane *sapo gallicus*, które było pierwszym „kosmetykiem” eksportowanym z terenu obecnej Francji i Niemiec. Mydło takie w postaci stałej i płynnej preparowano z łożu i popiołu. Najwykwintniejszy gatunek wyrabiany był z łożu koziego i popiołu bukowego. Częste nacieranie i mycie włosów wysoko alkalicznym produktem powodowało stopniowe rudzenie, a następnie rozjaśnianie się włosów. Należy dodać, iż mydło to służyło początkowo jako „kosmetyk” upiększający i smarowano nim włosy jak brylantyną. W czasach późniejszych jasne włosy przestały być modne i malowano je na czarno, szatynowo, a w okresie panowania cesarza Heliogabala — nawet na niebiesko.

Pliniusz starszy podaje następujący przepis na czarną farbę typu „mineralnego”. „Do ołowianego naczynia wrzucić miarę pijawek i zalać je dwoma miarami octu. Mieszaninę pozostawić na 60 dni”.

Oprócz octanu ołowiu wytworzonego w ten sposób używano do farbowania włosów również siarczków i tlenków metalicznych.

Sredniowiecze, odrzucając wszystkie zdobyczne światła antycznego, nie tylko nic nie wniosło w dziedzinie zdobnictwa włosów ale usilnie niszczyło dokumenty i ślady zdobyczy dawnych wieków. Jedynie Wschód — spadkobierca wiedzy dawnego Egiptu — w dalszym ciągu stosował i ulepszał przepisy otrzymane w spuściźnie.

Do Europy kult piękna, a z nim i środki upiększające, wprowadziły dopiero wyprawy krzyżowe. W tym czasie zaczęto używać „ulepszonych” farb ołowianych, mianowicie tzw. „ciast ołowianych”. Substancje te, mniej przykre w zapachu i czystsze od „mixture” opisanych przez Pliniusza, były jednocześnie bardziej od nich trujące, składały się bowiem z mieszanin siarczku ołowiu z wapnem niegaszonym i skrobą.

Od końca średniowiecza do początku wieku XVII stały się modne jasne włosy. Ciemne Wenecjanki uzyskiwały słynny kolor „blond veniten” nacierając i myjąc włosy ługiem z popiołu drzewnego z dodatkiem alunu. Włosy zwilżone alkalicznymi roztworami poddawane były długotrwałemu działaniu promieni słonecznych. Po pewnej ilości takich zabiegów włosy stopniowo rudziały, a następnie przybierały ciepły, złotorudy kolor.

W tym okresie Wenecja wyrabiała farby do włosów najbardziej poszukiwane na rynkach europejskich.

W następnych wiekach rozpoczęto stosowanie do włosów pudrów złocistych, fioletowych, a przede wszystkim rudych opartych na naturalnej *terra di Siena* lub żółtych ochrach

zmieszanych ze sianą. Potem wprowadzono pudry białe, których użycie trwało do czasów I cesarstwa.

Wiek XIX cechuje rozwój chemii nieorganicznej, a zatem powstaje duża różnorodność farb opartych na solach metali. Farby te przez długie lata były stosowane do zdobnictwa włosów, wypierając powoli z użycia farby roślinne. W wieku XX z kolei częściowo zaniedbano używania farb mineralnych wskutek wynalezienia i zastosowania współczesnych farb organicznych.

CZĘŚĆ OGÓLNA

WSPÓŁCZESNE FARBY DO WŁOSÓW

Stosowane obecnie środki trwale barwiące włosy można podzielić na cztery zasadnicze grupy:

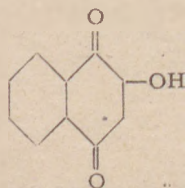
1. Farby roślinne.
2. Mieszane farby roślinno-mineralne.
3. Farby mineralne.
4. Farby organiczne syntetyczne.

1. Farby roślinne

Jest to najstarszy rodzaj farb dziś coraz mniej stosowanych na skutek konieczności długotrwałych zabiegów w procesie farbowania.

Głównym surowcem stosowanym przy produkcji tego gatunku farb jest henna — sproszkowane liście rośliny *Lawsonia alba* L. rodz. *Lythraceae*, uprawianej na szeroka skalę w Egipcie i w Indiach.

Składnikiem czynnym henny jest lawson: 2-hydroksy-1,4-naftochinon występujący w ilości około 1% w liściach suchych.



Oprócz tego liście zawierają 5 do 6% kwasu galusowego, którego obecność jako środka „bejcującego” włosy przyczynia się do szybszego i mocniejszego utrwalenia barwnika (1, 4).

Lawson utlenia się na powietrzu wobec ciepła i wilgoci. Nie barwi bawełny i innych włókien celulozowych, natomiast wykazuje powinowactwo do włosów, wełny i innych substancji keratynowych.

Henna użyta bez dodatków barwi włosy w zależności od ich koloru. Włosy białe, jasnobłond i tlenione barwi na kolor marchewkowoczerwony, popielate — na brązowoczerwono, szatynowe i kasztanowe — na mahoń z efektywnym, rudawym odcieniem.

Dodatek innych surowców roślinnych tuszuje czerwony kolor nadawany przez hennę oraz pozwala na uzyskanie odcieni od jasnobłond do głębokiej czerni.

Takie właśnie wyniki można otrzymać stosując mieszaniny henny i rengu, tj. sproszkowanych liści krzewu indygowego *Indigofera tinctoria* L. rodz. *Papilionaceae* i odmian (1, 5, 6).

Liście zawierają barwnik w postaci glikozydu indykanu $C_{14}H_{17}O_6N \cdot 3H_2O$ oraz enzym indimulsynę, rozkładający indykan na glikozę i indoksył (7).

Liście indygowe użyte bez dodatku henny zabarwiają włosy na nietrwały i nieatrakcyjny czarnoszary kolor, natomiast zmieszane z henną stanowią klasyczną farbę do włosów.

Obecnie farba ta jest mało stosowana, gdyż wymaga długotrwałych zabiegów w trakcie farbowania. Np. dla uzyskania czarnego koloru potrzeba dwu- do trzygodzinnego kontaktu farby z włosiem.

Mieszanie henny z innymi surowcami roślinnymi, jak np. korzeniami rabarbaru chińskiego, liśćmi orzecha włoskiego, galasówkami, służą do otrzymywania kolorów jasnorudych, żółtorudych i tycjanowskich.

Oprócz wyżej podanych surowców pochodzenia roślinnego używa się niekiedy w zdobnictwie włosów liści herbaty, koszyczków kwiatowych rumianku, znamion szafranu, łupin cebuli, lecz nie dają one trwałych zabarwień i nie mogą być brane pod uwagę jako rzeczywiste farby do włosów.

2. Farby roślinno-mineralne

Przez zmieszanie surowców roślinnych z metalami lub ich solami można uzyskać trwałe i efektowne farby do włosów.

Jako przedstawiciel tego gatunku farb może służyć klasyczny Rastick Yuzy używany przez kobiety Wschodu.

Rastick jest to czarna substancja o konsystencji pasty, otrzymana przez ogrzewanie upalonych i sproszkowanych galasówek ze sproszkowanym żelazem i miedzią.

Po dwugodzinnym kontakcie z włosami Rastick nadaje im czarny kolor, pogłębiający się w trakcie powtórnego nałożenia i przechodzący w końcu w piękną, błyszczącą czerń (5).

Tak w farbach roślinnych, jak i w mieszanych roślinno-mineralnych rolę czynnika farbującego odgrywa henna. Już dodatek żelaza sproszkowanego tuszuje właściwy jej, marchewkowoczerwony kolor i pozwala na uzyskanie ładnego koloru blond. Dodatek soli miedzi, żelaza, niklu, kobaltu daje możliwość uzyskania bardzo efektownych farb, których odcienie można regulować przez zmniejszenie lub zwiększenie procentowej zawartości określonej soli mineralnej względnie ich mieszaniny.

Ten gatunek farb posiadając wiele cech dodatnich, jak nieszkodliwość pod względem zdrowotnym, możliwości użytkowania trwałych, pięknych i naturalnych odcieni, ma tę ujemną stronę, że stosowanie go wymaga skomplikowanych zabiegów.

3. Farby mineralne

Farby mineralne stanowią bardzo liczną grupę produktów opartych na solach srebra, miedzi, żelaza, niklu, kobaltu, manganu, bizmutu, ołowiu i rtęci. Związki rtęci i ołowiu, jako trucizny są niedozwolone do użycia przez ustawy sanitarne wszystkich krajów. Niektóre państwa nie dopuszczają soli bizmutu oraz ograniczają stosowanie soli miedzi.

Zasada barwienia roztworami soli mineralnych polega na wytrącaniu bezpośrednio na włosach barwnych metali, lub ich siarczków i tlenków.

Farby tego typu produkuje się przeważnie w dwóch flakonach. Pierwszy zawiera roztwór soli mineralnej, drugi — roztwór środka redukującego. Jako reaktorów używa się pyrogalolu, taninę, siarczki i wielosiarczki alkaliczne. Po nałożeniu obu płynów na włosy wytrąca się na ich powierzchni jak gdyby lustro metaliczne odporne na mycie i ścieranie.

W praktyce nie robi się farb opartych na jednym związku. Mieszanie różnych soli daje wyniki bardziej efektowne, gdyż występuje kompleksowe działanie soli metali na skutek wzmacniania zdolności barwierskich jednego komponentu przez inne. W ten sposób niewielki dodatek soli miedzi, kobaltu lub niklu do farby na podstawie azotanu srebrowego zwiększa trwałość koloru i daje możliwość rozwinienia i urozmaicenia efektów farbowania.

Jakkolwiek wyniki otrzymywane przy stosowaniu farb mineralnych są znacznie mniej naturalne i efektowne niż przy użyciu farb roślinnych, to jednak szybki i nieskomplikowany sposób farbowania, tanie i łatwo dostępne chemikalia używane do produkcji spowodowały, że farby te na długi okres czasu wyparły z rynków farby roślinne.

4. Farby organiczne syntetyczne

Farby organiczne syntetyczne, często nazywane pochodnymi aniliny, utleniającymi, a także farbami przenikającymi, gdyż rzeczywiście przenikają osłonkę (*cuticulum*) włosa i zabarwiają jego korę.

Jest to grupa nowoczesnych farb bardzo prostych w użyciu, o najwyższych zdolnościach barwierskich spośród wszystkich wymienionych rodzajów farb do włosów.

Produkty te składają się przeważnie z aromatycznych dwuamin i aminofenoli, które pod wpływem środków utleniających dają dwuiminy, chinony, chinonodwuiminy, a w końcu kompleks chromoforowy typu zasady Bandrowskiego (8).

Składniki używane do farb utleniających są w większości przypadków toksyczne i mogą spowodować nie tylko zewnętrzne obrażenia skóry, ale w szczególności ciężkich przypadkach — nawet zatrucia wewnętrzne.

Niewątpliwie dużą rolę odgrywa umiędzynarodowe i ostrożne stosowanie tych środków. Często osoba nie wykwalifikowana stosując farbę może spowodować mniejsze lub większe uszkodzenia skóry. Ta sama farba w rękach doświadczonego fachowca będzie środkiem nieszkodliwym.

Otrzymanie dobrej i nieszkodliwej farby do włosów na podstawie pochodnych aniliny jest więc zagadnieniem nie tylko trudnym, ale i odpowiedzialnym. Oczywiście istnieją dobre i nieszkodliwe środki tego typu, są one jednak utrzymywane w tajemnicy przez nieliczne firmy, które wyspecjalizowały się w tej dziedzinie.

Farby utleniające zostały wprowadzone do kosmetyki przez Monneta, który zastosował p-fenylendwuaminę jako farbę do włosów (1883 r.) (1).

Produkt ten dając możliwości uzyskania bardzo ładnych i naturalnych kolorów jest jednocześnie szkodliwy dla zdrowia.

W poszukiwaniu środków dających równie dobre efekty barwierskie jak p-fenylendwuamina, lecz nie posiadających jej ujemnych stron, próbowano używać jej pochodne metylowe, etylowe, alkylowe oraz inne zasady aromatyczne, jak aminofenole, toluenodwuaminy, aminoanizole itd. (9).

Farby uzyskane na podstawie tych związków były bardzo dobre, ale kwestia ich nieszkodliwości pozostała nadal nie rozwiązana, gdyż niektóre z nich okazały się jeszcze bardziej toksyczne niż p-fenylendwuamina.

Chemikalia używane jako półprodukty w przemyśle farb do włosów są przeważnie mieszanekami dwuamin aromatycznych z aminofenolami lub dwufenolami. Zakłady produkujące te zestawy farbujące nie oznaczają gotowych produktów nazwami chemicznymi, lecz pewnymi nazwami fan-

tazyjnymi w zależności od wytwórcy. Na przykład zakłady Bayera wypuszczają je pod nazwą „Ursole”, Höchst jako barwniki „Nako”, Ciba jako „Fureiny” itp. (9).

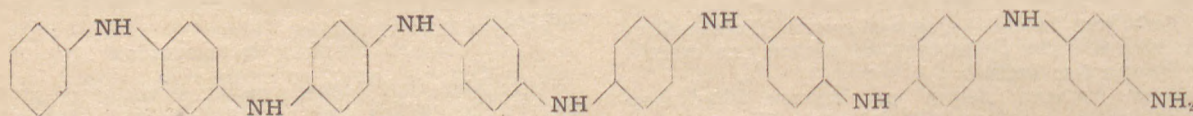
Ze względów zdrowotnych wszystkie te produkty są nieodpowiednie do farbowania włosów, natomiast nadają się do barwienia futer. W wielu jednak przypadkach producenci stosują je do celów kosmetycznych i praktycznie na rynku światowym znajdują się duże ilości farb do włosów bazowanych na „Ursołach” i „Nako”. Piękne efekty barwierskie, prosty i prędko sposób stosowania spowodowały, że znajdują one szerokie rzesze użytkowników, chociaż oficjalne instytucje sanitarne zwalczają stosowanie tych farb.

CHEMIZM UTLENIANIA PRODUKTÓW POCHODNYCH ANILINY

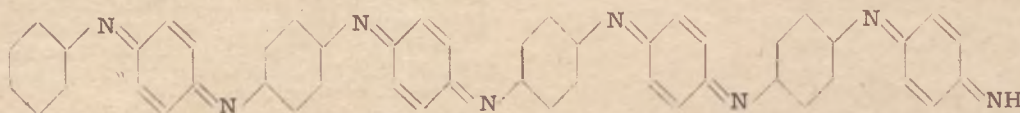
Procesy chemiczne zachodzące przy utlenianiu tych związków są skomplikowane i nie we wszystkich przypadkach dokładnie zbadane.

Najlepiej zbadanym procesem jest reakcja tworzenia się czerni anilinowej przy utlenianiu aniliny. Chociaż anilina nie wchodzi w rachubę jako składnik farb do włosów, to jednak na procesie jej utleniania można przykładowo przedstawić mechanizm reakcji omawianych farb do włosów.

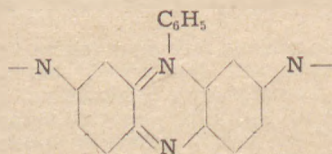
Według badań Willstättera i Greena (10) oraz Goldschmidta (7) przy utlenianiu aniliny powstaje leucokwiazek utworzony z połączenia się 8 cząsteczek aniliny



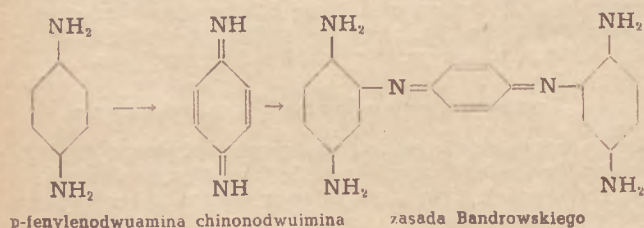
przez dalsze odszczepienie wodoru i każdorazowe tworzenie się rdzenia chinoidowego powstaje związek o wzorze



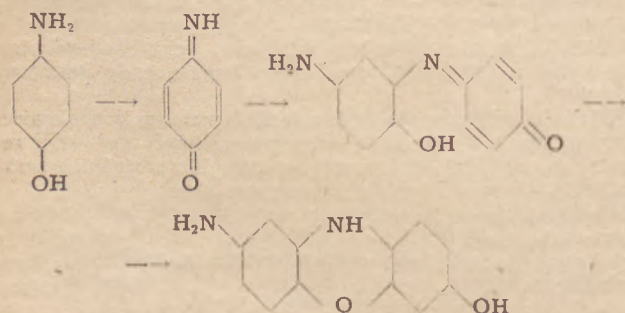
Według Greena te produkty utleniania należy uważać za wstępne stadium tworzenia się czerni anilinowej, której przypisuje się następujący wzór:



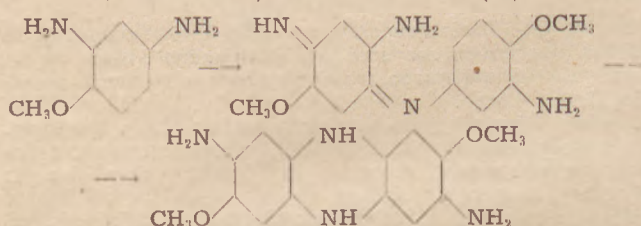
Dość dobrze poznano proces utleniania p-fenylendwuaminy. (8). Pod wpływem środka utleniającego p-fenylendwuamina łatwo zamienia się w nietrwałą chinonodwuaminę, przechodzącą następnie w zasadę Bandrowskiego



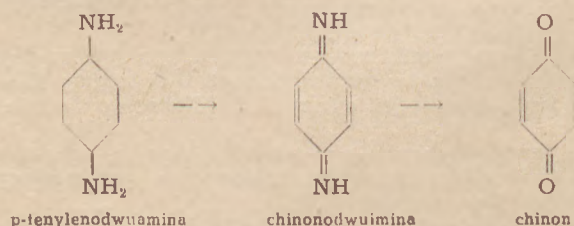
Utlenianie p-aminofenolu powinno przebiegać w sposób następujący (10):



Schemat utleniania 2,4-dwuaminoanizolu (10):



Wyżej podane przykłady wskazują, że pochodne aniliny przy utlenianiu się dają jako produkty przejściowe chinoniminy i chinonodwuiminy. Związki te mogą hydrolizować na chinony, co można zaobserwować na przykładzie p-fenylendwuaminy



Istotnie Erdman (1) badając proces utleniania p-fenylendwuaminy stwierdził obok chinonodwuiminy obecność pewnych ilości chinonu. Obecności tych związków przejściowych niektórzy badacze przypisują drażniące działanie p-fenylendwuaminy.

CHARAKTERYSTYKA WAŻNIEJSZYCH ZWIĄZKÓW UŻYWANYCH W ZDOBNICTWIE WŁOSÓW



p-fenilenodwuamina. Czysta p-fenilenodwuamina występuje w postaci bezbarwnych, łatwo utleniających się na powietrzu kryształków o t. t. 140 °C. Jest to zasada tworząca sole z dwiema cząsteczkami kwasu, dość dobrze rozpuszczalna w wodzie i alkoholu. Na jej podstawie można otrzymać gamę pięknych blond i czarnych farb do włosów.

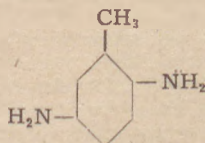
p-fenilenodwuamina uważana jest za najbardziej toksyczną spośród produktów używanych w zdobnictwie włosów. Tę toksyczność czy drażniące działanie jedni autorzy tłumaczą własnościami samej p-fenilenodwuaminy, inni znowu sądzą, że pochodzą one od produktów przejściowych tworzących się w trakcie jej utleniania, a mianowicie chinonu i chinonodwuiminy. Ta ostatnia jest prawdopodobnie najbardziej szkodliwa ze względu na własność łatwego łączenia się z białkami skóry i włosów (8).

Wypadki zaburzeń w organizmie występują przeważnie już po 20—30 minutach po nałożeniu farby. Objawiają się one jako zapalenie spojówek, podrażnienie błon śluzowych, jelit, żołądka, w wypadkach zaś cięższych — jako łuszczenie się i zaczerwienienie skóry, wypryski itd.

Obecnie, wobec możliwości otrzymywania tych produktów w stanie chemicznie czystym i wyspecjalizowania się fachowców w stosowaniu tego gatunku farb, wypadki zatrucia zdarzają się bardzo rzadko, niemniej jednak należy pamiętać, że człowiek uczulony na ten związek pozostanie nań wrażliwy do końca życia, chociażby stosował do farbowania włosów produkt najczystszy i gatunkowo najwyższy.

Stosowanie p-fenilenodwuaminy jako zasady jest zabronione przez ustawy kosmetyczne prawie wszystkich krajów, co nie zmienia faktu, że w handlu spotyka się duże ilości farb do włosów opartych na czystej p-fenilenodwuaminie lub też wchodzi ona do tych farb jako jeden ze składników. Na przykład Ursol D — p-fenilenodwuamina, Ursol RH, NZ, RHG — mieszanina p-fenilenodwuaminy z rezorcyną, Ursol A, DF, SA — z 2, 4-dwuaminoanizolem.

Orto i m-fenilenodwuaminy mają cechy podobne do odmiany para.



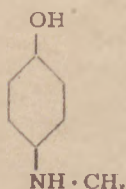
p-toluenodwuamina (2,5 — dwuaminotoluen). Brązowe kryształy o t. t. 64 °C, rozpuszczalne w wodzie i alkoholu. Niektórzy autorowie zalecają ją jako środek mniej trujący niż p-fenilenodwuamina, inni uważają, że jest tak samo szkodliwa, ponieważ utlenia się poprzez drażniące chinonoiminy.

p-toluenodwuamina służy do otrzymywania farb czarnych. Używa się jej z domieszką innych związków pochodnych aniliny, gdyż sama nie daje ładnych kolorów.

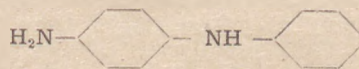


p-aminofenol — Rodinal (4-aminofenol). Bezbarwne kryształy brunatniejące na powietrzu, o temperaturze topnienia 184 °C. Rodinal jest rozpuszczalny w wodzie i alkoholu. Służy do otrzymywania farb o brązowej tonacji. Mieszany w odpowiednim stosunku z p-fenilenodwuaminą barwi włosy na kolor złoty, rudy i jasnoszary, których to odcieni nie da się uzyskać za pomocą samej p-fenilenodwuaminy.

O-aminofenol ma własności podobne do p-aminofenolu. Aminofenole są mniej drażniące niż dwuaminy aromatyczne, powodują jednak podrażnienie wrażliwej skóry.

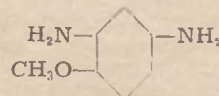


P-metyloaminofenol — t. t. 85 °C. Siarczan p-metyloaminofenolu, zwany Metolem, używa się powszechnie w fotografii jako wywołowyacz. W zdobnictwie włosów stosuje się go jako składnik do farb o tonacjach orzechowych. Uważany jest za mało szkodliwy (1).



P-aminodwufenyloamina. Fenylo pochodna p-fenylodwuaminy, dość trudno rozpuszczalna w wodzie. Nadaje czarny kolor z szarawym połyskiem łatwym do stuszowania przez niewielki dodatek Metolu. Uważana jest za nie trującą (8).

Naftalenodwuaminy. $\text{NH}_2\text{—C}_{10}\text{H}_6\text{—NH}_2$. Używane w zdobnictwie włosów 1,2; 1,4; 1,8-naftalenodwuaminy dobrze rozpuszczalne w alkoholu odznaczają się dobrymi własnościami farbującymi. Uważane są za mało szkodliwe (11).



Dwuaminoanizol służy do otrzymywania ciemnych tonacji.

Ponadto używa się chlorowodorów, siarczanów i nitro pochodnych dwuamin aromatycznych. Związki te nie są objęte dla zdrowia; szczególnie drażniaco działają chlorowodorki fenilenodwuamin i pochodne nitro.

W poszukiwaniu środków dających piękne efekty barwierskie, ale nie trujących, od dawna prowadzono prace mające na celu usunięcie toksycznego i drażniącego działania pochodnych aniliny. Pierwszym etapem było otrzymanie i zastosowanie do farb do włosów kwasów sulfonowych dwuamin aromatycznych i aminofenoli.

Istotnie, otrzymano produkty nie powodujące obrażeń skóry i odznaczające się całkowitą nieszkodliwością w działaniu na organizmy nie uczulone, ale z tak obniżonymi własnościami barwierskimi, że praktycznie do farbowania prawie się nie nadają, szczególnie jeżeli chce się otrzymać ciemne farby.

Ciekawe prace nad wyeliminowaniem elementu toksyczności bez zmniejszenia zdolności barwierskich p-fenilenodwuaminy prowadził Meyer (1, 5, 13), który badania swoje oparł na założeniu, że własność drażnienia skóry pochodzi od zasadowości amin. P-fenilenodwuamina jako zasada tworzy sole z kwasami wydzielanymi z organizmu przez transpirującą skórę. Pot zawiera między innymi kwas masłowy, który łącząc się z p-fenilenodwuaminą tworzy maślan — ciało białe, bezkształtne, trudno rozpuszczalne w wodzie. Maślan umiejscowione w porach skóry, zatykają przewody kanałów gruczołów potowych i łojowych powodując zaburzenia w ich czynnościach. Tym właśnie tłumaczy Meyer, że podrażnienia i uszkodzenia skóry po wyfarbowaniu włosów p-fenilenodwuaminą występują przede wszystkim u osobników o silnie pocącej się głowie, skłonnych do łojotoku, egzem, po-krzywek i liszajów.

Aby uniknąć tworzenia się maślanów, Meyer zmniejszał alkaliczność p-fenilenodwuaminy przez zablokowanie jednej grupy NH_2 jednokarboksylowym kwasem organicznym. Otrzymany związek zachowując siłę barwierską typową dla p-fenilenodwuaminy nie posiada jej cech trujących.

W ciągu dwóch lat doświadczeń, które Meyer prowadził na zwierzętach i ludziach, nie było ani jednego przypadku schorzenia wewnętrznego czy uszkodzenia skóry, nawet przy podskórnym wprowadzaniu środka do organizmu.

W końcu należy wspomnieć o najnowszych środkach proponowanych do farbowania włosów (8, 14, 15), jak trójhydroksybenzen, trójhydroksynaftalen, trójhydroksytoluen względnie ich pochodne zawierające alkile, oksyalkile i inne grupy podstawione do pierścienia.

Ze względu na niedostateczną trwałość tych substancji przechowuje się je pod postacią związków trójacetylowych, które przez dodatek środka alkalicznego zmydlają się do trójhydroksyzwiązków. Te ostatnie pod wpływem tlenu atmosferycznego zamieniają się na włosach w związki przypominające chinony nadając włosom kolory od czerwonego do czerwono-brązowego.

Zaletą tych środków jest ich nieszkodliwość w działaniu na organizm, natomiast ograniczone możliwości uzyskania większej gamy barw nie rokuje im szerszego zastosowania w zdobnictwie włosów.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Całość pracy podzielono na dwie części:

I. Opracowanie farb roślinnych i mieszanych roślinno-mineralnych.

II. Opracowanie farb organicznych syntetycznych.

I. FARBY ROŚLINNE I ROŚLINNO-MINERALNE

Jak podano w części ogólnej, te gatunki farb wymagają skomplikowanych zabiegów podczas procesu farbowania, jednak wprowadzenie ich na rynek jest konieczne, aby nie pozbawiać możliwości farbowania włosów ludzi nie mogących na skutek uczulenia stosować farb pochodnych aniliny.

Prace doświadczalne podzielono na dwa etapy:

1. Zbadanie możliwości bazowania farb na krajowych surowcach roślinnych.

2. Opracowanie receptur, wykonanie laboratoryjnych prób wyfarbowania na włosach martwych, doświadczalne farbowanie włosów żywych, obserwacja trwałości zabarwienia w czasie oraz na skutek działania warunków atmosferycznych.

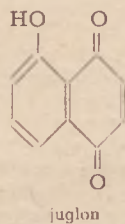
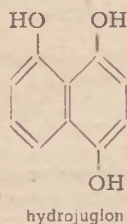
Etap 1

W poszukiwaniu surowca roślinnego, pochodzenia krajowego, którego obecność w mieszaninach farbujących włosy nadawałaby trwałość substancjom chemicznym nie dającym włosom trwałych zabarwień, zbadano i określono użyteczność liści i nadowocni orzecha włoskiego — *folium et pericarpium Nucum Juglandis* L. rodz. *Juglandaceae* — oraz kory kruszyny — *cortex Frangulae*.

Liście. Surowcem są wysuszone liście z drzewa *Juglans regia* L. rozpowszechnionego w całej Europie środkowej.

Nadowocnia. Soczysta, zielona okrywa owocu, która przy suszeniu marszczy się i brunatnieje.

Liście w mniejszych, nadowocnia w większych ilościach zawierają kwas galasowy, elegowy, hydrojuglon oraz produkt jego rozpadu juglon L-hydroksynaftochinon. (16).



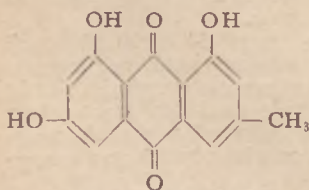
Wychodząc z pokrewieństwa juglonu z ciałem barwiącym lawsonii — β -hydroksynaftochinonem — przeprowadzono próby użycia nadowocni i liści orzecha jako podstawy do farb zamiast importowanej henny.

Dla wypróbowania własności barwiących świeżej nadowocni orzecha wykonano z niej wyciągi wodne, alkoholowe i olejowe. Przetworami tymi barwiono włosy odtłuszczone za pomocą umycia ich dość alkalicznym szamponem. Po wysuszeniu i ponownym wymyciu włosów okazało się, że jedynie nalewka alkoholowa ma pewne własności barwiące, natomiast wyciągi wodny i olejowy są bezwartościowe.

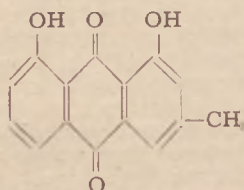
Identyczne próby wykonane z suszoną nadowocnią i suszonymi liśćmi orzecha włoskiego dały wyniki całkowicie ujemne.

Zastosowanie sproszkowanych liści pod postacią gorącej pasty nakładanej na włosy również nie dało efektu.

Kora kruszyny — *cortex Frangulae* L. rodzina *Rhamnaceae*. Surowiec ten zawiera między innymi 2–7% glikozydów rozpadających się na glikozę i pochodne antrachinonu, jak



trójhydroksymetyloantrachinon
oraz pochodne flawonowe (16).



dwuhydroksymetyloantrachinon

W celu wypróbowania zdolności farbujących kory kruszyny wykonano z niej wyciągi wodne i alkoholowe z dodatkami różnych ilości pyrogalolu lub boraksu, którymi barwiono próbki odtłuszczonego włosów.

Z przetworów tych jedynie nalewka alkoholowa z 3-procentowym dodatkiem pyrogalolu lekko zafarbowuje włosy nadając im złocistozielony kolor.

Zastosowanie sproszkowanej kory kruszyny pod postacią gorącej pasty nakładanej na włosy również dało w wyniku to samo zabarwienie.

Te słabe zdolności farbujące starano się wzmocnić przez dodatek różnych soli mineralnych, produktów organicznych i surowców roślinnych. W tym celu sporządzono szereg kompozycji, w których skład oprócz kory kruszyny wchodziły sole miedzi, żelaza, niklu, pyrogalol i sproszkowane liście orzecha włoskiego. Mieszaninami tymi wyfarbowano próbki włosów postępując w sposób przyjęty dla farbowania farbami roślinnymi, a mianowicie przez nakładanie na czyste, odtłuszczone włosy pasty utworzonej przez rozmieszanie farby z wrzącą wodą. Następnie włosy zabezpieczono przed stratą ciepła i wilgoci.

Ogółem wykonano około 30 zestawów farbujących, które pozwoliły na uzyskanie jasnych, rudych, szatynowych, a nawet czarnych kolorów. Farby te jednak nie były trwałe i po umyciu bardzo jaśniały, przy czym nie udało się uzyskać kolorów naturalnych, odpowiadających włosom nie farbowanym.

Stwierdzono, że w obecności pyrogalolu kora kruszyny daje wyraźny złotozielonkawy kolor, którą to cechę można wykorzystać przy opracowaniu farb na podstawie henny dla stuszowania jej marchewkowoczerwonego koloru.

Etap 2

Wobec nieudania się prób bazowania farb roślinnych i roślinno-mineralnych na krajowych surowcach opracowano receptury w oparciu o hennę, która, jak podano w części ogólnej, jest doskonałą podstawą do otrzymania dużej gamy trwałych i ładnych farb.

W celu otrzymania preparatów barwiących wykonano szereg kompozycji przez zmieszanie henny z różnymi ilościami surowców roślinnych i soli mineralnych. Użyto następujące surowce roślinne: korę kruszyny, liście bergamii, liście orzecha włoskiego; z surowców mineralnych: siarczan miedziowy, siarczan żelazowy, żelazo zredukowane, azotan kobaltawy; z farb ziemnych: tlenek żelazowy i terra di Siena, a z surowców chemicznych organicznych: pyrogalol. Ogółem wykonano około 70 zestawów, którymi wyfarbowano próbki martwych, nie tlenionych włosów. W wyniku oceny uzyskanych kolorów wyeliminowano z farb siarczan żelazowy dający szarawe odcienie, tlenek żelazowy nadający włosom lepkość i szorstkość i azotan kobaltawy dający nienaturalne, wiśniowoczerwone refleksy.

Najlepsze wyniki dały kompozycje henny z dodatkiem siarczanu miedziowego, żelaza zredukowanego, pyrogalolu i terra di Siena. Wprawdzie terra di Siena jako nierozpuszczalna farba ziemna nie barwi właściwie włosów, ale jej dodatek w dużym stopniu wpływa na ożywienie i „wypełnienie” koloru. Pyrogalol wzmacnia i utrwala farbę.

Po wyselekcjonowaniu najkorzystniejszych kolorów dalsze próby prowadzono na włosach żywych modyfikując farby w kierunku jak najdalej sięgającego upodobnienia ich do barwy naturalnych, nie farbowanych włosów.

Ze względu na zbyt obszerny materiał doświadczalny, nie podaje się szczegółowego opisu prób, natomiast przykładowo wymienia się kilka zestawów charakterystycznych dla poszczególnych grup kolorów (w %):

Tonacje jasne	I	II	III
henna sproszkowana	91	87	86
CuSO ₄ · 5H ₂ O	3	5	7
pyrogalol	2	3	3
terra di Siena	4	5	4
Tonacje szatynowe	I	II	
henna sproszkowana	68	65	
kora kruszyny spr.	9	9	
CuSO ₄ · 5H ₂ O	13	15	
żelazo zredukowane	1	1	
terra di Siena	6	7	
pyrogalol	3	3	
Tonacje czarne	I	II	
henna sproszkowana	67	61	
kora kruszyny spr.	9	9	
CuSO ₄ · 5H ₂ O	13	15	

Tonecje czarne	I	II
żelazo zredukowane	2	3
parogalol	3	5
terra di Siena	6	7

Farby te dobrze nadają się do tuszowania siwizny. Wada ich jest brak kolorów popielatego i jasnego blondu. Uzyskać te kolory można jedynie przez dodatek do henny sproszkowanych liści indygowych, których uzyskanie następuje jednak bardzo duże trudności.

Z farb czysto roślinnych opracowano kolory tycjanowskie. Składają się one z mieszanin odpowiedniego stosunku henny z liśćmi orzecha włoskiego i korą kruszyny. Są to farby dekoracyjne, do tuszowania siwizny nie nadają się, gdyż barwią białe włosy na czerwonożółty kolor.

Sposób produkcji omawianych farb roślinnych i roślinno-mineralnych jest bardzo prosty. Polega on na dokładnym wymieszaniu w odpowiednim mieszalniku surowców sproszkowanych i przesianych przez sita o określonym prześwicie oczek.

Gotowe preparaty chronione od dostępu światła i powietrza mogą być przechowywane około dwóch lat.

W porównaniu z prostym, nieskomplikowanym procesem barwienia farbami organicznymi syntetycznymi i mineralnymi farby omawiane wymagają kłopotliwych zabiegów przy nakładaniu na włosy, a następnie kilkakrotnego mycia. Wady te są w zupełności zrekomensowane przez możliwość uzyskania bardzo naturalnych, ładnych kolorów przy jednoczesnym zachowaniu elastyczności i połysku włosa.

Poniżej podane są wyniki obserwacji doświadczeń przeprowadzanych na włosach żywych:

1. Farby są całkowicie nieszkodliwe dla zdrowia ludzkiego i włosów. Można nawet stwierdzić, że na włosy wpływają dodatnio w sensie pewnego ich wzmocnienia.

2. Ta sama farba nałożona w identycznych warunkach na różne włosy może dać kolory różniące się od siebie o kilka tonów. Zjawisko to polega na indywidualności włosów u poszczególnych osób.

3. Szybkość przyjmowania i intensywność zabarwienia w dużej mierze zależy od gatunku włosów. Mianowicie włosy grube farbują się łatwo, prędko i trwale. Włosy cienkie i delikatne — znacznie wolniej i trudniej. Również poszczególne części włosa różnie poddają się procesowi farbowania. Tak np. końce włosów i części środkowe łatwiej chłoną farbę niż części włosa znajdujące się bliżej skóry. Zjawisko to występuje na skutek drobnych różnic w budowie włosa, występujących na całej jego długości.

4. Tlenienie włosów, naruszające ich strukturę, wydatnie ułatwia proces farbowania włosów.

5. Przez przedłużenie czasu kontaktu z włosami farb jasnych można otrzymać odcienie ciemniejsze.

6. Bezpośrednio po ufarbowaniu kolor włosów nie jest jeszcze całkowicie ustalony, a siwe włosy dość wyraźnie odznaczają się. Po paru godzinach włosy ciemnieją, a wyrównują się całkowicie na drugi lub trzeci dzień. Najładniejsze są po pierwszym umyciu.

7. Zabawienie utrzymuje się na włosach 3—4 miesiące. Konieczność wcześniejszego retuszu (domalowywanie włosów przy skórze) występuje na skutek odrastania siwych włosów.

8. Mycie i tarcie nie wpływa na zabarwienie. Z biegiem czasu jedynie siwe włosy stają się jaśniejsze, co zresztą występuje przy wszystkich gatunkach farb. Zjawisko to można wytłumaczyć tym, że siwe włosy mają zgrubiałą, gładką korę, która bardzo opornie przyjmuje farbę.

9. Farbowane włosy nie zmieniają się pod wpływem warunków atmosferycznych (słońce, deszcz, klimat morski, klimat górski). Naświetlanie promieniami słonecznymi wpły-

wa nawet bardzo dodatnio nadając im ładne, ciepłe odcienie.

II. FARBY ORGANICZNE SYNTETYCZNE

Ten gatunek farb odznacza się szybkim i prostym sposobem użycia, polegającym na nałożeniu na włosy roztworu farbującego z dodatkiem środka utleniającego. Po uzyskaniu pożądanego zabarwienia nadmiar farby zmywa się.

Największą trudnością zagadnienia farb syntetycznych jest znalezienie takiego produktu wyjściowego, który posiadając wysokie własności barwierskie byłby jednocześnie fizjologicznie nieszkodliwy.

Praktyka wykazała, że używane do produkcji tych farb pochodne aniliny wywołują u niektórych osób stany uczuleniowe. Należy więc liczyć się z tym, że produkt składający zupełnie bezpieczny może działać drażniaco na ludzi skłonnych do uczuleń na związki tego typu.

Sprawy tej jednak nie należy traktować jako wyjątkowej, gdyż znane są powszechnie przypadki uczuleń np. na pyłki kwitnącej trawy, kwiaty prymuli, owoce poziomki, niektóre olejki eteryczne itd., nad czym przechodzi się do porządku dziennego. Literatura podaje (1), że skłonność do uczuleń na pochodne aniliny występują stosunkowo rzadko — przeciętnie w stosunku 1 na 10 000.

Wysokogatunkowa p-fenylenodwuamina stosowana w ostrożny i umietyjny sposób na organizmy nieuczulone bardzo rzadko wywołuje stany zapalne lub zachorowania wewnętrzne. Gdyby więc udało się zastosować jakąś modyfikację tego związku, prowadzącą do usunięcia jego toksyczności, ilość przypadków zachorowań jeszcze by się obniżyła i praktycznie pozostałyby tylko przypadki uczuleniowe. Ponadto aby zmniejszyć prawdopodobieństwo zaistnienia zachorowań na skutek uczuleń, należy wykonywać test ostrożnościowy,* którego zadaniem jest stwierdzenie, czy osobnik pragnący poddać się zabiegowi farbowania włosów nie jest uczulony na preparat farbujący. W tym celu nakłada się małą ilość farby na odtłuszczoną skórę za uchem lub na wewnętrznej części przedramienia. Po wyschnięciu farby smaruje się to miejsce ponownie farbą, suszy, przykłada gazę i zakleja plastrzem. Po upływie 24, a następnie 48 godzin bada się wygląd skóry. W razie pojawienia się najmniejszych oznak podrażnienia nie dokonuje się zabiegu barwienia włosów użytą do wykonania testu farbą.

W pracy nad syntetycznymi farbami do włosów postawiono sobie przede wszystkim za zadanie opracowanie preparatów barwiących w oparciu o produkty całkowicie pozabawione działania trującego i drażniącego.

Prace doświadczalne nad tym zagadnieniem podzielono na 3 etapy:

1. Przebadanie zdolności barwierskiej dostępnych w kraju pochodnych aniliny, używanych w ogólności w przemyśle farb do włosów.

2. Zbadanie własności barwierskich produktów organicznych, dopuszczonych do farbowania włosów przez Rozporządzenie o dozorze nad wyrobem i obiegiem środków kosmetycznych.

3. Poszukiwanie i wypróbowanie nowej substancji barwiącej, odpowiadającej zarówno wymaganiom stawianym przez użytkownika, jak i instytucje sanitarne.

Etap 1.

Badanie zdolności barwierskiej niektórych produktów pochodnych aniliny przedstawia tablica 1. Próby wykonano na martwych włosach tlenionych i nie tlenionych przy użyciu 10-procentowego wodnego roztworu barwnika. Utleniano 3-procentowym roztworem H_2O_2 .

Z tablicy 1 widać, że p-fenylenodwuamina jest produktem dającym w najkrótszym czasie najsilniejsze zabarwienia.

Tablica 1

Lp.	Nazwa związku	Charakterystyka	Czas farbowania w min		Wyniki farbowania	
			włosy		włosy	
			tlenione	nie tlenione	tlenione	nie tlenione
1	p-fenylenodwuamina	fioletowobrazowe kryształy rozp. w wodzie	5	5	czarne	czarne
2	p-aminodwufenyloamina	czarne kryształy rozp. w wodzie	10	15	ciemny szatyn	ciemny szatyn
3	o-aminofenol	brązowe kryształy rozpuszczalne w wodzie	20	20	brązowe	przyciemnienie o brązowym odcieniu
4	p-aminofenol	brązowe kryształy rozpuszczalne w wodzie	20	20	brązowe	przyciemnienie o brązowym odcieniu
5	metol	jasnobrązowe kryształy rozpuszczalne w wodzie	20	20	kasztanowoczerwone	czerwony refleks

Dalsze obserwacje wykazały także, że szybkość przyjmowania farby i intensywność zabarwienia zależą nie tylko od stężenia substancji barwiącej, lecz od ilości środka utleniającego, wydzielającego aktywny tlen do reakcji. Tak więc używając jeden roztwór farby można otrzymać parę odcieni stosując wodę utlenioną o różnych stężeniach. Wreszcie — że tlenienie włosów znacznie skraca okres przyjmowania farby przez włos. Np. dla otrzymania czarnego koloru na włosach tlenionych przy użyciu 10-procentowego roztworu p-aminodwufenyloaminy wystarcza 10-minutowe działanie farby, na włosach nie tlenionych ten czas działania trzeba przedłużyć do 20—25 minut.

Etap 2

Rozporządzenie o dozorze nad wyrobem i obiegiem środków kosmetycznych dopuszcza do farbowania włosów ograniczone ilości pochodnych aniliny w postaci ich kwasów sulfonowych. Z wolnych zasad aromatycznych dozwolone jest jedynie stosowanie p-toluenodwuaminy w ilości 5% w stosunku do gotowego produktu (17).

CHARAKTERYSTYKA NIEKTÓRYCH POCHODNYCH, ANILINY DOZWOLONYCH PRZEZ ROZPORZĄDZENIE O DOZORZE NAD WYROBEM I OBIEGIEM ŚRODKÓW KOSMETYCZNYCH

Kwas p-fenylendwuaminosulfonowy. Występuje pod postacią jasnofioletowego, bardzo delikatnego proszku. Prawie nierozpuszczalny w wodzie. Po 40-minutowym kontakcie z martwymi włosami tlenionymi zabarwia je na kolor jasnobrązowy. Włosy zdrowe, nie tlenione po upływie 1 godziny barwi na kolor popielatoblond.

Kwas p-aminodwufenyloaminosulfonowy. Delikatny, popielaty proszek prawie nierozpuszczalny w wodzie. Nie farbuje nie tylko włosów zdrowych, ale nawet i utlenionych.

Kwas p-aminofenolosulfonowy. Jasnobłękitny proszek prawie nierozpuszczalny w wodzie. Włosów nie farbuje.

Kwas o-aminofenolosulfonowy. Brunatne kryształy prawie nierozpuszczalne w wodzie. Nie farbuje.

Siarczan p-toluenodwuaminy. Delikatny, szary proszek słabo rozpuszczalny w wodzie. Wodne roztwory reagują kwaśno wobec lakmusu. Po zadaniu roztworu małym nadmiarem amoniaku uwalnia się zasada rozpuszczalna w wodzie.

Siarczan p-toluenodwuaminy — użyty bezpośrednio — włosów nie barwi. Substancję barwiącą otrzymuje się przez uwolnienie zasady za pomocą dodatku środka alkalicznego. Najlepszy kolor uzyskuje się przez dodanie amoniaku. Alkaliczowanie sodą względnie boraksem daje kolor czarny, ale z brzydkim zielonym, odcieniem.

Wg prac Meyera (13) fizjologiczna nieszkodliwość kwasów sulfonowych amin aromatycznych polega na obniżeniu ich zasadowości, przez co związki te nie wchodzą w połączenia z substancjami kwaśnymi, znajdującymi się w skórze.

Istotnie, doświadczenia wykazały, że produkty te oznaczają się całkowitą nieszkodliwością w działaniu na organizmy nie uczulone na pochodne aniliny. Sulfonowanie jednak, obniżając własności toksyczne produktów wyjściowych jednocześnie tak zmniejsza ich własności barwierskie, że praktycznie nie mogą one mieć żadnego zastosowania jako farby do włosów.

Ze związków organicznych syntetycznych dozwolonych przez Rozporządzenie o dozorze nad wyrobem i obiegiem środków kosmetycznych do farbowania włosów nadaje się jedynie p-toluenodwuamina oczywiście po odpowiednim zmodyfikowaniu za pomocą innych substancji nadawanego przez nią koloru.

Etap 3

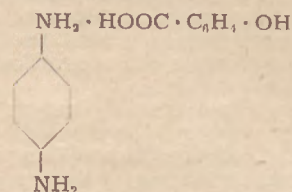
Wobec niemożności zastosowania do farbowania włosów kwasów sulfonowych dwuamin aromatycznych i aminofenoli rozpoczęto poszukiwanie związku posiadającego dobrą siłę barwierską, nie wpływającego ujemnie na zdrowie, a jednocześnie otrzymywanego z substancji wyjściowych, produkowanych w kraju.

Ponieważ z wolnych zasad aromatycznych bezprzecnie najlepsze wyniki tak pod względem szybkości działania, jak i intensywności nadawanego zabarwienia daje p-fenylendwuamina, starano się znaleźć taką jej postać, która nie posiadając toksyczności substancji macierzystej zachowywałaby jednocześnie jej własność barwierską. W poszukiwaniach tych oparto się na pracach Meyera (13) nad usunięciem drażniącego i toksycznego działania p-fenylendwuaminy.

Przez przyłączenie do jednej grupy aminowej p-fenylendwuaminy jednej cząsteczki jednozasadowego kwasu organicznego otrzymał Meyer związki o dobrych własnościach barwierskich i całkowicie nieszkodliwe pod względem zdrowotnym. Otrzymane benzoesany, salicylany, mleczały i galusany p-fenylendwuaminy dawały możliwość otrzymywania silnych, trwałych farb.

Wyeliminowanie toksyczności z p-fenylendwuaminy jest dużym osiągnięciem, bowiem spośród pochodnych aniliny tylko ten związek daje możliwości otrzymania wszystkich odcieni zarówno blond, jak i czerni.

Jako bazy dla otrzymania farb użyto salicylan p-fenylendwuaminy. Synteza tego produktu jest łatwa, przy czym wychodzi się ze związków łatwo dostępnych, produkowanych przez przemysł krajowy.



Salicylan p-fenylendwuaminy występuje pod postacią jasnofioletowych kryształów o jedwabistym połysku. Temperatura topnienia 138—140°C. Bardzo dobrze rozpuszczalny w wodzie i w alkoholu. Roztwory wodne reagują kwaśno (pH około 5).

Tablica 2 ilustruje kolory nadane martwym, nie tlenionym włosom przez wodno-alkoholowe roztwory zawierające od 1 do 6% salicylanu p-fenylendwuaminy.

Roztwór farbujący utrzymywano na włosach 30—35 minut.

Tablica 2

Lp.	Zawartość salicylanu p-fenylendwuaminy w %	Uzyskane zabarwienie
1	1	popielatoblond
2	2	jasnoblond
3	2,5	ciemnoblond
4	3	jasnoszatynowe
5	3,5	ciemniejsze od poprzedniego
6	4	szatynowe
7	5	ciemnoszatynowe
8	5,5	czarne
9	6	bardzo czarne

Już te orientacyjne próby wykazują, że salicylan p-fenylendwuaminy daje możliwość uzyskania gamy kolorów bardzo pożądaných w zdobnictwie włosów.

Roztwory przedstawione w tablicy 2 nie dawały farb dostatecznie „ciągnących” na włos, jednakże odpowiednie uzupełnienie działania barwiącego salicylanu p-fenylendwuaminy przez dodatek substancji wzmacniających farbę i „bejdujących” włosy może pozwolić na otrzymanie produktów zdobniczych wysokiej jakości.

Pierwszym preparatem uzyskanym na podstawie salicylanu p-fenylendwuaminy była trwała farba do brwi i rzęs. Opracowano ją pod postacią proszku, który po rozmieszczeniu z 3-procentowym roztworem wody utlenionej na pastę o konsystencji gęstej śmietany i następnym nałożeniu na włosy brwi i rzęs barwi je po upływie 10—15 minut na czarny kolor utrzymujący się przez okres 3 do 4 tygodni.

Prace nad wpływem produktu zawierającego salicylan p-fenylendwuaminy przeprowadzone pod kątem widzenia jego wpływu na zdrowie przez Klinikę Dermatologiczną Akademii Medycznej w Warszawie wykazały, iż jest on nieszkodliwy w działaniu nawet dla osoby o chorej skórze. Około 600 wyfarbowań oprawy oczy, wykonanych we własnym zakresie, również dało wyniki całkowicie dodatnie. Mianowicie ani w jednym przypadku nie stwierdzono nie tylko zaburzeń wewnętrznych, ale nawet podrażnienia czy zaczerwienienia skóry, powiek lub gałki ocznej. Ponadto badano wpływ omawianego preparatu do trwałego barwienia brwi i rzęs na osoby cierpiące na specjalne schorzenia powodujące uczulenia. Wszystkie wyfarbowania dały wyniki bardzo dobre.

Doświadczenia te były wstępem do starań o wprowadzenie do nowelizującego się rozporządzenia o dozorze nad kosmetykami salicylanu p-fenylendwuaminy jako składnika dopuszczalnego do farb do włosów. Sprawa ta już jest w trakcie rozważań przez czynniki kompetentne.

Obecnie prowadzi się pracę nad otrzymaniem pełnej gamy farb do włosów, w których jako główny składnik barwiący będzie zastosowany salicylan p-fenylendwuaminy.

1. *Cerbelaud R.*: Formulaire de Parfumerie, Paris 1951.
2. *Janistyn H.*: Kosmetisches Praktikum, część IV (1940).
3. *Poucher W. A.*: Perfumes, Cosmetics and Soaps. London 1950.
4. *The Analyst*, t. 63, s. 397 (1938).
5. *Winter F.*: Handbuch der Gesamten Parfümerie und Kosmetik. Wien 1949.
6. *Mierzecki H.*: Kosmetyka dermatologiczna. Wrocław 1950.
7. *Holleman A., Richter F.*: Chemia organiczna. Warszawa 1952.
8. *Jannaway S. P.*: Hairdressing preparations. London 1946.
9. *Guthen R.*: Seifen-Ole-Fette-Wachse, t. 77, s. 289 (1951).
10. *Wittenberger W.*: Seifen-Ole-Fette-Wasche, t. 77, s. 314 (1951).
11. *Janistyn H.*: Riechstoffe, Seifen, Kosmetika. Heidelberg 1950.
12. *Winter F.*: S. P. C., t. 11, s. 1081 (1938).
13. *Meyer H.*: Chemiker Ztg., t. 53, s. 765 (1929).
14. *Lehmann E.*: Seifensieder Ztg., t. 65, s. 850 (1938).
15. *S. P. C.*, t. 25, s. 834 (1952).
16. *Muszyński J.*: Farmakognozja. Wilno 1933.
17. *Krauze S., Nikonorow M.*: Badanie artykułów żywności i przedmiotów użytku. Warszawa 1948.

СОДЕРЖАНИЕ

Производили исследования над получением хороших и безвредных красок для волос.

Константировано непригодность для крашения волос некоторых синтетических продуктов разрешенных санитарным контролем.

Производили испытания получения красок на базе местного растительного сырья.

Разработано режим продукции красок растительно-минеральных и растительных, а тоже для синтетического препарата для крашения бровей и ресниц.

SOMMAIRE

Les recherches ont été faites en vue d'obtention des teintures pour les cheveux d'un bon pouvoir colorant et inoffensives.

On a pu constater que certaines substances synthétiques non interdites par le Ministère de la Santé Publique ne sont pas efficaces pour la coloration des cheveux.

Les expériences ont été faites pour arriver aux teintures à base de produits d'origine végétale du pays.

On a donné des indications pour la fabrication de teintures mixtes végétales-minérales, végétales et pour un produit synthétique pour cils et sourcils.

BONIFACY WIĘCŁAWEK, KRZYSZTOF GUTORSKI

Opracowanie metod produkcji zieleni chlorofilowej i wykorzystanie tego barwnika w przemyśle

STRESZCZENIE

Opisano szereg metod otrzymywania chlorofilu i jego pochodnych ze źródeł dostępnych w Polsce. Wytypowano metodę dającą najlepsze wydajności stosunkowo czystego produktu. Doświadczalnie zbadano zastosowanie otrzymanego produktu w przemyśle farmaceutycznym, kosmetycznym, spożywczym, papierniczym i skórzanym.

1. WSTĘP

Zainteresowanie barwnikiem zieleni roślinnej jest obecnie powszechne. W najnowszej literaturze z dziedziny chemii, farmacji, medycyny i różnych gałęzi przemysłu (1, 2, 3, 4) ciągle napotyka się nowe opracowania, zgłoszenia patentowe o własnościach, zastosowaniu lub produkcji barwnika chlorofilu i jego pochodnych. Szczególnie interesujące są doniesienia o stosowaniu chlorofilu do produktów spożywczych.

Wiadomo, że barwnik chlorofilu nie występuje w zieleni roślinnej w postaci wolnego związku chemicznego. Jest on powiązany z substancjami białkowymi, z którymi tworzy trwałe kompleksy. Trwałość tych związków sprawia, że w przewodzie pokarmowym zostaje zużyta zaledwie niewielka część zawartego w roślinie chlorofilu przyjmowanego przez ustrój (5, 6). Soki trawienne nie mogą odszczepić chlorofilu od jego podłoża. Stwierdzono to zjawisko w ustroju ludzkim badając mocznik na obecność porfiryn, pochodnych chlorofilu. W wypadku podawania do organizmu ludzkiego pożywienia roślinnego rzadko wykrywa się porfiryne w moczu, natomiast przy podawaniu roztworów wodnych chlorofilu, czyli chlorofiliny — w moczu zawsze występuje porfiryne. Stwierdzono, że organizm nie zmienia ilości chlorofilu związanego z białkami wydala z kałem. Zwiększono dawkowanie chlorofilu rozpuszczalnego i wprowadzono go do organizmu w formie zastrzyków. Chlorofil okazał się nietoksyczny, chociaż zbyt duże jego dawki powodują cyjanozę. Stwierdzono przy tym, że chlorofil posiada własności kumulatywne.

Badania powyżej podane wykonano uprzednio na zwierzętach. Białe myszki, króliki i psy utrzymywane na diecie syntetycznej bez chlorofilu wykazały objawy anemii, a po wprowadzeniu do diety 0,2 do 1% feofiliny — pochodnej chlorofilu — objawy tego schorzenia ustąpiły. Chlorofil okazał się czynnikiem bardzo ważnym biologicznie, a zmiana pożywienia zielonego na przykład u królików na dietę bezchlorofilową zawsze prowadziła do erytropenii, dodatek chlorofilu lub powrót do paszy zielonej cofał zmiany zauważone we krwi.

Na podstawie wielu obserwacji klinicznych stwierdzono, że organizm zużywa chlorofil jako surowiec do wyprodukowania hemoglobiny. Chlorofil posiada ponadto własności pobudzania różnych funkcji organów zwierzęcych i ludzkich. Chlorofil jest dobrym środkiem tonicznym, wzmacnia organizm, wzmacnia ogólny metabolizm, powoduje słabą diurezę i pobudza działanie organów produkujących krwinki czerwone. Oto w skrócie wyliczone korzyści uzyskane przez wprowadzanie chlorofilu do organizmu.

Barwnik zieleni roślinnej przyjmuje organizm ludzki od dawna w pożywieniu, jednak czy pod właściwą postacią? Dawkowanie chlorofilu do organizmu w formie przyswajalnej jest dotąd zagadnieniem otwartym, godnym dalszego opracowania.

Od wielu lat stosowano chlorofil jako substancję barwiącą mydła i inne produkty przemysłu tłuszczowego. Zainteresowanie lecznictwa i prace o własnościach dezodoracyjnych chlorofilu (7, 8) w dużym stopniu przyczyniły się do wzrostu produkcji tego barwnika. Rozwój przemysłu spożywczego wywołał zapotrzebowanie na szereg produktów pomocniczych syntetycznych lub wydobywanych z surowców naturalnych. Do takich produktów pomocniczych zalicza się środki konserwujące, aromaty i barwniki. Chlorofil jest jednym z podstawowych barwników naturalnych o możliwościach szerokiego zastosowania w przemyśle spożywczym (9). Nie oznacza to jednak, że każdy preparat barwnika zieleni roślinnej nadaje się do barwienia produktów spożywczych. Ustalono, że bez szkody dla zdrowia ludzkiego do celów spożywczych można używać barwniki naturalne jedynie wolne od substancji towarzyszących i zanieczyszczeń występujących w nich przy nieodpowiedniej produkcji (10). Z punktu widzenia przemysłowego za chlorofil uważa się substancję w kolorze zielonym, wyekstrahowaną z roślin. Otrzymywany w skali przemysłowej barwnik jest mieszaniną różnych pochodnych chlorofilu występującego w roślinie z towarzyszącymi mu innymi pigmentami, jak np. karotenoidy, oraz domieszką trudnych do oddzielenia tłuszczów roślinnych, olejków, wosków, żywicy itp. Przemysł spożywczy zainteresowany jest zarówno chlorofilem rozpuszczalnym w tłuszczach i alkoholu, jak i chlorofilem rozpuszczalnym w wodzie.

Tematem pracy Zakładu Barwników Spożywczych GIPRiS było przeprowadzenie szeregu znanych metod otrzymywania chlorofilu i jego pochodnych oraz wykonanie prób zastosowania barwnika.

2 CZĘŚĆ TEORETYCZNA

a) Budowa chlorofilu, własności i rodzaje produktów otrzymywanych w przemyśle

Nazwę nadali chlorofilowi Pelletier i Caventou, którzy zajmowali się nim już w r. 1817. W rok później prace Stokesa w dziedzinie spektroskopii dowiodły, że barwnik roślinny nie jest jednorodny i stanowi mieszaninę dwóch barwników zielonych i dwóch żółtych. Willstätter rozdzielił chlorofil a i b na podstawie różnic w ich rozpuszczalności i obalił panujący dotąd pogląd, że każdy gatunek roślin posiada swój rodzaj chlorofilu. Bardziej proste, a jednocześnie wydajniejsze rozdzielanie barwników chlorofilowych przeprowadził w roku 1906 Cwiet przy pomocy analizy chromatograficznej. Poważne prace nad chlorofilem i jego pokrewieństwem z barwnikiem krwi przeprowadził Marchlewski, Nencki, a później Willstätter i Stoll.

Przez dłuższy czas nie można było ustalić wzoru strukturalnego chlorofilu. Znajomość jego budowy, składająca się z systemu czterech pierścieni pirolowych, połączonych mostkami metinowymi zawdzięczamy Marchlewskiemu, Willstät-

terowi i Wintersteinowi. Dalsze prace, które doprowadziły do obecnego ustalenia struktury cząsteczki chlorofilu, przeprowadził H. Fischer (11).

Poza badaniami chemicznymi, dotyczącymi budowy i właściwości chlorofilu wydrebnionego z roślin, przeprowadzono liczne prace nad wyjaśnieniem powiązania chlorofilu z podłożem chloroplastów, nad powstawaniem chlorofilu w przyrodzie, nad jego właściwościami fotokatalizatora itp. Główną rolę w tych badaniach odegrali Lubimienko, Timirjazew, Giubbieniet (12) i inni. Nie wyjaśniono dotąd mechanizmu fotosyntezy i rozmiarów udziału w niej chlorofilu. Sam chlorofil, wydrebniony z chloroplastów, nie katalizuje reakcji fotosyntezy węglowodanów z wody i dwutlenku węgla. Nie katalizują również fotosyntezy chromoplasty żółte. Jedynie chlorofil w połączeniu z podłożem białkowym, niewydrebniony z rośliny, umożliwia roślinie asymilację dwutlenku węgla z powietrza. Prawdopodobnie kompleks chlorofilu z białkiem i występujące łącznie z nim woski, tłuszcze, sterole, estry fosforowe w rodzaju lecytyny i in. stanowią część skomplikowanego układu enzymatycznego.

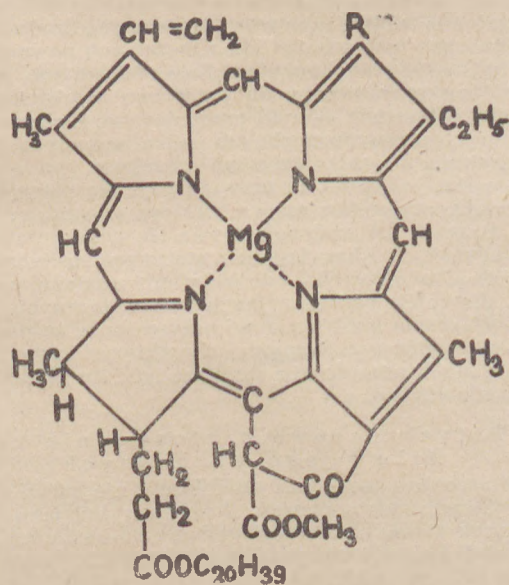
Według dzisiejszych poglądów chlorofil absorbuje energię słoneczną i przekazuje ją na wywołanie reakcji rozszczepienia cząsteczki wody na tlen i wodór. Energia ta służy również do przeprowadzenia asymilacji dwutlenku węgla aż do skomplikowanych węglowodanów i wielosacharydów (13).

Podano również hipotezę syntezy chlorofilu w roślinie wychodząc z hipotetycznych związków pirolowych, pochodnych glikokolu.

Chlorofil występuje w roślinach lądowych w stałym stosunku 3 części chlorofilu a na 1 część chlorofilu b. Niektóre glony zawierają przeszło 90% chlorofilu a w niektórych algach występują mniej poznane pochodne chlorofilu, oznaczone literami c, d i e.

Jak już wspomniano, chlorofil występuje w roślinach w chromoplastach komórek jako kompleksowe połączenie z białkiem. Obok chlorofilu występują zawsze karoten i ksantofil oraz szereg innych substancji, jak tłuszcze, woski, sterole, estry fosforowe i in.

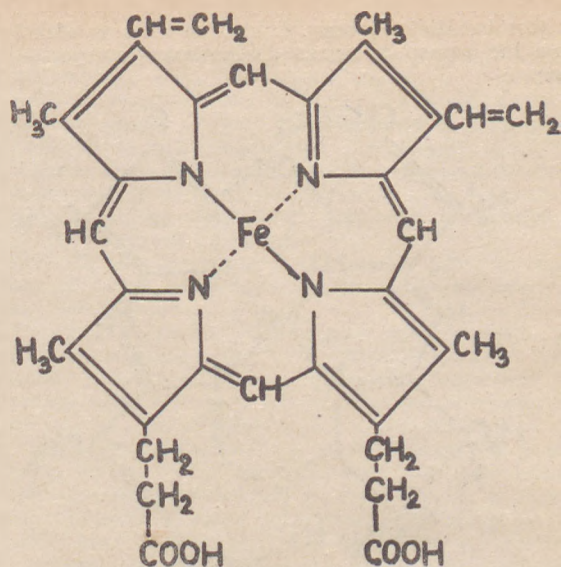
Wzór chemiczny chlorofilu w formie obecnie stosowanej pochodzi od H. Fischera. Położenie wiązań podwójnych nie jest ściśle pewne.



Wzór 1 — Chlorofil a i b

Chlorofil stanowi pochodną dwuhydroporfiny, tzw. forbinę. Układ z czterech pierścieni pirolowych, połączonych ze sobą mostkami metinowymi, nosi nazwę porfiryny. Chlorofil jest więc pochodną porfiryny, posiadającą atom magnezu, połączony koordynacyjnie z atomami azotu w pierścieniach pirolowych. Chlorofil jest estrem kwasu dwukarboksylowego; jedna z grup kwasowych jest zestryfikowana alkoholem metylowym, druga — fitolem o wzorze $C_{20}H_{39}OH$. Fitol występuje również w innych substancjach naturalnych, stanowi np. część cząsteczki tokoferolu, czyli witaminy E. Cząsteczka chlorofilu zawiera poza tym pięcioczłonowy pierścień izocykliczny.

Nencki i Marchlewski pierwsi zauważyli i zbadali podobieństwo występujące pomiędzy chlorofilem i barwnikiem krwi.

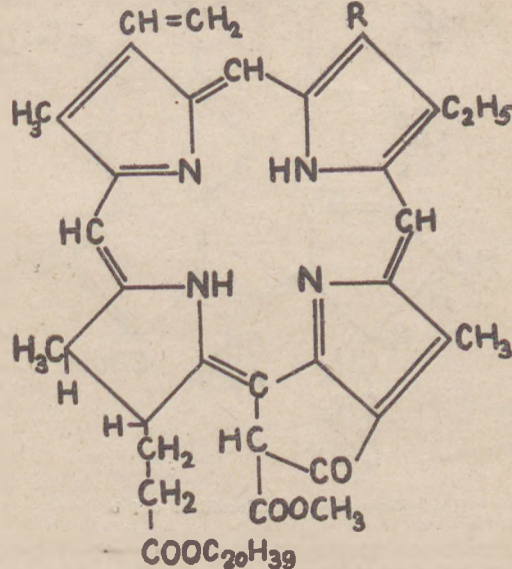


Wzór 2 — Hem

Hem połączony z białkiem — globiną — tworzy czerwony barwnik krwi. Podobnie chlorofil jest połączony z białkami w żywej komórce roślinnej. Hem, podobnie jak chlorofil, jest również pochodną porfiryny i większość podstawników przy pierścieniach pirolowych jest podobna do podstawników chlorofilu. Zasadniczą różnicę stanowi zastąpienie magnezu w czerwonym barwniku krwi przez centralnie umieszczony atom żelaza dwuwartościowego, połączony koordynacyjnie z atomami azotu, oraz brak pierścienia izocyklicznego, występującego w chlorofilu.

Chlorofile a i b reagują w zasadzie chemicznie jednakowo. Jedyna różnica w zachowaniu chemicznym między nimi polega na tym, że chlorofil b daje dodatkowo reakcje charakterystyczne dla grupy aldehydowej.

Przy traktowaniu chlorofilu słabymi kwasami ulega eliminacji centralny atom magnezu i powstaje feofityna.



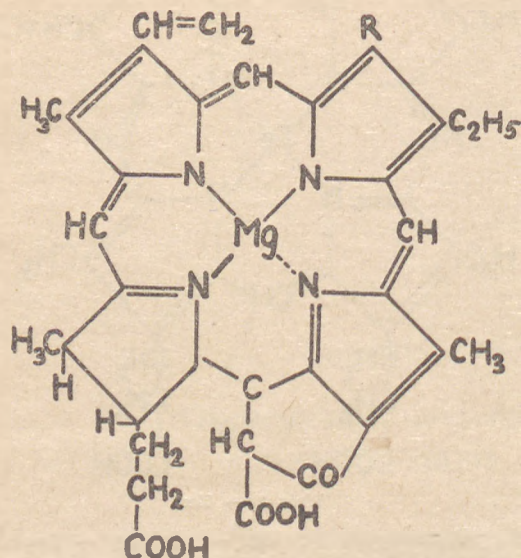
Wzór 3 — Feofityna a i b

Feofityna jest estrem metylowym i fitylowym i podobnie jak chlorofil jest nierozpuszczalna w wodzie, a rozpuszczalna w większości rozpuszczalników organicznych. W odróżnieniu od żywozielonego chlorofilu feofityna jest oliwkowozielona.

Atom magnezu w chlorofilu można zastąpić miedzią, cynkiem, niklem, srebrem itp. Przemysłowe znaczenie ma feofityna miedziowa. W przeciwieństwie do łatwo dającego się usunąć atomu magnezu feofityna miedziowa jest stosunkowo odporna na kwasy. Sam chlorofil jest mało odporny na światło, natomiast odporność feofityny miedziowej jest bardzo duża.

Chlorofil traktowany alkaliem nie traci centralnego atomu magnezu, natomiast ulega hydrolizie. W reakcji hydrolizy pierwsza jest atakowana grupa fitylowa, ester mety-

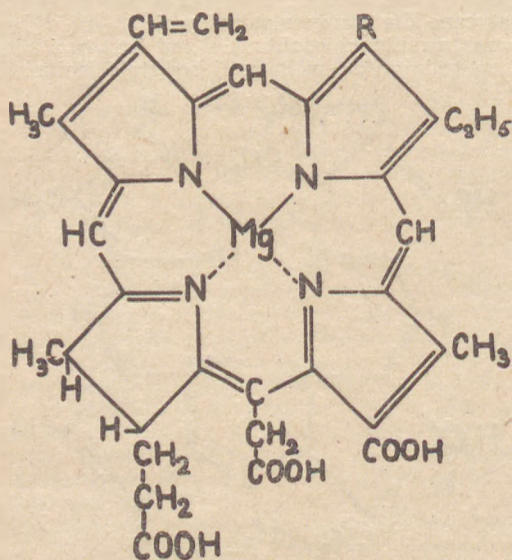
lowy jest bardziej odporny. Hydroliza daje w efekcie sól sodową lub potasową kwasu dwukarboksylowego — chlorofilinę.



Wzór 4 — Chlorofilina a i b

Chlorofilina ma budowę chlorofilu. Sole sodowe i potasowe tego związku są w wodzie rozpuszczalne, stanowią one podstawę tzw. chlorofilu rozpuszczalnego w wodzie.

Przy dalszym działaniu alkaliów zachodzi częściowo zmiana w budowie cząsteczki chlorofilu. Mianowicie pierścień izocykliczny ulega rozerwaniu i powstaje kwas trójkarboksylowy. Nosi on nazwę izochlorofiliny. Sole sodowe i potasowe izochlorofiliny są również rozpuszczalne w wodzie.



Wzór 5 — Isochlorofilina a i b

Otrzymanie chemicznie czystego chlorofilu czy chlorofiliny jest połączone z wielkimi trudnościami technicznymi, dlatego też w przemyśle rezygnuje się przeważnie z osiągnięcia stuprocentowej czystości.

Przemysłowo otrzymuje się chlorofil i chlorofilinę w aparaturze miedzianej. Żelazo i inne metale wpływają niekorzystnie na produkt. Dlatego też w produkcie handlowym występują znaczne ilości pochodnych, w których magnez zastąpiony jest przez kompleksowo związany atom miedzi.

Chlorofil otrzymywany na skalę techniczną nie daje się całkowicie oddzielić od domieszek tłuszczów, wosków, barwników towarzyszących i in. substancji, z którymi występuje w komórkach roślinnych. Stąd na rynku znane są różne gatunki chlorofilu użytkowego:

a) Chlorofil rozpuszczalny w tłuszczach zawiera cały szereg domieszek, a szczególnie związków fosforowych, fosfatydów lub ich produktów rozkładu. Barwnik ten otrzymywany jest pod postacią pasty lub cieczy o charakterystycznym zapachu i barwie. W zależności od pro-

cesu produkcyjnego preparat może mieć barwę od ciemnozielonej do oliwkowej. Nie zawiera on dużych ilości chlorofilu, a głównie jego pochodne: feofitynę lub związek feofityny z miedzią. Intensywność zabarwienia zielonego jest uzależniona od ilości feofityny miedziowej występującej w produkcie. Własności barwierskie chlorofilu tłuszczowego są nieduże i trwałość jego na światło — słaba, szczególnie w środowisku kwaśnym. Chlorofilu tłuszczowego używa się głównie do barwienia produktów przemysłu tłuszczowego, stosowany jest również w farmacji i kosmetyce jako roztwór w oleju palmowym lub rycynowym. Trudno rozpuszcza się w alkoholu etylowym i metylowym, dobrze — w innych rozpuszczalnikach organicznych.

b) Chlorofilina, barwnik zieleni roślinnej rozpuszczalny w wodzie, jest mieszaniną soli sodowych lub potasowych kwasów otrzymywanych przez hydrolizę chlorofilu tłuszczowego. W produkcji barwnika z chlorofilu tłuszczowego o znacznej zawartości miedzi uzyskany preparat ma zabarwienie intensywnie niebieskozielone, jest odporny na światło, jednak przy dużych rozcieńczeniach natężenie barwy znacznie słabnie. Barwnik tego rodzaju, gdy nie zawiera innych związków miedzi poza powiązaną z porfiryną, jest nietoksyczny i można go stosować do barwienia produktów spożywczych oraz dla celów farmaceutycznych.

c) Przez hydrolizę chlorofilu tłuszczowego bez miedzi otrzymuje się głównie związki o małej zawartości magnezu, sole kwasów jedno- i trójkarboksylowych, to jest feoforbid i chlorynę e lub rodynę g dla pochodnych chlorofilu b. Chlorofiliny nie zawierające miedzi mają barwę od ciemnozielonej do oliwkowej i ich wartość barwierska jest znacznie mniejsza od chlorofiliny miedziowej. Zaletą tego rodzaju produktu w porównaniu z chlorofiliną miedziową jest jego trwałość w temperaturach powyżej 100°C, co praktycznie ma duże znaczenie przy barwieniu produktów na gorąco, na przykład cukrów, konserwowanych jarzyn lub owoców itp. Chlorofilina bez miedzi barwi mniej intensywnie, jednak w mniejszym stopniu zmienia natężenie barwy przy dużych rozcieńczeniach.

Chlorofiliny miedziowa i bez miedzi łatwo rozpuszczają się w wodzie dając roztwory o odczynie zasadowym. Przez zakwaszenie tych roztworów wytrącają się kwasy nierozpuszczalne w wodzie i roztwór odbarwia się. Środowisko silnie alkaliczne lub nadmiar soli mineralnych powoduje również wytrącanie się barwnika. Sole sodowe lub potasowe chlorofiliny rozpuszczają się częściowo w rozcieńczonym alkoholu, całkowicie — w 90-procentowym. Z roztworów alkoholowych zakwaszonych lub zalkalizowanych barwnik zieleni strąca się całkowicie lub częściowo.

Dla celów barwierskich przygotowuje się różnego rodzaju produkty chlorofilu rozpuszczalnego w wodzie. Pod postacią proszku lub granulek używa się chlorofiliny dla celów medycznych i barwierskich, stężonych roztworów wodnych lub alkoholowych — do barwienia produktów spożywczych, dla celów perfumeryjnych i kosmetycznych. Produkty te, otrzymane przez staranne oczyszczenie, są prawie bez zapachu, o dość przyjemnym i charakterystycznym smaku. Gatunki mniej oczyszczone mają specyficzny zapach i smak bardzo nieprzyjemny.

b) Dotychczasowe zastosowanie chlorofilu i jego pochodnych

Poza aspektem teoretycznym chlorofil nie budził z początku większych zainteresowań. Stosowany był jako barwnik niektórych leków oraz służył głównie do bielenia i barwienia mydeł, olejów i świec. Od r. 1919 dzięki pracom klinicznym E. Bürgiego chlorofil został wprowadzony do farmakoterapii. W czasie II wojny światowej wykorzystano prace Bürgiego stosując chlorofil i jego pochodne w leczeniu ran, ropni i wrzodów. Następnie chlorofil wzbudził wielkie zainteresowanie w przemyśle kosmetycznym z chwilą odkrycia jego własności dezodoryzacyjnych. Powstało szereg zakładów produkujących chlorofil. Zakłady europejskie używają jako surowca pokrzywę, amerykański przemysł korzysta z lucerny.

Kraj nasz obfituje w surowiec roślinny do produkcji chlorofilu, surowiec wywożony dzisiaj za granicę, który można przerobić własnymi środkami na cenny produkt. Zastosowanie chlorofilu i jego pochodnych należałoby szczegółowo opracować i wprowadzić na rynek, podobnie jak to miało miejsce z szeregiem innych produktów chemicznych, jak np. z celofanem, włóknami sztucznymi, żywicami, które nie byłyby na pewno tak powszechnie użytkowane bez opracowania możliwości aplikacyjnych. Poniżej zestawiono możliwości użytkowania chlorofilu.

W medycynie znajdują głównie zastosowanie gatunki chlorofilu rozpuszczalnego w wodzie; chociaż używano również i rozpuszczalny w tłuszczach. Wymagania stawiane dla chlorofilu farmaceutycznego dotyczą przede wszystkim zawartości miedzi. Zachodzi bowiem obawa, że podawanie chlorofilu i jego pochodnych bez miedzi może spowodować zubożenie organizmu w miedź występującą zawsze w organizmie i niezbędną fizjologicznie (14, 15).

Pierwsze prace o właściwościach terapeutycznych chlorofilu, jak podano wyżej, pochodzą z r. 1919 od E. Bürgi. Stosował on chlorofil w przypadkach anemii wtórnej, sklerozy, braku apetytu, jako ogólny środek tonizujący. Jego preparat chlorofilowy zawierał nieco żelaza. Zasada ta pozostała na długo obowiązująca, a uległa zmianom, gdy Patek stwierdził klinicznie, że do wytwarzania hemoglobiny niezbędna jest obecność niewielkich ilości miedzi (16).

W późniejszych pracach Bürgi wykazał silne oddziaływanie chlorofilu przy zabliznianiu ran, leczeniu wrzodów i ropni (17, 18, 19). Spostrzeżenia te potwierdziły prace Smitha, Gruskina, Livingstone'a Bowersa (20). stosowano jednak nie chlorofil tłuszczowy, jak Bürgi, lecz chlorofilinę sodową i potasową, głównie z miedzią. Gruskin, Wescott, Paschal i in. opracowali i wykorzystali praktycznie właściwości dezodoryzacyjne wodnych roztworów chlorofiliny (21). Podawane dostanie małe dawki chlorofiliny usuwają przykry zapach oddechu, pochodzący z zaburzeń transpiracyjnych i z działalności bakterii w jamie ustnej, powodują zanik zapachu potu (22). Roztwory chlorofiliny stosowano również do dezodoryzowania powietrza w pomieszczeniach zamkniętych jak mieszkania, hale fabryczne itd. Dalsze próby przeprowadzone *in vitro* wykazały zdolność chlorofiliny do usuwania zapachu merkaptanów i innych związków chemicznych.

Chlorofil i chlorofilina służą również do przyrządzania kremów przeciwsłonecznych, pozwalających na opalanie się bez oparzeń (23). Maści chroniące przed oparzeniem ograniczają wprawdzie syntezę witaminy D w organizmie, ale stosowane są przeważnie krótko, aż do osiągnięcia zabarwienia brązowego, spełniającego funkcje ochronne.

Roztwory alkoholowe chlorofiliny, w której magnez zastąpiono żelazem, niklem, kobaltom lub manganem, stosowano jako substancje przeciwslukowe w silnikach spalinyowych.

Szerokie możliwości zastosowania chlorofilu i jego pochodnych (24, 25) — chlorofiliny sodowej i potasowej — pozwalają na planowanie rozwoju ich produkcji w kraju. Poniżej podano opracowaną metodę otrzymywania chlorofilu i chlorofiliny w skali laboratoryjnej, schemat ideowy produkcji na skalę przemysłową i szereg przykładów praktycznego stosowania chlorofilu i jego pochodnych.

3. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

a. Otrzymywanie chlorofilu i chlorofiliny

Surowcem do otrzymywania chlorofilu jest pokrzywa, trawa lub lucerna. Pierwszeństwo należy oddać pokrzywie, gdyż zawiera ona najmniej wosków i tłuszczów oraz jest uboga w chlorofilazę, który to enzym powoduje reakcję przeestryfikowania chlorofilu, a tym samym wywołuje niepożądane zmiany w produkcie.

W doświadczeniach opisanych poniżej stosowano jako surowiec pokrzywę suszoną, dostarczoną przez Centralę Zielarską. Dla porównania otrzymywano na jednym z odcinków pracy chlorofilinę z mięty, łąbinu, trawy i koniczyny. Najwyższą wydajność chlorofiliny uzyskano z pokrzywy.

I. Najprostszą metodą (26) jest ekstrakcja pokrzywy w perkolatorach 80-procentowym acetonem z dodatkiem 1% roztworu 5-procentowego siarczynu miedzi. Do ekstrakcji użyto 3—4-krotną ilość acetonu w stosunku do suszu pokrzywy. Roztwór acetonowy mieszało z talkiem, dolewając jednocześnie wody, co powodowało wytrącanie się adsorpcję chlorofilu na talku. Odsączono i wysuszone talk z zaadsorbowanym chlorofilem używano jako produkt wyjściowy do otrzymywania różnych gatunków chlorofilu. Tak więc otrzymano w kilku próbach bez obliczania wydajności:

a. Chlorofil techniczny do barwienia mydeł i olejów — przez ekstrakcję benzenem talku z chlorofilem i następnie odparowanie benzenu pod próżnią w temp. poniżej 50°C.

b. Chlorofil tak zwany czysty — przez ekstrakcję eterem naftowym talku z chlorofilem w celu usunięcia karotenu i ksantofilu; chlorofil pozbawiony karotenoidów wymywa-

no z talku eterem etylowym. Roztwór eterowy chlorofilu suszono siarczaniem sodu i odpędzono eter.

c. Chlorofil rozpuszczalny w wodzie, czyli chlorofilinę sodową lub potasową — przez ekstrakcję talku z chlorofilem alkoholem etylowym absolutnym i zmydlenie nadmiarem 35-procentowego metanolowego roztworu wodorotlenku sodu lub potasu. Po pewnym czasie wytrąca się barwnik. Odsączoną chlorofilinę sodową lub potasową przemywano alkoholem bezwodnym i suszono.

d. Chlorofil rozpuszczalny w alkoholu — przez wytrącenie kwasem octowym osadu z wodnego roztworu chlorofiliny sodowej lub potasowej.

II. Znacznie ulepszona w stosunku do poprzednio podanej jest metoda opracowana przez Willstättera (11). Według tej metody pokrzywę ekstrahowano 80-procentowym acetonem z dodatkiem siarczynu miedzi. Ekstrakt mieszało z eterem naftowym i wymywano aceton przez kilkakrotnie przemycie wodą. Następnie płukano roztwór barwnika w eterze naftowym 80-procentowym metanolem usuwając ksantofil, wreszcie przemyto nadmiarem wody. Chlorofil wytrąca się w postaci zawiesiny, którą absorbuje się na talku. W eterze naftowym pozostaje karoten i woski. Talk z chlorofilem ekstrahowano eterem etylowym i suszono otrzymany roztwór chlorofilu.

W metodzie Willstättera wytrąca się chlorofil z roztworu eterem naftowym i odwirowuje przy 33 000 obr/min. W pracy według tej metody poprzestano na odpędzeniu eteru etylowego z powodu braku wirówek szybkoobrotowych. Chlorofilinę otrzymuje się w drodze hydrolizy alkalicznej.

III. Metoda Schertza (27) stanowi przemysłową modyfikację metody Willstättera. Z suszonej maki pokrzywowej usunięto karoten w drodze wstępnej ekstrakcji eterem naftowym. Po tej ekstrakcji zmieszano mękę z 80-procentowym acetonem. Ekstrakt acetonowy surowego barwnika wprowadza się do kolumny szklanej, w której znajduje się już eter naftowy, i rozcieńcza wodą w ilości 1/3 w stosunku do acetonu. Potem przemywa się roztwór chlorofilu w eterze naftowym 80-procentowym alkoholem metylowym w celu usunięcia ksantofilu. Następnie wytrąca się chlorofil nadmiarem wody i odwirowuje na separatorze Sharplesa. Tak otrzymany chlorofil rozpuszcza się w acetonie i powtarza kolejne operacje w celu zupełnego oczyszczenia od domieszek. Wobec braku szybkoobrotowych wirówek przy pracy według tej metody zmodyfikowano nieco ostatnie stadium stosując zamiast odwirowania adsorpcję na talku.

IV. Metoda adsorpcyjna stosowana przez firmę Valley Vitamins (28) jest rozwinięciem przemysłowym chromatografii Cwieta. Ekstrakcja odbywa się za pomocą heksanu. Po lekkim zateżeniu ekstrakt zostaje adsorbowany w kolumnach adsorpcyjnych, wypełnionych specjalnie preparowanym węglem. Wymywanie karotenu prowadzi się czystym heksanem, przy czym przede wszystkim otrzymuje się frakcję lipidową. Następnie eluuje się ksantofil mieszaniną heksanu z alkoholem izopropylowym, wreszcie wymywa chlorofil za pomocą mieszaniny benzenu z alkoholem izopropylowym. Eluat zateża się do 30 % substancji stałej; koncentrat ten służy do dalszych operacji, a mianowicie:

a. Chlorofil rozpuszczalny w tłuszczach otrzymuje się przez odparowanie na łaźni śladów benzenu i alkoholu izopropylowego i produkt rozpuszcza się w oleju roślinnym do zawartości 4,5% chlorofilu.

b. Chlorofil tłuszczowy stabilizowany miedzią otrzymuje się przez zadanie kwasem solnym koncentratu chlorofilowego. Do otrzymanej w ten sposób feofityny dodaje się soli miedzi i ogrzewa pod chłodnicą zwrotną. Otrzymany produkt rozpuszcza się w oleju roślinnym po przesączeniu,

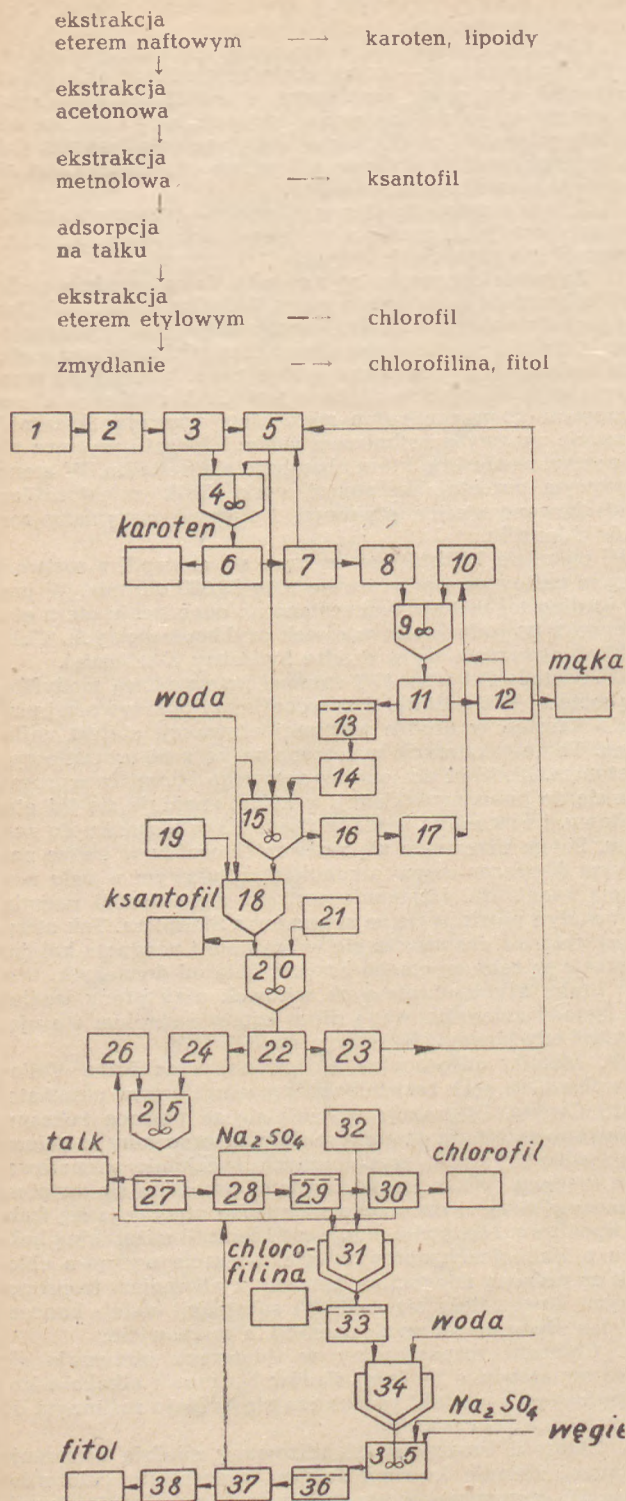
c. Chlorofil rozpuszczalny w wodzie, czyli chlorofilinę, otrzymuje się przez zmydlenie koncentratu tłuszczowego alkoholowym ługiem sodowym. Zmydloną mieszaninę przemyma się heksanem w celu usunięcia domieszek. Fitoli nie wyodrębnia się.

d. Chlorofilinę sodowo-miedziową otrzymuje się przez dodanie do poprzedniej soli miedzi w roztworze alkoholowym i gotowanie pod chłodnicą zwrotną. Sól odsącza się i suszy.

W przemysle stosuje się często do ekstrakcji nie aceton, lecz alkohol etylowy 90—96-procentowy. Powoduje to jednak zmiany w chlorofilu, mianowicie zamianę fitylu na etyl.

Na podstawie prac przeprowadzonych w skali laboratoryjnej opracowano schemat ideowy produkcji chlorofilu, chlorofiliny sodowej i fitoli w skali przemysłowej według nieco zmodyfikowanej metody Willstättera.

SCHEMAT OPERACYJNY



Schemat produkcji chlorofiliny

Z magazynu suszonej pokrzywy 1 surowiec dostaje się do porcelanowych lub kamionkowych młynów kulowych 2, a stamtąd na sita wibracyjne 3. Mąka przechodząca przez sita o 40 oczkach na cm dostaje się do ekstraktora miedzianego 4, zaopatrzonego w mieszadło. Ze zbiornika 5 wlewa się 4–5-krotną ilość eteru naftowego. Po 1–2-godzinnej ekstrakcji mąkę odwirowuje się na wirówce 6. Przesącz kieruje się do działu otrzymywania karotenu i frakcji lipidowej. Odwirowaną mąkę poddaje się suszeniu w suszarce 7. Skroplone opary eteru naftowego zawraca się do zbiornika 5. Wyekstrahowaną eterem mąkę magazynuje się w workach 8 i idzie ona do sprzedaży jako pasza lub służy do produkcji chlorofilu. W tym celu miesza się mąkę pokrzywową w miedzianym ekstraktorze 9, zaopatrzonym w mieszadło, z 4–5-krotną ilością 80-procentowego acetonu ze zbiornika 10. Aceton zawiera 1-procentowy dodatek 10-pro-

centowego roztworu siarczanu miedzi. Ekstrakcja trwa 1–2 godzin. Po ekstrakcji zawartość ekstraktora odwirowuje się na wirówce 11, resztki acetonu odpędza się w suszarce 12, a skroplone opary zawraca się do zbiornika 10, gdzie utrzymuje się stałe stężenie 80% acetonu. Wyekstrahowana mąka może służyć jako pasza. Ekstrakt acetonowy odsącza się na kamionkowej nuczyci 13 od zanieczyszczeń mechanicznych pozostałych jeszcze po odwirowaniu i poprzez zbiornik przełotowy 14 wprowadza się do rozdzielacza 15, w którym znajduje się już eter naftowy ze zbiornika 5. Następnie na każde 3 l ekstraktu acetonowego dodaje się 1 l wody destylowanej. Chlorofil przechodzi do warstwy eterowej. Rozcieńczony aceton zbiera się w zbiorniku przełotowym 16 i poddaje regeneracji przez destylację z rektyfikacją 17. Zregenerowany aceton zawraca się do zbiornika 10. Uwolniony od acetonu roztwór chlorofilu w eterze naftowym poddaje się w rozdzielaczu 18 przemylaniu 80-procentowym alkoholem metylowym ze zbiornika 19. Przemylanie prowadzi się aż do jasnożółtego zabarwienia metanolu, co odpowiada stosunkowi 1 l 80-procentowego metanolu na 1 l eteru naftowego. Metanolowy roztwór służy do otrzymywania ksantofilu. Następnie roztwór eterowy płucze się nadmiarem wody od śladów alkoholu i w mieszalniku 20 miesza się z talkiem kosmetycznym ze zbiornika 21 w celu zaadsorbowania chlorofilu. Talk odwirowuje się na wirówce 22, a z przesączu regeneruje eter naftowy przez destylację w urządzeniu destylacyjnym 23. Eter naftowy zawraca się do zbiornika 5. Odwirowany talk suszy się w suszarce próżniowej 24 i w mieszalniku 25 ekstrahuje eterem etylowym ze zbiornika 26. Talk odsącza się na nuczyci kamionkowej 27. Ma on jeszcze dość silne zabarwienie zielone, dzięki czemu może być stosowany przy produkcji proszków i past do zębów. Roztwór eterowy suszy się w zbiorniku 28 siarczanem sodu, który następnie odsącza się na nuczyci kamionkowej 29. Otrzymany roztwór eterowy służy jako produkt wyjściowy do produkcji chlorofilu tłuszczowego i chlorofiliny. W celu otrzymania chlorofilu rozpuszczalnego w tłuszczach roztwór eterowy poddaje się odparowaniu w wyparce próżniowej 30 w temperaturze poniżej 50 °C. Otrzymuje się mazisty, ciemnozielony chlorofil rozpuszczalny w tłuszczach.

Chlorofil rozpuszczalny w wodzie otrzymuje się przez hydrolizę roztworu eterowego z nuczyci 29 w kotle 31 zaopatrzonym w płaszcz grzejny i chłodnicę zwrotną, pod wpływem 35-procent metanolowego NaOH ze zbiornika 32, dodawanego w ilości 1 l na 10 l roztworu. Reakcję prowadzi się aż do chwili, gdy próbka eteru wytrząsana z wodą nie wykaże czystożółtego zabarwienia. Trwa to od 5 do 10 godzin. Po reakcji odsącza się chlorofilinę sodową na nuczyci kamionkowej 33. W rozdzielaczu 34 zaopatrzonym w płaszcz chłodzący przemylwa się roztwór eterowy wodą, rozcieńczonym ługiem sodowym, niewielką ilością stężonego kwasu solnego i nadmiarem wody. Przemity dokładnie roztwór eterowy suszy się w zbiorniku 35 siarczanem sodu, wprowadzonym w woreczkach. Po wyjęciu woreczków z siarczanem sodu miesza się eter z węglem aktywnym w ilości 1% w celu odbarwienia, odsącza na nuczyci 36 i odpędza eter etylowy na łaźni 37 i w suszarce próżniowej w temp. 90 °C. Tak otrzymany fitol surowy poddaje się oczyszczeniu w drodze destylacji w wysokiej próżni 38 otrzymując czysty fitol.

Pracując wyżej podaną metodą w skali 1/4-technicznej otrzymano następujące wydajności:

chlorofil tłuszczowy	1 —1,5% w stos. do pokrzywy
chlorofilina sodowa	0,3–0,4% „ „ „
lub potasowa	0,25% „ „ „
fitol	ok. 0,2% „ „ „
karoten surowy	ok. 0,2% „ „ „
ksantofil surowy	ok. 0,1% „ „ „

b. Analiza otrzymanych produktów

Chlorofil tłuszczowy, otrzymany według wyżej opisanej metody, zbadano chromatograficznie. W kolejności warstw zaadsorbowanych na tlenku glinu można było rozróżnić: a) ciemnozielony chlorofil b, b) około 2,5 raza szerszy pasek jasnozielonego chlorofilu a, c) wąski żółty pasek ksantofilu i d) pomarańczowy pierścień karotenu.

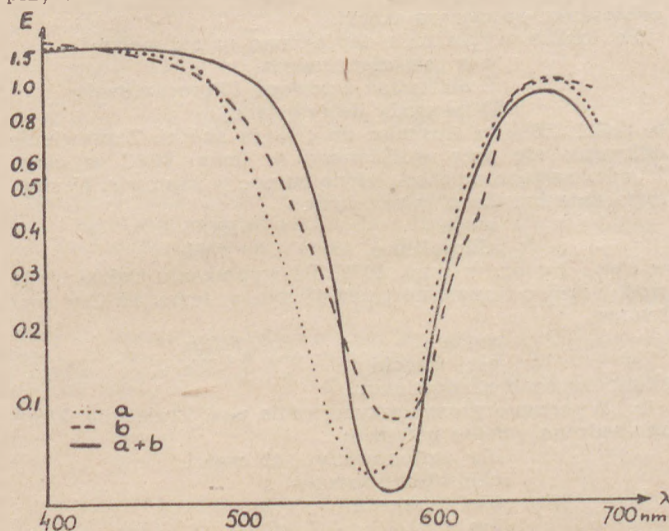
Zawartość wilgoci oznaczono metodą destylacji azeotropowej z ksylenem. Zawartość wilgoci w paście chlorofilu wynosi do 3%.

Sporządzono wykresy absorpcji rozdzielonych chromatograficznie chlorofilu a i chlorofilu b oraz mieszaniny a + b otrzymanej z ekstrakcji. Z kolumny chromatograficznej rozdzielone frakcje eluowano eterem etylowym i pomiary ekstynkcji tych roztworów wykonano na fotokolorymetrze Colemana.

Otrzymane wyniki (wykres 1) dają charakterystyczne maxima dla:

chlorofilu a	—	670 nm
chlorofilu b	—	655 nm
chlorofilu (a + b)	—	675 nm

Otrzymana frakcja chlorofilu b ma zbyt wysokie max. ekstynkcji w porównaniu z danymi A. Wintersteina i G. Steina (29), gdzie dla chlorofilu a otrzymano 663 nm i chlorofilu b—644 nm. Ostatnie prace A. Buchy (30) wykazują dla chlorofilu rozpuszczalnego w tłuszczach max. ekstynkcji przy 645 nm.

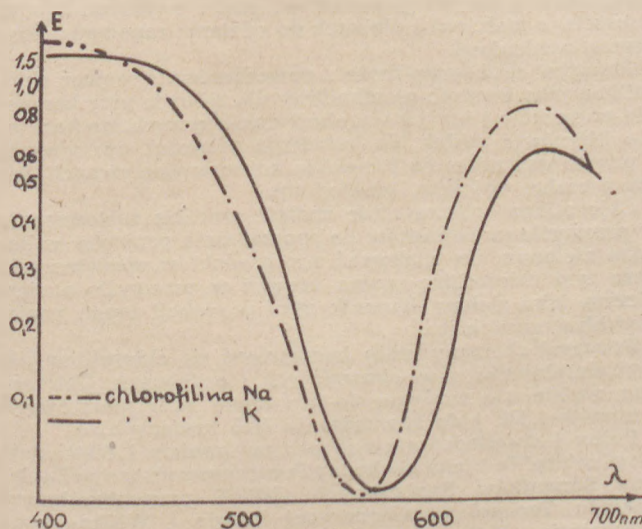


Rys. 1. Wykres absorpcji chlorofilu

Oznaczenie magnezu w chlorofilu przeprowadzono, jak następuje: Chlorofil spalono w tyglu, popiół rozpuszczono w kwasie solnym stężonym, rozcieńczono, dolano 20-procentowego roztworu kwaśnego fosforanu sodowo-amonowego i wkraplano 25-procentowy amoniak wobec czerwieni metylowej aż do barwy żółtej, następnie dolano nadmiar amoniaku i osad pozostawiono na noc. Następnego dnia osad odsączono, przemyto rozcieńczonym amoniakiem i rozpuszczono kwasem solnym. Roztwór rozcieńczono i powtórzono operację wytrącania osadu fosforanu magnezowo-amonowego. Następnego dnia osad odsączono, przemyto i spalono wraz z sączkiem, a następnie wyprażono. Uzyskano zawartość MgO 3,1% użytego chlorofilu. Teoretyczna wartość wynosi 4,5%.

Liczba fitolowa stanowi o procentowej zawartości fitolu w produkcie. Teoretycznie wynosi ona 33% dla chlorofilu. Oznaczanie liczby fitolowej przebiega podobnie do opisanej powyżej metody otrzymywania fitolu. Uzyskano wartości liczby fitolowej 26—30.

Otrzymaną według podanego schematu chlorofilinę sodową przemyto heksanem w celu usunięcia zanieczyszczeń



Rys. 2. Wykres absorpcji chlorofiliny

i nie zmydlonych resztek chlorofilu. Analogicznie otrzymano chlorofilinę potasową. Sporządzono wykresy absorpcji chlorofiliny sodowej i potasowej z miedzią. Otrzymane maxima ekstynkcji zawierają się w granicach 640—650 nm. A. Buchy w swej pracy podaje wyczerpujące dane krytyczne dla pomiarów chlorofiliny miedziowo-sodowej i potasowej. W zależności od preparatu wahania te mogą zawierać się w granicach 630—650 nm.

Określono pH roztworów chlorofiliny sodowej i tak:

0,03-procentowy wodny roztwór chlorofiliny	—	pH 8,13
1 " " " " "	—	pH 10,6
5 " " " " "	—	pH 10,93

Temperatura topnienia otrzymanej chlorofiliny wynosi 300—320 °C, trudna do określenia wobec spiekania się preparatu. Zawartość miedzi w chlorofilinie oznaczono kolorymetrycznie metodą ditizonową. Ilość miedzi wynosiła 0,13 do 1,7% chlorofiliny badanej w zależności od pochodzenia produktu (z chlorofilu miedziowego lub bez miedzi).

Z produktów ubocznych otrzymano karoten, ksantofil i fitol. Karotenu i ksantofilu nie oczyszczano. Fitol po odpędzeniu rozpuszczalnika ma zabarwienie żółte, konsystencję oleju przezroczystego o współczynniku załamania światła $n = 1,4672$ (czysty fitol $n = 1,4623$).

C. Próby zastosowania w przemyśle

Farmacja

Chlorofilu używa się jako składnika czynnego maści stosowanych przy leczeniu ran. Szczególnie czynna jest chlorofilina sodowa (18,19). Zwykle przygotowuje się maści o zawartości 0,05—5% chlorofiliny na podstawie wazelinowej lub tłuszczowej. Maści chlorofilowe wywołują szybsze i delikatniejsze ziarnienie (granulację), usuwają zapach ropy, oczyszczają ranę z ropy.

Sporządzono maść do leczenia wrzodów i zaropiałych ran o składzie:

lanolina	
oliwa	aa 95
chlorofil	5

Poza tym stosowano okłady z 1-procentowego roztworu chlorofiliny sodowej.

Próby kliniczne przeprowadzono w jednej z klinik dermatologicznych. Do wyciągnięcia ostatecznych wniosków konieczne są jednakże dalsze próby.

Chlorofil i jego pochodne mają znaczenie w leczeniu anemii, sklerozy i niektórych schorzeń sercowych, w których nie zaszły głębokie zmiany mięśnia sercowego. Przygotowanie materiału dla prób klinicznych — w opracowaniu. Jest to temat bardzo obszerny i wymaga odrębnych badań.

Kosmetyka

Prasa fachowa już dawno podała wiadomości o produkcji past do zębów z chlorofilem, posiadających wysokie zdolności dezodoryzacyjne.

a. Sporządzono proszek do zębów wykorzystując produkt odpadowy przy produkcji chlorofilu, to jest talk z zaadsorbowanym chlorofilem po ekstrakcji eterowej. Talk ten zmieszano z węglanem wapnia i aromatyzowano olejkiem miętowym. Najodpowiedniejszy kolor proszku uzyskano przy zastosowaniu domieszki 5% talku z chlorofilem. Proszek spełnia swe zadania czyszczące i konserwujące.

b. Sporządzono proszek do zębów stosując chlorofilinę sodową w ilości 0,01% w stosunku do użytego węglanu wapnia i węglanu magnezu.

c. Sporządzono mydełko do zębów według następującej recepty:

płatki mydlane	50 części wag.
gliceryna	20 " "
chlorofil	400 części wag.
węglan wapnia	2 lub chlorofilina sodowa 1 cz. w.
olejek miętowy	do zapachu

d. Chlorofil tłuszczowy użyto do barwienia mydła sodowego. Efekt barwiący dają ilości 1—5% chlorofilu.

e. Zastosowano chlorofil i chlorofilinę sodową do sporządzenia maści przeciwsłonecznych. Maści 0,5 i 1-procentowe sporządzono na podstawie wazelinowej. Działanie maści sprawdzono podczas 3-tyg. wycieczki kajakowej w sierpniu 1953 r. na 8 osobach. W porównaniu z osobą nie używającą maści chlorofilowej, która doznała oparzeń słonecznych, pozostali uczestnicy wycieczki, stosując maść, czuli się dobrze. Naskórek jednak łuszczył się po pewnym czasie, co łącznie

z sugestiami lekarza biorącego udział w wycieczce doprowadziło do wniosku, że — być może — dobrze byłoby użyć jako podstawy oliwy lub oleju zamiast wazelin.

Artykuły spożywcze

a. Chlorofilinę sodową w stężeniu 0,003 — 0,005% w stosunku do masy barwionej stosowano do barwienia cukierków miętowych i landrynek. Barwienia próbne przeprowadzono w fabryce „22 Lipca”. Chlorofilina nadaje się tu ze względu na żywy kolor, wysoką wydajność i trwałość w podwyższonej temperaturze.

b. Konserwy z zielonego groszku przybierają po stabilizacji w autoklawach martwy, brunatnozielony kolor (31). Przeprowadzono próby barwienia groszków chlorofiliną sodową. Po kilkunastu próbach ustalono najkorzystniejsze stężenie chlorofiliny na 0,01 — 0,03% w stosunku do zalewy. Zalewa składa się z wody z domieszką soli kuchennej i wynosi 1/4 — 1/3 ilości konserwowanego groszku. Barwienie przeprowadzono zarówno w zalewie, jak i przy blanszowaniu. Obydwa sposoby dały wyniki pozytywne. Konserwy przechowują się dobrze, nie zachodzi bombaż puszek. Próbną puszkę konserwowe utworzono po trzech miesiącach. Barwnik przeszedł z roztworu całkowicie na groszek nadając mu żywy, zielony kolor. Korzystniejsza w zastosowaniu przemysłowym jest metoda barwienia groszków w zalewie, a nie przy blanszowaniu, a to z powodu łatwego dozowania barwnika. Próby barwienia groszków konserwowych wykonano w Zakładach Przetwórczych Przemysłu Owocowo-Warzywnego w Pułdyskach.

c. Chlorofilina sodowa może służyć jako barwnik do likierów miętowych. Próby barwienia przeprowadzono na likierach sporządzonych we własnym zakresie oraz na likierze miętowym bezbarwnym z Jeleniogórskiej Fabryki Win i Wódek. Aby otrzymać zabarwienie zbliżone do stosowanego przy użyciu barwników syntetycznych, używano 5 — 10 ml 1-procentowego roztworu chlorofiliny na 1 l likieru, co odpowiada stężeniu barwnika w likierze od 0,005 do 0,01%.

d. Sporządzono galaretki owocowe w kolorze zielonym używając chlorofiliny sodowej. Skład galaretki ustalono, jak następuje: galaretka do rozpuszczenia w 6 — 8-krotnej ilości wody:

żelatyna	do 6,5%
cukier	88,2%
kw. cytrynowy	5%
chlorofilina sodowa	0,1 — 0,2%
esencja aromatyczna	0,2%

Galaretka była trwała w kolorze i nie rozwijały się w niej bakterie beztlenowe.

Papier

Dla przemysłu papierniczego interesująca jest zielen trwała na światło i nietoksyczna do barwienia przede wszystkim papieru do opakowań produktów spożywczych itp. Wykonano szereg prób barwienia papieru przy użyciu chlorofiliny sodowej jako barwnika.

a. Barwienie w masie przeprowadzono według przepisu:

masa papiernicza	34 części
chlorofilina sodowa	1—3 „
klej żywiczny	18 „
siarczan glinu techn.	5 „
ew. chlorek baru	2 „

Wybarwioną masę odsączano na sicie i prasowano.

b. Wykonano próby barwienia przez zanurzenie papieru w roztworze barwiącym, zawierającym 0,5%, 1%, 2,5% i 5% chlorofiliny. Przeprowadzono badania na bibulce papierosowej i na papierze 3 kl. 70 g nieklejonym.

c. Barwienie powierzchniowe polega na pokryciu jednostronnym papieru farbą. Przeprowadzono próby z siarczanem glinu, litoponem i kaolinem. Najodpowiedniejsze okazały się laki glinowe, jak na przykład: 21 cz. 17-procentowego siarczanu glinu, 8 cz. węglanu sodu. Po odsączeniu osadu dodano 2 cz. chlorofiliny w 100-krotnej ilości wody. Tak otrzymaną lakę podklejono mydłem żywicznym i barwiono jednostronnie papier 7 klasy 70-gramowy.

Przeprowadzone próby wykazują przydatność chlorofiliny w zastosowaniu do barwienia papierów, co może w dużym stopniu zaspokoić potrzeby przemysłu papierniczego, cierpiącego na brak krajowego barwnika zielonego.

Masę papierniczą i papier do prób wybarwień otrzymano z Fabryki Papieru w Jeziornie.

Skóra

Przemysł skórzany stosuje jeszcze dzisiaj szereg barwników naturalnych do barwienia skór galanteryjnych. Wpro-

wadzenie zieleni roślinnej nie będzie więc trudne dla przemysłu stosującego kampeś, sumak itp.

a. Barwienie skór welurowych chlorofiliną sodową przebiega najlepiej na zaprawie miedziowej. Uzyskuje się wtedy ładny, żywy kolor. Skórka jest trwała na tarcie i na światło.

Skórkę kozłową moczone najpierw w wałce przez 2 — 3 godz. w temp. 50 °C w roztworze:

woda	500%
amoniak	1%
nekalina S	1%
petepon	1%

w stosunku do ciężaru skóry.

Po lekkim wypłukaniu zaprawiono w roztworze:

4 g siarczanu miedzi
2 ml kwasu octowego 40-procentowego
1000 ml wody destylowanej

w ilości 500% w stosunku do ciężaru skóry. Zaprawianie odbywało się przy wałkowaniu w temp. 40 °C w ciągu 2 godz., następnie pozostawiono na noc w zaprawie. Następnego dnia barwiono w roztworze:

woda	500%
chlorofilina	10%

w ciągu 2 godz. w temp. 40 °C. Po wypłukaniu skóry wodą wodociągową tłuszczono przez 45 min. w temp. 40 °C w roztworze

woda	500%
olej turecki	3%

skóry suszono na powietrzu.

b. Wykonano próby otrzymywania past kryjących, które sporządzano według przepisu:

olej sulfonowany	10 części
chlorofilina sodowa	1 „
biel tytanowa	3 „
top	40 „
błyszcz	30 „

Poszczególne składniki dodawano po kolei i rozcierano w miedzierz 4 — 5 godz. aż do uzyskania jednorodnej masy. Tak otrzymaną pastę rozcieńczano wodą w stosunku 1:4 i powlekano skórę przebarwioną uprzednio chlorofiliną. Następnie powleczono specjalną mieszaniną, wysuszone, zwilżono formaldehydem rozcieńczonym i prasowano żelazkiem w celu nadania połysku. Próby są trwałe na światło, w kolorze od jasno- do ciemnozielonego.

Streszczenie i wnioski

Praca niniejsza miała na celu podanie sposobu otrzymywania i możliwości zastosowania przemysłowego chlorofilu i jego pochodnych.

Podano opis różnych metod otrzymywania chlorofilu i chlorofiliny sodowej, ze szczególnym uwzględnieniem pewnych modyfikacji w zastosowaniu do warunków krajowych. Opracowana metoda nadaje się do stosowania w skali przemysłowej dając wysokie wydajności produktu o stosunkowo znacznej czystości.

Podano szereg prób zastosowania przemysłowego chlorofiliny. W przemyśle farmaceutycznym chlorofilina może służyć do wyrobu maści gojących o wysokiej aktywności. W kosmetyce daje ona czynny składnik dezodoryzujący, stosowany w produkcji proszków, past i mydeł do zębów, wreszcie w maściach i olejkach do opalania zapobiega przykreemu rumieniowi.

Przemysł spożywczy może z powodzeniem stosować chlorofilinę jako barwnik nieszkodliwy dla zdrowia przy barwieniu cukierków i innych wyrobów cukierniczych, do barwienia likierów i wódek, do barwienia galaretek owocowych, a przede wszystkim do barwienia konserw warzywnych, jak np. groszku, ogórków, renklod itp.

Chlorofilina sodowa może znaleźć szerokie zastosowanie w przemyśle papierniczym do sporządzania papierów w kolorze zielonym do opakowań np. produktów spożywczych. Poza tym chlorofiliną można używać w przemyśle papierniczym jako zielony barwnik przy produkcji tapet, papierów błyszczących itp.

Przemysł skórzany może interesować się chlorofiliną dla wykończalnictwa skór obuwniczych i ozdobnych. Chlorofilina nadaje się zarówno do barwienia skór welurowych i zamszów, jak i do sporządzania farb kryjących.

Próby i doświadczenia nad otrzymywaniem i zastosowaniem chlorofilu i jego pochodnych przeprowadzono w Zakładzie Barwników Spożywczych GIPRIS przy współpracy Zakładu Technologii Chemicznej Węgla i Włókna oraz Laboratorium Kolorystycznego MPL. Dzięki powiązaniu tych instytucji z przemysłem przeprowadzono szereg prób w zakładach przemysłowych.

1. J. of the American Med. Assoc. 146, 34, (1951)
2. Gruskin B.: J. Am. Surg. 49, 49, (1940)
3. Mitchell W.: Ind. de la Parfumerie 7, 334, (1952)
4. Granick S.: Chem. Eng. News 749, (1953)
5. Bürgi E.: Das Chlorophyll als Pharmakon, Leipzig (1932)
6. Pfuger: Einfluss des Chlorophyllgehaltes vom Futter auf die Blutkörperchenbildung, Arch. Ges. Physiol. 225, (1930)
7. Gruskin B.: U.S. Patent 2.120.667 (14 czerwiec 1938)
8. Gruskin B.: J. Am. Surg. 49, 49, (1940)
9. Więclawek B.: „Barwniki dla produktów spożywczych” Przem. RlSp. N 5, 104, (1950)
10. Werner H.: „Möglichkeiten und Grenzen der Verwendung von Naturfarbstoffen bei Lebensmitteln” Fette u. Seifen 55, 29, (1953)
11. Fischer H.: „Die Chemie des Pyrrols”, tom 2, część 2, Leipzig (1940)
12. Giubbieniet E.: Rasteniie i chlorofill, Izdatielstwo Akademił Nauk SSSR, Moskwa—Leningrad (1951)
13. Granick S.: Chem. Eng. News 31, 748, (1953)
14. Mitchell W.: Ind. de la Parfumerie 7, 334, (1952)
15. Mitchell W.: Perfum. and. oil record. 174, (1953)
16. Palek A.: Arch. Intern., Med. 54, 73, (1936)
17. Bürgi E.: Chlorophyll als Pharmakon, Leipzig, (1932)
18. Bürgi S.: Ztsch. ges. exp. Med., 110, 259, (1942)
19. Bürgi S.: Schweiz. med. Wochschr. 72, 239, (1942)
20. Bowers: Am J. Surg. 73, 37, (1947)
21. Paschal G.: U.S.P. 2, 326, 672
22. Rivoal G.: Propriétés désodorisantes de la chlorophylle. La parfum. med. N. 31.63, (1953)
23. Wunderer A.: Chem. Ztg. 65, 293, (1941)
24. Schertz F.: Ind. Eng. Chem. 19, 1152, (1927)
25. Turski J. S. i Więclawek B.: Barwniki roślinne i zwierzęce, PWT, Warszawa (1952)
26. Schwyzer J.: Apoth. Ztg. 45, 927 (1930)
27. Scheriz J.: Ind. Eng. Chem. 30, 1073 (1938)
28. Shearon G.: Ind. Eng. Chem. 41, 218 (1949)
29. Winterstern A. i Stern G.: Hoppe—Seylors Z. physiol. Ch. 220, 263 (1933)
30. Buchy A.: Industr. Parfum 7, 344 (1952)
31. Borowski M. i Więclawek B.: Prace Przem. Rol. i Sp. (1954) (w druku).

СОДЕРЖАНИЕ

Описано несколько методов получения хлорофилла и его производных из местного сырья. Избранный метод дает оптимальный выход чистого продукта.

Исследовано применение полученного продукта в фармацевтической, косметической, пищевой, а также бумажной и кожевенной промышленности.

SUMMARY

Different methods of obtaining of chlorophyll and its derivatives from sources available in Poland have been described. The selected method is applicable on a technical scale, giving good yields of the product of relatively high purity.

Some industrial applications of the obtained product for pharmaceutical, cosmetic, food, paper and leather industries ave given.

MARIAN RYGIELSKI, AGNIESZKA JAKOBSCHÉ

Zastosowanie ekstraktów ziołowych do wyrobów cukierniczych

STRESZCZENIE

Praca poświęcona jest zagadnieniu wprowadzenia ekstraktów ziołowych do wyrobów cukierniczych. Podano metody preparowania ziół do celów cukierniczych oraz schematy receptur poszczególnych wyrobów spośród najważniejszych gałęzi produkcji cukierniczych: cukierków, galanterii czekoladowej i pieczywa.

WSTĘP

Przemysł cukierniczy w dziedzinie smakowo-zapachowej oprócz kilku naturalnych olejków, tj. miętowego, cytrynowego i pomarańczowego, używa do swych celów prawie wyłącznie substancje aromatyczne pochodzenia syntetycznego.

Substancje te, aczkolwiek przeważnie są wydajniejsze i tańsze, a więc bardziej ekonomiczne od olejków naturalnych, to jednak pod względem jakości budzą często zastrzeżenia i to tak pod względem czystości chemicznej składników, jak i uzyskania właściwego smaku i aromatu.

Nieobojętne są one również dla zdrowia, jak to wykazały badania uczonych radzieckich.

Niska jakość substancji aromatycznych importowanych oraz niewystarczająca ilość produkowanych w kraju podstawowych produktów aromatycznych dały bodziec do zajęcia się zagadnieniem wprowadzenia do przemysłu cukierniczego substancji aromatyczno-smakowych pochodzących z krajowych surowców ziołowych.

I. CZĘŚĆ OGÓLNA

1. CEL PRACY I UZASADNIENIE TEMATU

Celem niniejszej pracy było:

a) częściowe względnie całkowite zastąpienie substancji aromatycznych i smakowych pochodzenia zagranicznego o wątpliwej nieraz wartości (syntetyki) — naturalnymi wyciągami i olejkami eterycznymi z ziół pochodzenia krajowego;

b) wprowadzenie do cukierków substancji wyciągowych o znanym działaniu farmakologicznym, zaspokajających potrzeby organizmu w niezbędne składniki przemiany materii;

c) wykorzystanie roślinnej bazy krajowej obejmującej cały szereg owoców uprawowych względnie dziko rosnących oraz z ziół i kwiatów aromatycznych;

d) wyszukanie odpowiednich surowców i opracowanie metod wydobycia ekstraktów oraz zastosowania ich w przemyśle cukierniczym.

Należy podkreślić, że założenia pracy nie miały na celu sugerowania produkcji cukierków leczniczych, a raczej wzbogacenia smakowe i zapachowe produkcji przemysłu cukierniczego.

Wytypowane zioła i owoce należą do grupy leków roślinnych, działających łagodnie na przewód oddechowy i pokarmowy oraz na ogólny system nerwowy. Dodane ilości ekstraktów roślinnych przyrządzone na sposób cukierniczy z miodem, ekstraktem z żółtka jajowego, kwaskiem cytrynowym, mentolem naturalnym, olejkami: miętowym, cytrynowym i pomarańczowym — gwarantują przyjemny smak i nieszkodliwość wyrobów.

2. MOŻLIWOŚCI WPROWADZENIA SUROWCÓW ROŚLINNYCH POCHODZENIA KRAJOWEGO DO PRZEMYSŁU CUKIERNICZEGO

Surowce i przetwory zielarskie mogą mieć szerokie zastosowanie nie tylko w lecznictwie, lecz również w niektó-

rych gałęziach przemysłu spożywczego, np. przemyśle cukierniczym, wódczanym, kosmetycznym, mydlarskim i innych.

W chwili obecnej przemysł cukierniczy nie wykorzystuje prawie zupełnie bogatego źródła surowców roślinnych pochodzenia krajowego.

Nie wykorzystana została dotychczas nie tylko baza ziół aromatycznych, lecz także owoców leśnych i krzewów dziko rosnących często bogatych w witaminy i odróżniających się oryginalnym smakiem. Surowce, jakie w tej pracy zostały wzięte pod uwagę i w większości zastosowane, to przede wszystkim:

owoce dziko rosnące — berberysu, jarzębiny, dzikiej róży, głogu, kaliny, borówki czarnej, maliny leśnej, jeżyny, czarernchy, morwy, tarniny, rokitnika, bzu czarnego; kwiaty aromatyczne — akacji, berberysu, lipy, krokoszu barwierskiego, dziewanny, głogu, malwy czarnej, rumianku zwykłego, rumianku rzymskiego, przelotu i bzu; zioła — nostryku, kocimiętki cytrynowej, mięty pieprzowej, mięty kędzierzawej, bazylii cytrynowej, bazylii eugenolowej, macierzanki cytrynowej, marzanki wonnej, turówki i tomki;

liście — orzecha włoskiego, porzeczki czarnej;

korzenie — prawoślazu, żywokostu, dzięgla, tataraku, omanu;

nasiona — kolendru, kminku, kopru, anyżu, seleru i marchwi;

olejki — miętowy, z kocimiętki cytrynowej, różany bułg., kminkowy, koperkowy, tatarakowy, rumiankowy, kolendrowy, cytrynowy, pomarańczowy;

inne — wyciąg spirytusowy z żółtka jajowego, wanilina, miód, mentol, kwas cytrynowy i karotan.

Wykaz ten nie wyczerpuje wszystkich roślin i surowców aromatycznych pochodzenia krajowego. Istnieją poważne możliwości wykorzystania roślin plantowanych ze stanu dzikiego, jak np. berberys koreański, jarzębina słodka, względnie aklimatyzowanych, jak np. eukaliptus.

Wykorzystanie surowców roślinnych w przemyśle cukierniczym nie nastręcza specjalnych trudności.

Wyciągi wodne sporządzone na zimno względnie na gorąco są najprostszą formą eksploatacji.

Wyciągi wodne z suszu względnie z surowca świeżego, świeżo przyrządzone, wykorzystuje się wprost do rozpuszczania cukru, który służy do przyrządzania karmelków twardych, lub przygotowuje się z nich nadzienia likworowe.

Wyciągi spirytusowe służą do aromatyzacji pomad, kremów i likworów w cukierkach i czekoladkach nadziewanych jak również do aromatyzowania ciasta trwałego i nadzienia do pieczywa.

Olejki stosuje się wprost do aromatyzowania masy karmelowej. Wyciągi wodne ze względu na trudności w przechowywaniu (łatwość pleśnienia) muszą być sporządzane w zakładzie i możliwie w tym samym dniu użyte.

Chcąc je konserwować — należy wyciągi wodne zagęścić cukrem do konsystencji syropu. W ten sposób mogą one być przechowywane dłużej.

Wyciągi spirytusowe i olejki nie wymagają specjalnej konserwacji i mogą być dłużej przechowywane.

3. TECHNICZNE METODY EKSTRAKCY SUROWCÓW ZIELARSKICH

a. Metoda maceracji

Metoda wydobywania soku z surowca roślinnego przez macerację polega na odpowiednim rozdrobnieniu materiału, kilkakrotnym zalaniu wodą i oddzieleniu soku dyfuzyjnego od miazgi przez odwirowanie lub odsączenie. Dobre rozdrobnienie jest konieczne jako warunek pełnego wydobycia substancji ekstraktywnych oraz witamin, a zwłaszcza witaminy C.

W takich warunkach ma miejsce wzmożone przechodzenie do roztworu wszystkich substancji rozpuszczalnych zawartych w komórce roślinnej. Przy maceracji może zachodzić nie tylko proces dyfuzji substancji rozpuszczalnych z komórki do roztworu, lecz również intensywne ługowanie (wyplukiwanie) ich z powierzchni miazgi. Jakość soku jest przez to niższa niż przy dyfuzji. Z tych względów metodę wydobycia soków przez macerację stosuje się tylko w odniesieniu do takich surowców, które zawierają niewielkie ilości substancji garbnikowych i smolistych. Spożywcze surowce roślinne, jak np. owoce dzikiej róży, berberysu, jarzębiny, można przerabiać metodą maceracji, nie można jednak tej metody zastosować do ekstrakcji surowców zawierających dużo garbników i substancji smolistych. Sok zawierałby wtedy substancje postronne, obniżające jego wartości smakowe.

Proces maceracji prowadzi się w następujący sposób: rozdrobnione owoce ładuje się do specjalnych kadzi ustawionych bateryjnie i zalewa się wodą podgrzaną do 80 °C w ilości dwu- do trzykrotnej w stosunku do ciężaru owocu.

Za pomocą pary podtrzymuje się temperaturę w kadziach w zakresie 70—75 °C. Następnie miazgi przeprowadza się przeważnie trzykrotnie, jak następuje: do kadzi 1, 2, i 3 wysypuje się rozdrobnione owoce i do kadzi 1 wprowadza się gorącą wodę. Po 30 minutach sok z kadzi 1 przeprowadza się do kadzi 2, a do kadzi 1 wprowadza się znowu gorącą wodę. Z kadzi 2 sok przeprowadza się do kadzi 3 i sok z kadzi 1 do kadzi 2 zalewając zawartość kadzi 1 ponownie czystą wodą. Sok z kadzi 3 odprowadza się do zbiornika, a na wysłódki wprowadza się sok z kadzi 2, na wysłódki z kadzi 2 wprowadza się sok z kadzi 1 itd.

Po tym cyklu rozładowuje się każdą 1 i napełnia ją od nowa rozdrobnionymi surowcami, po czym wprowadza się do niej sok z kadzi 3, do której przechodzi z kolei sok z kadzi 2. Do kadzi 2 daje się świeżą wodę. Sok z kadzi 1 przeprowadza się do zbiornika sok z kadzi 3 do kadzi 1, a sok z kadzi 2 do kadzi 3. Teraz z kolei rozładowuje się każdą 2, napełnia ją świeżą miazgą itd. itd.

Oddzielenia soku od miazgi dokonuje się albo na wirówkach, albo przez odsączenie na prasie filtracyjnej. W obu przypadkach należy dążyć do pełnego oddzielenia soku.

Parametry procesu maceracji przedstawiają się, jak następuje: temperatura masy 70—75 °C, zawartość s. m. w soku dyfuzyjnym 7—8%, straty w wysłódkach 3%.

W celu obniżenia strat kwasu askorbinowego celowe jest siarkowanie masy poddawanej maceracji za pomocą 6-procentowego roztworu SO_2 doprowadzając zawartość SO_2 w soku do 0,1%.

W metodzie maceracji jakość soku jest wyższa — niż w metodzie dyfuzyjnej. Jednakże metoda maceracji wymaga pracochłonnej czynności załadowania i wyładowania wirówek lub pras filtracyjnych. Z tych względów metodę maceracji stosuje się przeważnie w wypadku tylko braku aparatury dyfuzyjnej.

b. Uproszczona metoda wydobywania soku

Niekiedy stosuje się metodę wydobycia soków na zimno. Polega ona na nastojach miazgi zimną wodą w ciągu 30—40 minut kolejno w dwóch lub trzech naczyniach. Metoda ta wymaga daleko posuniętego rozdrobnienia surowca, rozdarcia błon komórkowych, co osiąga się przez rozcieranie w specjalnych maszynach. Zachodzi wtedy nie dyfuzja, lecz wylugowanie rozpuszczalnych składników komórki. Przy prawidłowym przebiegu metoda na zimno daje lepszy ekstrakt niż metoda wydobycia soku na gorąco powodując przejście do roztworu substancji nie rozłożonych w wyższej temperaturze.

c. Metoda reperkolacji przeciwprowodowej

Urządzenie składa się z 5 perkolatorów. Są to naczynia jednakowej pojemności w kształcie odwróconego stożka, wykonane z miedzi wewnątrz pobielonej cyną. Są one po-

łączone ze sobą przy pomocy przewodów miedzianych, tworząc tzw. baterię sprzężonych perkolatorów. Każdy perkolator posiada u góry szczelnie dopasowaną pokrywę, otwór dolny, przez który przedostaje się do wewnątrz rozpuszczalnik, oraz górny otwór do odprowadzania wyciągu. U góry znajduje się zbiornik wykonany z tego samego materiału, połączony przewodami z każdym członem baterii.

Zasada działania tego urządzenia jest następująca:

W zbiorniku znajduje się rozpuszczalnik, który rurą przedostaje się od góry do perkolatora oznaczonego numerem 1, przechodzi przez znajdujący się w nim surowiec roślinny i wzbogacony pewną ilością związków wylugowanych przechodzi kolejno od góry do następnych perkolatorów z surowcem. Wyciekający wyciąg z ostatniego perkolatora jest już produktem silnie skoncentrowanym.

Najszybsze wyekstrahowanie surowca roślinnego nastąpi w perkolatorze oznaczonym numerem 1. Wyłącza się go wówczas z obiegu rozpoczynając ekstrakcję od następnego perkolatora. W międzyczasie następuje wyładowanie z wyłączonego perkolatora wylugowanego surowca i załadowanie go świeżym. Po dokonaniu tych czynności zostaje on włączony do pracy jako ostatni. Należy w tym miejscu wyjaśnić, że proces ekstrakcyjny prowadzony jest w ciągu określonego czasu w celu otrzymania pewnej ilości wyciągu możliwie najbardziej stężonego. W tym czasie nie dojdzie do całkowitego wylugowania surowca roślinnego, znajdującego się we wszystkich perkolatorach, lecz wyłącznie w perkolatorze 1, na skutek przepuszczenia przez niego wystarczającej ilości czystego rozpuszczalnika. Proces ekstrakcyjny, zachodzący w baterii sprzężonych perkolatorów, można uważać za proces ciągły, ponieważ w następnej otrzymanej partii wyciągu zawarta będzie ta sama ilość związków wylugowanych na skutek kolejnego włączania do obiegu perkolatorów ze świeżym surowcem roślinnym (Brzeziński).

d. Metoda ekstrakcji przy pomocy naparów

W pracy niniejszej posługiwano się ekstrakcją przez naparzenie lub gotowanie ziół i korzeni. Proces ten w zależności od rozdrobnienia i gatunku surowca trwa krótko, od kilku do kilkunastu minut. Surowiec naparzony lub krótko gotowany odciedza się, wyciska sok w drewnianej prasie i kieruje go do produkcji. Niektóre surowce, jak suszone korzenie i owoce, przed gotowaniem moczy się w zimnej wodzie przez kilka godzin, a potem gotuje względnie naparza.

Metodą tą posługiwano się przede wszystkim dlatego, że nie można było wykorzystać znanych i podanych w niniejszej pracy metod maceracji czy perkolacji, gdyż brak było niezbędnej aparatury.

Wprowadzenie ekstraktów ziołowych do próbnej produkcji musiało się z konieczności ograniczyć do istniejących urządzeń w zakładach — wykorzystano w tym celu kotły duplikatory ogrzewane parą oraz proste urządzenia filtracyjne do oddzielania soku i wyciskania miazgi.

Metoda powyższa ma jeszcze pewne przesłanki innej natury. Wykorzystanie ziół w praktyce codziennej polega głównie na zaparzeniu względnie krótkim gotowaniu, a zabiegi te nie niszczą w dużym stopniu witamin, szczególnie witaminy C. Napary świeżo przyrządzone przewyższają pod względem smaku napary dłużej gotowane.

Ostatecznym kryterium przydatności produktów do celów spożywczych, a cukierniczych w szczególności, jest jego smak. Należy stwierdzić, iż posługiwanie się naparami ma swoje liczne dobre strony.

Jednak powyższa metoda nie jest tak ekonomiczną jak metody maceracji czy dyfuzji.

Nie bez znaczenia przy wyborze metody ekstrakcji naparowej jest strona mikrobiologiczna — sterylność surowca mająca duże znaczenie w higienie produkcji.

4. SUROWCE

Do pracy niniejszej wykorzystano surowce zielarskie, odpowiadające obowiązującym normom przemysłu zielarskiego.

Surowce te można podzielić na następujące grupy aromatyczno-smakowe:

- 1) owoce suszone krzewów dziko rosnących,
- 2) kwiaty,
- 3) zioła,
- 4) korzenie,
- 5) nasiona,
- 6) olejki eteryczne,
- 7) inne surowce pomocnicze.

a. Owoce suszone

- 1) owoce berberysu — *Berberis vulgaris* L.
- 2) " jarzębiny — *Sorbus aucuparia* L.
- 3) " dzikiej róży — *Rosa canina* L.
- 4) " głogu — *Crataegus oxyacantha* L.
- 5) " kaliny — *Viburnum opulus* L.
- 6) " borówki — *Vaccinium myrtillus* L.
- 7) " maliny leśnej — *Rubus idaeus* L.
- 8) " jeżyny — *Rubus fruticosus* L.
- 9) " czeremchy — *Prunus padus* L.
- 10) " morwy — *Morus nigra* L.
- 11) " tarniny — *Prunus spinosa* L.
- 12) " rokitnika — *Hippophae rhamnoides* L.
- 13) " bzu czarnego — *Sambucus nigra* L.

b. kwiaty aromatyczne, zioła i liście

- 1) kwiat akacji — *Flos Robiniae pseudoacaciae*,
- 2) " berberysu — " *Berberidis vulg.*,
- 3) " lipy — " *Tiliae parvifol.*,
- 4) " krokoszu — " *Carthamus tinctoriae*,
- 5) " dziewanny — " *Verbascum thapsus*,
- 6) " głogu — " *Crataegi oxyacant.*,
- 7) " malwy — " *Malvae arboreae*,
- 8) " przelotu — " *Anthyllidis*,
- 9) " rumianku — " *Chamomillae*,
- 10) " rumianku — " *Chamomillae*,
- 11) " rzymskiego — " *Anthemis nobilis*,
- 12) " bzu czarnego — " *Sambuci nigri*.
- 12) ziele nostryku — *Herba Melilotis*,
- 13) " kocimiętki — *Nepeta cataria* var. *citriodora*,
- 14) " mięty — *Herba Menthae piperitae*,
- 15) " pieprzowej — *Herba Menthae piperitae*,
- 16) " kędzierzaw. — " *Menthae crispae*,
- 17) " bazylii — " *Ocimum basilicum*,
- 18) " bazylii cytryn. — " *Ocimum basilicum* var. *citriodora*,
- 19) " macierz. cytr. — " *Thymus serpylli* var. *citriodora*,
- 20) " marzanki — " *Asperula odorata*,
- 21) " wonnej — " *Asperula odorata*,
- 22) " turówki — " *Hierochloae odorata*,
- 23) " (zubrowki) — " *Antoxanthum odoratum*,
- 24) " tomki wonnej — " *Antoxanthum odoratum*,
- 25) " podbiału — " *Tussilago farfara*,
- 26) " babki wąskolistnej — " *Plantago lanceolata*,
- 27) " liście orzecha — " *Fol. Juglans regia*,
- 28) " włoskiego — " *Fol. Juglans regia*,
- 29) " liście porzeczki — " *Fol. Ribes nigrum*,
- 30) " czarnej — " *Fol. Ribes nigrum*,
- 31) " mech islandzki — *Lichen islandicus*.

c. Korzenie aromatyczne

- 1) korzeń prawoślazu — *Rad. Altheae*,
- 2) " żywokostu — " *Consolidae*,
- 3) " dzięgla — " *Angelicae*,
- 4) " tataraku — " *Calami*,
- 5) " omanu — " *Inulae*,
- 6) " irysu — " *Iridis*,

d. Nasiona aromatyczne

- 1) nasiona kolendru — *Sem. Coriandri*,
- 2) " kminku — " *Carvi*,
- 3) " kopru — " *Foeniculi*,
- 4) " anyżu — " *Anisi*.

e. Olejki eteryczne

- 1) olejek tatarakowy — *Ol. Calami*
- 2) " rumiankowy — " *Chamomilli*,
- 3) " rumiankowy — " *Chamomilli*,
- 4) " rzymski — " *Anthemis*,
- 5) " koprowy — " *Foeniculi*,
- 6) " róży bulg. — " *Rosae bulg.*,
- 7) " cytrynowy — " *Citri*,
- 8) " pomarańczowy — " *Neroli*.

f. Surowce pomocnicze

- 1) ekstrakt spirytusowy z żółtka jaja kurzego,
- 2) wanilina,
- 3) esencja rumowa,
- 4) miód pszczeli,
- 5) kwasek cytrynowy,
- 6) mentol krajowy,
- 7) karoten.

II. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

1. OPIS PRZEBIEGU PRACY

Próby pozyskanych surowców ziołowych i owocowych wytypowanych ze względu na ich własności korzystne dla zdrowia, zbadano pod względem smakowym.

W tym celu przygotowano według następujących receptur:

a) syropy cukrowe

10 g ziół suszonych,
150 ml zimnej wody,
gotowano 15 minut i przesączano.
Do przesączu na 100 ml płynu dodawano 100 g cukru.
Gotowano 15 minut.

b) nalewki spirytusowe

10 g ziół suszonych,
80 ml spirytusu,
macerowano 8 dni i odsączano.

Tym sposobem otrzymano ekstrakty cukrowo-wodne i nalewki spirytusowe z różnych surowców zielarskich.

Wstępne degustacje prowadzono dla każdego składnika osobno, a następnie dla całego szeregu mieszanek, do których stosowano również olejki, kwasek cytrynowy, miód, ekstrakt z żółtka jajowego itd.

Mieszanki sporządzano w małych ilościach mierząc objętości składników przy pomocy pipety bakteriologicznej.

Wykonano w ten sposób kilkanaście modeli smakowych:

- | | |
|---|------------|
| 1) syrop z głogu | — 5 ml |
| " z jarzębiny | — 2 ml |
| roztwór 10-procentowy kwasu cytrynow. | — 0,09 ml |
| 2) syrop z dzikiej róży | — 5 ml |
| " z jarzębiny | — 0,5 ml |
| " z owoców anyżu | — 0,25 ml |
| roztwór 10-procentowy kwasu cytrynow. | — 0,06 ml |
| 3) syrop z berberysu | — 4 ml |
| " z dzikiej róży | — 5 ml |
| roztwór 10-procentowy kwasu cytrynow. | — 0,36 ml |
| olejek cytrynowy | — 0,03 ml |
| 4) syrop z dzikiej róży | — 5 ml |
| " z nostryku | — 0,1 ml |
| " z anyżu | — 0,1 ml |
| roztwór 10-procentowy kwasu cytrynow. | — 0,06 ml |
| olejek pomarańczowy | — 0,03 ml |
| 5) syrop z jarzębiny | — 5 ml |
| " z dzikiej róży | — 5 ml |
| roztwór 10-procentowy kwasu cytrynow. | — 0,3 ml |
| olejek pomarańczowy | — 0,03 ml |
| 6) mieszanka Nr 5 rozcieńczona dwukrotnie | — 2 ml |
| 7) syrop z dziewanny | — 3 ml |
| " z akacji | — 15 ml |
| " z dzikiej róży | — 1 g |
| miód | — 2 ml |
| spirytus | — 0,06 ml |
| roztwór 10-procentowy kwasu cytrynow. | — 10 ml |
| 8) syrop z berberysu | — 5 ml |
| woda | — 0,24 ml |
| roztwór 10-procentowy kwasu cytrynow. | — 0,03 ml |
| olejek cytrynowy | — 5 ml |
| 9) syrop z głogu | — 1 ml |
| " z dziewanny | — 0,5 ml |
| spirytus | — ślady |
| olejek rumowy | — 2 ml |
| 10) syrop z rumianku | — 2 ml |
| " z lipy | — 0,27 ml |
| roztwór 10-procentowy kwasu cytrynow. | — 0,015 ml |
| olejek cytrynowy | — 1,6 ml |
| 11) syrop z babki | — 1,2 ml |
| " podbiału | — 1,6 ml |
| " prawoślazu | — 2 ml |
| " lipy | — 2 ml |

roztwór 10-procentowy		
kwasku cytrynowego	— 0,25	g
olejek pomarańczowy	— 0,015	ml
12) syrop z malwy	— 1,4	ml
„ żywokostu	— 0,7	ml
„ lipy	— 0,7	ml
„ rumianku	— 0,7	ml
„ bzu	— 0,7	ml
kompozycja olejków: kminkowego,		
dziegłowego, koprowego, miętowego,		
anyzowego, pomarańczowego	— 0,018	ml
13) syrop z omanu	— 2	ml
„ prawoślazu	— 2	ml
„ kosaćca	— 0,5	ml
14) syrop z dzikiej róży	— 13	ml
„ z jarzębiny	— 13	ml
roztwór 10-procentowy		
kwasku cytrynowego	— 0,5	ml
olejek cytrynowy	— 0,03	ml
„ różany	— 0,007	ml
15) syrop z berberysu	— 5,4	ml
„ z żurawiny	— 0,5	ml
roztwór 10-procentowy		
kwasku cytrynowego	— 0,03	g
olejek pomarańczowy	— 0,001	ml

2. WYROBY CUKIERNICZE

Uzyskane rezultaty smakowe ze wstępnych badań pozwoliły wytypować następujące asortymenty, grupy asortymentowe wzgl. półfabrykaty, do których wprowadzono opracowane smaki:

- 1) karmelki twarde,
- 2) karmelki nadziewane,
- 3) cukierki mleczne,
- 4) kremy do nadzień,
- 5) galanteria czekoladowa,
- 6) pieczywo cukiernicze.

3. PRÓBY PÓŁTECHNICZNE WYPRODUKOWANIA WYROBÓW CUKIERNICZYCH PRZY UŻYCIU WYTYPOWANYCH EKSTRAKTÓW ZIOŁOWYCH

W dalszym ciągu pracy przebadano możliwości zastosowania zestawionych smaków do rozmaitych wyrobów cukierniczych wymienionych w p. 2.

1) KARMEŁKI TWARDE

Karmelki twarde sporządzano w dwojaki sposób:

- a) przy gotowaniu masy karmelowej cukier rozpuszczano w wywarze z ziół zamiast w wodzie i otrzymywano w ten sposób ziołową masę karmelową, którą po ostygnięciu zakwaszano i aromatyzowano;
- b) zwykłą masę karmelową bez smaku aromatyzowano na stole ekstraktami lub olejkami ziołowymi.

Metodą pierwszą otrzymano:

karmelki z ekstraktu rumiankowego	— rumianki,
„ „ malwy	— malwinki,
„ „ omanu	— omanki,
„ „ żywokostowego,	
„ „ z jarzębiny	— jarzębinki.

Metodą drugą otrzymano:

Karmelki kocimiętkowe słabsze i silniejsze.

Przy sporządzaniu wyrobów z ekstraktem i olejkami z kocimiętki wykonano szereg prób w celu zastąpienia importowanego olejku cytrynowego krajowym olejkami z kocimiętki cytrynowej, którego smak i zapach jest bardzo zbliżony do cytryny. Wykonano dwa gatunki karmelków:

- a) dodając 1,2 ml olejku cytrynowego na kg karmelu,
- b) „ 0,8 ml „ kocimiętki + 0,4 ml olejku cytrynowego na kg karmelu.

Próby te dają podstawę do przypuszczeń, że olejek kocimiętki cytrynowej może w pewnej mierze zastąpić olejek cytrynowy i zasługuje na dalsze rozpracowanie w przyszłości.

Ogólnie można stwierdzić, że w metodzie pierwszej na 100 kg masy karmelowej potrzeba 3—4 kg ziół suszonych (na 1 kg karmelu — 0,03—0,04 kg), a w drugiej metodzie na 1 kg karmelu zużywa się 0,5—1,0 ml olejku.

2) KARMEŁKI NADZIEWANE

Przy karmelkach nadziewanych zadanie polegało na opracowaniu receptur na nadzienia i określeniu, czy powłoka

karmelowa ma być słodka czy kwaśna. Były tu również dwie drogi postępowania:

- a) gotowanie likworu bezpośrednio z ekstraktu ziołowego,
- b) dodawanie esencji spirytusowych lub olejków do gotowego likworu.

Sposobem pierwszym otrzymano:

karmelki z ekstraktem z podbiała,	
„ „ z róży,	
„ „ z berberysu,	
„ „ z jarzębiny,	

karmelki o smaku pomarańczowym, akacjowym i cytrynowym.

Sposobem drugim otrzymano:

karmelki kocimiętkowe o smaku cytrynowym,
„ wiośenne o smaku korzenno-cytrynowym.

Likwory sporządzono w ilości około 1 kg w laboratorium, a następnie wykonano małe próby fabryczne dając słodkie lub kwaśne powłoki do powyższych karmelków. Otrzymane wyroby poddano degustacji komisji na terenie zakładu i następnie wykonano próby półtechniczne na porcjach po 25 kg.

Ogólnie:

do metody I — na 1 kg likworu użyto 0,02—0,04 kg ziół,
„ „ II — „ 1 kg „ „ 0,5 — 1 ml olejku,
„ „ III — „ 1 kg „ „ 50—80 ml es. spirytusowej.

3) CUKIERKI MLECZNE

Cukierki mleczne mają swój specyficzny smak pochodzący od mleka. Badania w tym przypadku poszły w kierunku ulepszenia ich smaku.

Do aromatyzowania wyrobów mlecznych szczególnie odpowiednią są aromaty: waniliowy, kumarynowy, śmietankowy. Spośród zebranych roślin kilka z nich posiadało aromaty zbliżone, np. nostryk, tomka, marzanka, żubrówka.

Jako wytyczną postawiono sobie opracowanie kompozycji w formie esencji lub olejku, która dodawana w niewielkich ilościach polepszałaby smak i aromat wyrobów, a co najważniejsze — pokrywała smak Ceresu i margaryny, które bardzo obniżają jakość wyrobów mlecznych.

Po przeprowadzeniu szeregu prób i badań smakowych wytypowano jako najodpowiedniejszą mieszaninę następującą:

wyciąg aromatyczny z żółtek jaj kurzych,
ziele nostrzyku,
„ kocimiętki cytrynowej.

Esencja ta oparta jest na bazie wyciągu spirytusowego z żółtka. Inowacja ta, dotychczas nie stosowana w naszym przemyśle, daje bardzo dobry aromat i smak wybitnie nadający się polepszający nieprzyjemny smak margaryny, nadający łagodny, gładki i przyjemny smak wyrobom mlecznym.

Produkt ten wydaje się doskonałym uzupełnieniem i podstawą do wprowadzania aromatów ziołowych do wyrobów cukierniczych. Aromat ten może z powodzeniem być stosowany do innych kompozycji aromatycznych. Znalazł on szerokie zastosowanie do innych asortymentów, jak pralinki, czekoladki, marcepany i pieczywo. Jest on pożądany w każdej kompozycji o charakterze waniliowo-śmietankowym jako czynnik smakowy wybitnie polepszający jakość oraz prawdopodobnie zawierający witaminy znajdujące się w jajku kurzym.

Do wyrobów mlecznych stosowano przeciętnie 40 ml esencji na 1 kg masy mlecznej. Koszty wyprodukowania tej esencji są stosunkowo niskie, szczególnie w porównaniu z importowanymi środkami zapachowymi. Esencja ta jest bardzo łatwa do wykonania — wyrób jej możliwy jest w każdym laboratorium zakładowym.

4) KREMY

W zakresie kremów wykonano trzy zasadnicze typy:

krem do markiz,
krem sezamowo-owocowy,
krem gryłazowo-owocowy.

Krem do markiz. Dotychczas wyrabiany przez przemysł cukierniczy krem do markiz ma nieprzyjemny posmak zawartego w nim Ceresu. Smak ten nie jest zamaskowany żadnym aromatem, skutkiem czego jakość produktu jest zniekształcona smakowo.

Przeprowadzono próby aromatyzowania dotychczasowego kremu oraz podniesienia jego wartości odżywczej za pomocą ekstraktów witaminowo-ziołowych.

Jako środka aromatyzującego użyto esencji sporządzonej w podobny sposób jak przy karmelkach mlecznych, zawierającej jednak inną kompozycję ziołową, w skład której weszły zioła tomki, nostrzyku, kocimiętka cytrynowej i ekstrakt spirytusowy z żółtka.

Ponadto użyto jako środka wprowadzającego wartości odżywcze oraz barwnik naturalny — produkt wyrabiany przez przemysł zielarski, tzw. „karotan”, będący sproszkowaną marchwią suszoną.

Markizy wykonane z powyższym kremem wykazały na degustacji przeprowadzonej na terenie zakładu wybitne popieszczenie jakości smakowej.

Krem sezamowy z dodatkiem śliwki Żniwki. Wykonano dwie próby ulepszenia kremów produkowanych dotychczas z dodatkiem nowowprowadzonego przez przemysł owocowo-warzywny dżemu wzgl. pulpy ze śliwki Żniwki.

Po szeregu prób wytypowano jako dobre nadzienie sezamowe, w którym na 200 g masy sezamowej dodano 92 g pulpy ze Żniwki.

Nadzienie „homar” ulepszone. Jako drugi wynik prób dodawania przetworów Żniwki otrzymano ulepszone nadzienie grylażowe, tzw. „homar”. Proporcja jego wynosi 180 g grylażu i 40 g pulpy ze Żniwki.

Oba nadzienia mają przyjemny, orzeźwiający smak i mogą stanowić pożądaną odmianę stosowanych dotychczas kremów.

5) GALANTERIA CZEKOLADOWA

Wykonano 4 gatunki pralinek ziołowych, a mianowicie: pralinki ziołowe kwaśne,

„ „ „ słodkie,
„ „ „ mleczne,
„ „ „ grylażowe.

Przy wyrobie pralinek rozporządzano szeregiem pomad, jak pomada wodna z syropem, pomada wodna z kwasem, pomada mleczna oraz nadzienie grylażowe. Do tych surowców dodawano esencji ziołowych w postaci nalewek spirytusowych do ciepłej pomady o temperaturze do 60 °C. Po ostudzeniu w formach z maki wyroby obciążano kuwerturą.

Przeciętnie można stwierdzić, że nalewki spirytusowej dodaje się w granicach 20—40 ml na kg nadzienia.

Do pralinek ziołowych kwaśnych zastosowano wyciąg spirytusowy z ziela kocimiętka, stosowany już uprzednio z dobrymi wynikami do karmelków. Wyroby z nią odznaczają się wyjątkowo miłym i oryginalnym smakiem.

Pralinki ziołowe słodkie aromatyzowano kompozycją o charakterze zbliżonym do waniliny, opartą głównie na ziołach, jak nostrzyk i tomka. W skład jej wchodzi również omówiony uprzednio aromat esencji żółtkowej.

Pralinki mleczne oraz grylażowe aromatyzowano esencją opisaną wyżej w rozdziale o wyrobach mlecznych. Esencja ta i tutaj znacznie podniosła smak i aromat wyrobu maskując doskonale smak margaryny i Ceresu.

Ponadto wykonano trzy gatunki czekoladek deserowych — czekoladki likworowe oraz czekoladkę marcepanową. Przy wyrobie czekoladek marcepanowych postępowano podobnie jak przy pralinkach, mianowicie do nadzienia marcepanowego dodano aromat w postaci nalewki spirytusowej na zimno, a następnie obciążnięto kuwerturą.

Czekoladki likworowe sporządzano następująco: gotowano normalny likwor do temp. 109 °C z cukru i wody. Po ugotowaniu dodano czystego spirytusu oraz odpowiednią ilość spirytusowej nalewki ziołowej. Likwor ten odłano w formy z maki. Po 12 godzinach likworki zostały wybrane z maki i oczyszczone, następnie w sposób maszynowy obciążnięto je kuwerturą. W ten sposób otrzymano 2 gatunki czekoladek — pierwszy na nalewce z ziół kocimiętka i nostrzyku z dodatkiem aromatu żółtkowego oraz drugi na nalewce z ziół (anyż, kminek, kolender, mięta), zbukietowane esencją pomarańczową.

6) PIECZYWO

Z pieczywem cukierniczym wykonano próby mające na celu otrzymanie wyrobów, w których pokryty byłby smak margaryny. Przeprowadzono trzy tego rodzaju próby:

- herbatniki normalne z margaryną,
- „ „ z margaryną, aromatyzowane wyciągiem żółtkowym oraz z ziół: tomki i marzanki.
- herbatniki z masłem.

W wyniku przeprowadzonej degustacji stwierdzono, że herbatniki aromatyzowane esencją ziołową są zbliżone do herbatników na masle. Biorąc pod uwagę, że dodatek aromatu z żółtek i wyciągu z ziół wynosi do 50 ml na kg pieczywa, próba ta rokuje uzyskanie znacznej poprawy jakości przy nieznacznej wyższej koszcie surowca. Byłoby celowe dalsze opracowanie tego zagadnienia przy rozszerzeniu badań na inne gatunki pieczywa cukierniczego.

W tablicy 1 podaje się zestawienie ilości ziół i olejków używanych do poszczególnych wyrobów ziołowych.

Tablica 1

WYKAZ IŁOŚCI ZIOŁ I OLEJKÓW UŻYWANYCH DO WYROBU CUKIERKÓW ZIOŁOWYCH

Gatunek	Ilość ziół na 1 kg karmelu w twardych lub 1 kg nadzienia w cukierkach nadziewanych	Ilość olejku ziołowego na 1 kg karmelu w twardych lub 1 kg nadzienia w cukierkach nadziewanych	Ilość olejku nieziołowego na 1 kg karmelu w twardych lub 1 kg nadzienia w cukierkach nadziewanych
Cukierki twarde			
rumianki	30 g	—	0,1 g
malwinki	40 g	0,5 g	0,1 g
omanki	68 g	—	—
żywakostowe	45 g	0,15 g	0,1 g
jarzębinki	4 g	—	—
kocimiętkowe	—	1 ml	—
Cukierki nadziewane			
podbiałki	120 g	—	0,25 g
rózanki	135 g	—	0,42 g
berberyjski	100 g	—	0,25 g
jarzębinki	—	—	—
pomarańcz.	50 g	—	1 ml
akacje	19 g	—	—
ponczowe	20 g	—	0,6 ml
cytrynowe	26 g	—	0,4 ml
kocimiętkowe	—	1,2 ml	—
wiosenne	5 g	—	0,4 ml
rumianki	30 g	—	0,2 ml

WYNIKI PRACY

1. Wykonano 30 „modeli smakowych” i opracowano dla nich instrukcje technologiczne wykorzystując 34 z 65 wytypowanych surowców zielarskich.

2. Opracowano oryginalną esencję do mas mlecznych opartą na ekstrakcie z żółtka jajowego i ziół, o dużym zasięgu stosowania jej do wyrobów cukierniczych.

3. W okresie rozpracowania tematu zostały zatwierdzone 4 modele smakowe (berberyjski, jarzębinki, rózanki, podbiałki) i wprowadzone do nowej produkcji w przemyśle cukierniczym.

4. Cukierki te przesłane do zbadania w Państwowym Zakładzie Higieny uzyskały pochlebną opinię i potwierdzenie celowości produkcji.

5. Zasadniczy cel pracy, którym było wprowadzenie do praktyki przemysłu cukierniczego esencji ziołowych jako czynników smakowo-aromatycznych, został osiągnięty.

6. Wydaje się słuszny wniosek dotyczący celowości dalszych badań w wytyczonym kierunku w celu wzbogacenia asortymentu i podniesienia jakości wyrobów przemysłu cukierniczego.

WYKAZ PIŚMIENNICTWA

- Cybulski H., Janicka H., Wiszniewski I., Wysocka A.: Uprawa i zbiór ziół. PWT. Warszawa 1953.
- Sznajdman L. O.: Produkcja koncentratów witamina C z rośliny sytyja. Piszczepromizdat (1944).
- Borkowski B.: Zarys farmakognozji. PZW. Warszawa 1952.
- Leclerc: Précis de Phytothérapie. Paris 1927.
- Muszyński J.: Farmakognozja. Wilno 1933.
- Muszyński J.: Ziołolecznictwo i leki roślinne. Łódź 1946.
- Praca zbiorowa: Problema witaminow. Leningrad W. A. C-ch N. (1937).
- Bergold M. Ch.: Nowyże lekarstwienyje sriedstwa. AMN ZSRR. Moskwa 1951.

- Winter F.: Riechstoffe u. Parfumerungstechnik. J. Springer (1948).
- Ermakow A. I., Arasimowicz M. I., Smlnow M. I., Murry I. K.: Metody biochemiczno-issledowanja rastienij. Sielchoziz. Moskwa 1952.
- Klichensztejn A. M.: Chto nioobchodimo znat' o połnocennej pischce. Piszczepromizdat. Moskwa 1952.
- Dewlalin W. A.: Witaminy. Piszczepromizdat. Moskwa 1948.
- Sznajdman L. O.: Produkcja koncentratów witaminow. Piszczepromizdat (1950).
- Dobislav E.: Rezeptbuch für Destillateure. D. Meiningen. Neustadt 1952.
- Kotlarlenko M. R., Trusowa S. A., Feriman W. K.: Produkcja likiero-wodocznych izdelij. Piszczepromizdat. Moskwa 1952.

16. Gryciuk I. G.; Rojter I. M.: Technologie likiero-wodocznowo produkcyjnego. GIMLiPP, Moskwa 1953.
17. Swiękowski L.: Rośliny lecznicze. PZWL, Warszawa 1950.
18. Zbiór norm resortowych na surowce zielarskie. ZPZ, Warszawa 1953.
19. Szubin S. F.: Uczeńnoje rukowodstwo po technologii lekarstwienych form. Medgiz, Leningrad 1948.
20. Materiały Instytutu Żywnościowego A. N. M. (ZSRR, Gigiena i Sanitacja, 1950).

СОДЕРЖАНИЕ

Разработан метод введения экстрактов из растительного сырья в кондитерские изделия, главным образом фруктов дико растущих кустов.

Предоставлены методы подготовки трав для задач кондитерского производства и схемы рецептур отдельных продуктов: конфетов, печения, шоколадных изделий и пр.

SUMMARY

This work is devoted to the problem of introduction herbaceous raw-materials to the confectionery products and especially those from fruit of wildy growing shrubs. Methods have been given of preparation

herbs for confectionery purposes as well as the prescription schemes for particular products with regards of the most important branches of confectionery production: sweets, chocolates and pastry.

WŁODZIMIERZ DANIEWSKI

Uszlachetnianie aromatów cukierniczych

STRESZCZENIE

Autor opisuje syntezę aldehydu benzoesowego i eugenolu do celów spożywczych.

Aromatami cukierniczymi nazywamy ogólnie esencje spożywcze, stosowane do aromatyzowania cukierków, ciast i innych wyrobów cukierniczych. Od jakości esencji, która wchodzi w skład produktu spożywczego w bardzo niewielkiej ilości, zależy w wysokim stopniu jakość produktu. Nieodpowiednia esencja może całkowicie uczynić niezdatnym do spożycia produkt spożywczy, sporządzony z pierwszorzędnych surowców. Nasz przemysł olejkarski przy wyrobie esencji korzystał przed wojną głównie z syntetyków i naturalnych olejków zapachowych importowanych z zagranicy. Obecnie staramy się uniezależnić całkowicie od importu, toteż musimy: 1) opracować produkcję wszystkich potrzebnych syntetyków zapachowych, 2) zrewidować dawną względnie opracować nową recepturę esencji smakowych, by przystosować ją do produktów otrzymywanych w kraju.

Jakość obecnie produkowanych w kraju esencji spożywczych nie jest zadowalająca. Powstało zagadnienie, jak je uszlachetnić. Drogą prowadzącą do tego celu wydaje się opracowanie produkcji syntetyków najwyższej jakości, wolnych od wszelkich zanieczyszczeń, których nawet niewielkie domieszki zdolne są zepsuć podstawowy zapach.

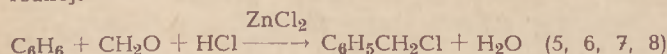
Pracę tę podjęto w Głównym Instytucie Przemysłu Rolnego i Spożywczego, gdzie opracowano cały szereg syntetycznych produktów smakowo-zapachowych. W niniejszej pracy opisane są dwie stosunkowo najciekawsze syntezy. Jeśli chodzi o uszlachetnianie aromatów przez odpowiedni zestaw składników, to będzie to tematem oddzielnej pracy GIPRIŚ.

I. SYNTEZA ALDEHYDU BENZOESOWEGO

Aldehyd benzoesowy spożywczy stosuje się przy wypieku ciast, produkcji likierów, jako składnik esencji cukierniczych oraz do celów farmaceutycznych. Wymagania co do czystości aldehydu benzoesowego wzrastają. Szósta farmakopea niemiecka dopuszczała jeszcze zawartość śladów chloru; według najnowszych danych zagranicznych (1), jak również wymagań naszego Zakładu Higieny obecnie dopuszczalny do spożycia jest jedynie produkt absolutnie wolny od chloru. Najprostszą metodą otrzymywania wolnego od chloru aldehydu benzoesowego jest bezpośrednie utlenianie toluenu w fazie ciekłej (2, 3) lub gazowej (4). Utlenianie w fazie ciekłej za pomocą $Mn_2(SO_4)_3$ i kwasu siarkowego wymaga dużych objętości aparatury i kosztownych instalacji do elektrolitycznej regeneracji siarczanu manganowego. Utlenianie powietrzem w obecności wanadynianów w fazie gazowej jest metodą najnowocześniejszą, jednak trudności aparaturowe są bardzo duże.

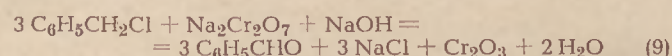
W Głównym Instytucie Przemysłu Rolnego i Spożywczego opracowano metodę opierającą się na benzenie, który zasadniczo jest dostępniejszym surowcem niż toluen. Wymaga ona stosunkowo niewielkich objętości aparatury. Na tę metodę został dla GIPRIŚ udzielony patent polski Nr 37305.

Z benzeny otrzymuje się najpierw chlorek benzyli w myśl reakcji

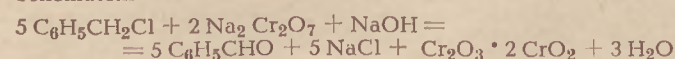


Do mieszaniny benzeny z formaliną lub paraformaldehydem wprowadza się gazowy chlorowódor w obecności chlorku cynku jako środka kondensującego. Reakcja zachodzi w temperaturze 50 do 60 °C i jest egzotermiczna (około 40 kal/mol); reakcja daje się regulować szybkością wpuszczania HCl. Chlorowódor można otrzymywać z soli kuchennej i kwasu siarkowego lub spalając chlor z wodorem. Reakcję chlorometylacji należy prowadzić w technice w reaktorze porcelanowym (100 do 300 l). Dobre mieszanie jest rzeczą zasadniczą, by uzyskać dobrą wydajność i zaoszczędzić chlorowódor. Zarówno przy użyciu formaliny, jak i paraformaldehydu bardzo dobrze wpływa na przebieg reakcji uprzednio ogrzanie mieszaniny benzeny, $ZnCl_2$ i CH_2O do 60–70 °C przez 15–20 min. Po ostudzeniu do 50 °C wprowadza się HCl. W ten sposób otrzymuje się produkty nie dające emulsji przy wymywaniu. W tym samym celu stosuje się również nadmiar benzeny. Poza tym zasadniczą rolę w tej reakcji odgrywa ilość katalizatora: przy małej ilości kondensacja nie zachodzi całkowicie, przy dużej — powstaje dwufenylometan. Przy użyciu formaliny 40-procentowej należy używać 3 razy więcej $ZnCl_2$ niż przy paraformaldehydzie. Koniec reakcji poznaje się po tym, że HCl przestaje się absorbować i nie obserwuje się dalszego wzrostu temperatury. Wówczas po zatrzymaniu mieszaniny płyn rozwarstwia się i można oddzielić dolny syropowaty roztwór $ZnCl_2$ od mieszaniny benzeny z chlorkiem benzyli. Jeżeli ten ostatni ma być otrzymany w czystym stanie, na przykład do syntezy innych produktów zapachowych, jak feniloctany i alkohol feniloetylowy, należy bardzo starannie wymyć roztwór benzenowy wodą i dwuwęglanem sodu, by uniknąć polimeryzacji w czasie destylacji, którą lepiej przeprowadzić pod próżnią stosując niewielką kolumnę. Najpierw przechodzi benzen, następnie chlorek benzyli, w pozostałości mamy dwufenylometan i dwuchlorek ksylolu.

Jeżeli z chlorku benzyli ma być otrzymany aldehyd benzoesowy, destylacja jest zbyteczna i roztwór benzenowy można użyć do następnej reakcji, która zachodzi w myśl wzoru



Metoda ta przewyższa pod wieloma względami inne dotychczas znane, jak np. utlenianie za pomocą azotanów ołowiu, miedzi lub wapnia (10), gotowanie z urotropiną (11) gdyż pozwala na stosowanie małych objętości aparatury dając jako produkt uboczny cenny tlenek chromu. W reakcji powstają również wyższe tlenki chromu (CrO_2). Jak wykazały badania, sumaryczny jej przebieg można wyrazić schematem



Reakcję przeprowadza się w stężonych roztworach w temperaturze 100 °C w ciągu 10–20 godzin przy dobrym mieszananiu. Utlenianie do kwasu benzoesowego nie zachodzi. Już po 10 godzinach reakcję można uważać praktycznie za ukończoną, pozostaje bowiem zaledwie do 5% nie przereagowanego chlorku benzyli; po 20 godzinach chlorek benzyli zni-

ka całkowicie. Jeżeli aldehyd czyści się za pomocą bisulfitowego połączenia, to nie ma potrzeby przeprowadzania reakcji do końca, bo chlorek benzylu oddzieli się razem z innymi zanieczyszczeniami. Całość procesu w skali wielokolaboratoryjnej przedstawia się następująco:

W kolbie 5-litrowej z trzema szyjami, zaopatrzonej w mieszadło, chłodnicę zwrotną, termometr i rurę sięgającą dna dla wprowadzania HCl, umieszcza się 750 ml 40-procentowej (obj.) formaliny i dodaje 600 g bezwodnego chlorku cynku, przy czym temperatura wzrasta do 65 °C. Po 15 minutach dolewa się 2700 ml benzenu i w temp. 50 °C wpuszcza gazowy chlorowódor, aż przestanie się absorbować, co trwa około godziny. Po czym podwyższa się temperaturę do 60 °C na przeciąg 15 minut i w końcu ochładza do 30 °C. Kolbę umieszcza się w większym naczyniu, do którego wprowadza się wodę zimną dla chłodzenia względnie gorącą dla ogrzewania. Chlorowódor otrzymuje się z 0,9 kg soli kuchennej i 1,8 kg kwasu siarkowego 60%Be, ogrzewanych słabo na siatce w kolbie czterolitrówowej. Po ochłodzeniu zatrzymuje się mieszało i oddziela dolną warstwę roztworu $ZnCl_2$, przemyma raz 600 ml wody i drugi raz 600 ml wody dodając roztworu NH_3 aż do reakcji alkalicznej na fenoloftaleinę.

W kolbie 5-litrowej z trzema szyjami, zaopatrzonej w mieszadło, kolumnę rektyfikacyjną o średnicy 5 cm, długości 30 cm, wypełnioną pierścieniami Raschiga, i wkraplacz, rozprowadzając jednocześnie powoli w ciągu 2 godzin przemity benzynowy roztwór chlorku benzylu. Kolumna — jak zwykle — zaopatrzona jest na szczycie w 2 chłodnice: zwrotną i spadającą, do której wpuszcza się 1/4 całej ilości par. Po kilku godzinach cały benzen jest odpędzony i temperatura na szczycie kolumny szybko zaczyna wzrastać; gdy osiągnie 90 °C, zastępuje się kolumnę zwykłą chłodnicą zwrotną i gotuje jeszcze 10 godzin przy ustawicznym dobrym mieszanii. Następnie odpęda się utworzony aldehyd benzoesowy z parą wodną. Destylat objętości około 3,5 litra zadaje się 400 g bisulfitu (w przeliczeniu na 100-procentowy), ogrzewa aż do rozpuszczenia, na gorącą kłoci w rozdzielaczu i po odstaniu oddziela dolną warstwę roztworu bisulfitowego połączenia aldehydu od resztek chlorku benzylu, benzenu, dwufenylometanu i innych zanieczyszczeń. Z kolei roztwór bisulfitowy ekstrahuje się 100 ml benzenu, oddziela benzen i ogrzewa kilka minut do wrzenia by odpędzić resztki substancji lotnych. Masę reakcyjną studzi się do 70 °C, zadaje powoli roztworem 200 g NaOH w 600 ml wody aż do pH = 10 i odpęda z parą wodną czysty aldehyd benzoesowy, który oddziela się od wody i destyluje po wysuszeniu 50 g siarczanu bezwodnego sodu. Prawie cała ilość

aldehydu benzoesowego przechodzi w granicach 10. Wydajność — około 350 g. Aldehyd ten jest lepszy, niż przewidyuje norma DAB 6. Poza tym otrzymuje się 2200 ml zwrotnego benzenu. Pozostałość po destylacji z parą wodną zawiera uwodniony tlenek chromu Cr_4O_7 , który po odsączeniu i wyprażeniu w płomieniu redukującym daje czysty tlenek Cr_2O_3 o pięknej barwie zielonej — wydajności 250 g.

Chlorek cynku można zregenerować, jak następuje. Oddzielony roztwór syropowaty odparowuje się do suchości, rozpuszcza ponownie w równej na wagę ilości wody, dodaje 5% węgla aktywowanego, gotuje 10 minut, sączy i ponownie odparowuje do suchości. Otrzymuje się 500 g $ZnCl_2$. Zużycie materiałów na 1 kg aldehydu benzoesowego przedstawia się następująco:

1) benzen	2 kg	po 1,05 zł = 2,10 zł
2) formalina	1 kg (100%)	po 14,20 zł = 14,20 zł
3) chlorek cynku	0,3 kg	po 2,08 zł = 0,62 zł
4) sól kuchenna	2,7 kg	po 0,06 zł = 0,16 zł
5) kwas siarkowy	4,5 kg (100%)	po 0,30 zł = 1,35 zł
6) dwuchromian sodu	1,8 kg	po 5,11 zł = 9,20 zł
7) soda	0,16 kg	po 0,55 zł = 0,09 zł
8) bisulfit	1,2 kg	po 2,00 zł = 2,40 zł
9) wodorotlenek sodu	0,5 kg	po 0,88 zł = 0,44 zł
Razem		30,56 zł

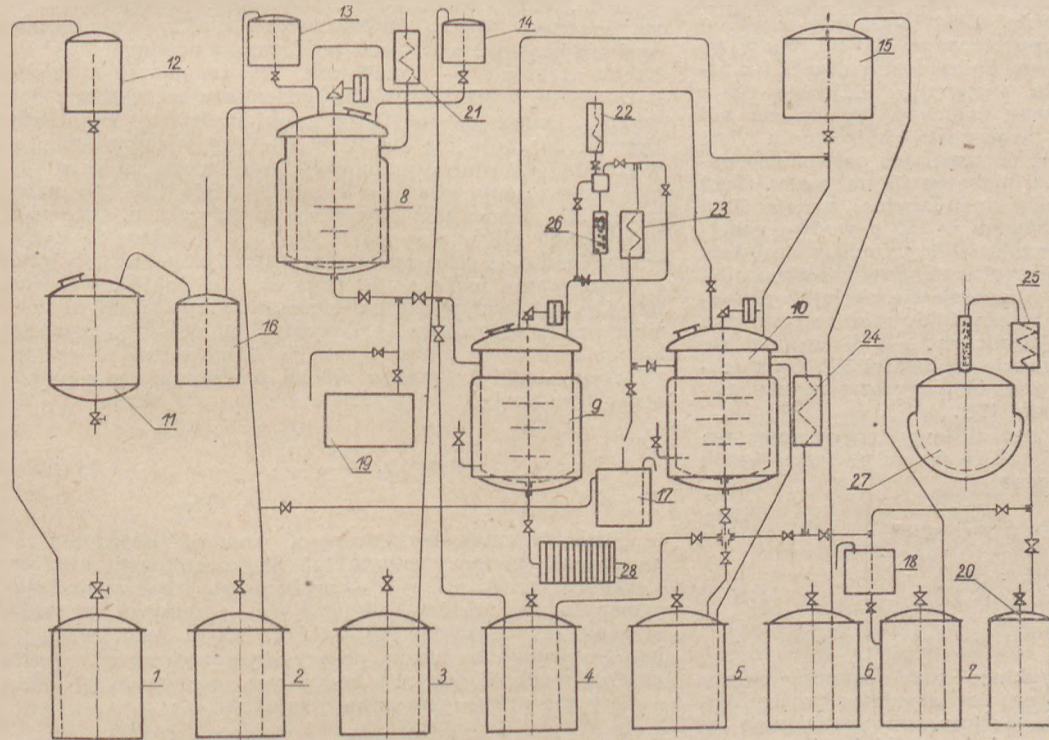
Koszty te pokrywa 0,65 kg tlenku chromu otrzymanego jako produkt uboczny wartości 30 zł.

II. SYNTEZA EUGENOLU

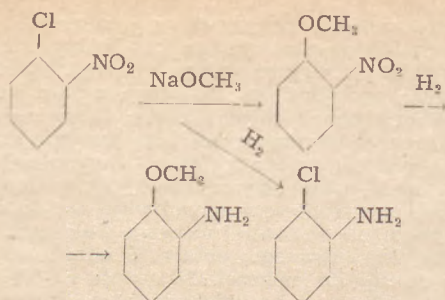
Olejek goździkowy względnie eugenol, który zawarty jest w nim w ilościach przewyższających 90%, znajduje zastosowanie w przemyśle piekarniczym, spirytusowym, kosmetycznym oraz do celów farmaceutycznych. Zazwyczaj eugenol otrzymuje się z olejku goździkowego przez ekstrakcję ługiem, jednak u nas wobec istniejących trudności importowych synteza eugenolu ma rację bytu. Synteza ta dokonana przez Claisena (12) została ponownie starannie opracowana, aby otrzymany produkt całkowicie nadawał się do celów spożywczych. Należało zacząć od podstaw, to jest od ortoanizydyny.

a. Gwajakol

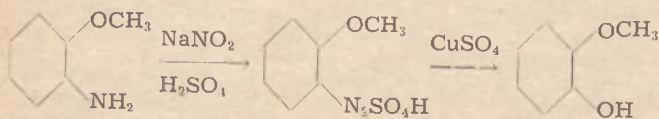
Ortoanizydyna produkowana przez nasz przemysł chemiczny zawiera sporo orto-chloroanilinę, bowiem jest otrzymywana, jak następuje:



Rys. 1. Schemat ideowy produkcji aldehydu benzoesowego. Spis części aparatury do produkcji aldehydu benzoesowego: 1 — przetłaczarka montażowa do H_2SO_4 , 2 — przetłaczarka montażowa do C_6H_6 , 3 — przetłaczarka montażowa do CH_3O , 4 — przetłaczarka montażowa do zlewka $C_6H_5CH_2Cl$ i C_6H_6 , 5 — przetłaczarka montażowa do bisulfitowego połączenia, 6 — przetłaczarka montażowa do 20-procentowego NaOH, 7 — przetłaczarka montażowa do wilgotnego C_6H_5CHO , 8 — reaktor porcelanowy do chlorometylacji, 9 — reaktor emaliowany do utleniania, 10 — reaktor ze stali nierdzewnej do bisulfitowego połączenia, 11 — miernik do H_2SO_4 , 12 — miernik do C_6H_6 , 13 — miernik do CH_3O , 14 — miernik do 20-procentowego NaOH, 15 — miernik do 20-procentowego NaOH, 16 — flaszka florentyńska do C_6H_6 , 17 — flaszka florentyńska do C_6H_5CHO , 18 — zbiornik do $ZnCl_2$, 19 — zbiornik do czystego C_6H_5CHO , 20 — aparat do destylacji z kolumną, 21 — prasa filtracyjna do Cr_2O_3 , 22 — kolumna rektyfikacyjna, 23 — aparat do destylacji z kolumną, 24 — kolumna rektyfikacyjna, 25 — aparat do destylacji z kolumną, 26 — kolumna rektyfikacyjna, 27 — aparat do destylacji z kolumną, 28 — prasa filtracyjna do Cr_2O_3 .



Ponieważ wymiana chloru nie zachodzi ilościowo, w produkcji zawsze jest orto-chloroanilina, która przy dalszej obróbce przechodzi w orto-chlorofenol zanieczyszczający gwajakol otrzymany w myśl reakcji:



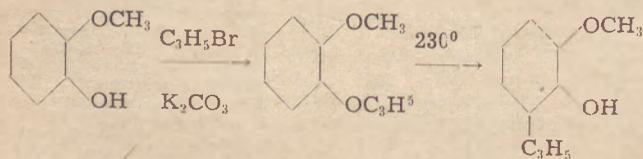
Po wielu próbach opracowano następującą metodę otrzymywania gwajakolu:

Przed wszystkim anizydynę trzeba przedestylować pod zmniejszonym ciśnieniem zbierając główną frakcję w granicach 2—3° — tracąc około 6% przedgonu i 4% pozostałości. 123 g oczyszczonej anizydyny rozpuszcza się w 130 g kwasu siarkowego rozcieńczonego 250 ml wody, dodaje lodu i wprowadza powoli roztwór 70 g azotynu sodu w 300 ml wody baczając, by nie brakło lodu, i sprawdzając koniec dwuazowania papierkiem jodokrobiowym. W razie gdy azotynu jest nadmiar, dodaje się nieco siarczanu amonu. Roztwór dwuazowiażku rozcieńcza się do objętości 2 litrów i wkrapla powoli do gotującego się roztworu 350 g siarczanu miedzi w 400 ml wody i 12 g kwasu siarkowego.

Reakcję przeprowadza się w kolbie 2-litrowej, zaopatrzonej w mieszałkę, rurkę do wpuszczania pary, wkraplacz i szeroką, możliwie krótką rurkę do chłodnicy. Tempo wkrapiania reguluje się w ten sposób, by poziom cieczy w kolbie nie ulegał zmianie w czasie reakcji. Oprócz silnego bezpośredniego ogrzewania kolby wpuszcza się dodatkowo jeszcze strumień pary z kociołka, by powstający gwajakol jak najszybciej usunąć z naczynia reakcyjnego. Czas trwania operacji — około 3 do 4 godzin, objętość destylatu — około 3 litrów.

Ługi siarczanu miedzi po oziębieniu wydzielają dwie trzecie użytego $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, resztę odzyskuje się po nieznamym zagęszczeniu odcieku. Destylat zadaje się 40 g wodorotlenku sodowego rozpuszczonego 120 ml wody, po czym przenosi się do 5-litrowej kolby destylacyjnej i z parą wodną odpędza niefenole, następnie dodaje się 120 g nasyconego roztworu siarczanu magnezu, by strącić sól magnezową gwajakolu (sól magnezowa chlorofenolu jest bardzo łatwo rozpuszczalna) i po zupełnym ostygnięciu odsadza ją i przemywa na lejku Büchnera 300 ml wody. Osad przenosi się do litrowej kolby destylacyjnej, zadaje 60 g kwasu siarkowego, rozcieńczonego w 250 g wody i destyluje gwajakol co jakiś czas oddzielając wodę z destylatu i zwracając ją przez wkraplacz umieszczony w korku kolby destylacyjnej. W ten sposób otrzymuje się około 80 g płynnego gwajakolu, który po przedestylowaniu pod próżnią (przechodzi całkowicie w granicach 1—2°) zestala się w bezbarwne kryształy o punkcie topliwości 30°. Opis aparatury technologicznej do rozkładu anizydyny można znaleźć w podręczniku Schwytzera (14).

Zamieniając gwajakol na eter allilowy i ogrzewając ten ostatni otrzymuje się, dzięki tak zwanemu przegrupowaniu Claisena, tak zwany orto-eugenol

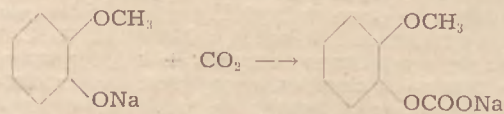


W celu otrzymania zwykłego para-eugenolu należy wprawier zająć pozycję orto grupą karboksylową i zestryfikować otrzymany kwas gwajakoloortokarbonowy. Dopiero teraz wytwarza się eter allilowy, który poddaje się przegrupowaniu Claisena, na skutek którego grupa C_3H_5 wędruje w pozycję para. Następnie z powrotem odszczepia się grupę karboksylową.

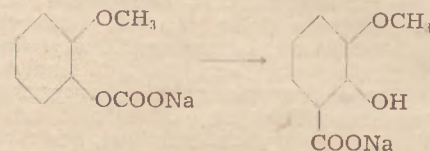
b. Kwas gwajakoloortokarbonowy

Opracowanie karboksylacji gwajakolu nie było łatwe, gdyż reakcja zachodzi znacznie trudniej niż z fenolem, danych zaś w literaturze nie ma prawie żadnych (13).

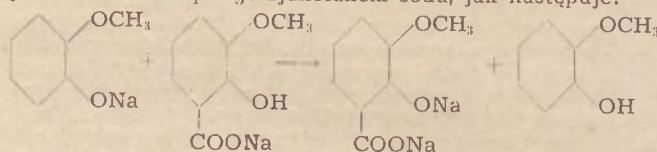
Przy przeprowadzaniu syntezy najważniejsze są następujące punkty: 1) ług sodowy musi być wolny od CO_2 , 2) gwajakolan sodu musi być idealnie wysuszony i bardzo drobno sproszkowany, co w technice da się osiągnąć przez umieszczenie w autoklawie kul porcelanowych, 3) temperaturę należy podnosić bardzo powoli, by najpierw cały gwajakol przereagował z CO_2 na ester węglowy



a dopiero później musi nastąpić przegrupowanie



w przeciwnym bowiem razie gwajakokarbonian sodu reaguje z niezmiennym gwajakolanem sodu, jak następuje:



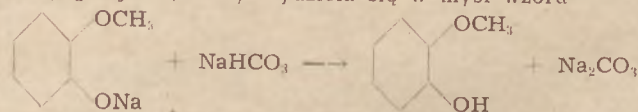
W ten sposób część gwajakolu nie ulega karboksylacji. Ług sodowy rozpuszcza się w równej na wagę ilości wody i trzyma w temperaturze 50°C przez 24 godziny, po czym zlewa znad osadu węglanu sodowego i oznacza procentowość przez miarczkowanie kwasem solnym.

248 g gwajakolu,

180 g 50-procentowego NaOH,

80 g wody

załadowuje się do litrowego autoklawu żelaznego i powoli ogrzewa przy ustawicznym mieszanii do temp. 140—160°C zmniejszając równocześnie ciśnienie aż do możliwie najniższej wartości (kilka mm Hg). Po trzech godzinach masę studzi się, otwiera autoklaw i rozciera zawartość w móździe-rzu na drobny pył, po czym znowu ogrzewa pod próżnią w temp. 160°C przez dalsze 3 godziny. Następnie studzi się do temp. 40°C i powoli wpuszcza CO_2 jednocześnie ogrzewając. Po 2 godzinach temperatura powinna dojść do 120°C, ciśnienie — do 10 atm. Nie zmieniając ciśnienia ogrzewa się dalej doprowadzając temperaturę w ciągu dalszych 4 godzin do 160°C, po czym studzi się, wypuszcza nadmiar CO_2 i otwiera autoklaw. Niestety, w czasie przeprowadzania badań nie dysponowano autoklawem umożliwiającym umieszczenie wewnątrz kul do mielenia, tak że produkt reakcji był mocno zbrylony, przez co oczywiście wydajność była gorsza niż w przypadku, gdyby CO_2 miało do końca wolny dostęp do całej reagującej masy. Temperatura w końcu ogrzewania może nagle podnieść się do 180, a nawet 200°C (gwałtowne przegrupowanie), wówczas należy natychmiast przerwać ogrzewanie. Zawartość autoklawu rozpuszcza się w litrze wody wrzącej, zadaje 120 g dwuwęglanu sodu, po czym studzi i wyciąga 500 ml benzenu nie przereagowany gwajakol, który wydziela się w myśl wzoru

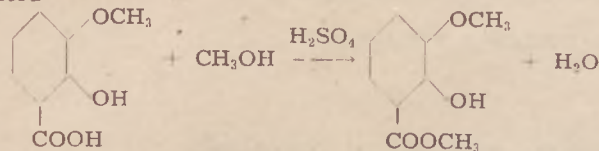


i oddziela warstwę benzenową od wodnej. Tę ostatnią zakwasza się kwasem solnym lub 50-procentowym kwasem siarkowym aż do pH = 3 — wydziela się kwas gwajakoloortokarbonowy, który odsadza się, przemywa i suszy w temp. 120°C; wydajność — około 150 g. Jeśli kwas jest bardzo ciemny, to można go przekrystalizować z 2 litrów gorącej wody. Z warstwy benzenowej otrzymuje się 70—80 g nie przereagowanego gwajakolu.

c. Ester metylowy kwasu gwajakoloorto-karbonowego

Estryfikacja nie następuje trudno; następujący przepis daje bardzo dobrą wydajność:

168 g kwasu gwajakoloortokarbonowego,
600 ml metanolu,
60 g kwasu siarkowego stężonego
gotuje się 10 godzin pod chłodnicą zwrotną w litrowej kolbie, po czym studzi — wypadają kryształy estru metylowego kwasu gwajakoloortokarbonowego; kryształy odsąca się na nucz, wymywa wodą, ciepłym 5-procentowym roztworem NaHCO_3 , po czym znowu wodą i suszy pod próżnią w temp. 60°C. Z przesączu po odpędzeniu 300 do 400 ml metanolu i wylaniu do 2 litrów wody można otrzymać jeszcze niewielką ilość estru, który również należy wymyć roztworem sody oczyszczonej. Ogólna wydajność po wysuszeniu ok. 170 g, temperatura topnienia 66°C. Ester metylowy kwasu gwajakoloortokarbonowego ma przyjemny korzenny zapach. Reakcja estryfikacji zachodzi w myśl wzoru



Przez zakwaszenie ługów dwuwęglanu sodu można odzyskać kilka procent nie przereagowanego kwasu gwajakoloortokarbonowego.

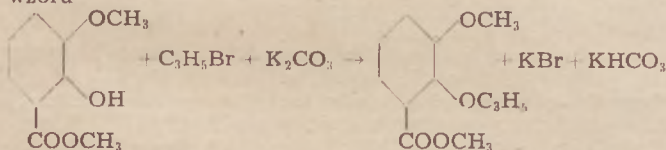
d. Eter allilowy estru metylowego kwasu gwajakoloortokarbonowego

Eteryfikacja nie przedstawia trudności, jeżeli prowadzi się ją w roztworze metyloetyloketonu; w benzenie idzie ona znacznie trudniej.

Potrzebny do reakcji bromek allilu produkuje przemysł farmaceutyczny; metyloetyloketon można otrzymać destylując przez aparat kolumnowy oleje ketonowe (odpadek przy produkcji acetonu) i zbierając frakcję w granicach od 75 do 85°C, którą suszy się bezwodnym potażem. Z jednego litra olejków ketonowych otrzymuje się 1/2 litra surowego metyloetyloketonu, który można jeszcze raz przefracjonować, choć nie jest to niezbędnie konieczne.

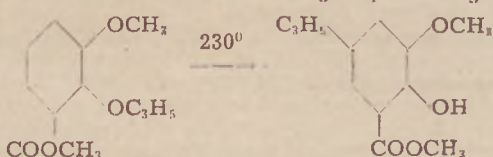
84 g estru metylowego kwasu gwajakoloortokarbonowego,
65 g bromku allilu (w przeliczeniu na 100 procentowy),
5 g jodku potasu,
75 g bezwodnego potażu,
100 g metyloetyloketonu

ogrzewa się w kolbie zaopatrzonej w miesządko i chłodnicę zwrotną przez 8 godzin, po czym studzi, odsąca na nucz bromek i kwaśny węglan potasu, które powstały w myśl wzoru



Przemywa się je 30 ml metyloetyloketonu, z całości przesączu odpędza się na łaźni wodnej metyloetyloketon, który może być użyty ponownie, dodaje 500 ml wody i 200 ml benzenu, wykłóca i rozdziela warstwami. Warstwę benzenową wymywa się 500 ml 2-procentowego NaOH w celu usunięcia nie przereagowanego estru, po czym roztwór benzenowy suszy bezwodnym potażem i odpędza benzen na łaźni. Pozostaje 100—110 g surowego eteru allilowego estru metylowego kwasu gwajakoloortokarbonowego, który bez oczyszczenia można poddać przegrupowaniu.

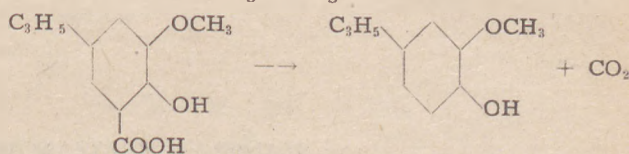
e. Ester kwasu eugetynowego



W kolbie półlitrowej, zaopatrzonej we wkraplacz, miesządko, krótką chłodnicę powietrzną i termometr, umieszcza się 10 g eteru allilowego estru metylowego kwasu gwajakoloortokarbonowego i ogrzewa na łaźni olejowej do temp. 250°C. Gdy temperatura zacznie samorzutnie wzrastać, odstawia się palnik i powoli wkrapla całość estru baczając, by temperatura nie przekroczyła 235°C, po czym ogrzewa jeszcze półtorej godziny w temp. 210°C. Po ostygnięciu do temp. 60°C wylewa się masę do parownicy, w której krzepnie ester metylowy kwasu eugetynowego. Wydajność prawie teoretyczna, temperatura topliwości 55°C.

110 g estru kwasu eugetynowego ogrzewa się z 24 g NaOH w 300 ml wody przez 2 godziny na łaźni wodnej, po czym przesącza i po oziębieniu zakwasza kwasem solnym do pH = 3 — wydziela się kwas eugetynowy, który odsącza się, przemywa niewielką ilością wody i suszy pod próżnią w temp. 80°C — wydajność ok. 100 g surowego, produktu, który bezpośrednio bierze się do następnej reakcji.

g. Eugenol



Kwas eugetynowy ogrzewa się pod próżnią 20 mm w kolbie destylacyjnej Claisena na łaźni olejowej, podnosząc powoli temperaturę tejże aż do 200°C (przy produkcji na większą skalę pożądane jest miesządko w aparaturze). Początkowo wydziela się CO_2 , a później przechodzi eugenol. Wydestylowuje się aż do suchej pozostałości w kolbie. Otrzymuje się ok. 56 g surowego eugenolu, który po powtórny przedestylowaniu pod próżnią przechodzi w granicach 1—2° i jest całkowicie odpowiedni do celów spożywczych i perfumeryjnych. Odszczepianie grupy karboksylowej przez gotowanie kwasu z dwumetyloaniliną lub wprost estru z aniliną (Kremers) daje produkt ciemniejszy na powietrzu o nieprzyjemnym zapachu. Produkt otrzymany przez suchą destylację kwasu eugetynowego pod próżnią odpowiada normom 14 farmakopei amerykańskiej, a mianowicie posiada: 1) gęstość 1,064 do 1,070 w temp. 25°C, 2) współczynnik refrakcji np w temp. 20°C, 1,5400 do 1,5420, 3) punkt wrzenia w temp. 250 do 255°C (760 mm), 4) rozpuszczalność w 2 objętościach 70 procentowego alkoholu.

Zestawienie surowców na 1 kg przedstawia się, jak następuje:

1) anizydyna	3,5 kg	po	39,36 zł = 138,60 zł
2) azotyn sodu	2,0 kg	po	2,35 zł = 4,66 zł
3) siarczan magnezu	3,5 kg	po	2,00 zł = 7,00 zł
4) dwuwęglan sodu	1,5 kg	po	0,31 zł = 0,49 zł
5) wodorotlenek sodu	2,0 kg	po	0,93 zł = 1,86 zł
6) kwas solny spożyw.	2,3 kg	po	3,09 zł = 7,73 zł
7) kwas siarkowy	8,0 kg	po	0,37 zł = 2,96 zł
8) bromek allilu techn.	1,5 kg	po	50,00 zł = 75,00 zł
9) jodek potasu	0,1 kg	po	128,73 zł = 12,87 zł
10) potaż	1,6 kg	po	3,83 zł = 6,13 zł
11) oleje ketonowe	10 kg	po	8,51 zł = 8,51 zł
12) benzen	0,5 kg	po	1,12 zł = 0,56 zł
13) metanol	2,0 kg	po	6,44 zł = 12,88 zł
14) kwas węglowy	3,0 kg	po	3,21 zł = 9,63 zł

Razem 288,88 zł

Jak widać z powyższego zestawienia, produkcja powinna być raczej opłacalna.

WYKAZ PIŚMIENNICTWA

1. Bedoukian Z.: *Perfumery Syntetics and Isolates*, s. 71, Van Nostrand N. Y. (1951).
2. Appelbaum A.: U.S.A. P. 302273, 29.IV.1919.
3. Berkenheim A.: Jaworskoja E., Albickaja O., Dankowa T.: *Zurn. Prikl. Chimii*, t. 7, s. 778 (1934).
4. Adams W., Shannan W., Cuckney M.: *Brit. Pat.* 331.525, 29.I.1929.
5. Grassi G., Maselli C.: *Gaz. Chim. Ital.* t. 28, cz. II, s. 477 (1898).
6. Blanc C.: *Bull. Soc. Chim.*, wyd. IV, t. 33, s. 313 (1923).
7. Gunther H.: *Lock Z.* Ber., t. 74, s. 1568 (1941).
8. Ginsburg: *Ind. Eng. Chem.*, t. 38, s. 478 (1946).
9. Blanc C.: *DRP* 347.583 (1924).
10. Lauth C., Grimaux E.: *Ann.*, t. 143, s. 80 (1867).
11. Sommelet M.: *Compt. Rend.*, t. 157, s. 852 (1913).
12. Claisen Z., Kremers F.: *Ann.*, t. 418, s. 115 (1913).
13. Friedländer P.: *Fortschritte der Teerfarbenfabrikation*, t. 2, s. 133, Springer Verlag, Berlin 1891.
14. Schwytzer J.: *Die Fabrikation pharmaceutischer und chemischtechnischer Produkte*. Springer Verlag, Berlin 1931.

СОДЕРЖАНИЕ

Автор описывает синтезы: 1) бензойного альдегида путем хлорометилирования бензена и окисления бихроматом 2) Евгенола из ортоанизида по Клайзе-Креммеру.

RESUME

L'auteur décrit les synthèses: 1) d'aldehyde benzoïque par la chloromethylation du benzène et l'oxydation du produit de réaction avec le bichromate, 2) a'eugenol d'orthoanisidine par la méthode modifiée de Claisen — Kremers.

STANISŁAW KRZYŻANOWSKI, ZDZISŁAWA RYBAKOW

Opracowanie metody otrzymywania cytralu i geraniolu z krajowego olejku kolendrowego

STRESZCZENIE

Opracowano metodę techniczną otrzymywania cytralu z linaloolu, głównego składnika olejku kolendrowego, w drodze utleniania go dwuchromianem sodu w środowisku kwaśnym. Przez redukcję cytralu alkoholem izopropylowym wobec izopropylanu glinu otrzymano geraniol. Oba produkty oczyszczono w drodze rektyfikacji próżniowej.

I WSTĘP

A. UZASADNIENIE CELU BADAŃ

Celem niniejszej pracy było otrzymanie z surowców krajowych w drodze syntetycznej cytralu i geraniolu dwu bardzo ważnych związków zapachowych.

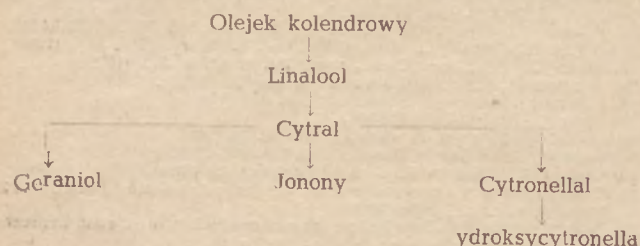
Cytral posiadający zapach cytryny jest bardzo szeroko używany w przemyśle kosmetycznym, mydlarskim i perfumeryjnym oraz w ilościach mniejszych w przemyśle spożywczym. Poza tym cytral jest surowcem do otrzymania szeregu ważnych półproduktów i produktów zapachowych. Z nich najważniejszymi są:

1) geraniol — o charakterystycznym zapachu róży, stosowany prawie we wszystkich kompozycjach zapachowych perfumeryjnych, kosmetycznych i częściowo w mydlarskich. Często używany jest do aromatyzowania środków spożywczych. Całe zapotrzebowanie na geraniol jest dotychczas pokrywane z importu.

2) jonony i metylo-jonony — główne składniki zapachu fiołka.

3) cytronellal i hydroksycytronellal — podstawa zapachu konwalii.

Jako surowiec do otrzymywania cytralu i geraniolu zastosowano olejek kolendrowy, produkowany na dużą skalę w kraju. Z olejku kolendrowego wydzielono jego główny składnik linalool, z którego w drodze dalszych przeróbek chemicznych otrzymano cytral i geraniol w myśl schematu

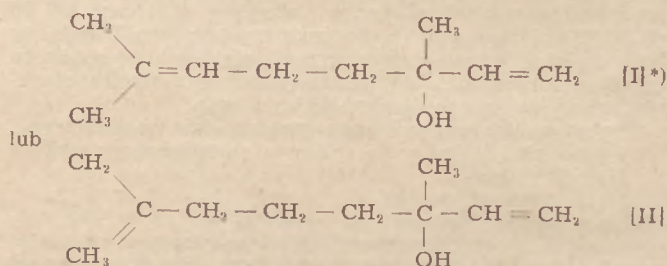


B. OMÓWIENIE SUROWCÓW I PRODUKTÓW

Niżej podajemy metody otrzymywania oraz te własności linaloolu, cytralu, geraniolu i jego izomeru nerolu, które są interesujące ze względu na przebieg pracy oraz trudności opanowania reakcji ubocznych.

Linalool

Linalool jest III-rzędowym, nienasyconym, acyklicznym alkoholem terpenowym o wzorze



Związek ten dzięki obecności III-rzędowej grupy alkoholowej i wiązania nienasyconego na końcu łańcucha bardzo łatwo ulega przemianom:

1. Pod wpływem kwasów mineralnych izomeryzuje się (1) do I-rzędowych alkoholi: geraniolu [III] i nerolu [IV] (1, 3); równocześnie zachodzą wtedy reakcje uboczne cyklizacji i odwadniania z utworzeniem się α -terpineolu [V] (1, 3), terpinhydratu, α -terpinenu [VII] (2) i seskwiterpenu $\text{C}_{15}\text{H}_{24}$ (2).

2. Z kwasami i bezwodnikami organicznymi, jak np. mrówkowym (1) i octowym (1, 4, 5, 11) daje odpowiednie estry linaloolu z równoczesnym powstawaniem związków dehydratacji, jak np. izomeru myrcenu [VIII] (1), terpinenu [VII] (8) i dwupentenu (8).

3. Linalool ogrzewany pod ciśnieniem z wodą (9) lub wobec słabych kwasów, jak CO_2 i H_3BO_3 (9, 10) przechodzi w p-cymen [XI] (9), p-menten [XII], dwuterpeny i w geraniol.

4. Pod wpływem aktywowanej krzemionki (12) przechodzi w terpineol [V], terpinhydrat [VI], limonen [IX], dwupenten [IX] i izolimonen [X] oraz w dwucykliczny terpen o trzech podwójnych wiązaniach.

5. Pod wpływem chlorowodoru, POCl_3 i SOCl_2 przechodzi w chlorek geranylu [VIII] (13, 14, 15), który przy zmydleniu daje z powrotem linalool [I], a nie geraniol [III].

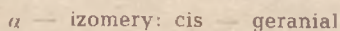
6. Utleniany w środowisku kwaśnym przechodzi w cytral [XIV].

Do naszych prac linalool wydzieliliśmy z olejku kolendrowego metodą opracowaną przez Cieplińskiego i Malinowskiego (16) w drodze rektyfikacji pod próżnią.

Cytral

Cytral jest nienasyconym aldehydem terpenowym. Występuje on w przyrodzie w dwu odmianach stereoisomerycznych: α -cytral (forma *cis*)-geranial i β -cytral (forma *trans*)-neral, a prawdopodobnie w czterech odmianach:

* Wzory cytowanych związków podane są w tablicy 3.


$$\begin{array}{ccc} \text{CH}_3 & & \text{CH}_3 \\ & \diagdown & / \\ & \text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_3 & \text{i} \\ & / & \diagdown \\ \text{CH}_3 & & \text{CH}_3 \end{array}$$
 β — izomery: trans — neral

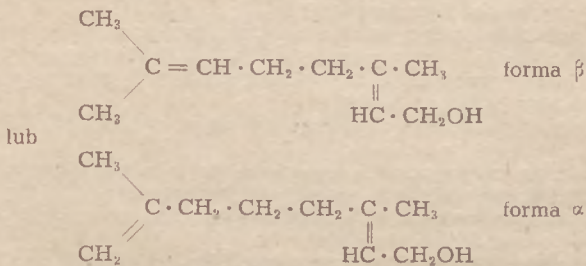
Tablica 1

Nazwa olejku	Zawartość cytralu w ‰
Lemongrass	70 — 80
Backhousia citriodora	35
Ocimum pilosum	35
Monarda citriodora	30
Werbena	30
Cytronella z Jawy	4 — 6
Cytrynowy	4 — 6
z liści rodziny cytrusowych i innych	

3. Pod wpływem 20-procentowego kwasu siarkowego w temperaturze pokojowej przechodzi w węglowodor terpenowy $C_{10}H_{14}$ oraz w inny nienasycony, nietrwały związek.

6. W środowisku alkalicznym cytral kondensuje się z ketonami dając produkty, które pod wpływem kwasu ulegają cyklizacji do odpowiednich jononów (44, 45, 63). Własność ta ma szerokie zastosowanie przemysłowe.

Geraniol jest I-rzędowym, nienasyconym, izocyklicznym alkoholem terpenowym, występującym w dwu odmianach izomerycznych (17, 18)



Za względu na obfite źródła naturalnego geraniolu z olejków palmaroza i cytronella otrzymuje się go w drodze syntezy tylko tam, gdzie olejki te są trudno dostępne, przy czym jako surowiec do syntezy geraniolu brany jest pod uwagę prawie wyłącznie linalool. Zagadnienie syntetycznego geraniolu jest aktualne tylko w ZSRR i krajach Demokracji Ludowej ze względu na oszczędności dewizowe. Dlatego też literatura na ten temat jest dość skąpa, a poza tym w większości przypadków niedostępna dla nas w oryginałach. Według literatury geraniol [III] można otrzymywać albo z linaloolu [I], albo z cytralu [XIV].

1. Linalool w środowisku kwasów mineralnych, najlepiej kwasu siarkowego, przegrupowuje się do geraniolu (1, 2, 3). Wydajności są jednakże bardzo niskie, gdyż przeważają przy tym uboczne reakcje (patrz: Własności linaloolu).

2. Działając na linalool pod ciśnieniem w podwyższonej temperaturze wodą lub wodnym roztworem kwasu bórneg i jego soli (10) otrzymuje się geraniol.

3. Linalool pod wpływem mieszanego bezwodnika octowo-fosforowego daje octany linalilu [XV] i geranylu [XVI] (11), które następnie zmydla się do wolnych alkoholi.

4. Linalool pod wpływem trójbromku fosforu przechodzi w bromek geranylu [XIII], który następnie można przeprowadzić w octan [XVI], i hydrolizować do geraniolu (19). Metoda ta daje dobre rezultaty, ale jest typowo laboratoryjna i dlatego nie nadaje się do wprowadzenia w naszych warunkach w skali przemysłowej. Poprzez chlorki reakcja biegnie znacznie trudniej (13, 14, 15).

Szereg metod opisuje rozmałą redukcję cytralu do geraniolu.

5. Cytral redukuje się do geraniolu z wydajnością prawie teoretyczną pod wpływem chlorku bornylomagnezowego (21).

6. Ostrożna redukcja cytralu wodorem na węglu z osadzonym Pt i H_2PtCl_4 w środowisku kwaśnym daje mieszaninę geraniolu, cytronellolu [XVII] i węglowodorów terpenowych (22).

7. Cytral redukowany amalgamatem sodu (1, 23) w kwasie octowym daje geraniol i nerol [IV].

8. Cytral redukowany na czerni platynowej aktywowanej $FeSO_4$ lub $Zn(OCOCH_3)_2$ daje geraniol, cytronellol [XVII] i czterohydrogeraniol [XVIII] (24).

9. Cytral ogrzewany z bezwodnym alkoholem izopropylowym wobec izopropylanu glinu daje mieszaninę geraniolu i nerolu (25, 26, 27).

10. Izopren [XIX] pod wpływem kwasu octowego i siarkowego wobec soli miedzi jako katalizatora daje mieszaninę alkoholi terpenowych, wśród których znajduje się geraniol (20).

11. Myrcen [VIII], ocymen [XX] i allocymen [XXI] hydratowane na katalizatorach kwaśnych dają alkohole terpenowe, jak linalool i geraniol.

Własności chemiczne geraniolu są następujące:

1. Utleniany dwuchromianem sodu lub potasu wobec H_2SO_4 daje cytral [XIV], 2-metylohepten-2-on-6 oraz smołiste produkty uboczne (4, 28).

2. Utleniany metodą Oppenauera daje cytral (30, 31, 32, 33).

3. Podczas przepuszczania geraniolu nad miedzią w temp. około $200^\circ C$ wg jednych autorów (34) nie otrzymuje się cytralu, a tylko cytronellal [XXII] i jego izomery, a wg innych (35) — cytral prawie ilościowo.

4. Z kwasami mineralnymi daje terpinhydrat [VI] (3), seskwiterpen $(C_{15}H_{24})_3$ (36) oraz związki spolimeryzowane.

5. Ogrzewany pod ciśnieniem z wodą przegrupowuje się do linaloolu [I] (37).

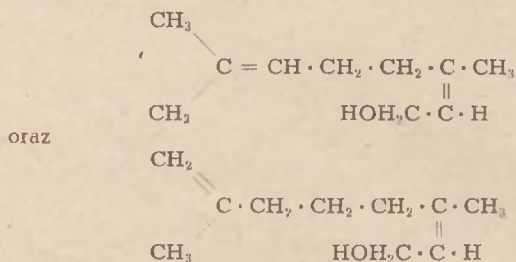
6. Redukowany wodorem na niklu daje cytronellol, 2,6-dwumetyloheptan, 2,6-dwumetylo-2,6-heptadien [XXIV] (38) oraz w małym stopniu zachodzi dehydrogenacja do cytralu.

Na niklu Raneya redukuje się do geraniolu [XXV], 2,6-dwumetylo-2-heptenu [XXVI] i 3,7-dwumetylo-2,6-oktadienu [XXVII]. Redukowany pod ciśnieniem na tlenku platyny lub niklu Raneya daje 3,7-dwumetylookten-2 [XXVIII] (39).

7. Z bezwodnym chlorkiem wapnia daje związek addycyjny (40) rozpadający się na składniki pod wpływem wody. Własność tę wykorzystuje się w celu oczyszczania geraniolu (41, 42).

Nerol

Nerol jest 1-rzędowym nienasyconym, terpenowym alkoholem, stereoisomerem geraniolu. Może on występować w dwu odmianach



Nerol i jego ester octowy występują w szeregu olejków eterycznych, jak w helichryzum (30 — 50%), neroli bigarade, petit-grain, róży, linaloe. Trudno jest go otrzymać w stanie zupełnie czystym.

Nerol jest cieczą o przyjemnym zapachu róży, zbliżonym do geraniolu, ale trochę bardziej „świeżym”.

Jego własności fizyczne dla produktu naturalnego są następujące (47):

gęstość d_{15}^{15} 0,8771 — 0,8788; d_{19}^{19} 0,881; d_{13}^{13} 0,8813

refrakcja n_D^{20} 1,462; n_D 1,47539

temp. wrzenia $112\text{—}114^\circ C/12$ mm Hg, $115\text{—}117^\circ C/17$ mm Hg, $125^\circ C/25$ mm Hg.

Własności chemiczne nerolu są bardzo zbliżone do własności geraniolu i dlatego nie podajemy ich. Ważną różnicą we własnościach tych dwu związków jest to, iż nerol nie daje związku addycyjnego z bezwodnym chlorkiem wapnia.

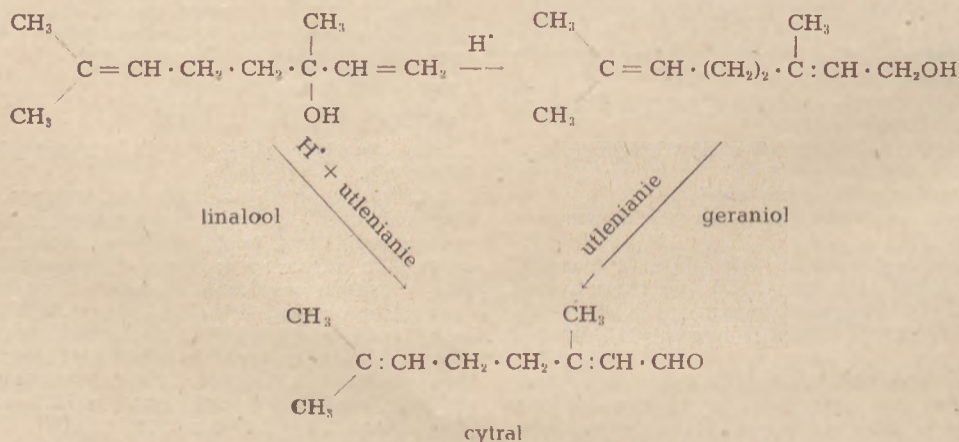
II. OPIS STOSOWANYCH PRZEZ NAS METOD

A. WYDZIELANIE LINALOOLU

Linalool używany w niniejszej pracy jako surowiec wydzielaliśmy z handlowego olejku kolendrowego w drodze rektyfikacji pod próżnią na półtorametrowej kolumnie wypełnionej szklanymi spiralkami, ogrzewanej z zewnątrz przez spiralę elektryczną. Następnie oznaczaliśmy własności fizyczne poszczególnych frakcji. Na podstawie tych własności podanych w tablicy 2 i na wykresie 1 określaliśmy skład. Frakcje bogate w linalool były używane do dalszych prac.

B. OTRZYMYWANIE CYTRALU

Wobec bardzo niskich wydajności, jakie otrzymywaliśmy w przeprowadzanych próbach izomeryzacji linaloolu do geraniolu, zaniechaliśmy stosowania metod otrzymywania cytralu w drodze utleniania geraniolu. Natomiast całą uwagę zwróciliśmy na bezpośrednie przeprowadzenie linaloolu do cytralu bez wydzielania pośredniego stadium.



W tym celu przeprowadziliśmy szereg prób stosując jako środki utleniające tlenek chromu, dwutlenek manganu, wodę utlenioną i kwas azotowy utrzymując środowisko kwaśne wymagane przy przegrupowaniu allilowym. W przypadku tlenków stosowaliśmy kwas siarkowy. Próby te jednak nie dały pożądaných wyników. Zawartość aldehydów w uzyskanych produktach reakcji wahała się w granicach 4—8% w stosunku do użytego linaloolu (tablica 4).

W dalszym etapie prac zastosowaliśmy jako czynnik utleniający mieszaninę dwuchromianu sodu lub potasu i kwasu siarkowego przeprowadzając reakcję wg metody Stolla.

Metoda ta jednak okazała się bardzo trudna w stosowaniu jej na skalę techniczną. Wymagałaby ciągłej uwagi, zwiększonego personelu jak również dłuższego czasu i znacznego zużycia odczynników. Polegała ona bowiem na dodawaniu porcjami czynnika utleniającego: dwuchromianu i kwasu siarkowego; ponadto w celu wydzielania cytralu z mieszaniny poreakcyjnej Stoll stosował dwukrotną rektyfikację pod próżnią w połączeniu z przeprowadzeniem aldehydu w związek addycyjny z bisulfitem i następnie rozłożenie go wodą. Metodę tę zmodyfikowaliśmy upraszczając stronę techniczną przeprowadzenia właściwego procesu jak również wydzielania aldehydu w stanie czystym. Jeden ze składników mieszaniny utleniającej, mianowicie dwuchromian sodu, dodawaliśmy do naczynia reakcyjnego łącznie z innymi surowcami (linalool, woda i kwas octowy), natomiast wkraplaliśmy kwas siarkowy. W ten sposób osiągnąć było stopniowy wzrost pH w miarę zmniejszania się stężenia linaloolu (w roztworach kwasów mineralnych o dużym pH linalool ulega izomeryzacji do węglowodórów); ponadto ten sposób przeprowadzania reakcji pozwalał na dogodne regulowanie temperatury przez regulowanie szybkości wkraplania kwasu.

Przy wydzielaniu cytralu z mieszaniny poreakcyjnej zastosowaliśmy destylację z parą wodną, a następnie rektyfikację. To pozwoliło nam na skrócenie procesu i zmniejszenie zużycia odczynników (wyliminowano stosowanie bisulfitu i sody) przy jednoczesnym otrzymaniu produktu o dużej czystości. Przy znacznie uproszczonym procesie otrzymaliśmy lepsze wydajności. W zależności od stosowanych warunków otrzymywaliśmy wydajności od 30 do 59% licząc na wyjściowy linalool. Wydajność cytralu w próbach oznaczaliśmy antylitycznie metodą z chlorowodorkiem hydroksylaminy (64). W próbach przeprowadzonych w skali wielkolaboratoryjnej w opracowanych przez nas optymalnych warunkach otrzymaliśmy wydajność 45% czystego cytralu. W czasie prób stwierdziliśmy, że tylko wtedy otrzymuje się dobrą wydajność cytralu, jeżeli stosuje się duży nadmiar środka utleniającego. Tylko w tym wypadku tworzący się geraniol jest od razu utleniany do cytralu i reakcja ta zachodzi szybciej niż reakcje uboczne dehydratacji, cyklizacji i polimeryzacji, które mogą zachodzić w środowisku reakcji.

Z przeprowadzonych prób wynika, że przebieg reakcji w dużym stopniu zależy od następujących parametrów:

- 1) stosunku użytych reagentów,
- 2) procentowej zawartości kwasu w mieszaninie reakcyjnej,
- 3) czasu reakcji,
- 4) temperatury reakcji.

Analiza danych zebranych w tablicy 5 pozwala wyciągnąć następujące wnioski:

1. W czasie prób stwierdziliśmy, iż dobra wydajność uwarunkowana jest dużym nadmiarem środka utleniającego (mieszaniny chromowej), przy czym stosunek użytego kwasu do dwuchromianu sodu powinien być 0,7—0,9 : 1, a nawet mniejszy.
2. Ilość wody użytej do reakcji uzależniona jest od ilości użytego kwasu. Ilość ta powinna być taka, ażeby po dodaniu całej ilości kwasu procentowa jego zawartość nie była większa niż 8—9% (objętościowych).
3. Czas przeprowadzenia reakcji nie powinien być dłuższy niż 2,5—3 godzin. Dłuższe prowadzenie reakcji powoduje obniżenie wydajności.
4. Najlepszą wydajność osiąga się przy przeprowadzeniu reakcji w temperaturze 45—48°C. Podwyższenie temperatury sprzyja reakcjom ubocznym, powodującym obniżenie wydajności. W celu zachowania optymalnych warunków temperaturowych reakcji mieszaninę reakcyjną przed wprowadzeniem kwasu ogrzewaliśmy na łaźni wodnej do temperatury 40°C.

Przeprowadziliśmy jeszcze kilka prób otrzymywania cytralu w drodze katalitycznej dehydrogenacji linaloolu na siarczku cynku i kadmu. Na tych katalizatorach następuje dehydrogenacja I-rzędowych alkoholi do aldehydów.

a II-rzędowych do ketonów. W przypadku dehydrogenacji linaloolu do cytralu musi najpierw zajść przegrupowanie, a następnie sama dehydrogenacja. Przegrupowanie w tych warunkach zostało stwierdzone w niewielkim stopniu w przypadku alkoholu izopropylowego, nie zachodziło ono jednakże w linaloolu. W warunkach doświadczeń zachodziła cyklizacja i odwadnianie, a nie dehydrogenacja do cytralu.

C. OTRZYMYWANIE GERANIOLU

Badania nad otrzymywaniem geraniolu przeprowadziliśmy trzema drogami:

1. Poddając linalool przegrupowaniu allilowemu.

Ugrupowanie —CH—CH=CH_2 , które można uważać



za ugrupowanie allilowe, ulega pod wpływem kwasu przegrupowaniu, w czasie którego następuje zmiana położenia grupy wodorotlenowej i podwójnego wiązania, dając jako produkt nienasycony alkohol I-rzędowy $\text{—CH=CH—CH}_2\text{OH}$.

Reakcja ta zachodzi (71) przy stosowaniu jako czynnika izomeryzującego 1—5-procentowego roztworu kwasu siarkowego. Przy stosowaniu kwasu bardziej rozcieńczonego reakcja zachodzi bardzo wolno, przy bardziej zaś stężonym zachodzą reakcje uboczne.

Przy niższych alkoholach alifatycznych przegrupowanie w tych warunkach zachodzi z dobrą wydajnością (72), jednakże nie do końca ze względu na to, iż jest to reakcja odwracalna (71).

Inni autorzy podają, iż taka izomeryzacja zachodzi też przy stosowaniu katalizatorów typu Friedel-Craftsa (73).

Przeprowadziliśmy szereg prób stosując jako czynniki izomeryzujące w różnych stężeniach kwas siarkowy, fosforowy, tolueno-sulfonowy, octowy i monochlorooctowy oraz katalizatory: bezwodny chlorek glinu, chlorek miedziowy, siarczan miedziowy i dwutlenek tytanu. W celu przesunięcia równowagi reakcji izomeryzacji oraz wiązania tworzącego się w środowisku reakcji geraniolu zastosowaliśmy dodatek bezwodnego chlorku wapnia lub bezwodnika kwasu ftalowego. Metody te nie dały pożądaných rezultatów.

2. Przez estryfikację linaloolu.

Zostało stwierdzone (1, 4, 5, 11, 16), iż podczas otrzymywania octanu linalilu z linaloolu powstają pewne ilości octanu geranylu. Poza tym jest wiadome, że alkohole III-rzędowe o ugrupowaniu allilowym podczas estryfikacji przegrupowują się z utworzeniem estrów alkoholi I-rzędowych. Badania mechanizmu reakcji w przypadku octanów wykazały (74), iż początkowo tworzą się tylko estry alkoholu III-rzędowego, które pod wpływem powstającego w reakcji kwasu octowego powoli przegrupowują się w octany alkoholi I-rzędowych.

Przeprowadziliśmy serię prób acetylowania linaloolu bezwodnikiem octowym wobec mieszanego bezwodnika fosforowo-octowego lub kwasu monochlorooctowego jako katalizatora. Poszczególne próby trwały do 1 miesiąca. Jednakże nie udało się otrzymać octanu geranylu z lepszą wydajnością.

3. Przez redukcję cytralu.

Ze względu na to, iż nie udało się otrzymać geraniolu bezpośrednio z linaloolu, przeprowadziliśmy próby nad redukcją cytralu w takich warunkach, ażeby istniejące w nim podwójne wiązania nie zostały uwodornione. Są dwie metody takiej redukcji: albo katalityczna redukcja wodorem na mieszanym katalizatorze Pt-PtO (24, 75, 76, 77), albo redukcja Meerweina-Ponndorfa (25, 26, 27), które można było użyć w naszym przypadku. Pierwszej metody nie mogliśmy zastosować ze względu na trudności w otrzymaniu soli platyny. Zastosowaliśmy metodę drugą.

Cytral był redukowany bezwodnym alkoholem izopropylowym wobec izopropylanu glinu jako katalizatora. Ażeby przesunąć równowagę reakcji w kierunku tworzenia się geraniolu, oddestylowywaliśmy powstający aceton, a ubytek ten uzupełnialiśmy dodatkiem równoważnej ilości bezwodnego alkoholu izopropylowego. Surowy geraniol oczyszczaliśmy w drodze rektyfikacji pod próżnią. Część użytego cytralu była przy tym regenerowana. Wydajność czystego geraniolu w przeliczeniu na zużyty cytral wynosiła około 70%.

Katalizator izopropylanu glinu był otrzymywany wg metody podanej przez Bersina (27) i Vogela (65), a zmodyfikowanej przez Dahliga (66).

Alkohol izopropylowy suszyliśmy przez ogrzewanie z wodorami magnezowymi (67) wobec małych ilości jodu lub sodem metalicznym.

III. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

A. OTRZYMYWANIE LINALOOLU

Olejek kolendrowy wysuszony bezwodnym siarczanem sodu był poddany rektyfikacji próżniowej na kolumnie wysokości 1,5 metra, wypełnionej spiralkami szklanymi. Kolba i kolumna były ogrzewane za pomocą grzejników elektrycznych. Regulację ogrzewania prowadziliśmy za pomocą dwóch autotransformatorów.

Przeprowadziliśmy trzy rektyfikacje olejku kolendrowego. Każda z nich trwała do 24—30 godzin bez przerwy. Stosunek frakcji odbieranej do refluksu wynosił 1:2 lub 1:3. Wyniki jednej rektyfikacji przedstawione są na wykresie 1 i w tablicy 2.

Frakcje bogate w linalool [XII—XXV] — tablica 2 — były używane jako surowiec do syntezy cytralu i geraniolu.

B. OTRZYMYWANIE CYTRALU

W tablicach 4 i 5 uwidocznione są próby otrzymywania cytralu metodą bezpośredniego utleniania.

Utlenianie linaloolu do cytralu metodą chromianową przeprowadziliśmy w następujący sposób: w kolbie 12-litrowej zaopatrzonej w mieszałko i termometr umieściliśmy 4,5 litra wody, 400 g kwasu octowego, 600 ml benzenu i 400 g dwuchromianu sodu. Zawartość kolby została podgrzana do temperatury 40°C, po czym od razu dodaliśmy 400 g linaloolu i zaczęliśmy wkraplać rozcieńczony kwas siarkowy (870 g H₂SO₄ o stężeniu 73% w 2 litrach wody). Po wdropleniu 1,3 litra rozcieńczonego kwasu dodaliśmy 380 g dwuchromianu sodu. Szybkość wkraplania regulowaliśmy w ten sposób, by temperatura nie przekroczyła 50°C; (maksymalna temperatura 48°C). Po wdropleniu kwasu siarkowego mieszaninę jeszcze przez 30 minut. Zawartość kolby została ochłodzona do temperatury pokojowej. Oddzieliliśmy warstwę benzenową i kwaśny roztwór wodny ekstrahowaliśmy 3-krotnie używając za każdym razem 500 ml benzenu. Połączone ekstrakty benzenowe, przemycie nasyconym roztworem kwaśnego węglanu sodu, a następnie przemycie wodą aż do odczynu obojętnego destylowaliśmy z parą wodną.

Zebrałiśmy około 6 litrów destylatu. Destylat był ekstrahowany 800 ml benzenu, a otrzymany ekstrakt suszony nad siarczanem sodu. Po odpędzeniu benzenu na łaźni wodnej pod próżnią otrzymaliśmy 355,5 g surowego produktu o zawartości aldehydu 59,6% (oznaczenie przeprowadziliśmy metodą hydroksyloaminową). Surowy produkt został poddany rektyfikacji (patrz tablica 9).

Stosunkowo dużą zawartość aldehydów w frakcji I i II jak również zanieczyszczenia we frakcji III należy tłumaczyć małą dzielnością kolumny. Zastosowanie odpowiednich kolumn rektyfikacyjnych pozwoli na wyeliminowanie cytralu z przedgonów i otrzymanie głównej frakcji bez zanieczyszczeń.

Katalityczną dehydrogenację przeprowadziliśmy na siarczku cynku i kadmu. Stosowaliśmy do tego typową aparaturę do rektyfikacji pod zmniejszonym ciśnieniem z tą różnicą, iż kolumna wysokości 50 cm była wypełniona katalizatorem i była umieszczona w pionowym, elektrycznym piecu rurowym z regulacją za pomocą autotransformatora.

Katalizator był osadzony na pumeksie jako nośniku. Warstwa katalizatora wynosiła 30 cm. Cały aparat pracował pod zmniejszonym ciśnieniem około 20 mm Hg na pompie wodnej. Przed każdą próbą przepuszczaliśmy najpierw wodór przez 7 godzin w temperaturze 340—350°C w celu zredukowania katalizatora. Następnie po włączeniu próżni ogrzewaliśmy kolbę destylacyjną. Pary linaloolu z kolby destylacyjnej musiały przejść przez warstwę rozgrzanego katalizatora, na którym zachodziła reakcja.

W przypadku stosowania jako katalizatora siarczku cynku:

1) w temperaturze warstwy katalizatora 320—335°C reakcja nie zachodziła, a linalool przechodził do odbieralniaka nie przereagowany,

2) w temperaturze 385—400°C zachodziły reakcje uboczne. Otrzymaliśmy produkt, który był mieszaniną terpenów oraz produktów rozkładu. Nie stwierdziliśmy obecności cytralu.

W przypadku stosowania siarczku kadmu w temperaturze 310—325°C otrzymywaliśmy mieszaninę terpenów, ślady eukaliptolu oraz produkty rozkładu.

Zawartość cytralu w poszczególnych próbkach oznaczaliśmy analitycznie.

Do 100-centymetrowej kolbki odważaliśmy 1 g olejku i dodawaliśmy z biurety 35 ml 0,5 n roztworu chlorowodoru hydroksyloaminy. Po 15 minutach stania w temperaturze pokojowej odminowywaliśmy HCl stosując alkoholowy roztwór wodorotlenku potasu aż do wystąpienia wyraźnej zielonej zabarwienia roztworu. Jednocześnie przeprowadziliśmy ślepą próbę mianując roztworem alkoholowym KOH 35 ml roztworu chlorowodoru hydroksyloaminy.

Procentowa zawartość aldehydu obliczana była ze wzoru

$$\frac{am}{20S} = \%$$

gdzie a — ilość ml 0,5 n roztworu alkoholowego wodorotlenku potasu,

m — ciężar właściwy aldehydu,

S — odważka próbki w gramach.

Odczynnik przygotowaliśmy w następujący sposób: 27,5 g chlorowodoru hydroksyloaminy rozpuszczonej w 30 ml wody i 12,5 ml roztworu 0,1-procentowego błękitu bromotymolowego dodawaliśmy do 757 ml alkoholu 95-procentowego. Całość zobojętniliśmy roztworem alkoholowym wodorotlenku potasu.

C. OTRZYMYWANIE GERANIOLU

Przeprowadziliśmy szereg prób nad otrzymywaniem geraniolu i octanu geranylu bezpośrednio z linaloolu. Metody te nie dały oczekiwanych rezultatów. Tablice 6 i 7 przedstawiają opis tych prób.

Przeprowadziliśmy kilka prób redukcji cytralu metodą Meerweina-Ponndorfa. Niżej podajemy optymalne warunki metody otrzymywania geraniolu, którą można będzie zastosować w przemyśle.

Reakcję prowadziliśmy w 1-litrowej kolbie Witta, wyposażonej w mieszałko mechaniczne, wkraplacz i kolumnkę Vidmera wys. 25 cm, połączoną z chłodnicą liebigowską i odbieralnikami. Chłodnica i wkraplacz zabezpieczone były od dostępu wilgoci rurkami z chlorkiem wapnia.

200 g cytralu, 300 g alkoholu izopropylowego bezwodnego i 25 g izopropylanu glinu ogrzewaliśmy na łaźni olejowej przez 4,5 godziny. Temperatura łaźni utrzymywana była w granicach 130—140°C. Temperatura mieszaniny reagującej powoli podnosiła się podczas przebiegu reakcji od 82 do 88°C.

Ze środowiska reakcji oddestylowaliśmy mieszaninę acetonu i alkoholu izopropylowego z szybkością 100 ml/godz. a przez wkraplacz doprowadziliśmy równe ilości bezwodnego alkoholu izopropylowego.

Reakcję prowadziliśmy tak długo, dopóki próba destylatu na aceton z roztworem 2,4-dwunitrofenylohydrazyną nie była negatywna. Następnie odpędziliśmy nadmiar alkoholu izopropylowego (około 200 ml) pod zmniejszonym ciśnieniem. Pozostałość przenosiliśmy do 2-litrowej okrągłodennej kolby z długą szyją i destylowaliśmy z parą wodną. Podczas tego zachodził rozpad izopropylanu glinu. Najpierw oddestylowywał alkohol izopropylowy, który zbieraliśmy oddzielnie (temperatura wrzenia destylatu do 85°C). Później przechodził z parą wodną w surowy geraniol. Zebrałiśmy 7 litrów destylatu. Po oddzieleniu warstwy olejowej wodę ekstrahowaliśmy 500 ml benzenu. Po połączeniu ekstraktu destylowanego i oleju, wysuszeniu bezwodnym siarczanem sodu i odpędzeniu benzenu rektyfikowaliśmy produkt pod próżnią na kolumnie Vigreux wysokości 70 cm. Otrzymaliśmy 120 g czystego geraniolu o właściwościach: temperatura wrzenia 95—98°C/5 mm Hg i refrakcja n_D^{20} 1,4780. Zregenerowaliśmy 50 g cytralu.

Wydajność wynosiła 73% w stosunku do teoretycznej w przeliczeniu na zużyty cytral.

IV. WNIOSKI Z PRZEPROWADZONYCH DOŚWIADCZEŃ

1. Linalool można wydelać z olejku kolendrowego w drodze dokładnej rektyfikacji.

2. Najlepszą wydajność cytralu otrzymuje się przy stosowaniu do utleniania linaloolu roztworu dwuchromianu sodu i kwasu siarkowego. Parametry reakcji muszą być ściśle przestrzegane:

temperatura 45—48°C

czas 2—3 godzin

stężenie kwasu siarkowego 7—9%

stosunek wagowy linalolu do kwasu siarkowego i do dwuchromianu sodu jak 0,5 : 0,83 : 1.

3. Stosowanie innych utleniaczy daje znacznie gorsze wyniki.

4. Dobrą wydajność (około 70%) i czysty zapachowo produkt otrzymuje się przy redukcji cytralu do geraniolu metodą Merrweina-Ponndorfa. Tą drogą otrzymuje się mieszaninę geraniolu i jego stereozomeru nerolu. Ze względu na to, że nerol ma przyjemniejszy zapach różany niż sam geraniol, nie rozdzielaliśmy tych izomerów.

5. Przy stosowaniu metod bezpośrednich otrzymywania geraniolu lub octanu geranylu z linalolem osiąga się wydajności bardzo niskie. Dlatego metody te nie nadają się do zastosowania w przemyśle.

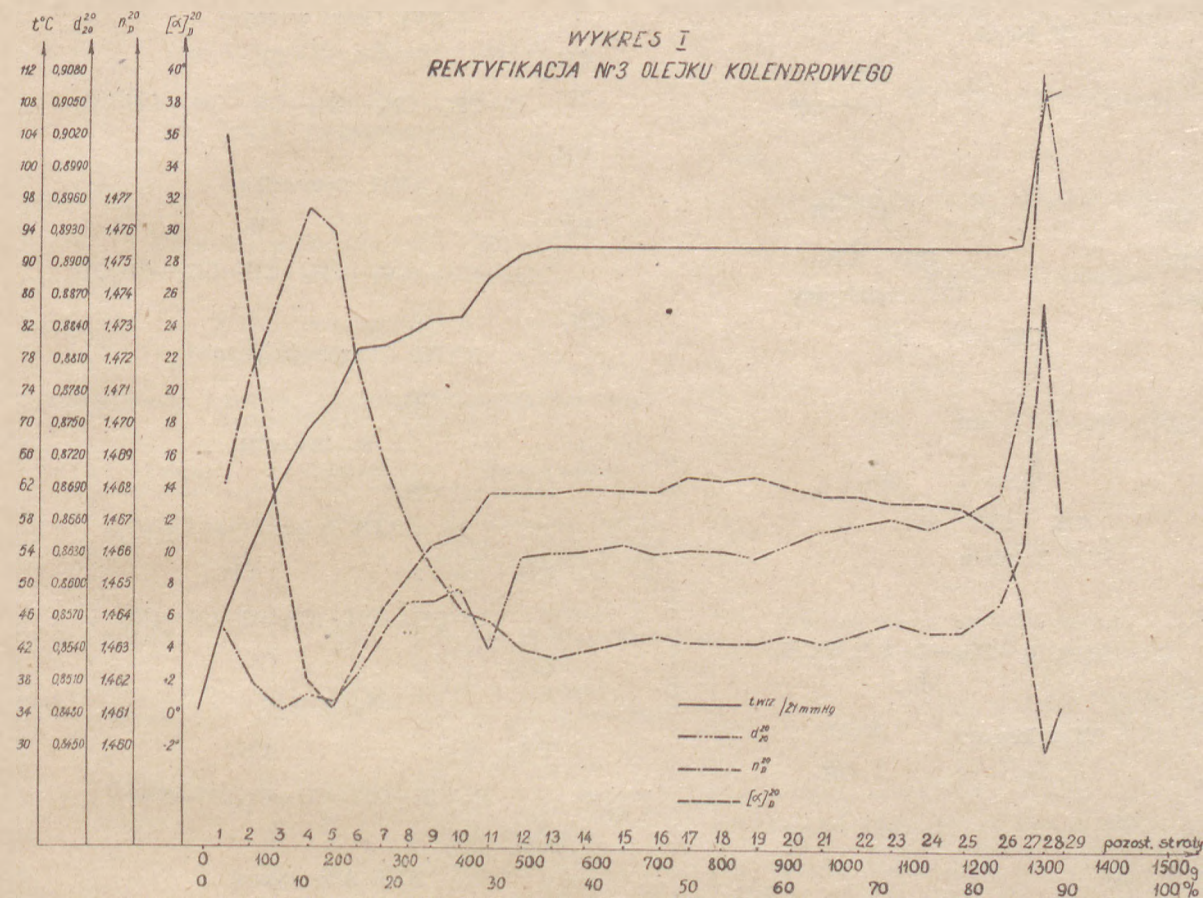
6. Dobre oczyszczenie geraniolu i cytralu osiąga się w drodze rektyfikacji pod próżnią na kolumnach o dużej dzielności (30 — 40 pólk teoretycznych).

7. Wytypowane metody otrzymywania oraz oczyszczania cytralu i geraniolu będą mogły być zastosowane w skali przemysłowej. Surowce są wszystkie pochodzenia krajowego. Aparatura do obu reakcji jest typowa.

W dokumentacji został opracowany schemat ideowy aparatury dla skali technicznej oraz podane możliwości wykorzystania produktów bocznych i odpadowych.

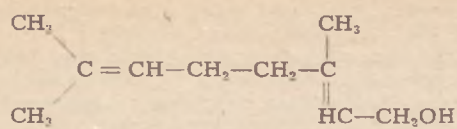
Niniejsza praca została wykonana na terenie Zakładu Technologii Organicznej I Politechniki Warszawskiej.

Kierownik Zakładu — prof. dr St. Malinowski.

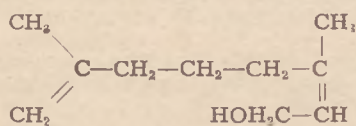


Tablica 2

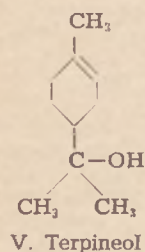
Nr frakcji	Temp. wrzenia przy ciśn. 21 mm Hg	Masa frakcji		% bieżący	Gęstość d ₂₀ ²⁰	Refrakcja	Skręcalność	Skręcalność właściwa
	t°C	g	%	%	g/cm ³	n _D ²⁰	α _D ²⁰	[α] _D ²⁰
1	35 — 47	34,6	2,30	2,30	0,8562	1,4683	+ 31,1	+ 36,5
2	47 — 55	48,05	3,21	5,51	0,8515	1,4717	18,9	23,3
3	55 — 64	39,1	2,62	8,13	0,8490	1,4745	9,3	10,9
4	64 — 70	43,55	2,89	11,02	0,8499	1,4769	2,15	2,5
5	70 — 73,5	42,4	2,83	13,85	0,8496	1,4761	0,53	0,62
6	73,5 — 78	40,05	2,66	16,51	0,8523	1,4721	3,0	3,52
7	78 — 80,5	41,25	2,76	19,27	0,8561	1,4689	5,9	6,95
8	80,5 — 82	40,35	2,69	21,96	0,8587	1,4668	7,7	9,02
9	82 — 83,5	36,5	2,42	24,38	0,8587	1,4656	9,3	10,80
10	83,5 — 84	47,1	3,14	27,52	0,8601	1,4643	9,9	11,5
11	84 — 89	43,0	2,87	30,39	0,8548	1,4640	12,0	14,1
12	92	51,25	3,42	33,81	0,8631	1,4631	12,2	14,1
13	92 — 93	49,6	3,28	37,09	0,8635	1,4629	12,2	14,1
14	93	54,35	3,62	40,71	0,8637	1,4631	12,5	14,4
15	93	58,9	4,0	44,71	0,8642	1,4634	12,4	14,2
16	93	52,15	3,48	48,19	0,8635	1,4636	12,4	14,2
17	93	41,7	2,78	50,97	0,8640	1,4634	13,4	15,2
18	93	54,65	3,64	54,61	0,8639	1,4634	12,9	14,9
19	93	43,6	2,91	57,52	0,8631	1,4634	13,2	15,2
20	93	59,05	3,92	61,44	0,8644	1,4637	12,6	14,6
21	93	53,2	3,66	65,10	0,8658	1,4634	12,25	14,1
22	93	54,15	3,70	68,80	0,8664	1,4637	12,15	14,0
23	93	52,7	3,51	72,31	0,8671	1,4641	11,9	13,7
24	93	57,15	3,80	76,10	0,8661	1,4638	11,9	13,7
25	93	53,9	3,59	79,69	0,8672	1,4638	11,6	13,4
26	93	60,85	4,08	83,77	0,8695	1,4667	10,4	11,9
27	93 — 94	34,5	2,29	86,06	0,8790	1,4665	+ 6,7	+ 7,2
28	94 — 111	36,15	2,36	88,42	0,9073	1,4741	— 1,7	— 1,88
29	111	23,8	1,58	90,00	0,8972	1,4676	+ 0,8	+ 0,91
	pozostałość straty		4,59	94,59				
			5,51	100,01				



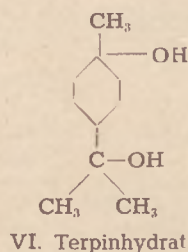
III. Geraniol



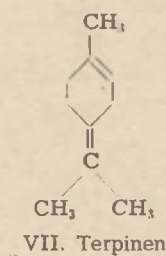
IV. Nerol



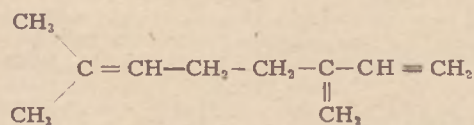
V. Terpineol



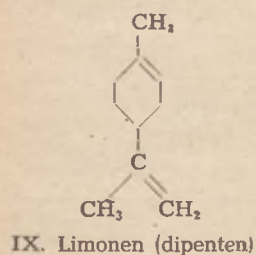
VI. Terpinhydrat



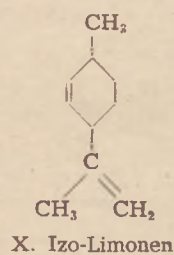
VII. Terpinen



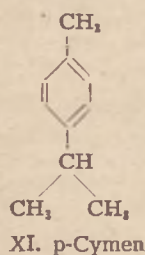
VIII. Myrcen



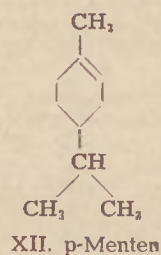
IX. Limonen (dipenten)



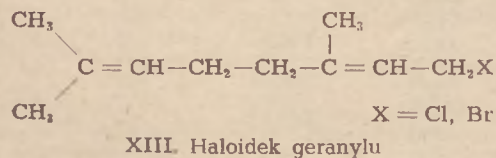
X. Izo-Limonen



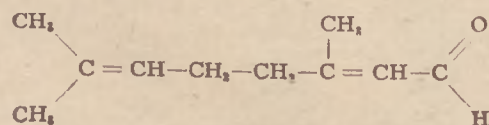
XI. p-Cymen



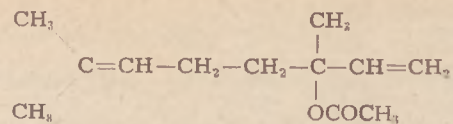
XII. p-Menten



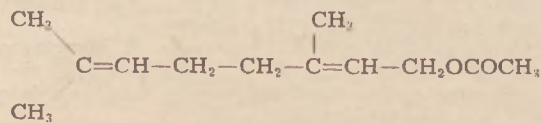
XIII. Haloidek geranylu



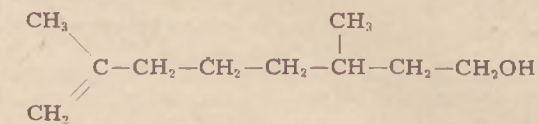
XIV. Cytral



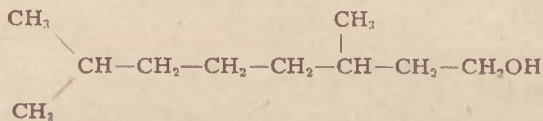
XV. Octan linalilu



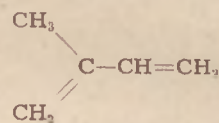
XVI. Octan geranylu



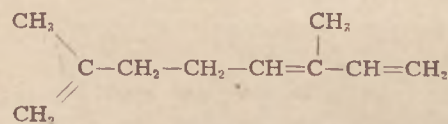
XVII. Cytronellool



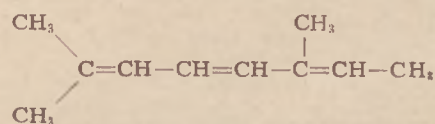
XVIII. Czterohydrogeraniol



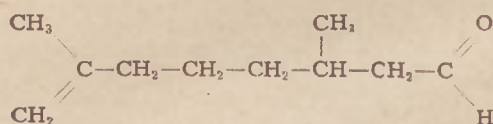
XIX. Izopren



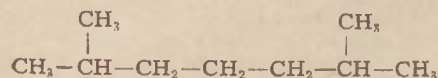
XX. Ocymen



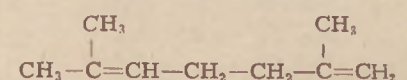
XXI. Allo-ocymen



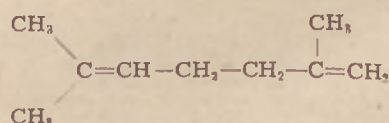
XXII. Cytronellal



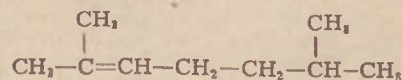
XXIII. 2, 6-dwumetyloheptan



XXIV. 2, 6-dwumetylo-2, 6-heptadien



XXV. Geraniolen



XXVI. 2, 6-dwumetylo-2-hepten

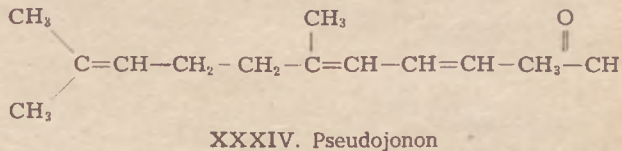
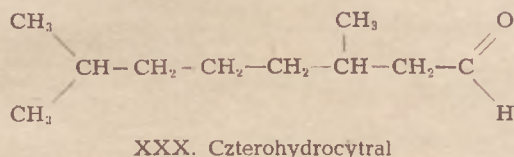
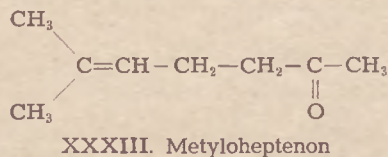
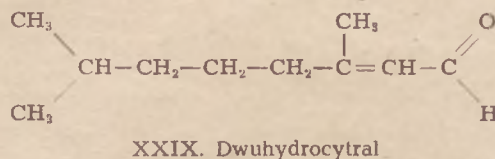
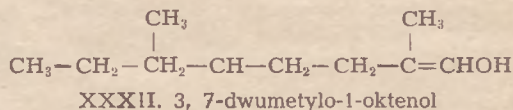
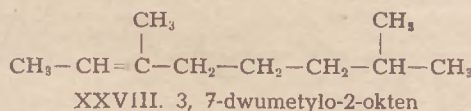
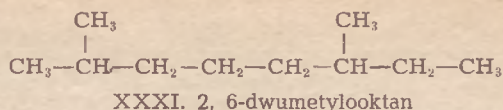
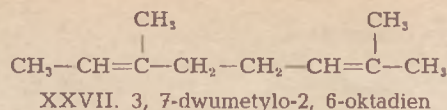


Tabela 4

ZASTOSOWANIE RÓŻNYCH ŚRODKÓW UTLENIAJĄCYCH PRZY OTRZYMYWANIU CYTRALU

Lp.	Utleniacz	Wydajność	Warunki reakcji
1	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_3\text{PO}_4$	40 %	Do mieszaniny linaloolu, benzenu, wody, kwasu octowego wkrapiano kwas fosforowy w temp. 40—44 °C. Czas — 2 godziny.
2	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$	42 %	Sposób przeprowadzania reakcji j. w. Temp. 44—47 °C. Czas — 2 godziny.
3	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$	40 %	Sposób przeprowadzania reakcji j. w. Temp. 44—47 °C. Czas — 2 godziny.
4	$\text{CrO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$	34,4 %	Do mieszaniny linaloolu, kwas octowy i woda dodawano porcjami H_2SO_4 i CrO_3 . Temp. do 50 °C. Czas — 2 godziny.
5	HNO_3	reakcja nie zaszła	Linalool, olejek kolidrowy wytrząsano na zimno z 5-procentowym kwasem azotowym. Czas — 16 godzin
6	HNO_3		J. w. Procentowa zawartość kwasu 15%. Po 16 godz. wytrząsania ogrzewano na łaźni wodnej przez 2 godziny w temp. 45—50 °C
7	HNO_3	9 %	J. w. Procentowa zawartość kwasu 24%. Po 16 godz. wytrząsania mieszanina reakcyjna ściemniała. Brak zmiany zapachu. Ogrzewano na łaźni wodnej przez 1,5 godz. w temp. 45—50 °C. Lekki zapach cytralu
8	HNO_3	4,5 %	Reakcję przeprowadzono w temp. 50 °C na łaźni wodnej. Procentowa zawartość kwasu — 24%
9	$\text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$	6 %	Czas reakcji — 4 godziny temp. 45—49 °C
10	H_2O_2		Do mieszaniny linaloolu i H_2O_2 wkrapiano kwas siarkowy. Całość podgrzewano na łaźni wodnej. Temp. 50—60 °C. Czas — 1,5 godz. Początkowo słaby zapach cytralu, który przy dalszym prowadzeniu reakcji ustąpił miejsca silnemu zapachowi terpenowemu.

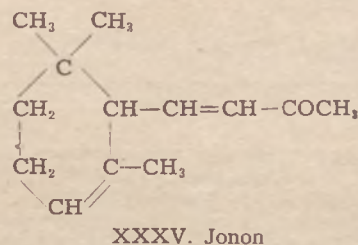


Tabela 5

OTRZYMYWANIE CYTRALU METODĄ CHROMIANOWĄ

Lp.	Utleniacz	Czas godz.	Temp. °C	Stos. kwasu do dwuchromianu	Nadmiar reagentów w stosunku do ilości stechiometrycznej	% kwasu w reakcji	Wydajność %
1	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$	2,5	do 44	0,8 : 1	280% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 188% H_2SO_4		27
2	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$	2,5	do 48	0,66:1	380% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 188% H_2SO_4		47,3
3	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$	2	do 48	0,66:1	380% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 188% H_2SO_4		51,6
4	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$	2	do 57	0,66:1	380% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 188% H_2SO_4		46,6
5	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$	2,5	43-49	0,6 : 1	375% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 165% H_2SO_4		44,6
6	$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$	2,5	44-49	0,8 : 1	350% $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 188% H_2SO_4		37
7	$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$	2,5	44-49	1,09:1	350% $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 188% H_2SO_4	11	24
8	$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$	2	35-38	1,09:1	300% $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 218% H_2SO_4	11	29
9	$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$	3	35-38	1,09:1	300% $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 218% H_2SO_4	11	29
10	$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$	1	35-38	1,09 : 1	300% $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 218% H_2SO_4	11	21,4
11	$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$	2,5	32-38	1,09:1	300% $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 218% H_2SO_4	11	30
12	$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$	2	45-48	1,09:1	300% $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 218% H_2SO_4	11	34,5
13	$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$	1,5	42-49	0,9 : 1	300% $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 190% H_2SO_4	10	36
14	$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$	2	42-49	0,9 : 1	300% $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 190% H_2SO_4	6—7	46,6
15	$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$	2	42-49	0,7 : 1	360% $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 190% H_2SO_4	6—7	33
16	$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$	2	do 50	0,9 : 1	300% $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 180% H_2SO_4	6—7	41
17	$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$	2,5	do 50	0,9 : 1	300% $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 180% H_2SO_4	6—7	33
18	$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$	3	do 48	0,9 : 1	300% $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 180% H_2SO_4	6—7	40,5
19	$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$	4	do 48	0,9 : 1	300% $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 180% H_2SO_4	6—7	35
20	$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$	3	do 48	0,8 : 1	340% $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 180% H_2SO_4	8	59,6

Lp.	Czynniki izomeryzujące (na 1 cz. linaloolu)	Rozpuszczalnik	Warunki reakcji	Wyniki
1	Kwas lodowaty octowy (3 cz.), H_3PO_4 (0,1 cz.), $CuCl_2$ (0,15 cz.)	benzen (5 cz.)	temp. pokojowa przez 30 godz. mieszanie 4 godz.	zregenerowano linalool (50%), ślady geraniolu
2	H_2SO_4 (0,03 cz.), $CuSO_4$ (0,03 cz.)	H_2O (3 cz.)	temp. pokoj. przez 63 godz. mieszania, 160 godz. stania	reakcja w ogóle nie zaszła
3	H_2SO_4 (0,03 cz.), TiO_2 (0,005 cz.)	H_2O (3 cz.)	— " —	— " —
4	H_2SO_4 (0,1 cz.)	H_2O (3 cz.)	— " —	— " —
5	H_3PO_4 (0,05 cz.)	H_2O (4,2 cz.)	— " —	— " —
6	H_3PO_4 (0,015 cz.)	H_2O (4,2 cz.)	— " —	— " —
7	H_2SO_4 (0,02 cz.), kw. lodow. octowy (3 cz.), $Cu(COCH_3)_2$ (0,02 cz.) hydrochinon	—	temp. 25 °C przez 120 godz.	około 30% terpenów, ślady geraniolu
8	$AlCl_3$ (1 cz.)	benzen (5 cz.)	temp. pokoj. przez 120 godz.	całość spolimeryzowała
9	Kwas toluenosulfonowy (0,1 cz.), bezwodnik ftalowy (1,5 cz.)	benzen (10 cz.)	temp. 85 °C przez 20 godz.	terpeny, produkty polimeryzacji, terpineol
10	Kwas toluenosulfonowy (0,1 cz.)	benzen (10 cz.)	temp. 85 °C przez 20 godz.	terpeny, p-cymen, produkty polimeryzacji
11	H_2SO_4 (1,6 cz.)	H_2O (16 cz.) benzen (3 cz.)	temp. 35—46 °C przez 30 godz.	nie przereagowany linalool (65%), produkty reakcji ubocznych, brak geraniolu
12	H_2SO_4 (1,6 cz.)	H_2O (16 cz.) benzen (3 cz.)	temp. 45—57 °C przez 15 min.	nie przereagowany linalool (73%), terpineol; trochę terpenów, brak geraniolu
13	H_2SO_4 (1,65 cz.)	H_2O (16 cz.) benzen (3 cz.)	temp. 28—35 °C przez 2 godz.	linalool (80%), produkty polimeryzacji, brak geraniolu
14	H_2SO_4 (1 cz.), bezwodnik ftalowy (1,3 cz.)	benzen (11 cz.)	temp. 43—80 °C przez 2 godz.	brak geraniolu, węglowodory terpenowe

OTRZYMYWANIE OCTANU GERANYLU Z LINALOOLU

Tablica 7

Lp.	Czynnik acetylujący na 1 część wagową linaloolu	Katalizator 10% $H_3PO_4 + 90\%$ $(CH_3CO)_2O$	Warunki reakcji	Wynik
1	Bezwodnik octowy (0,65 cz.); po 24 godz. dodano (0,25 cz.) kwasu octowego lodowatego	0,12 cz.	temp. samorzutna — do 51 °C, utrzymywano ok. 20 °C przez 8 dób.	octan linalilu (50%), bardzo mało octanu geranylu
2	Bezwodnik octowy (0,65 cz.)	0,12 cz.	— " —	octan linalilu (50%), bardzo mało octanu geranylu
3	Bezwodnik octowy (1 cz.), kwas monochlorooctowy (0,05 cz.)	0,12 cz.	temp. samorzutna 75 °C, utrzymywano 18 °C przez 10 dób	octan linalilu terpeny, ślady octanu geranylu
4	Bezwodnik octowy (0,72 cz.)	0,12 cz.	temp. utrzymywano poniżej 32 °C przez 1 miesiąc	octan linalilu terpeny, bardzo mało octanu geranylu

Tablica 8

ZALEŻNOŚĆ TEMPERATURY WRZENIA OD CIŚNIENIA*)

Ciśnienie mm Hg	Linalool	Cytral	Geraniol
	Temp. w °C		
800	200,15	—	231,30
700	195,05	225,10	226,00
600	189,50	219,10	—
500	182,90	211,90	—
400	175,00	203,20	—
300	165,40	192,85	—
200	163,10	179,40	—
100	134,00	158,60	162,70
90	131,30	155,60	159,90
80	128,35	152,20	156,75
70	125,00	148,70	153,40
60	121,40	144,70	149,60
50	117,20	140,10	145,25
40	111,90	134,40	139,80
30	105,40	127,30	133,00
20	97,20	118,40	124,50
15	91,49	112,15	118,65
10	84,40	104,40	111,20
8	80,55	100,10	107,30
6	75,80	94,90	102,30
5	72,80	91,65	99,15
4	69,10	87,60	95,35

*) Wg Guenthera

Tablica 9

Nr frakcji	Temperatura	Masa frakcji		n_D^{20}	Gęstość	Zawartość aldehidów %
		g	%			
1	41,7,5 ~ 79/6	81,2	48,5	1,4626	0,8946	41,6
2	79/6 — 88/6	14,7		1,4752		51,3
3	88/6 — 97/6	191,7		1,4881		85,3
4	97/6 — 115/6	4,3		1,4851		
	pozostałość straty	42,5 18,6				
		355,5				

WYKAZ PIŚMIENICTWA

- Zeltschel O.: Ber. 39, 1780-92 (1906).
- Kashicki D., Shitichi H.: J. Chem. Soc. Japan 58, 238 (1937).
- C. A. 31, 3468 (1937).
- Tiemann F., Schnidt R.: Ber. 28, 2137 (1895).
- Tiemann F., Semmler F. W.: Ber. 26, 2714 (1893). Ber. 31, 835 (1898).
- Barbier Ch.: Compt. Rend.: 116, 1200 (1893).
- Bouchardat G.: Compt. Rend.: 116, 1253, (1893).
- Beuchet von Schimmel: 24 (kwiecień 1938).
- Simonsen J. L.: The Terpenes, t. 1, s. 66, The University Press.
- Cambridge 1947.
- Tessaku I., Keu W.: J. Chem. Soc. Japan, 57, 425, 555 (1936) C. A. 30, 5937, 7532 (1936).
- C. A. 29, 5069 (1935).
- Rivkin S. M., Meerzan E. A.: J. Gen Chem. (USSR), 5, 274 (1935)
- Namielkin S. S., Fedosiejewa A. J.: Syntezy duszistych wieszczestw Sbornik Statiej, 257 (1939). Khim. Referat Zhur., Nr 4, 118 (1940).
- C. A. 36, 3777 (1942).
- Pligulewski G. V., Kanelskaya E. T., Platanowa M. A.: J. Gen. Chem. (USSR) 7, 873 (1937). C. A. 31, 5756 (1937).
- Tetsusaku I., Shosaburo T.: J. Chem. Soc. Japan 58, 80 (1937) C. A. 31, 3001 (1937).
- Forster M. O., Cardwell D.: J. Chem. Soc. 103, 1341 (1913).
- Ciepliński W., Malinowski St.: Prace GIPRI 1, Nr 2, 43 (1951).
- Guenther E.: The essential oils, t. II, s. 171, D. van Nostrand Comp., New York (1949).
- Simonsen J. L.: The Terpenes, t. 1, s. 40, The University Press, Cambridge (1947).
- Ruzicka L., Firmenich G.: Helv. Chim. Acta 22, 392 (1939).
- Leonarth T.: Ber. 76, 831 (1943).
- Sherwood I. R., Short W. F.: J. Chem. Soc. 3340, (1930).
- Packendorf K.: Ber. 67, 905 (1934)
- Tiemann F.: Ber. 31, 828 (1898).
- Adams R., Garvey B. S.: J. Am. Chem. Soc. 48, 477 (1926).
- Ponndorf W.: Z. angew. Chem. 39, 140 (1926).
- Meerwein H.: J. Prakt. Chem. 147, 211, 216 (1936).
- Bersin H.: Ang. Chem. 53, 266 (1940).
- Semmler F. W.: Ber. 23, 2965 (1890).
- Milas N. A.: U. S. P. 2.467.330, 12.IV.1949. C. A. 43, 6219 (1949).
- Masataro Y., Tokiyoshi M.: J. Chem. Soc. Japan, 64, 506. (1943).
- C. A. 41, 3753 (1947).
- Masataro Y., Hirozo H.: J. Chem. Soc. Japan 63, 1335 (1942). C. A. 41, 3041 (1947).
- Oppenauer R. V., Oberrauch H.: Anales asoc. guin. Argentina 37, 246 (1949). C. A. 44, 3871 (1950).
- Lauchenauer A., Schinz H.: Helv. Chim. Acta 32, 1265 (1949).

33. *Alquier R.*: Ind. parfum 2, 405 (1947). C. A. 42, 3311 (1948).
34. *Bouveault M. L.*: Bl. 4, 3, 124 (1908).
35. *Thoms H.*: Österreich. Chem. Ztg. 29, 228 (1926). C. A. 21, 1962 (1927).
36. *Prevost M. Ch.*, *Mouren M. Ch.*: Compt Rend. 185, 1238 (1927). C. A. 22, 759 (1938).
37. *Koshiro I.*, *Kaneo T.*: Bull. Chem. Soc. Japan 18, 194 (1943). C. A. 41, 4445 (1947).
38. *Natelson S.*, *Pottfried S. P.*, *Korubian S.*: J. Am. Chem. Soc. 64, 1484 (1942).
39. *Jacobsen O.*: Ann. 157, 235 (1871).
40. *Kailasch Navain P. N.* Das Gupta: Indian Soap. J. 12, 186 (1947). C. A. 42, 3911 (1948).
41. *Jones H. A.*, *Wood J. W.*: Ind. Eng. Chem. 34, 488 (1942).
42. *Guenther E.*: The essential oils, t. 2, s. 175, D. van Nostrand Comp. New York 1947.
43. *Hibbert H.*, *Connon L. T.*: J. Am. Chem. Soc. 46, 119 (1926).
44. *Russel A.*, *Kenyon T. L.*: Org. Syntheses 23, 78 (1943).
45. *Tiemann F.*: Ber. 31, 2317 (1898).
46. *Guenther E.*: The essential oils, t. 2, s. 331. D. van Nostrand Comp. New York 1949.
47. *Gildemeister E.*, *Hoffman Fr.*: Die atherischen Öle, t. I, s. 511. Schimmel & Co. Leipzig 1916.
48. *Stoll M.*, *Commariont A.*: Helv. Chim. Acta 32, 1354 (1949).
49. *Maler V. K.*, *Karpow A. A.*: Russ. P. 35883, 30.4.1939. C. A. 29, 8008 (1935).
50. *Isaqulyantz V. J.*, *Smolyaninowa E. K.*: Sintiezy duszystych wieszczestw. Sbornik Statiej 243 (1938): Khim. Referat Zhur. Nr 4, 117 (1940). C. A. 36, 3782 (1942).
51. *Baa A.*, *Eapov T.*, *Volokitin D.*: Org. Chem. Ind. (USSR) 2, 141 (1936). C. A. 31, 1006 (1937).
52. *Kolobolotskaya T. A.*, *Yardelavtseva Z. A.*: J. Applied Chem. (USSR) 10, 119 (1937). C. A. 31, 4267 (1937).
53. *Palfrey L.*: Bull. Soc. Chim. 7, 401 (1940). C. A. 36, 2837 (1942).
54. *Skita A.*: Ber. 42, 1634 (1909).
55. *Paal K.*: DRP 298193. C. II, 145 (1917).
56. *Ipatiew WL.*: Ber. 45, 3221 (1912).
57. *Skita A.*, *Ritter H.*: Ber. 44, 669 (1911).
58. *Riki H.*: C. A. 22, 3886 (1928).
59. *Bogert M. T.*, *Fourman V. G.*: Ann. Perfumer 28, 345 (1933). C. A. 28, 101 (1934).
60. *Tiemann F.*: Ber. 32, 107 (1899).
61. *Price C. C.*, *Dickman M. L.*: Ind. Eng. Chem. 40, 257 (1948).
62. *Korsier H.*: Ber. 80, 248 (1947).
63. *Geunther E.*: The essential oils t. 1, 287, Nostrand Comp. New York (1948).
64. *Vogel A. I.*: A Text-book of practical organic chemistry, s. 814. Longmans, Green & Co. London 1948.
65. *Dahlig W.*: Prace placówek naukowo-badawczych Ministerstwa Przemysłu Chemicznego, zesz. 1, s. 34 (1952).
66. *Vogel A. I.*: A Text-book of practical organic chemistry, s. 166. Longmans, Green & Co. London 1948.
67. *Vogel A. I.*: A Text-book of practical organic chemistry, s. 818. Longmans, Green & Co. London 1948.
68. *Frejacques J. L. M.*: U. S. P. 2461048 8.IX.1949. C. A. 43, 7275 (1949).
69. Prace nie opublikowane Instytutu Naukowego Roślinnych Surowców Leczniczych w Poznaniu.
70. *Nazarov J. N.*, *Azerbaev J. N.*, *Rakcheewa V. N.*: Bul. Acad. sci. USSR. Classe Sci. Chim. 419—26 (1946). C. A. 42, 7730 (1948).
71. *Heavue G. W.*, *La France D. S.*: U. S. P. 2435078 27.1.1948. C. A. 42, 4195 (1948).
72. *Pudowik A. N.*, *Arbuzov E. A.*: Izvesti Akad. Nauk ZSSR, Otdel Khim. Nauk 427—37 (1946). C. A. 42, 6311 (1948).
73. *Young W. G.*: J. Chem. Education, 27, 357 (1950).
74. *Adams R.*, *Shriner R. L.*: J. Am. Chem. Soc. 45, 2171 (1923).
75. *Tuley W. F.*, *Adams R.*: J. Am. Chem. Soc. 47, 3067 (1925).
76. *Carothers W. H.*, *Adams R.*: J. Am. Chem. Soc. 45, 1071 (1923).

СОДЕРЖАНИЕ

Применено линалоол как исходное сырье для получения цитраля и гераниола. Линалоол получено из кориандрового масла путем ректификации в вакууме. Разработано метод синтеза цитраля окислением линалоола двуххромовокислым натрием в кислой среде. Определены оптимальные условия реакции. Выход 45%.

Применение других окислителей дало значительно худшие результаты. Испытание каталитической дегидрогенации линалоола на цитраль было безрезультатно.

Непосредственная изомеризация линалоола на гераниол не дала никаких успехов. При ацилировании линалоола выход уксусногераниолового эфира был незначителен.

Вместо того значительный выход гераниола (70%) получено путем восстановления цитраля изопропиловым спиртом в присутствии изопропилата алюминия.

Цитраль и гераниол были очищены тщательной ректификацией при пониженном давлении.

SUMMARY

Linalool isolated from coriander oil has been used as the raw material for obtaining citral and geraniol. The method of obtaining of citral was worked out through oxidation of linalool with sodium dichromate and sulphuric acid. The best conditions of reaction yielding 45 per cent of pure citral have been established.

Applying to other oxidation agents was less successful. The catalytic dehydrogenation of linalool did not give any results. The same negative result has been observed at direct isomerisation of linalool to ge-

raniol, however same products of the side reactions have been obtained. The acylation of linalool to esters of geraniol was taken place with a poor yield.

Geraniol has been obtained with a good yield (70 per cent) by reduction of citral with a solution of aluminium isopropoxide in isopropyl alcohols. Citral and geraniol were carefully purified by the vacuum rectification.

ZYGMUNT KIN, HENRYK WAWRZYNIAK

Zagadnienia adsorpcji waniliny z roztworów wodnych

STRESZCZENIE

Przeprowadzono próby wyodrębnienia czystej waniliny z roztworów metodą adsorpcji stosując w charakterze sorbenta węgiel aktywny i ligninę. Zbadano możliwości adsorpcji waniliny z roztworów hydrolizatu kwaśnego, otrzymywanego z ługów pocelulozowych siarczynowych

CZĘŚĆ WSTĘPNA

I. OGÓLNE WIADOMOŚCI O ADSORPCJI

1. Charakterystyka i rodzaje adsorpcji

Adsorpcja jest zjawiskiem powierzchniowym i polega na zagęszczaniu cząsteczek gazów, par lub cieczy na powierzchni ciała stałego. W bezpośrednim sąsiedztwie powierzchni rozdziału faz prężności cząstkowe ciał adsorbowanych ulegają obniżeniu, w wyniku czego w fazie gazowej względnie cieplej powstaje ruch cząsteczek zwany dyfuzją.

W zjawiskach adsorpcji nie daje się zaobserwować stosunków stechiometrycznych, jakie cechują przebieg reakcji chemicznych. Dlatego też adsorpcji nie możemy traktować jako zwykłego procesu chemicznego.

Adsorpcja jest procesem odwracalnym. Cząsteczki zaadsorbowane można zatem przez zmianę takich parametrów, jak temperatura względnie ciśnienie, przeprowadzić z powrotem z powierzchni rozdziału do fazy otaczającej sorbent. W zależności od tego, czy na granicy faz zachodzi zwiększenie czy też zmniejszenie stężenia ciała adsorbowanego, rozróżniamy adsorpcję dodatnią względnie ujemną. Adsorpcji ulegają nie tylko pary i gazy, lecz i ciecze, a również substancje rozpuszczone. Zjawisko to jest procesem czysto fizycznym w odróżnieniu od tzw. chemisorpcji — procesu powierzchniowego połączonego z reakcją chemiczną cząsteczek sorbenta z ciałem adsorbowanym. Chemisorpcja może być powierzchniowa lub wewnętrzna.

Mimo bogatego materiału doświadczalnego i szeroko zakrojonych badań teoretycznych istota zjawiska adsorpcji jest jeszcze daleka od definitywnego wyjaśnienia. Jest to w znacznym stopniu spowodowane dużą różnorodnością zjawisk i mechanizmów procesów adsorpcji.

Zjawiska adsorpcji na pograniczu fazy stałej i gazowej oraz fazy stałej i cieplej zaobserwował po raz pierwszy uczony rosyjski Łowic w 1785 r. (3).

Rozróżniamy następujące typy adsorpcji (3):

a. Adsorpcja apolarna lub cząsteczkowa zachodzi wówczas, gdy cząsteczka związku jest przytrzymywana przez powierzchnię jako całość lub gdy oba jony są adsorbowane przez powierzchnię w jednakowym stopniu.

b. Adsorpcja polarna — adsorbowane dipole związku ulegają na powierzchni rozdziału faz określonej orientacji, zwracając się do niej albo biegunem dodatnim, albo ujemnym.

c. Adsorpcja jonowa — na powierzchni ulegają adsorpcji jony jednego znaku, a więc aniony względnie kationy danego związku, tworząc wewnętrzną powłokę jonową.

Jony przeciwnego znaku tworzą wówczas powłokę zewnętrzną.

d. Adsorpcja wymienna polega na reakcji podwójnej wymiany między jonami powłoki wewnętrznej powierzchni adsorbującej a jonami w roztworze.

e. Adsorpcja selektywna — specjalny gatunek adsorpcji określonych jonów przez ciała stałe, posiadające strukturę jonową.

2. Adsorpcja gazów i par. Izoterma adsorpcji

W przypadku gazów i par adsorpcja zachodzi praktycznie momentalnie, pod warunkiem że nie komplikują jej żadne zjawiska uboczne. Szybkość adsorpcji na substancjach porowatych hamowana jest przez powolne przenikanie gazu do kanałów włoskowatych (kapilar), co przedłuża czas adsorpcji do minut lub nawet godzin.

Dla każdego adsorbowanego gazu ustala się po pewnym czasie graniczna wartość adsorpcji, odpowiadająca równowadze pomiędzy obiema fazami. Ilość zaadsorbowanych substancji wzrasta w miarę wzrostu stężenia gazu (ciśnienia), jednak nie w sposób nieograniczony. Krzywa zależności adsorpcji od ciśnienia w stałej temperaturze nosi nazwę izotermy adsorpcji. Jest ona jedną z najważniejszych cech charakterystycznych procesów adsorpcyjnych.

Rysunek 1 przedstawia izotermy adsorpcji dwutlenku węgla na węglu aktywnym w różnych temperaturach (prace A. A. Titowa (1)). Ciśnienie podane jest na osi odciętych, ilość zaadsorbowanej substancji w cm^3/g — na osi rzędnych. Jak widać z rysunku, wzrost temperatury obniża adsorpcję.

Przebieg krzywych odtwarza równanie izotermy Langmuira (1)

$$x = x_0 \cdot \frac{p}{B + p}$$

gdzie x_0 i B są wielkościami stałymi, zaś x — ilością gazu zaadsorbowaną przez jednostkę ilości adsorbenta pod ciśnieniem p .

Dla dostatecznie małych ciśnień, gdy adsorpcja jest nieznaczna, można w mianowniku równania Langmuira pominąć składnik p , wówczas

$$x = \frac{x_0}{B} \cdot p = k \cdot p$$

Gdy adsorpcji ulegają małe ilości substancji, rośnie ona proporcjonalnie do ciśnienia, a izoterma jest w tym obszarze prostoliniowa (patrz rys. 1).

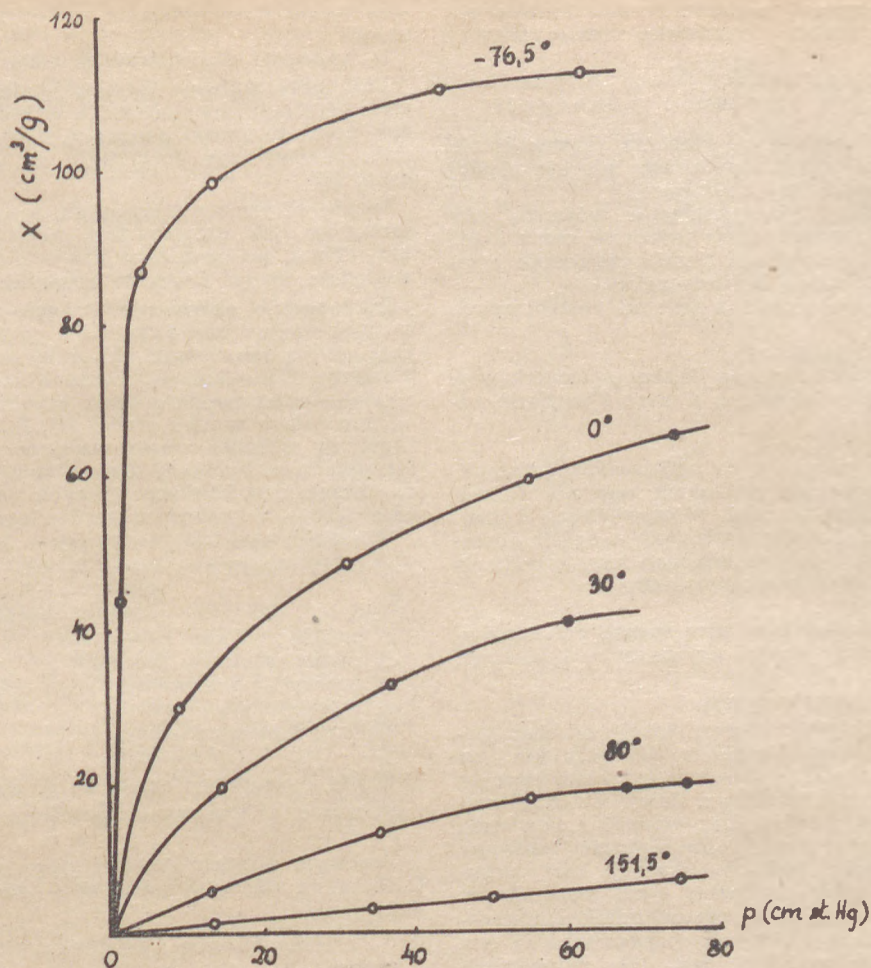
W przypadku dużych ciśnień możemy pominąć w równaniu izotermy składnik B , wówczas

$$x = x_0$$

czyli powierzchnia adsorbująca osiąga wysycenie o stałej wartości x_0 , po czym dalszy wzrost ciśnienia nie zwiększa już adsorpcji. Izoterma adsorpcji ma tu przebieg poziomy.

Równanie izotermy Langmuira nie zawsze ujmuje dane doświadczalne z należytą dokładnością. W ogólnych jednak zarysach pozostaje ona słuszną w większości przypadków adsorpcji gazów i par, jak również adsorpcji z roztworów. W 1902 r. podane zostało przez Freundlicha (1) następujące równanie izotermy:

$$x = k \cdot p^n$$



Rys. 1. Izotermy adsorpcji CO₂ na węglu aktywnym

gdzie k i n są wielkościami stałymi. Wartości n wahają się w granicach od 0,2 do 0,9 i rosną ze wzrostem temperatury. Równanie powyższe jest słuszne tylko dla średnich ciśnień. Znamionują to równanie znaczne odchylenia dla ciśnień niskich i wysokich. Poza tym nie wynika z niego jakakolwiek granica adsorpcji, bowiem wg tego równania ilość zaadsorbowanej substancji może wzrastać nieograniczenie w miarę wzrostu ciśnienia, gdy tymczasem obserwujemy zjawisko nasycenia. W przeciwieństwie do uzasadnionej teoretycznie izotermy Langmuira, izoterma Freundlicha ma charakter czysto empiryczny. W przypadku adsorpcji z roztworu równanie Freundlicha przedstawia środkowy odcinek izotermy często lepiej niż równanie Langmuira.

Równanie Freundlicha odnosi się do takiego stanu układu, w którym została osiągnięta zupełna równowaga między cząsteczkami w fazie otaczającej ciało stałe i cząsteczkami zaadsorbowanymi na jego powierzchni. Izoterma Freundlicha najwygodniej jest stosować w postaci logarytmicznej

$$\lg x = \lg k + n \lg p$$

która wyraża liniową zależność $\lg x = f(\lg p)$.

W układzie logarytmicznym równanie powyższe przedstawia linię prostą o nachyleniu zależnym od stałej n .

Odcinek odcięty przez tę prostą na osi rzędnych reprezentuje wielkość k .

3. Adsorpcja z roztworów i jej szybkość

W zasadzie adsorpcja składników roztworu za pomocą sorbentów stałych ma analogiczne cechy charakterystyczne jak adsorpcja gazów i par. W przypadku roztworów zachodzi jednoczesna adsorpcja rozpuszczonych substancji i rozpuszczalnika. Stąd też adsorpcja związków rozpuszczonych jest mniejsza niż adsorpcja gazów i w wyjątkowych tylko wypadkach osiąga wartość 10 milimoli na 1 gram sorbenta (1). Dla par i gazów wartość ta może dochodzić do 100 milimoli.

Izoterma adsorpcji z roztworów ma przebieg zgodny z równaniem Langmuira, podanym w punkcie 2, a w obszarze środkowych odcinków jest ona również zgodna z rów-

niem Freundlicha. Jeśli w obu tych równaniach ciśnienie p zastąpimy stężeniem c , otrzymamy następujące wzory:

$$\text{Dla izotermy Langmuira} \quad x = x_0 \cdot \frac{c}{B + c}$$

$$\text{Dla izotermy Freundlicha} \quad x = k \cdot c^n$$

Szybkość adsorpcji z roztworów jest mniejsza od szybkości adsorpcji par i gazów, co ma swoje uzasadnienie w tym, że dyfuzja w fazie ciekłej jest znacznie wolniejsza niż w fazie gazowej (1). Jeżeli mamy do czynienia z niezbyt porowatymi sorbentami, zjawisko adsorpcji można przypisać wydatnie mieszaniam względnie wytrząsaniem roztworów. Wpływ wytrząsania jest minimalny w przypadku zastosowania porowatych adsorbentów, gdyż ciecz znajdująca się wewnątrz włoskowatych kanalików nie ulega mieszanii. Tego rodzaju sorbenty mogą osiągnąć stan równowagi po upływie godzin, a nawet dni.

4. Mechanizm adsorpcji

Adsorpcja uwarunkowana jest siłami działającymi na powierzchni adsorbenta.

We wnętrzu adsorbenta pola sił jego cząsteczek skompensowane są polami sił cząsteczek otaczających. W odmiennym położeniu znajduje się cząsteczka na powierzchni sorbenta. Jej pole sił skompensowane jest tylko częściowo, mianowicie po stronie masy adsorbenta. Na powierzchni natomiast istnieją niewysyczone wartościowości powierzchniowe, zdolne do związania cząsteczek ciała adsorbowanego.

Langmuir (1) traktuje te niewysyczone wartościowości jako zwykle siły wiązania chemicznego, osłabione wzajemnym oddziaływaniem powierzchniowych cząsteczek (względnie atomów lub jonów) adsorbenta. Siły te działają tylko na odległość rzędu 10^{-8} cm i mają zdolność wysycania się. Gdy wszystkie „centra adsorpcyjne” (a) na powierzchni są zajęte, występuje zjawisko nasycenia i proces adsorpcji ustaje.

Z powyższego wynika jedno z podstawowych założeń teorii Langmuira, że warstwa adsorpcyjna na powierzchni sorbenta jest monomolekularna. W pewnych wypadkach, gdy określone miejsca powierzchni są bardziej aktywne,

może zachodzić adsorpcja wielowarstwowa. Tworzy się wówczas tzw. polimolekularna warstewka adsorpcyjna.

5. Równowaga adsorpcyjna i czynniki wpływające na wielkość adsorpcji

Zaadsorbowane na powierzchni sorbenta cząsteczki nie znajdują się w stanie nieruchomym, lecz ulegają ciągłej wymianie z cząsteczkami fazy otaczającej.

Stan równowagi adsorpcyjnej następuje wówczas, gdy liczba cząsteczek adsorbowanych w jednostce czasu przez jednostkę powierzchni jest równa liczbie cząsteczek przechodzących z powierzchni do fazy otaczającej.

Wielkość adsorpcji uzależniona jest od następujących czynników (3):

a. Stężenia ciała adsorbowanego.

Ze wzrostem tego stężenia wzrasta liczba cząsteczek ude-
rżających o jednostkę powierzchni, a więc i wielkość ad-
sorpcji.

b. Temperatury.

Wzrost temperatury powoduje na ogół spadek adsorpcji, ponieważ energia kinetyczna cząsteczek rośnie i ułatwia ich odrywanie się od powierzchni. W określonych wypadkach reakcje chemiczne między sorbentem a ciałem adsorbowanym mogą wywołać wzrost adsorpcji wraz z podwyższeniem temperatury (adsorpcja aktywowana).

c. Charakteru adsorbenta.

Własności fizyczne i chemiczne oraz sposób przygotowania adsorbenta mają duży wpływ na charakter i wielkość adsorpcji.

d. Charakteru ciała adsorbowanego

Wielkość adsorpcji zależy w dużym stopniu od charakteru substancji adsorbowanej. Dla gazów adsorpcja jest tym większa, im wyższa jest ich temperatura krytyczna oraz im wyższy jest ich ciężar cząsteczkowy. Zależności te tłumaczy dużą zdolność adsorpcyjną pary wodnej z powietrza przez powierzchnię ciał stałych. Duże trudności następują z znalezieniem prawidłowości podczas adsorpcji ciał rozpuszczonych w wodzie, gdyż procesowi temu może ulegać zarówno ciało rozpuszczone, jak i rozpuszczalnik. Empirycznie udało się stwierdzić, że substancje rozpuszczone są tym silniej adsorbowane, im mniejsza jest ich rozpuszczalność (3).

6. Adsorpcja statyczna i dynamiczna

Adsorpcja statyczna zachodzi wówczas, gdy faza gazowa względnie cieka znajduje się w stosunku do sorbenta w stanie spoczynku z wyjątkiem cząsteczek dyfundujących.

Adsorpcja dynamiczna jest to proces, w którym faza otaczająca sorbent wykonuje ruch wymuszony (2). W tym wypadku dopływ cząsteczek do powierzchni odbywa się głównie w drodze konwekcji. Występuje tu nowy czynnik, który wpływa na wynik adsorpcji, a mianowicie czas przebywania cząsteczek gazu względnie cieczy w przestrzeni wypełnionej przez sorbent oraz czas pracy sorbenta.

Przy adsorpcji dynamicznej wskaźnikami pracy są:

a) ilość zaadsorbowanej substancji, czyli stopień obciążenia sorbenta,

b) skład gazu względnie roztworu opuszczającego sorbent. Obciążenie sorbenta wykazuje uwarstwienie, jest większe na dopływie i spada do 0 na pewnej wysokości. Po upływie określonego czasu obciążenie warstw sorbenta od strony dopływu osiąga wartość maksymalną i warstwy te przestają brać udział w dalszej adsorpcji. Proces adsorbowania przenosi się do dalej położonych warstw. Wreszcie osiąga się stan nasycenia całej masy sorbenta (2).

7. Charakterystyka sorbentów

Ponieważ w doświadczeniach opisanych w niniejszej pracy stosowano w charakterze adsorbenta wyłącznie węgiel aktywowany, przeto ten tylko rodzaj sorbentów będzie tu pokrótce omówiony.

Cechą istotną sorbentów jest ich struktura wewnętrzna, wykazująca dużą porowatość, a w związku z tym dużą powierzchnię. Jeżeli sorbent ma strukturę kapilarną, wówczas do adsorpcji dochodzi zjawisko tzw. kondensacji kapilarnej. Zjawisko to może być bardzo intensywne i nieraz daje efekty wyższego rzędu niż właściwa adsorpcja (2).

Aktywność sorbenta zależy od następujących czynników:

a) wielkości czynnej powierzchni,

b) ilości i wielkości przestrzeni kapilarnych,

c) wielkości ziaren,

d) chemicznego charakteru powierzchni,

e) temperatury, ciśnienia całkowitego i cząsteczkowego układu,

f) własności adsorbowanego ciała.

Mikropory sorbenta odgrywają decydującą rolę w procesie adsorpcji i od stopnia ich wykształcenia zależy aktywność sorbenta. Dzięki porowatej strukturze wytworzona jest duża powierzchnia dochodząca do 1200 m² na 1 g sorbenta (2).

Węgle aktywne otrzymuje się w drodze prażenia takich surowców, jak drewno, torf, koks itp., w temperaturze 400—700 °C po uprzednim nasyceniu ich chlorkiem cynku względnie innym środkiem odwadniającym (2).

Inny sposób aktywowania węgla roślinnych i zwierzęcych polega na traktowaniu ich gazami utleniającymi, np. parą wodną lub bezwodnikiem kwasu węglowego w temperaturze 800—1100 °C. Opisane metody mają na celu uwolnienie porów od resztek zapelniających je smoł lub od powstałego w nich grafitu (1). Zależnie od swej natury i metody obróbki węgle mają pory grube lub drobne. Pierwsze z nich nadają się najlepiej do adsorpcji dużych cząsteczek związków organicznych z ich roztworów, drugie natomiast — do adsorpcji gazów i par.

Własność węgla aktywnych (2):

a) skład chemiczny: wilgoć — 0,5 — 2,5%
popiół — 0,5 — 4,5%
reszta — węgiel

b) wielkość ziaren 1,7 — 4 mm

c) ciężar właściwy (pozorny) 0,7 — 0,9

d) przeciętna porowatość 50 — 75%

e) powierzchnia czynna 600 — 1200 m²/g

f) temperatura adsorpcji 5 — 50 °C

g) „ desorpcji 105 — 115 °C

Węgle aktywowane dzielą się na dwie zasadnicze grupy:

a) węgle otrzymywane sposobem chemiczno-fizycznym,
b) „ „ „ czysto fizycznym.

Typowym przedstawicielem grupy pierwszej jest cieszka Carborafina (5), grupy drugiej — holenderski Norit-Standard.

8. Przemysłowe zastosowanie adsorpcji

Zagadnienie adsorpcji budzi szczególne zainteresowanie ze względu na jej ogromne znaczenie praktyczne przy oczyszczaniu wód i roztworów, usuwaniu par z powietrza, w procesach katalitycznych i flotacyjnych (1).

Adsorpcja znalazła szerokie zastosowanie w przemyśle i służy z dużym powodzeniem w następujących procesach:

a) wyodrębnianie z gazów par cieczy organicznych (benzyny, czterochloru węgla, acetonu, eteru itp.),

b) odwadnianie (suszenie) gazów,

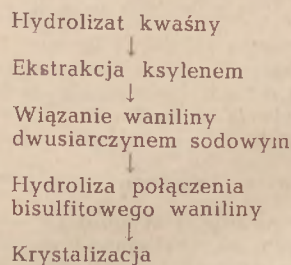
c) rozdzielanie gazów trwałych, np. wyodrębnianie tlenu węgla z wodoru, helu z gazu ziemnego itd.,

d) oczyszczanie gazów z siarki nieorganicznej i organicznej.

II. ZAŁOŻENIA I METODYKA PRACY

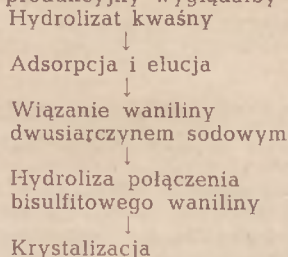
Celem niniejszej pracy było otrzymanie czystej waniliny z hydrolizatu kwaśnego (patrz „Otrzymywanie waniliny z ługów pocelulozowych sulfitych” — Z. Kin — Prace GIPRIS — rok II, zeszyt 4 z 1953 r.) w drodze adsorpcji.

Jak wynika z powyższej metody (4), obecnie wanilinę otrzymuje się wg następującego schematu:



Do ekstrakcji waniliny używa się znacznych ilości rozpuszczalnika będącego w obiegu kołowym (około 300 kg w przeliczeniu na 1 kg waniliny). Stąd też proces ekstrakcji pociąga za sobą duże straty rozpuszczalnika, który jest produktem deficytowym. Poza tym ujemną stroną tego procesu są złe warunki higieniczne i zdrowotne pracujących. Ze względu na niebezpieczeństwo pożaru ekstrakcja stwarza konieczność zainstalowania specjalnych urządzeń zabezpieczających.

Po wprowadzeniu adsorpcji do procesu otrzymywania waniliny schemat produkcyjny wyglądałby następująco:



Przy zastosowaniu odpowiedniego adsorbenta ilość rozpuszczalnika stosowana do elucji zmalałaby około 30-krotnie, a więc idea wprowadzenia tego sposobu stwarza realne perspektywy znacznego obniżenia kosztów produkcji oraz uproszczenia procesu technologicznego otrzymywania waniliny.

Podejmowane doświadczenia miały również na celu (przez zbadanie wpływu różnych zmiennych na wydajność i jakość produktu) ustalenie optymalnych warunków dla prac prowadzonych w skali laboratoryjnej. Postanowiono także zbadać przebieg adsorpcji, dający się przedstawić przy pomocy izotermy Freundlicha dla czystych roztworów waniliny.

Przeprowadzono pomiary adsorpcji waniliny na węglu aktywnym i ligninie otrzymanej z ługów pocelulozowych jako produkt uboczny przy produkcji waniliny. Poza częścią badawczą wykonano szereg oznaczeń analitycznych zawartości waniliny, ligniny, SO_2 , siarczanu sodowego i wapniowego w hydrolizacie kwaśnym oraz zawartości waniliny w poszczególnych miscelach (rozpuszczalnik + ciało rozpuszczone) po elucji. W badaniach analitycznych stosowano metody podane w Pracach GIPRIS w artykule Z. Kina p.t. „Otrzymywanie waniliny z ługów pocelulozowych sulfitowych”.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

I. ADSORPCJA WANILINY NA WĘGLU AKTYWNYM I IZOTERMA FREUNDLICHA

W celu ustalenia izotermy Freundlicha przeprowadzono adsorpcję waniliny z roztworu wodnego przy użyciu węgla aktywnego — Carborafiny. Do prób stosowano wanilinę o czystości 99,6% i zawartości popiołu 0,03%, otrzymaną przez destylację waniliny surowej pod ciśnieniem 30—40 mm Hg z przegrzaną do temp. 125 °C parą wodną. Carborafina użyta do doświadczeń zawierała 3,2% wilgoci i 1,4% popiołu.

Przygotowano roztwory waniliny o stężeniach, których wartości ujmują tablica 1.

Tablica 1

Nr próby	Stężenie procentowe roztworu %	Molarność roztworu m
1	1	0,0658
2	0,5	0,0329
3	0,2	0,0132
4	0,1	0,0066
5	0,05	0,0033

Wyznaczono dokładne miana tych roztworów przez miareczkowanie 0,05 n roztworem NaOH wobec fenoloftaleiny. Następnie odmierzone biuretą po 250 ml każdego z roztworów, wiano do słoików o pojemności 500 ml i dodano po 2 g węgla aktywnego. Po 15-minutowym wytrząsaniu w temperaturze 20 °C roztwory odsączono od węgla aktywnego. Próbkę przesączu w objętości 40 ml miareczkowano 0,05 n NaOH w celu oznaczenia stężenia niezaadsorbowanej waniliny. Stężenia roztworów waniliny przed i po adsorpcji wyrażono w ml 0,05 n NaOH.

Wyniki doświadczeń zestawiono w tablicy 2.

Tablica 2

Nr próby	Stężenie waniliny przed ads. c	Stężenie waniliny po ads. c'	Ilość zaads. waniliny x	lg x	lg c	n
1	52,00	33,20	18,80	1,2742	1,7160	0,613
2	26,00	13,20	12,80	1,1072	1,4150	0,626
3	10,40	3,20	7,20	0,8573	1,0170	0,627
4	5,20	1,10	4,10	0,6128	0,7160	0,541
5	2,60	1,00	1,60	0,2041	0,4150	—

Mając wartości lg x i lg c sporządzono wykres izotermy Freundlicha, sporządzonej do postaci logarytmicznej

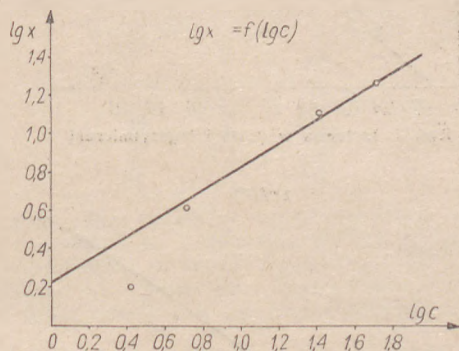
$$\lg x = \lg k + n \lg c$$

Z wykresu tego znaleziono graficznie wartość lg k reprezentowaną przez odcinek odcięty na osi rzędnych. Wartość

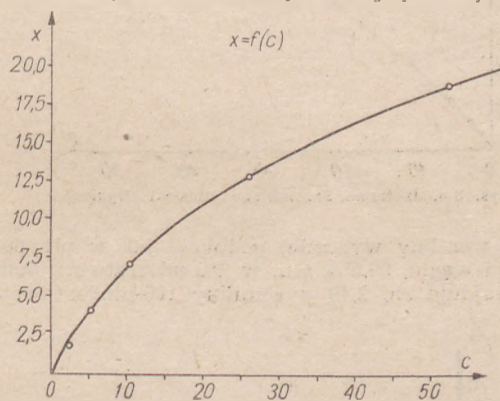
współczynnika n, od którego zależy nachylenie liniowe. Izotermy obliczono ze wzoru

$$n = \frac{\lg x - \lg k}{\lg c} \quad \lg k = 0,22$$

Z tablicy 2 (patrz próba Nr 1) widzimy, że stężenie waniliny zmniejszyło się w wyniku adsorpcji z 52 ml do 33,20 ml 0,05 n NaOH. Stąd możemy wyliczyć, że w 250 ml 1-procentowego roztworu wodnego waniliny uległo adsorpcji na 2 g węgla aktywnego 36,15% rozpuszczonej waniliny. Ponie-



Rys. 2. Izoterma w postaci logarytmicznej



Rys. 2 a. Izoterma Freundlicha (sorwent: węgiel aktywny)

waż czystość użytej do prób waniliny wynosiła 99,6%, przeto objętość 250 ml roztworu zawiera 2,49 g waniliny 100-procentowej.

Proste wyliczenie wykazuje, że 1 g węgla zaadsorbował 0,45 g waniliny, co stanowi 2,96 milimola tego związku. Jak więc widzimy, ilość zaadsorbowanej z roztworu nasyconego (1%) waniliny stanowi 45% wagi adsorbenta.

II. PRÓBY ADSORPCJI WANILINY PRZY UŻYCIU LIGNINY

Doświadczenia z ligniną miały przebieg analogiczny do prób z węglem aktywnym. Różniły się one jedynie ilością ligniny, jaka przypadała na 250 ml 1-procentowego roztworu waniliny. Tak więc poszczególne próby roztworu, których stężenia podaje tablica 1, wytrząsano z 10 g ligniny. Czas wytrząsania — 15 minut, temperatura adsorpcji — 20 °C.

Użyta do adsorpcji lignina zawierała 6,3% wilgoci i 3,1% popiołu i odznaczała się słabą rozpuszczalnością w wodzie.

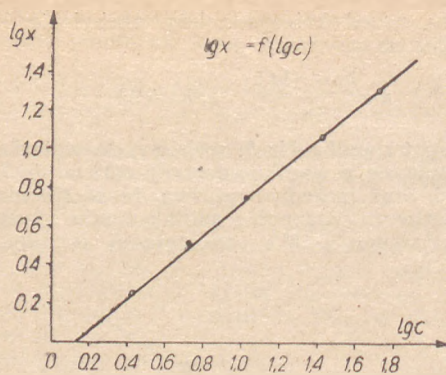
W tablicy 3 podano wyniki prób z ligniną.

Tablica 3

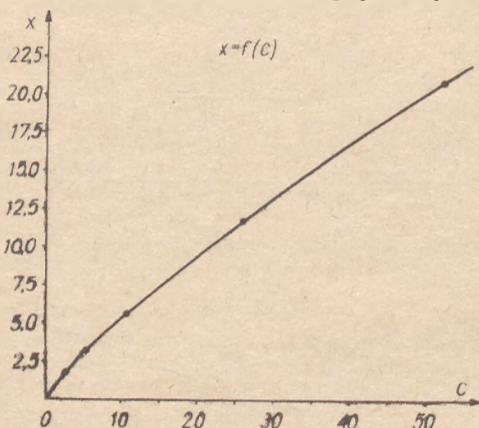
Nr próby	Stężenie waniliny przed ads. c	Stężenie waniliny po ads. c'	Ilość zaads. waniliny	lg x	lg c	n
1	52,00	31,20	20,80	1,3181	1,7160	0,826
2	26,00	14,40	11,60	1,0645	1,4150	0,817
3	10,40	4,80	5,60	0,7482	1,0170	0,833
4	5,20	2,00	3,20	0,5052	0,7160	0,847
5	2,60	0,80	1,80	0,2553	0,4150	0,857

W celu stwierdzenia wielkości adsorpcji waniliny na ligninie wykonano następujące doświadczenie:

250 ml 1-procentowego roztworu waniliny wytrząsano w ciągu 15 minut z 2 g ligniny i ustalono w drodze miareczkowej, że adsorpcji uległo 11,38% rozpuszczonej waniliny.

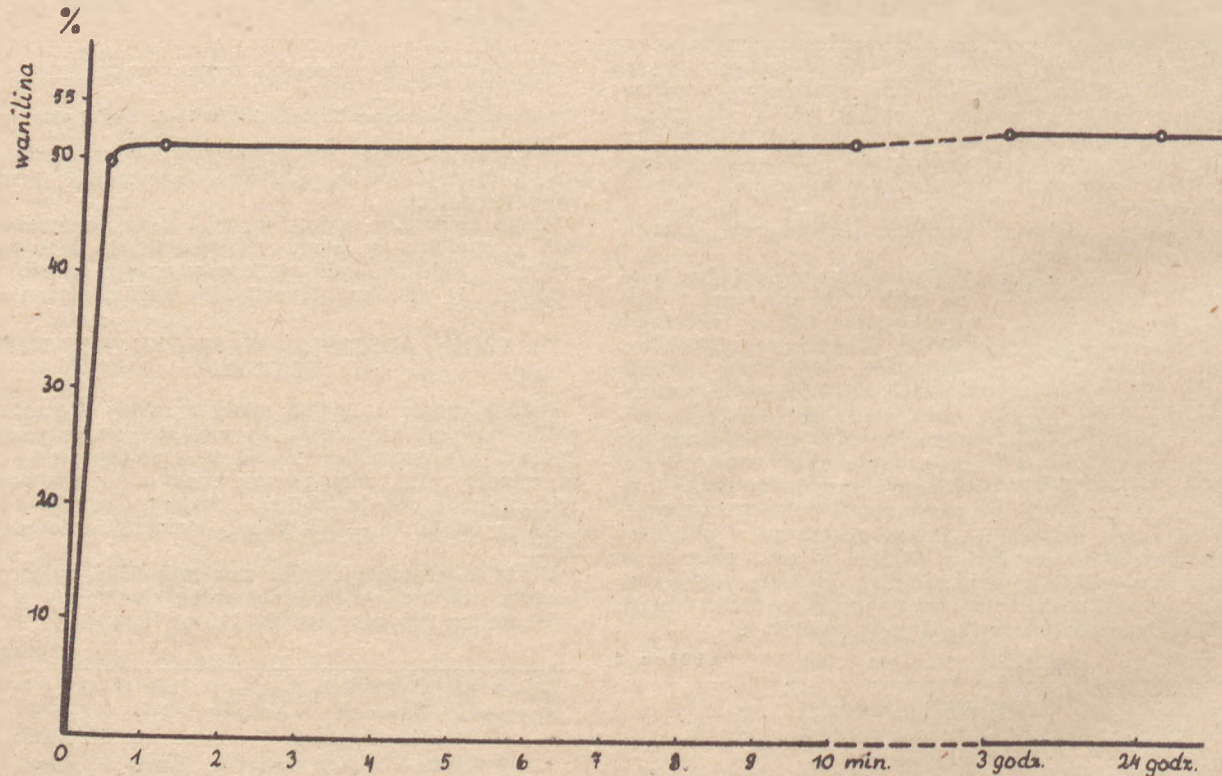


Rys. 3. Izoterma w postaci logarytmicznej



Rys. 3 a. Izoterma Freundlicha (sorbent: lignina)

Czystość waniliny wynosiła, podobnie jak w przypadku adsorpcji na węglu, 99,6%, tzn. w 250 ml roztworu podstawowego znajduje się 2,49 g waniliny 100-procentowej.



Rys. 4. Krzywa przebiegu szybkości adsorpcji waniliny na węglu aktywnym

waniliny na 1 g ligniny (0,93 milimola), zaś w temp. 95 °C — 0,05 g waniliny (0,33 milimola). Jak z powyższego wynika, wzrost temperatury procesu o 75 °C obniża ilość waniliny zaadsorbowanej przez jednostkę wagi sorbenta o 64,3%.

III. KINETYKA PROCESU ADSORPCJI WANILINY NA WĘGLU AKTYWNYM

Przy oznaczaniu szybkości procesu adsorpcji na węglu posługiwano się czystym roztworem waniliny. Przygotowano próbki 0,5-procentowego roztworu waniliny o objętości 250 ml, dodano do nich po 2 g węgla aktywnego i wytrząsano przez 1, 10 i 15 minut, po czym sączono. Z przesączów odpipetowano po 20 ml roztworu i oznaczono stężenie waniliny niezaadsorbowanej przez miareczkowanie 0,1 n NaOH wobec fenoloftaleiny.

Na miareczkowanie waniliny w 20 ml roztworu pierwotnego zużyto 6,50 ml 0,1 n NaOH.

Czystość użytej do prób waniliny wynosiła 99,6%.

Wyniki tych prób zostały ujęte w tablicy 4.

Tablica 4

Nr próby	Czas adsorpcji	Ilość zaads. waniliny w ml 0,1 n NaOH	Ilość zaads. waniliny w %
1	0,25 min	3,25	50,0
2	1,00 min	3,35	51,5
3	10,00 min	3,46	53,2
4	3 godz	3,54	54,5
5	24 godz	3,54	54,5

W próbie Nr 1 roztworu nie wytrząsano w ogóle i po zalaniu węgla i jednorazowym wstrząśnięciu roztwór natychmiast sączono.

Niezmiernie krótki czas adsorpcji, wynoszący zaledwie 15 sekund, wystarczył na to, by stężenie waniliny w roztworze zmniejszyło się o 50%.

Próbki Nr 4 i 5 wytrząsano w przeciągu 15 minut i następnie odstawiano na 3 względnie 24 godziny.

Jak widzimy, praktycznie biorąc adsorpcja waniliny na

Z przeliczenia wynika, że 1 g ligniny zaadsorbował 0,14 g waniliny, co stanowi 0,93 milimola tego związku. Z roztworu nasyconego lignina adsorbuje 14% waniliny w stosunku do wagi ligniny, a więc zaledwie 31,4% tej ilości, jaką może zaadsorbować Carborafina.

Zbadano wpływ temperatury na wielkość adsorpcji waniliny na ligninie. W temp. 20 °C adsorpcja wynosi 0,14 g

węgla jest natychmiastowa i stężenie waniliny w roztworze w miarę upływu czasu maleje już tylko nieznacznie (np. po upływie 24 godzin węgiel zaadsorbował dodatkowo zaledwie 4,5% waniliny).

Krzywa na rysunku 4 odtwarza przebieg szybkości adsorpcji. Czas podany jest na osi odciętych, ilość zaś zaadsorbowanej waniliny w procentach — na osi rzędnych.

IV. ADSORPCJA WANILINY Z FAZY CIEKŁEJ HYDROLIZATU KWAŚNEGO OTRZYMANEGO W SKALI LABORATORYJNEJ

1. Analiza materiału wyjściowego

Produktem wyjściowym w pracach nad adsorpcją waniliny jest hydrolizat kwaśny, otrzymany przez neutralizację hydrolizatu alkalicznego, który powstaje w wyniku kilkogodzinowego ogrzewania ługów pocelulozowych siarczynowych w środowisku alkalicznym w temperaturze około 150 °C (4). Analiza hydrolizatu kwaśnego wykazała zawartości:

ligniny (częściowo zdesulfonowane	—	50 g/l
kwasów lignosulfonowych)	—	4,56 g/l
waniliny	—	130 g/l
siarczynu sodowego	—	2,0 g/l
siarczynu wapniowego	—	2,8 g/l
SO ₂	—	4,5 — 5,0
pH	—	11,4
kwasowość	—	
(ml 0,1 n NaOH/2 ml hydr.)	—	

U w a g a: Do prób alkalicznej hydrolizy stosowano odwapniony ług pocelulozowy o gęstości 1,07.

2. Prace doświadczalne

a). Określenie optymalnej kwasowości hydrolizatu kwaśnego.

Doświadczalnie stwierdzono, że ważnym parametrem wpływającym na zawartość waniliny w hydrolizacie kwaśnym jest kwasowość tego hydrolizatu. Dlatego też pierwszym etapem prób było ustalenie takiej kwasowości, dla której ilość waniliny w hydrolizacie byłaby największa.

Określone porcje hydrolizatu o stopniowo wzrastającej kwasowości ekstrahowano na gorąco benzenem i oznaczano zawartość waniliny w otrzymanych miscelach. Kwasowość hydrolizatu oznaczono metodą kroplową wobec papierka uniwersalnego, przy czym koniec miareczkowania przypadał na pH 7,0—7,5.

Kwasowość wyrażono w ml 0,1 n roztworu NaOH potrzebnego do zobojętnienia 2 ml hydrolizatu kwaśnego.

Wyniki prób ilustruje tablica 5.

Jak wynika z wykresu na rysunku 5, największa wydajność waniliny odpowiada kwasowości 9—11,5.

Tablica 5

Nr próby	Kwasowość	Zawartość waniliny w hydrolizacie kwaśnym g/l
1	4,4	2,28
2	5,4	3,42
3	6,6	3,99
4	7,8	4,37
5	9,2	4,75
6	11,4	4,94
7	12,4	4,56
8	14,8	4,18

b. Ustalenie najkorzystniejszych warunków oddzielania części stałych (zdesulfonowanych kwasów lignosulfonowych) hydrolizatu kwaśnego.

Wstępne próby wykazały, że lignina jest także adsorbentem waniliny, a więc konieczne było przed przystąpieniem do prób adsorpcji znalezienie takiej temperatury oddzielania ligniny (częściowo zdesulfonowanych kwasów lignosulfonowych), dla której zawartość waniliny w fazie ciekłej hydrolizatu byłaby największa.

Jednocześnie należało doświadczalnie ustalić, w jakiej temperaturze oddzielanie ligniny jest najdogodniejsze i nie następuje dodatkowych trudności. W tym celu ściśle okre-

ślone próbki hydrolizatu o kwasowości 9,6 oraz o ogólnej zawartości waniliny 4,56 g/l ogrzewano do temperatur 20, 40, 60, 80 i 100 °C i sączono. W przesączu oznaczano stężenie waniliny metodą ekstrakcyjną. W próbkach od temperatury 60 °C wzwyż następowało łatwe ścinanie się ligniny i opadanie jej w postaci „placka”. Probki ogrzewane do temperatury 20 i 40 °C sączyły się bardzo trudno.

Tablica 6

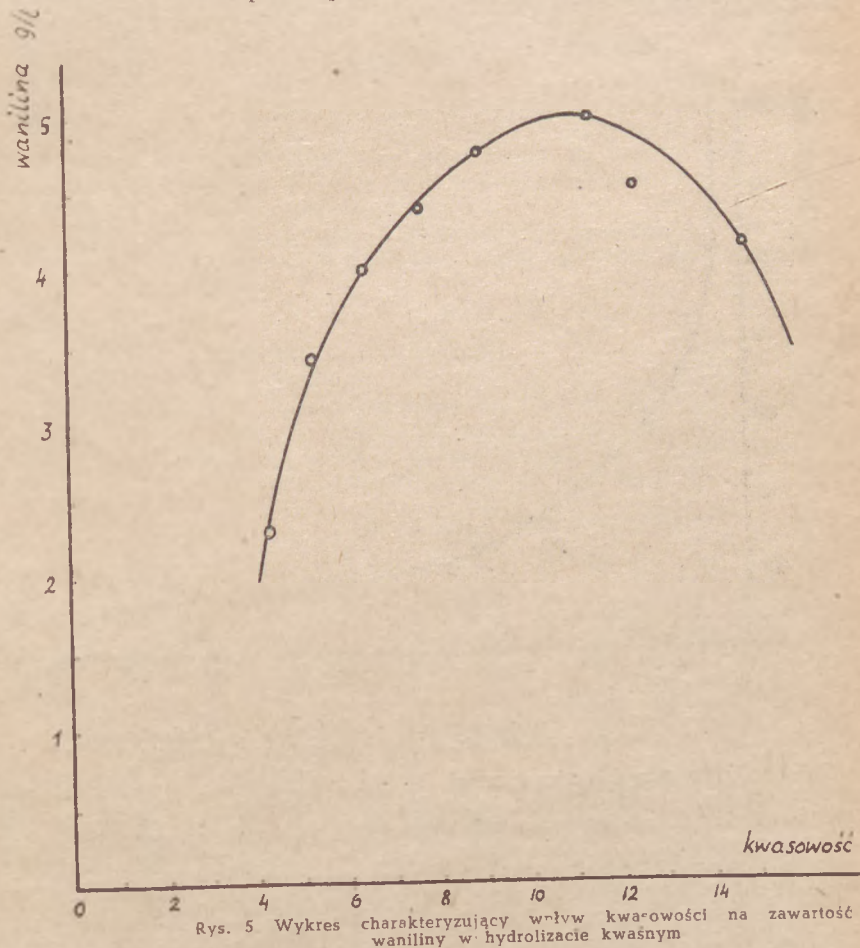
Nr próby	Temperatura °C	Zawartość waniliny w przesączu g/l	Ilość waniliny zaadsorbowana przez ligninę w %
1	20	3,61	20,8
2	40	3,61	20,8
3	60	3,04	33,4
4	80	3,23	29,2
5	100	3,61	20,8

Na podstawie wyników uwidoczonych w tablicy 6 można stwierdzić, że oddzielanie ligniny od roztworu należy przeprowadzać w temperaturze 90—100 °C. W wyniku tego oddzielania lignina adsorbuje średnio około 30% pierwotnej ilości waniliny w hydrolizacie kwaśnym.

c. Adsorpcja statyczna i wpływ SO₂ na jej wielkość

Próby adsorpcji miały następujący przebieg:

Hydrolizat kwaśny o kwasowości 11,5 — 12,0 ogrzewano do temperatury 95—98 °C w celu odsączenia ligniny, która



Rys. 5 Wykres charakteryzujący wpływ kwasowości na zawartość waniliny w hydrolizacie kwaśnym

koaguluje na gorąco w środowisku kwaśnym i opada w postaci „placka”.

Przed ścięciem ligniny hydrolizat zawierał przeciętnie 4,56 g/l waniliny i 2,9 do 3,2 g/l SO₂.

Analiza przesączu wykazywała różne stężenia waniliny, które wahały się w granicach 2,66—3,42 g/l, tzn. sama lignina adsorbowała już spory odsetek waniliny (30—45%). Odsetek ten udało się zmniejszyć dzięki dokładniejszemu rozdrabnianiu i przemywaniu ściętej pierwotnie ligniny. Pierwsze próby oddzielania ligniny wykazywały ponad 40% zaadsorbowanej waniliny, podczas gdy u dalszych zaznaczył się już spadek do około 30%.

Do adsorpcji użyto węgla aktywnego „Carborafiny”, którego ilość na 1000 ml przesączu wynosiła 20 g (2‰ wag.). Wytężanie prowadzono w temperaturze pokojowej w ciągu 30 minut. Analizę przesączu wykonywano po 24 godzinach.

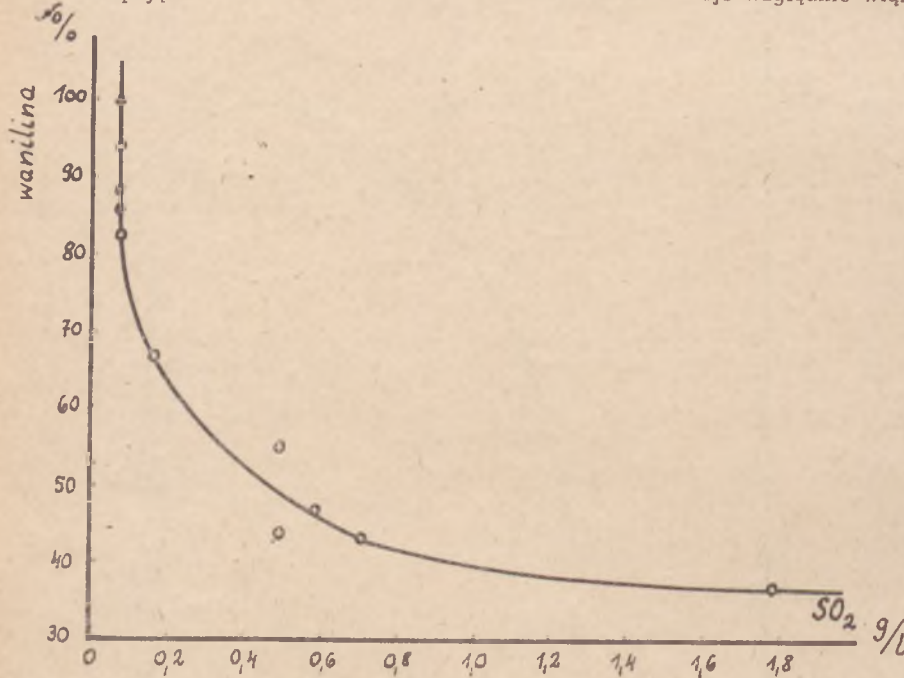
Dane liczbowe pierwszych prób adsorpcji waniliny na węglu ujmują tablica 7.

Tablica 7

Nr próby	Przed adsorpcją			Po adsorpcji				
	Kwasowość	Zawartość SO ₂ g/l	Zawartość waniliny g/l	Kwasowość	Zawartość SO ₂ g/l	Zawartość waniliny g/l	Wanilina zaadsor. na 20 g węgla g	Ilość zaadsor. waniliny %
1	8,8	0,256	2,66	8,5	0,16	0,38	2,28	85,7
2	8,5	0,448	2,66	8,0	0,38	0,76	1,90	71,4
3	10,4	1,780	3,04	9,3	0,45	1,90	1,14	37,5
4	10,1	0,480	3,04	9,1	0,32	1,71	1,33	43,7
5	9,6	0,450	3,42	9,1	0,38	1,14	2,28	66,6
6	9,6	0,480	3,42	8,7	0,35	1,52	1,90	55,5
7	10,3	0,700	2,66	9,1	0,48	1,52	1,14	42,8
8	8,5	0,58	2,85	8,1	0,38	1,52	1,33	46,7
9	9,4	0,16	2,28	8,6	0,06	0,76	1,52	66,7

Jak wynika z danych uwidoczniionych w tablicy, ilość zaadsorbowanej waniliny wahała się w szerokich granicach 37,5—85,7‰. Średnio wynosiła ona 56‰ w stosunku do zawartości waniliny w fazie ciekłej hydrolizatu kwaśnego.

Równocześnie stwierdzono zależność między ilością zaadsorbowanej waniliny a zawartością SO₂ w przesączu przed adsorpcją.



Rys. 6. Wykres ilustrujący zależność między ilością zaadsorbowanej waniliny a zawartością SO₂ w przesączu przed adsorpcją

Zależność tę przedstawia rysunek 6. Na osi rzędnych wyrażono ilość zaadsorbowanej waniliny, na osi odciętych — ilość SO₂ w przesączu przed adsorpcją. Wykres na rysunku 7 wskazuje na to, że wzrost ilości zaadsorbowanej waniliny można osiągnąć przez obniżenie zawartości SO₂ w fazie ciekłej hydrolizatu. Dlatego też starania naszej placówki badawczej poszły w kierunku zmniejszenia tej zawartości do minimum.

Spadek ilości SO₂ osiągnięto przez dłuższe ogrzewania przesączu w temperaturze wrzenia. W następstwie tego ilość waniliny zaadsorbowanej na węglu wzrosła bardzo znacznie, mianowicie do 85—90‰ w stosunku do ilości waniliny w fazie ciekłej hydrolizatu kwaśnego (tabl., 8).

Zależności zobrazowane na rysunku 6 mają następujące uzasadnienie: Adsorbent (patrz tablica 7 — próba Nr 3) został częściowo „zatruty” stosunkowo dużą ilością cząsteczek SO₂ rozpuszczonego w roztworze oraz mniejszą ilością jonów HSO₃. Wpłynęło to wydatnie na obniżenie liczby aktywnych centrów Carborafiny, zdolnych do zaadsorbowania waniliny, w wyniku czego 62,5‰ waniliny pozostało w przesączu po adsorpcji.

Tablica 8

Nr próby	Przed adsorpcją			Po adsorpcji				
	Kwasowość	Zawart. SO ₂ g/l	Zawart. waniliny g/l	Kwasowość	Zawart. SO ₂ g/l	Zawart. waniliny g/l	Wan. zaadsor. na 20 g węgla g	Ilość zaads. wanil. %
1	9,8	0,06	1,52	9,3	0,03	0,19	1,33	87,5
2	8,8	0,06	1,50	8,2	0,03	—	1,90	100
3	8,9	0,06	1,90	7,9	0,03	0,12	1,78	93,7
4	8,9	0,06	2,85	8,7	0,03	0,51	2,34	82,1
5	8,5	0,06	4,18	8,4	0,03	0,57	3,61	86,4

Nie udało się zmniejszyć ilości waniliny, jaką adsorbuje lignina, do wartości poniżej 30‰. Doświadczenia potwierdziły przypuszczenia, że ważnym parametrem wpływającym na ilość waniliny związanej przez ligninę jest czas ogrze-

Tablica 9

Sposób ogrzewania hydrolizatu	Czas ogrzewania min	Maksym. temp. °C	Zawar. SO ₂ g/l	Zawar. wanil. g/l	Ilość wanil. zaads. przez ligninę %
Na łaźni wodnej	10	93	0,32	3,04	27,2
Na grzejniku elektr.	15	96	0,26	2,66	36,3

wania hydrolizatu kwaśnego do temperatury wrzenia przy oddzielaniu ligniny.

W celu stwierdzenia, w jakich warunkach lignina adsorbuje względnie wiąże mniej waniliny, pobrano dwie porcje hydrolizatu kwaśnego po 250 ml o zawartości waniliny 4,18 g/l, z których jedną ogrzewano do wrzenia na łaźni wodnej, drugą zaś — na grzejniku elektrycznym.

Aby lignina uległa całkowitemu ścięciu, w pierwszym wypadku (łaźnia wodna) trzeba było 10-minutowego ogrzewania, podczas gdy w drugim wypadku (grzejnik elektryczny) ogrzewanie trwało 15 minut.

Przesącze poddano analizie, której wyniki umieszczono w tablicy 9.

Jak widzimy, ilość zaadsorbowanej waniliny można nieco obniżyć przez skrócenie czasu ogrzewania hydrolizatu do temperatury wrzenia.

Dane doświadczalne nasuwają wniosek, że dłuższy czas ogrzewania sprzyja wiązaniu dodatkowych ilości waniliny przez ligninę.

d. Adsorpcja dynamiczna

Do prób adsorpcji dynamicznej stosowano przesącz hydrolizatu kwaśnego, otrzymanego w skali półtechnicznej, o kwasowości 9,4 i zawartości 2,66 g/l waniliny oraz 2,1 g/l SO₂. Porcje po 200 ml przesączu przepuszczano przez kolumnkę wypełnioną granulowanym węglem aktywnym. Ilość węgla była stała i wynosiła dla

wszystkich prób 10 g. Wysokość wypełnienia wynosiła ok. 15 cm. Poza ilością węgla parametrem stałym było stężenie waniliny w fazie ciekłej hydrolizatu. Parametrem zmiennym była szybkość przepływu roztworu przez kolumnę, przy czym mierzono czas przejścia 200-mililitrowych próbek przesączu.

Stwierdzono, że

- a) przy czasie przepływu 40 min. węgiel zaadsorbował 33,3‰ waniliny
- b) przy czasie przepływu 12 min. węgiel zaadsorbował 13,3‰ waniliny
- c) przy czasie przepływu 5 min. węgiel zaadsorbował 6,7‰ „
- d) przy czasie przepływu 1 min. węgiel zaadsorbował 2,2‰ „

Dalsze prace nad adsorpcją dynamiczną będą kontynuowane.

V. ADSORPCJA WANILINY Z FAZY CIEKŁEJ HYDROLIZATU KWAŚNEGO OTRZYMANEGO W SKALI POŁ-TECHNICZNEJ

Zbadano możliwości adsorpcji waniliny z roztworu za pomocą:

- węgla aktywnego,
- kwasów lignosulfonowych, które, jak stwierdzono, posiadają własności adsorpcyjne.

Do właściwych badań użyto hydrolizatu kwaśny z półtechniki o małej zawartości waniliny. Po odsączeniu kwasów lignosulfonowych i soli wapnia przesącz poddano wytrząsaniu z węglem aktywnym. Do prób brano 100 ml przesączu i 2 g węgla aktywnego. Czas wytrząsania wynosił 10 min., temp. adsorpcji 20°C. Wyniki podane są w tabeli 10.

Tabela 10

Nr próby	Faza ciepla po filtracji			Faza ciepla po odpędzeniu SO ₂			Faza ciepla po adsorpcji		
	Kwasowość	SO ₂ %	Wanilina g/l	Kwasowość	SO ₂ %	Wanilina g/l	Kwasowość	SO ₂ %	Wanilina g/l
1	6,5	0,60	2,66	10,5	0,13	3,04	—	—	—
2	8,0	0,96	3,04	9,5	0,16	4,18	9,0	0,12	1,14
3	7,0	0,51	3,04	10,0	0,13	3,80	10,0	0,12	1,14
4	6,0	0,80	2,66	11,5	0,13	4,56	11,0	0,08	1,33
5	5,0	0,48	3,04	12,0	0,10	3,42	12,0	0,08	1,52
6	6,5	0,51	2,66	13,0	0,10	3,04	13,0	0,07	0,38
7	5,0	0,45	3,80	11,0	0,10	3,80	10,0	0,08	0,38

We wszystkich pomiarach przesącz po hydrolizacie zakwaszono do pH 2 i odpędzano SO₂ ogrzewając przesącz na łaźni wodnej.

Doświadczalnie stwierdzono, że można adsorbować wanilinę z przesączu hydrolizatu kwaśnego, przy czym lepsze wyniki uzyskuje się po uprzednim odpędzeniu SO₂. Węgiel adsorbuje 80—90% waniliny zawartej w roztworze.

Adsorpcja waniliny za pomocą kwasów lignosulfonowych polegała na tym, że badaną próbkę hydrolizatu kwaśnego ogrzewano przy ciągłym mieszaniu do temperatury 100°C. Następowo przejęcie lignosulfonolu w lignosulfonol, co prowadziło do otrzymania części ligninowych w postaci masy plastycznej, wyraźnie oddzielających się od roztworu. Wanilinę oznaczono w roztworze i osadzie.

Doświadczenia wykonano w dwóch wariantach:

a) adsorpcja waniliny na kwasach lignosulfonowych z dodatkiem 1% węgla (w stosunku do całkowitej objętości roztworu),

b) adsorpcja waniliny na kwasach lignosulfonowych bez dodatku węgla aktywnego.

Do doświadczeń użyto 10 l hydrolizatu kwaśnego o następujących wskaźnikach analitycznych:

zawartość waniliny	4,2 g/l
kwasowość	18,0
SO ₂	0,96 g/l
pH	3

Do 1000 ml hydrolizatu dodano 10 g węgla i poddano ogrzewaniu. Kwas lignosulfonowy „stapiał się” (stały się plastyczne) i razem z węglem osadziły się na dnie naczynia. Po oziębieniu preparatu ligninę + węgiel oddzielono przez zwykłą dekantację i części stałe przemyto wodą. Oznaczono wanilinę w przesączu i częściach stałych. Wyniki ilustruje tabela 11.

Tabela 11

Nr próby	Zawartość waniliny w przesączu g/l	Zawartość waniliny w częściach stałych %
1	0,76	0,72
2	0,57	0,60
3	0,38	0,84
4	0,76	0,72
5	0,38	0,72

Tabela 12

Nr próby	Zawartość waniliny w przesączu g/l	Zawartość waniliny w częściach stałych %
1	0,76	0,62
2	0,38	0,57
3	0,38	0,72
4	0,38	0,60
5	0,76	0,69

Wykonano szereg doświadczeń bez dodatku węgla aktywnego. Warunki doświadczenia — takie same jak wyżej. Wyniki podano w tabeli 12.

Porównując dane doświadczalne umieszczone w tabelach 11 i 12 należy stwierdzić, że bez dodatku węgla wanilina zostaje również dobrze pochłonięta przez kwasy lignosulfonowe.

W dalszych doświadczeniach nad adsorpcją waniliny przez kwasy lignosulfonowe stwierdzono na roztworach czystej waniliny, że kwasy mogą zaadsorbować około 43% waniliny. Doświadczenia powyższe są bardzo ważnym czynnikiem do zastąpienia ekstrakcji przez adsorpcję.

VI. ADSORPCJA WANILINY ZA POMOCĄ WĘGLA I LIGNINY

Wyniki adsorpcji opisanych wyżej prób odnosiły się jedynie do fazy ciekłej hydrolizatu kwaśnego. Przeprowadzenie tego procesu na węglu i ligninie miało na celu ustalenie wysokości adsorpcji w stosunku do całkowitej ilości waniliny w hydrolizacie kwaśnym.

Podano wartości cyfrowe dotyczące kolejnych operacji, co jest konieczne do ustalenia dokładnego bilansu ilości waniliny w poszczególnych fazach prób adsorpcji.

Do badań użyto 6140 ml hydrolizatu kwaśnego otrzymanego w skali laboratoryjnej, którego analiza dała następujące wyniki:

kwasowość	11,3
zawartość SO ₂	2,8 g/l
„ waniliny	3,8 g/l

Waga ściętej na gorąco ligniny wynosiła po wysuszeniu 330 g. Po oddzieleniu ligniny pozostało 5700 ml przesączu, który zadano 114 g węgla aktywnego (2% wag) i wytrząsano w ciągu 45 minut.

Analiza przesączu:

	Przed adsorpcją	Po adsorpcji
Kwasowość	8,0	7,9
Zawartość SO ₂	0,18 g/l	0,03 g/l
„ waniliny	2,09 g/l	0,19 g/l

Bilans ilości waniliny w poszczególnych fazach pośrednich:

- 6140 ml hydr. kwaśnego zawiera 3,8 · 6,14 = 23,33 g waniliny
- 5700 ml przesączu przed ads. zawiera 2,09 · 5,7 = 11,91 g waniliny
- 5400 ml przesączu po ads. zawiera 0,19 · 5,4 = 1,03 g waniliny

Z powyższych danych wynika, że 330 g ligniny zaadsorbowało ogółem 23,33 — 11,91 = 11,42 g waniliny.

Ilość waniliny zaadsorbowanej na węglu wynosi 11,91 — 1,03 = 10,88 g, co stanowi 91,4% waniliny w przesączu przed adsorpcją.

Waga węgla z zaadsorbowaną waniliną wynosi po wysuszeniu 206 g. Tę ilość węgla zmieszano dokładnie z 320 g ligniny.

Zestawienie

320 g ligniny zaadsorbowało	11,07 g waniliny
206 g węgla „	10,88 g „
526 g mieszaniny węgla i ligniny zaads.	21,95 g waniliny
Lignina i węgiel zaadsorbowały ogółem 94,0% waniliny zawartej w hydrolizacie kwaśnym. Straty, jakie zaistniały w trakcie opisanych operacji, wynoszą 6%.	

VII. PROCES ELUCJI WANILINY

1. Elucja waniliny z węgla za pomocą rozpuszczalników organicznych

Z adsorpcją waniliny ściśle związana jest elucja, czyli proces odzyskiwania waniliny z węgla aktywnego za pomocą rozpuszczalników.

Próby elucji waniliny wykonywano przy użyciu:

- alkoholu metylowego,
- trójchloroetyleny,
- benzenu,
- mieszaniny benzenu i „tri” w stos. obj. 1 : 1,
- „ „ i metanolu „ „ 1 : 1,
- „ metanolu i „tri” „ „ 1 : 1.

Proces ekstrakcji waniliny z węgla prowadzono w aparacie Soxhleta przez 8 godzin. Do każdorazowego doświadczenia brano porcję 20 g węgla z zaadsorbowaną waniliną z odpowiednich prób adsorpcji.

Objętość misceli po ukończonej elucji uzupełniano do 250 ml. Wyniki elucji zestawiono w tabeli 13.

Najlepsze wyniki elucji daje benzen oraz mieszanina benzenu i trójchloroetyleny. Wyniki uzyskane przy użyciu trójchloroetyleny wskazują na to, że zastosowanie tego rozpuszczalnika nie pozwoli przekroczyć ilości 40% wydzielanej waniliny.

Miscela benzenowa i trójchloroetylenowa jak również miscela mieszaniny tych rozpuszczalników miały zabarwienie jasnożółte, pozostałe — zabarwienie ciemnobrunatne. Obiecujące wydaje się zastosowanie mieszaniny trójchloroetyleny i benzenu ze względu na dużą selektywność jej składników.

Tablica 13

Lp.	Rozpuszczalnik	Ilość waniliny zaads. na 20 g węgla g	Zaw. waniliny w 250 ml misc. po elucji g/l	Ogólna ilość wydzielanej waniliny g	Ilość wydzielanej waniliny %
1	Alkohol metylowy	2,28	4,940	1,240	54,4
2	"	1,33	3,610	0,903	67,8
3	Benzen	1,14	2,964	0,741	65,0
4	"	1,90	5,620	1,405	73,9
5	Trójchloroetylen	1,33	1,900	0,475	35,7
6	"	1,90	2,888	0,722	38,0
7	Mieszanina benzenu i „tri”	1,52	3,720	0,935	61,2
8	Mieszanina benzenu i „tri”	1,90	5,188	1,297	68,2
9	Mieszanina metanolu i „tri”	1,33	1,064	0,266	20,0
10	Mieszanina metanolu i benzenu	1,90	3,800	0,950	50,0

2. Elucja waniliny z mieszaniny ligniny i węgla

Do prób łącznej elucji używano mieszaninę ligniny i węgla, otrzymaną w sposób opisany w punkcie 6. Do każdorazowej elucji brano porcję po 20 g mieszaniny obu sorbentów, które zawierały 0,83 g waniliny (526 g mieszaniny zawierało 21,95 g waniliny).

Elucję prowadzono jak wyżej przy użyciu benzenu, trójchloroetyleny, metanolu oraz mieszaniny benzenu i „tri”. Tablica 14 ujemie wyniki kilku prób.

Tablica 14

Nr próby	Rozpuszczalnik	Ilość waniliny zaads. na 20 g mieszaniny ligniny i węgla g	Zaw. waniliny w 250 ml misc. po elucji g/l	Ogólna ilość wydzielanej waniliny g	Ilość wydzielanej waniliny %
1	Benzen	0,830	1,672	0,418	50,4
2	Trójchloroetylen	0,830	1,444	0,361	43,5
3	Metanol	0,830	1,140	0,285	34,3
4	Benzen + „tri”	0,830	1,520	0,380	45,8

Jak wynika z tablicy 14, najlepsze wyniki daje elucja benzenem, gdyż pozwala ona na odzyskanie 50,4% waniliny z hydrolizatu kwaśnego.

Wykonywane równolegle z wyżej opisanymi próbami elucje waniliny z samej ligniny dowiodły, że z sorbenta tego można wydobyć przy pomocy najlepszego z dotychczas stosowanych solwentów wymywających, tj. benzenu, zaledwie około 33—36% waniliny. Reszta związana jest z adsorbentem w sposób trwały, co wskazuje na prawdopodobieństwo występowania chemisorpcji.

3. Oznaczanie waniliny w poszczególnych miścelach

a. Analityczne określanie zawartości waniliny w miśceli benzenowej.

Z oznaczonej próbki odpipetowuje się 10 ml miśceli, dodaje około 20 ml wody destylowanej i odparowuje benzen na łaźni wodnej. Pozostały roztwór wodny miareczkuje się 0,1 n NaOH wobec fenoloftaleiny. 1 ml 0,1 n NaOH odpowiada 0,0152 g waniliny.

b. Określanie zawartości waniliny w miśceli metanolowej, metanolobenzenowej i metanolotrójchloroetylenowej.

Z miśceli podstawowej odpipetowuje się 20 ml, dodaje 20 ml wody destylowanej i ogrzewa na łaźni wodnej w celu odpędzenia alkoholu metylowego (względnie CH_3OH +

+ C_6H_6 lub CH_3OH + „tri”). Roztwór wodny o objętości 20 ml przenosi się do kolbki na 100 ml i ekstrahuje z niego wanilinę benzenem na gorąco. Po ostudzeniu i uzupełnieniu do kreski odpipetowuje się 10 ml miśceli benzenowej i dalej postępuje jak w punkcie a. 1 ml 0,1 n NaOH odpowiada 6,84 g waniliny na 1000 ml badanej miśceli.

c. Określanie zawartości waniliny w miśceli trójchloroetylenowej i benzenotrójchloroetylenowej.

Pobiera się dwie próbki po 10 ml miśceli podstawowej. W pierwszej oznacza się HCl powstały z hydrolizy trójchloroetyleny przez miareczkowanie 0,1 n NaOH wobec metyloranżu. Drugą próbkę miareczkuje się tym samym roztworem NaOH wobec fenoloftaleiny i oznacza w ten sposób ilość waniliny oraz HCl. Różnica obu miareczkowań daje zawartość waniliny. 1 ml 0,1 n NaOH odpowiada 0,0152 g waniliny.

4. Otrzymywanie waniliny krystalicznej

W celu uzyskania z hydrolizatu kwaśnego krystalicznej waniliny metodą adsorpcji i elucji zagęszczono miścelę benzenową do połowy objętości i wytrząsano na zimno z roztworem kwaśnego siarczynu sodowego o zawartości 27% SO_2 .

Po oddzieleniu warstwy wodnej bisulfitu zadano ją nieznanym nadmiarem 35-procentowego kwasu siarkowego w celu rozłożenia związku podwójnego waniliny z NaHSO_3 . Następnie roztwór ogrzano do wrzenia i odpędzono SO_2 . Po pewnym czasie wykryła wanilina koloru żółtawopomarańczowego, wykazująca czystość 98,4%.

VIII. OGÓLNE WNIOSKI I ZAKOŃCZENIE

Przeprowadzono próby wyodrębnienia czystej waniliny z roztworów metodą adsorpcji stosując w charakterze sorbenta węgiel aktywny i ligninę.

Przebadano proces adsorpcji waniliny rozpuszczonej w wodzie destylowanej i stwierdzono, że wanilina zostaje z łatwością adsorbowana przez węgiel aktywny.

Ponadto wykazano, że lignina adsorbuje ok. 14% waniliny w stosunku do wagi sorbenta, co w porównaniu z węglem aktywnym stanowi 31,4% (węgiel adsorbuje 45% waniliny licząc na wagę sorbenta).

Zbadano możliwości adsorpcji waniliny z roztworów hydrolizatu kwaśnego, otrzymywanego z ługów pocelulozowych siarczynowych, i wykazano, że metodą adsorpcji i elucji można wyodrębnić wanilinę z wydajnością ok. 50%.

W próbach z hydrolizatem kwaśnym, otrzymywanym w skali półtechnicznej, a więc zawierającym znaczne ilości ligniny i siarczynu wapniowego, stwierdzono praktycznie całkowitą adsorpcję waniliny. Przypuszczać należy, że obok ligniny siarczan wapniowy jest również adsorbentem waniliny.

Z prac doświadczalnych można wysnuć następujące wnioski:

1. Istnieje możliwość prowadzenia oksyhydrolizy na ługach rozcieńczonych i odwapnionych, a następnie adsorpcji utworzonej waniliny za pomocą węgla aktywnego i elucji przy użyciu specjalnie dobranej solentu (benzen względnie mieszanina benzenu i trójchloroetyleny).

2. Druga możliwość polega na pracy z ługami zagęszczonymi i nieodwapnionymi. Zachodzi tutaj adsorpcja waniliny za pomocą ligniny i siarczynu wapniowego. Całość zagadnienia w drugim przypadku sprowadza się do ekstrakcji waniliny z fazy stałej.

WYKAZ PIŚMIENICTWA

1. Brodski A.: Chemia fizyczna, tom V — cz. I. Warszawa 1953.
2. Ziolkowski Z.: Inżynieria chemiczna, cz. VII. 1951.
3. Basiński A.: Chemia nieorganiczna i ogólna. Warszawa 1953.

4. Kln Z.: Otrzymywanie waniliny z ługów pocelulozowych sulfitych. Prace GIPRIS. rok II, zeszyt 4, 1953.
5. Zaleski J.: Węgle aktywne. Gazeta cukrownicza — 1949.

СОДЕРЖАНИЕ

Произвели опыты выделения методом адсорбции чистого ванилина из растворов, применяя в качестве сорбента активированный уголь и лигнин.

Исследовали процесс адсорбции ванилина раствором в дистиллированной воде, причем констатировали что ванилин легко адсорбируется активированным углем.

Проявили сверх того, что лигнин адсорбирует около 14% ванилина по отношению к весу сорбента; сравнительно с активированным углем составляет это около 30% (уголь адсорбирует 45% ванилина относительно к весу сорбента).

Исследовали возможность адсорбции ванилина из растворов кислого гидролизата, получаемого из целлюлозных сульфитных щелоков и обнаружили, что методом адсорбции и элюции возможно выделить ванилин с выходом 50 - 60%.

SUMMARY

Tests of pure vanillin separation from solutions by means of adsorption method have been carried out, using active carbon and lignin as adsorbent.

Adsorption process of vanillin dissolved in distilled water has been examined and it has been stated that vanillin was easily adsorbed by active carbon.

Further it has been proved that lignin adsorbs about 14% on the

adsorbent weight, which constitutes about 30% in comparison with the active carbon (carbon adsorbs 45% vanillin on the weight of adsorbent).

The possibility has been investigated of vanillin adsorption from the solution of acid hydrolyzate, obtained from the sulphite waste liquors (from cellulose production) and it has been proved that vanillin can be separated by means of adsorption and elution method with efficiency of 50 — 60%.

7
Y 0

Prace wydane na zlecenie Głównego Instytutu Przemysłu Rolnego i Spożywczego

w 1952 r.

Rok 2. Zeszyt 1. — s. 63, zł 16.20

JAWOROWSKA I.: Badania nad korozją metali pod wpływem wywaru melasowego w czasie zagęszczania.

LACHERT M.: Ustalenie optymalnych warunków rektyfikacji i fermentacji przy produkcji wódki z jagód jałowca.

PIETRASZKIEWICZ H.: Izolowanie szczepów *Aspergillus niger* z różnych środowisk i różnicowanie ich na podstawie własności morfologicznych i zdolności wytwarzania kwasu cytrynowego.

KARCZEWSKA H., KUJAWSKI W.: Produkcja drożdży na wycierze ziemniaczanej.

NIEWIADOMSKI H., DANOWSKI K.: Zastosowanie 1,2-dwuchloroetanu do ekstrakcji nasion oleistych.

ŻYWIEL J.: Suszenie podcierwienią produktów rolno-żywnościowych.

w 1953 r.

Rok 2. Zeszyt 2. — s. 67, zł 29.—

RYDZEWSKI E.: Wyznaczenie wskaźników jakości mączki-budyniowej — ziemniaczanej.

FULDE S.: Otrzymywanie chlorobezwodnika kwasu erukowego z kwasu erukowego.

RUHOWICZ K.: Otrzymywanie olejowych roztworów karotenu z marchwi.

NIEWIADOMSKI H., SZRUBARSKA I.: Badania nad zastosowaniem węgla aktywnego do odbarwiania tłuszczów roślinnych.

WIĘCŁAWEK B.: Barwniki syntetyczne i ich zastosowanie w przemyśle cukierniczym.

Zeszyt 3. — s. 60, zł 18.—

SOCZYŃSKI S.: Otrzymywanie dobrej jakości drożdży suszonych piekarnianych.

KLAUSE W.: Otrzymywanie lecytyny z oleju rzepakowego i z nasion rzepaku.

NIEWIADOMSKI H., GAWENDA F.: Przemysłowe zastosowanie polimeryzacji tranów.

URBAŃSKI T., CHECHELSKA B.: Otrzymywanie ergosterolu z grzybn *Aspergillus niger* w skali laboratoryjnej.

Zeszyt 4. — s. 56, zł 17.—

PIETRZYKOWSKI T., KINTZEL A.: Oczyszczanie wód z pras wysłokowych metodą defekosaturacji.

ZERO W.: Szybkość cedzenia roztworów cukrowych w zależności od temperatury i Bx.

BIELICKI W., RZECZOWSKA E.: Doraźna kontrola stopnia scukrzenia soku w konwertorze wykonywana próbą „sopelkową” w czasie produkcji syropu ziemniaczanego.

RYDZEWSKI E.: Wpływ magazynowania na wilgotność mączki ziemniaczanej.

KIN Z.: Otrzymywanie waniliny z ługów pocelozowych sulfitowych.

Rok 3. Zeszyt 1. — s. 54, zł 16.30

JANKUN A.: Wyprowadzenie czystej kultury drożdży występujących na borówce czernicy i zbadanie jej zdolności fermentacyjnej.

KOCWA E.: Dwuchlorodwufenylotrójchloroetan (DDT) jako czynnik stymulujący fermentację i wzrost drożdży.

PASKOWA Z.: Badania nad lepszym wykorzystaniem chmielu w browarnictwie.

LACHERT M.: Zastosowanie masy okocimskiej i lakieru gilsonitowego dla potrzeb przemysłu spirytusowego i owocowo-warzywniczego.

ŻYWIEL J.: Przyspieszona maturacja wina promieniami podczerwonymi.

Zeszyt 2. — s. 24, zł 7.50

NIEWIADOMSKI H., KAJDAŃSKI E.: Przemysłowe zastosowanie soi.

RZĘDOWSKI W.: Opracowanie metod otrzymywania enzymatycznych preparatów do klarowania moszczów i win.

RYBAKOW Z., MALINOWSKI S.: Badanie polskiego olejku miętowego oraz opracowanie metody oczyszczania i zastosowania.

w 1954 r.

Rok 3. Zeszyt 3. — s. 50, zł 14.50

RUHOWICZ K., JARMIŁOWICZ H.: Olejowe roztwory karotenu i ich zastosowanie.

FULDE S.: Substancje powierzchniowe czynne z kwasu erukowego.

KRÓLIKOWSKI W., NIEWIADOMSKI H.: Zależność konsystencji margaryny od składu osnowy tłuszczowej.

GAWENDA F., NIEWIADOMSKI H.: Opracowanie metod właściwego wykorzystania tłuszczów odpadkowych utylizacyjnych, kanałowych i pogarbarskich.

KRÓLIKOWSKI W., NIEWIADOMSKI H.: Wpływ kwasu cytrynowego winowego i mlekowego na smak margaryny.

PILICHOWSKI B.: Mydło gospodarcze z dodatkiem merdolanu.

PRYZSZCZYPKOWSKI A., KRZYŻAKOWA M.: Opracowanie środka do łatwego zmywania z rąk smarów, węgla i rdzy.

Rok 4. Zeszyt 1. — s. 42, zł 14.—

CZAPLICKI J., DANOWSKI K., JAKUBOWSKI A., KRÓLIKOWSKI W., NIEWIADOMSKI H., URUSKA J.: Studia nad jakością margaryny, I-Wpływ rafinacji i utwardzania na jakość surowców tłuszczowych (część pierwsza).

RUHOWICZ K.: Przeciętna wilgotność rzepaków dostarczanych przemysłowi w kilku latach kampanijnych.

BERENS J.: Emulgator do margaryny.

Zeszyt 2. s. 42, zł 23.80

KROPP M., NOWOTNY F., RZĘDOWSKI W.: Witaminizowanie pitnych soków kwasem l-askorbinowym.

GOŁĘBIEWSKI T.: Opracowanie metody przyspieszonego słodowania dla piwowarstwa.

SOCZYŃSKI S.: Otrzymywanie drożdży suszonych pokarmowych o maksymalnej strawności białka.

BOROWSKI M., WIĘCŁAWEK B.: Barwienie kompotów z truskawek i groszku konserwowego barwnikami naturalnymi.

CHECHELSKA B., URBAŃSKI T.: Otrzymywanie kwasu alginowego z morskoczynu pęcherzykowego.