



Właściwości optyczne refrakcyjne wybranych olejków roślinnych

*Bohdan Andriyevsky, Lyudmyla Andriyevska,
Tadeusz Piecuch, Anna Kowalczyk
Politechnika Koszalińska*

1. Wprowadzenie

Współczynnik załamania n optycznie przezroczystego materiału jest ważną jego charakterystyką, która zależy od elektronowej struktury cząsteczek odpowiedniej substancji. W przypadku olejków roślinnych, zawierających stosunkowo słabo oddziałujące cząsteczki, są jednak własności, które zależą w znacznym stopniu od oddziaływania międzycząsteczkowego. Do takich własności można odnieść krzepnięcie i parowanie olejków. Ostatnie zjawisko wpływa prawdopodobnie w dużym stopniu na intensywność zapachu każdego olejku, który jest ważny w odpowiednich zastosowaniach praktycznych. W związku z tym wyniki badań zależności temperaturowych gęstości $\rho(T)$ i współczynnika załamania $n(T)$ olejków roślinnych mogą być pomocne w oszacowaniu stopnia oddziaływania międzycząsteczkowego i odpowiednich możliwości ewentualnych zastosowań praktycznych.

Niniejsza praca została wykonana w celu zbadania właściwości optycznych, refrakcyjnych trzech olejków roślinnych, z pomarańczy, cytryny i grejpfruta, w zakresie temperaturowym 20-60°C. Podobne badania dla olejków roślinnych z anyżu, jałowca i czarnuszki zostały przeprowadzone wcześniej (Piecuch i in. 2009, Andriyevsky et al. 2010).

Gęstości ρ i współczynniki załamania n olejków z pomarańczy i cytryny w temperaturze pokojowej (25°C) są znane z literatury (Guenther 1948-1952) (tabela 1). Danych o gęstości i współczynniku załamania olejku z grejpfruta nie udało się natomiast znaleźć.

W niniejszej pracy przedstawiono wyniki badań z pomiarów temperaturowych w zakresie 20-60°C współczynnika załamania $n_D(T)$ i gęstości $\rho(T)$ trzech olejków roślinnych: z pomarańczy, cytryny i grejpfruta. Na bazie otrzymanych danych i z zastosowaniem zaproponowanego przez autorów modelu oddziaływania światła z układem elektronowym materiału (Andriyevsky et al. 2010), bazującym na odpowiednim modelu *Clausiusa-Mosotti* i wzorze *Lorentz-Lorenza* (Born & Wolf 1984, Robinson 2004), zostały obliczone charakterystyczne stałe dla trzech badanych olejków: stałe refrakcji elektronowej właściwej (R/M) i współczynnik wniosku polaryzacyjnego (x).

2. Metodyka badań

Do otrzymania olejków z pomarańczy, cytryny i grejpfruta w niniejszym badaniu zastosowano metodę destylacji z pary wodnej. Jest to metoda tradycyjna do ekstrakcji różnych olejków (Katsiotis 1988). Destylacja z parą wodną stosowana jest przy produkcji olejków słabo rozpuszczalnych w wodzie, których składniki nie ulegają praktycznie rozkładowi w temperaturze około 100°C w obecności pary wodnej i u których ubytek części składników rozpuszczalnych w wodzie nie wpływa w sposób zasadniczy na jakość olejku.

Zaletą metody destylacji parą wodną jest stosunkowo mało skomplikowana aparatura, niewymagająca wysoko kwalifikowanej obsługi i zachowywania specjalnych środków ostrożności (Klimek 1957, Andriyevska i in. 2008).

Destylacją nazywa się proces przeprowadzania cieczy w parę i następnie skraplania jej w oddzielnym naczyniu. Destylacja stosowana jest powszechnie w technice w celu oddzielenia cieczy od ciał stałych i do rozdzielenia mieszanin cieczy.

Olejki eteryczne zawarte są w różnych częściach rośliny: w kwiatach, liściach, łodygach, owocach, nasionach, korzeniach i kłączach. Surowce olejkodajne poddawane są przerobowi w stanie świeżym lub wysuszonym. Suszenie surowców prowadzi do pewnych strat w zawartości

olejku, niemniej jednak przerób suchego surowca przynosi poważne korzyści, jak możliwość prowadzenia produkcji w sposób ciągły przez cały rok (Andrijevskaja i in. 2008, Piecuch 2007).

Otrzymanie odpowiedniej jakości olejku uwarunkowane jest jego czystością. W związku z tym części roślin, z których otrzymuje się olejki powinny być pozbawione wszelkich zanieczyszczeń (części zbutwiały, spleśniały), które przyczyniają się do uzyskania olejków gorszej jakości (Andrijevskaja i in. 2008, Bandrowski & Troniewski 1996).

Zwraca się uwagę, że w przemyśle stosowane są dwa zasadnicze sposoby prowadzenia destylacji parą wodną: destylacja parą wodną wytwarzaną w aparacie destylacyjnym przez ogrzewanie gazami spalinyowymi lub wężownicą parową oraz destylacja parą wodną wytwarzaną poza aparatem destylacyjnym: źródłem pary jest kocioł parowy, a para wprowadzona jest do aparatu bezprzeponowo (Andrijevskaja i in. 2008, Piecuch 2007).

Do pomiarów bezwzględnego współczynnika załamania n_D olejków przy długości fali świetlnej $\lambda_D = 589 \text{ nm}$ w niniejszej pracy wykorzystano standardowy refraktometr *Abbe*, model AR2 (produkt „A. KRÜSS Optronic”). Niepewność bezwzględna pomiaru współczynnika załamania wynosiła $\delta n = \pm 0,0002$. Kalibracja kontrolna refraktometru została wykonana z wykorzystaniem potrójnie destylowanej wody. Stabilizacja i regulacja temperatury badanego olejku była realizowana za pomocą termostatu przepływowego typu „PolyScience model 912” z wodnym nośnikiem ciepła z niedokładnością nie większą niż $\pm 0,2^\circ\text{C}$. Współczynnik załamania badanych olejków n_D został zmierzony w zakresie temperaturowym od 10 do 60°C z krokiem około 5°C w trybie zwiększenia temperatury.

Gęstość olejków ρ w temperaturze pokojowej była otrzymana poprzez pomiar masy m określonej objętości V olejku i następnie obliczenie,

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (1)$$

Zastosowana metoda pomiarowa jednak nie gwarantowała otrzymania gęstości ρ olejków z niedokładnością względną mniejszą niż $\delta\rho/\rho \approx \pm 0,01$. Zależności temperaturowe gęstości olejków $\rho(T)$ w przedziale temperaturowym 10 - 60°C były otrzymywane poprzez pomiary

zależności temperaturowych objętości olejków $V(T)$ o wiadomej masie m w 6-litrowym zbiorniku wodnym tego samego termostatu przepływowego typu “*PolyScience model 912*”, który był używany także do pomiarów zależności temperaturowych współczynnika załamania olejków. Niedokładność względna pomiaru objętości V olejków wynosi $\delta V/V \approx \pm 0.01$.

3. Wyniki i dyskusja

Wyniki pomiarów gęstości ρ i współczynnika załamania n_D olejków badanych przedstawiono w tabeli 1.

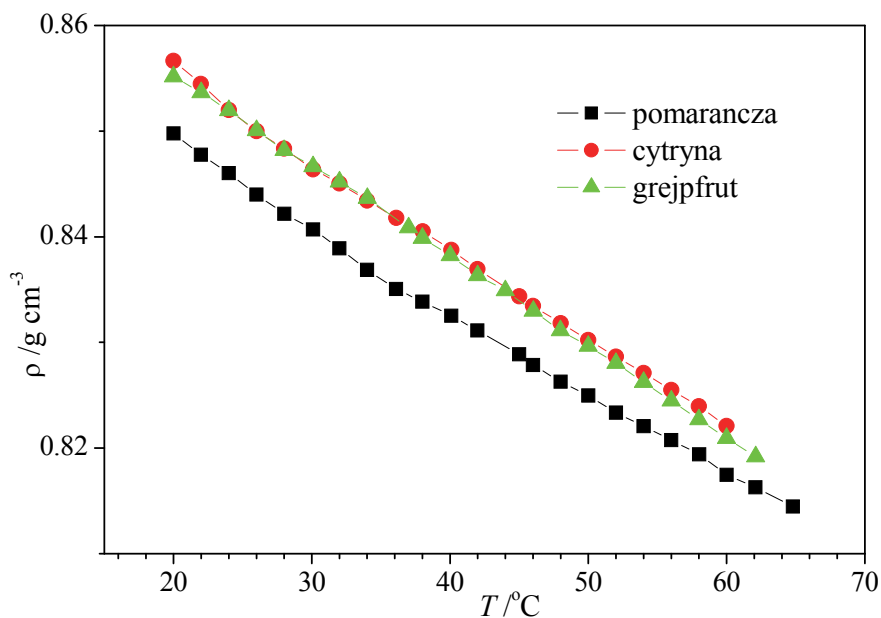
Tabela 1. Stałe fizyczne olejków z pomarańczy, cytryny i grejpfruta w różnych temperaturach

Table 1. Physical constants of the orange, lemon and grapefruit oils at various temperatures

Rodzaj olejku	Temperatura °C	Gęstość g cm^{-3}		Współczynnik załamania n_D	
		Pomiar	(Guenther 1948- 1952)	pomiar	(Guenther 1948- 1952)
Pomarańczowy	25	0,845	0,843- 0,846	1,4705	1,472- 1,474
	40	0.8325		1.4635	
	60	0.817		1.4542	
Cytrynowy	25	0,851	0,849- 0,855	1,4734	1,474- 1,476
	40	0.839		1.4665	
	60	0.822		1.4577	
Grejpfrutowy	25	0,851	brak danych	1,4735	brak danych
	40	0.838		1.4668	
	60	0.821		1.4575	

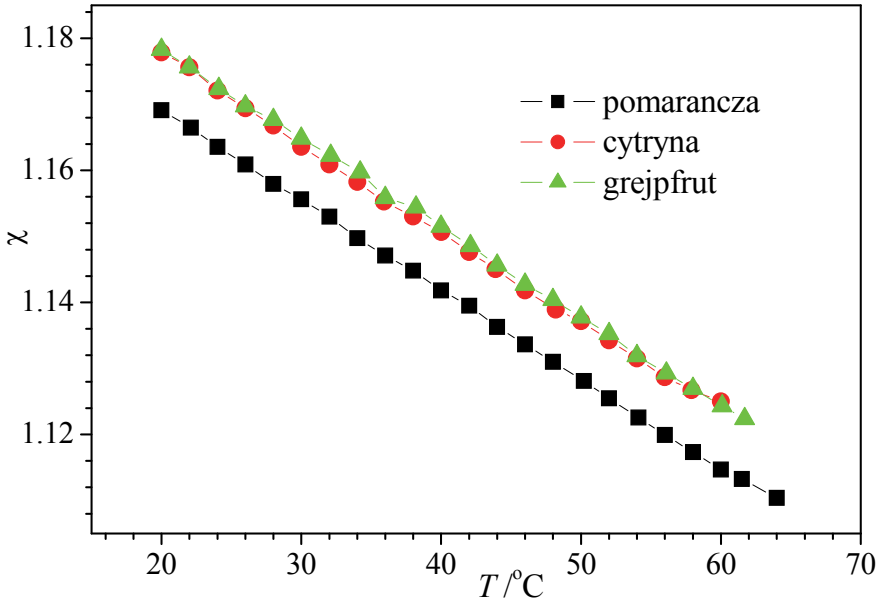
Gęstości olejków ρ z pomarańczy i cytryny w temperaturze 25°C okazały się być bliskie (różnica nie przekracza 0,4%) do swoich odpowiedników referencyjnych (Guenther 1948-1952). Te ostatnie, jednak nieco różnią się (nie więcej niż o 0,2%) w zależności od miejsca geograficznego wyprodukowania olejku. Podobne zachowanie zaobserwowano w przypadku współczynnika załamania n_D . Jakościowe zachowania za-

leżności temperaturowych gęstości $\rho(T)$ i współczynnika załamania $n_D(T)$ olejków badanych były typowe, tzn. malały wraz ze wzrostem temperatury (tabela 1). Na rysunkach 1 i 2 przedstawiono zależności w funkcji temperatury gęstości $\rho(T)$ i podatności elektrycznej $\chi_D(T)$ ($\chi_D = n_D^2 - 1$) dla olejków (podatność elektryczna χ jest stosowana częściej niż współczynnik załamania n w opisach teoretycznych właściwości mikroskopowych materiałów). Z przedstawionych danych wynika, że zależności $\rho(T)$ i $\chi_D(T)$, otrzymane z określoną wyżej dokładnością, są bardzo bliskie do liniowych, a więc na tym etapie uzasadnionym może być tylko stosowanie ich aproksymacji liniowej do ewentualnej dalszej obróbki matematycznej i omówienia wyników badań, związanych z oddziaływaniem międzycząsteczkowym.



Rys. 1. Zależności w funkcji temperatury gęstości $\rho(T)$ olejków z pomarańczy, cytryny i grejpfruta

Fig. 1. Temperature dependencies of density $\rho(T)$ of the orange, lemon and grapefruit oils



Rys. 2. Zależności w funkcji temperatury podatności elektrycznej $\chi(T)$ olejków z pomarańczy, cytryny i grejpfruta

Fig. 2. Temperature dependencies of susceptibility $\chi(T)$ of the orange, lemon and grapefruit oils

W większości przypadków badań w niewielkich zakresach temperaturowych uważa się, że współczynnik załamania n (czy podatność elektryczna χ) jest wprost proporcjonalny do gęstości substancji ρ . Takie zachowanie oczekuje się w przypadku niezależności polaryzowalności α substancji od jej gęstości ρ (Limsuwan & Vedam 1978). Są jednak przypadki, kiedy obserwuje się wynik eksperymentu pociągający za sobą wyraźną zależność polaryzowalności α od gęstości ρ (Mizouchi & Cooper 1973, Arndt & Hummel 1989).

Przy rozchodzeniu się światła w materiale, na poszczególne jego cząsteczki działa efektywne pole elektryczne E' . Składa się ono z zewnętrznego pola E i pola spowodowanego przez polaryzację P sąsiednich cząsteczek. W najprostszym przypadku kryształów sześciennych oraz materiałów izotropowych obowiązuje zwykle następujący wzór *Lorentza-Lorenza* (Born & Wolf 1984),

$$E' = E + 4\pi P/3 \quad (2)$$

Na podstawie tej relacji można wyprowadzić znany wzór związku refrakcji R i współczynnika załamania n ,

$$R = \frac{(n^2 - 1)M}{(n^2 + 2)\rho} \tag{3}$$

gdzie M to masa molowa, a ρ to gęstość materiału.

Aby uzyskać jednak bardziej ogólny wzór typu (3), obowiązujący dla każdego rodzaju materiałów, należy obliczyć efektywne pole elektryczne E' na bazie bardziej ogólnej relacji (4),

$$E' = E + x \cdot 4\pi \cdot P \tag{4}$$

Tutaj x jest współczynnikiem wniosku polaryzacji P do efektywnego pola elektrycznego E' (Arndt & Tan 1997). Ten współczynnik jest proporcjonalny do natężenia oddziaływania dipol-dipolowego w materiale. Z uwzględnieniem wzoru (4), otrzymuje się następującą relacją pomiędzy refrakcją R a współczynnikiem załamania n ,

$$R = \frac{(n^2 - 1)M}{[1 + x(n^2 - 1)]3\rho} \tag{5}$$

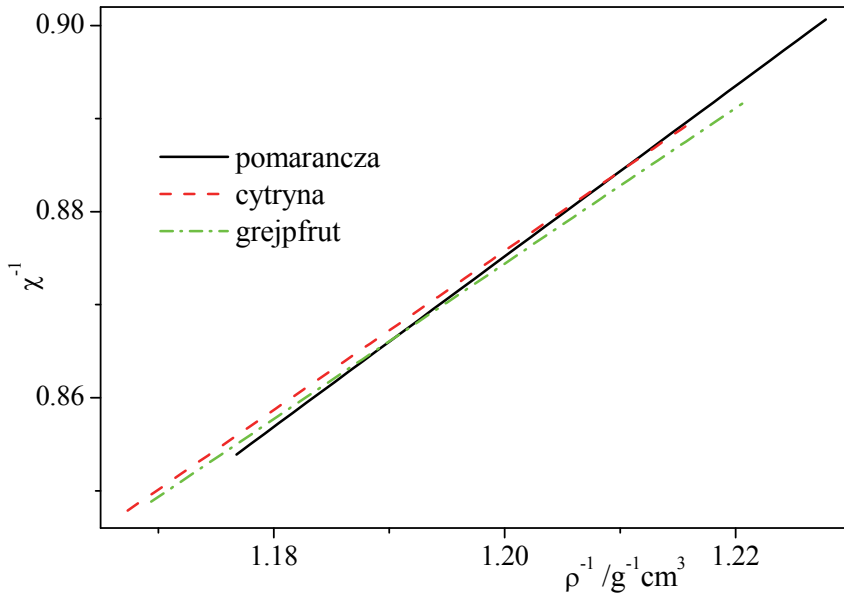
Zależność (3) jest szczegółowym przypadkiem relacji (5), kiedy $x = 1/3$. Więc, wprowadzenie współczynnika x rozszerza możliwości interpretacji wyników badań polaryzacji elektrycznej w materiałach dielektrycznych (Andriyevsky 2003, Andriyevsky & Czaplá 2004).

Zależność (5) może być zapisana z wykorzystaniem podatności dielektrycznej $\chi = n^2 - 1$ w następującej postaci,

$$\frac{1}{\chi} = \frac{M}{3R} \frac{1}{\rho} - x \tag{6}$$

Refrakcja właściwa R/M i współczynnik wniosku polaryzacyjnego x (3) są tutaj charakterystykami polaryzacji elektrycznej materiałów badanych, które mogą być uzyskane z odpowiednich pomiarów zależności w funkcji temperatury współczynnika załamania $n(T)$ i gęstości $\rho(T)$.

Na rysunku 3 są przedstawione wyniki aproksymacji liniowej zależności odwrotności podatności elektrycznej χ^{-1} od odwrotności gęstości ρ^{-1} olejków badanych, z których zostały obliczone refrakcja właściwa R/M i współczynnik wniosku polaryzacyjnego x , przedstawione w tabeli 2.



Rys. 3. Zależności między odwrotnością podatności elektrycznej χ^{-1} i gęstości ρ^{-1} olejków roślinnych

Fig. 3. Dependencies between the inverse electrical susceptibility χ^{-1} and density ρ^{-1} for plant oils

Tabela 2. Właściwości optyczne refrakcyjne (n , R/M , x) i densymetryczne (ρ) trzech olejków roślinnych

Table 2. Optical refractive (n , R/M , x) and densymetric (ρ) properties of three plant oils

Rodzaj olejku	n ($T=25^{\circ}\text{C}$)	R/M g^{-1}cm^3	x	ρ ($T=25^{\circ}\text{C}$) g cm^{-3}
Pomarańczowy	1.4705	0.363	0.22	0.845
Cytrynowy	1.4734	0.390	0.15	0.851
Grejpfrutowy	1.4735	0.400	0.13	0.851

Należy podkreślić, że w odróżnieniu od współczynnika załamania n i gęstości ρ wielkości R/M i x dla olejków badanych są niezależne od temperatury w zakresie 20-60°C.

Z otrzymanych rezultatów wynika, że właściwości optyczne refrakcyjne olejków cytrynowego i grejpfrutowego są zbliżone do właściwości olejku pomarańczy. Wniosek do podatności elektrycznej χ i współczynnika załamania n , związany ze współczynnikiem polaryzacji x , w oleju z pomarańczy jest nieco większy niż odpowiedni wniosek w olejkach z cytryny i grejpfruta. Z przeprowadzonych badań wynika, że wiązania międzycząsteczkowe w olejkach z cytryny i grejpfruta są słabsze niż w oleju z pomarańczy.

4. Wnioski

Na bazie przeprowadzonych badań densymetrycznych i refraktometrycznych olejków roślinnych z pomarańczy, cytryny i grejpfruta w zakresie temperatur 20-60°C można sformułować następujące wnioski.

Zależności temperaturowe gęstości $\rho(T)$ i podatności elektrycznej $\chi_D(T)$ trzech olejków opisują się wielomianem pierwszego rzędu, $\rho(T) = a + bT$, z ujemnymi wartościami współczynników b .

Właściwości optyczne refrakcyjne olejków cytrynowego i grejpfrutowego są zbliżone do właściwości olejku pomarańczy.

Wiązania międzycząsteczkowe w olejkach z cytryny i grejpfruta mogą być słabsze niż w oleju z pomarańczy.

Literatura

- Andriyevsky, B., Andriyevska, L., Juraszka, B., Kowalczyk, A., Piecuch, T. (2009). Densimetric and refractive properties of oils from anise, juniper and black cumin for masking of odours. *Polish Journal of Environmental Studies*, 5, 10-19.
- Andriyevska, L., Juraszka, B., Kowalczyk, A., Piecuch, T., Pol, K., Zimoch, A. (2008). Neutralizacja przykrych zapachów poprzez rozpylanie roztworów powstałych na bazie ekstraktów z owoców cytrusowych, imbiru oraz goździków. *Rocznik Ochrona Środowiska*, 10, 707-723.
- Andriyevsky, B. (2003). Calculation of refractive indices for $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_2 \cdot \text{HNO}_3$ crystal. *Optics and Spectroscopy*, 95, 92-102.

- Andriyevsky, B., Andriyevska, L., Piecuch, T. (2010). Intermolecular interaction in plant oils from refractive and density measurements. *Optics and Spectroscopy*, 109, 932-937.
- Andriyevsky, B., & Czaplą, Z. (2004). Refractive and dilatative ferroelectric anomalies of DGN crystals. *Ferroelectrics*, 302, 39-41.
- Bandrowski, J., & Troniewski, L. (1996). *Destylacja i rektyfikacja*. Skrypty uczelniane nr 1954. Gliwice: Politechnika Śląska.
- Born, M., & Wolf, E. (1984). *Principles of Optics*. Oxford: Pergamon.
- Guenther, E. (1948-1952). *The Essential Oils*. New York: D. Van Nostrand Co.
- Hummel, W., & Arndt, J., W. (1989). Anomalous optical relaxation behaviour of densified SiO₂ glass. *J. Non-Cryst. Solids*, 109, 40-46.
- Katsiotis, S.T. (1988). Study of different parameters influencing the composition of hydrodistilled sweet fennel oil. *Flavour Fragrance Journal*, 4, 221-224.
- Klimek, R. (1957). *Olejki eteryczne*. Warszawa: Wydawnictwo Przemysłu Lekkiego i Spożywczego.
- Mizouchi, M., & Cooper, A.R. (1973). Relaxation of volume and index of refraction in pressure-compacted B₂O₃ glass. *J. Am. Ceram. Soc.*, 56, 320-323.
- Piecuch, T. (2007). *Technika wodno mulowa, urządzenia i procesy*. Koszalin: Wydawnictwo Uczelniane Politechniki Koszalińskiej.
- Piecuch, T., Andriyevski, B., Andriyevska, L., Juraszka, B., Kowalczyk, A. (2009). Produkcja i rozpylanie roztworów neutralizujących przykre zapachy powstałych na osnowie ekstraktów z geranium, kminku zwyczajnego, anyżu jałowca pospolitego oraz czarnuszki. *Rocznik Ochrona Środowiska*, 11, 607-629.
- Robinson, D.A. (2004). Calculation of the dielectric properties of temperate and tropical soil minerals from ion polarizabilities using the Clausius-Mosotti equation. *Soil Science Society of America Journal*, 68, 1780-1785.
- Tan, C.Z., & Arndt, J. (1997). The mean polarizability and density of glasses. *Physica B*, 229, 217-224.
- Vedam, K., & Limsuwan, P. (1978). Piezo- and elasto-optic properties of liquids under high pressure. II. Refractive index vs density. *J. Chem. Phys.*, 69, 4772-4778.

Optical Refractive Properties of Some Plant Oils

Abstract

Refractive index n of an optically transparent material is an important its parameter, which depends on the electronic structure of the corresponding substance. In the case of plant oils, consisting of the relatively weak interacting particles, there are properties that however depend greatly on the intermolecular

interaction. These properties are the oils coagulation and vaporization. The last phenomenon influences probably greatly the odor intensity of each oil, which can be significant for certain applications. Therefore, results of the temperature dependences of density $\rho(T)$ and refractive index $n(T)$ of plant oils can be helpful for estimation of the degree of intermolecular interaction and corresponding possibilities of practical applications of oils.

In the present paper, the results of study of the temperature dependences of refractive index $n_D(T)$ and density $\rho(T)$ in the range of 20-60°C have been presented for three plant oils obtained from orange, lemon and grapefruit.

For measurements of the absolute refractive index n_D of oils at the wavelength $\lambda_D = 589$ nm a standard *Abbe* refractometer was used. The oil's density ρ at ambient temperature was obtained by the measurement of the corresponding mass m and volume V , $\rho = m/V$. Measurements of the temperature dependences of refractive index $n(T)$ and volume $V(T)$ of the known mass of oil m were performed using the 6-liters water thermostat "PolyScience model 912".

The dependences obtained have been used for calculation of the characteristic values of specific refraction and intermolecular interaction of the oils according to the model of the effective electric field proposed in the former publications of the authors (Andriyevsky, B., et al. 2009, Andriyevsky, B., et al. 2010).

The following conclusions have been formulated on the basis of investigations of the orange, lemon and grapefruit plant oils done in the temperature range of 20-60°C.

1. The temperature dependences of density $\rho(T)$ and electric susceptibility $\chi_D(T)$ are fitted satisfactorily by the first order polynomial, $\rho(T) = a + bT$, with negative coefficients b .
2. Refractive properties of the lemon and grapefruit oils are close in comparison to the analogous values for the orange oil.
3. Intermolecular bonds in the lemon and grapefruit oils can be weaker in comparison to the orange oil.

Streszczenie

Współczynnik załamania n optycznie przezroczystego materiału jest ważną jego charakterystyką, która zależy od elektronowej struktury cząsteczek odpowiedniej substancji. W przypadku olejków roślinnych, zawierających stosunkowo słabo oddziałujące cząsteczki, są jednak własności, które zależą w znacznym stopniu od oddziaływania międzycząsteczkowego. Do takich własności można odnieść krzepnięcie i parowanie olejków. Ostatnie zjawisko wpływa prawdopodobnie w dużym stopniu na natężenie zapachu każdego olejku, który jest ważny w odpowiednich zastosowaniach praktycznych. W związku

z tym wyniki badań zależności temperaturowych gęstości $\rho(T)$ i współczynnika załamania $n(T)$ olejków roślinnych mogą być pomocne w oszacowaniu stopnia oddziaływania międzycząsteczkowego i odpowiednich możliwości ewentualnych zastosowań praktycznych.

W niniejszej pracy przedstawiono wyniki badań zależności temperaturowych w zakresie 20-60°C współczynnika załamania $n_D(T)$ i gęstości $\rho(T)$ trzech olejków roślinnych: z pomarańczy, cytryny i grejpfruta.

Do pomiarów bezwzględnego współczynnika załamania n_D olejków na długości fali świetlnej $\lambda_D = 589$ nm wykorzystano standardowy refraktometr *Abbe*. Gęstość olejków ρ w temperaturze pokojowej była otrzymana poprzez mierzenie masy m określonej objętości V olejku i następujące obliczenie według wzoru definiującego $\rho = m/V$. Pomiar zależności temperaturowych współczynnika załamania $n(T)$ i objętości olejków $V(T)$ o określonej masie m wykonano przy pomocy 6-litrowego wodnego termostatu przepływowego typu "PolyScience model 912".

Otrzymane zależności wykorzystano do obliczenia charakterystycznych wielkości refrakcji właściwej i oddziaływania międzycząsteczkowego w olejkach według modelu pola efektywnego zaproponowanego we wcześniejszych pracach autorów (Andriyevsky, B., et al. 2009, Andriyevsky, B., et al. 2010).

Na bazie przeprowadzonych badań densymetrycznych i refraktometrycznych olejków roślinnych z pomarańczy, cytryny i grejpfruta w zakresie temperatur 20-60°C sformułowano następujące wnioski.

1. Zależności temperaturowe gęstości $\rho(T)$ i podatności elektrycznej $\chi_D(T)$ trzech olejków aproksymują się zadowalająco wielomianem pierwszego rzędu, $\rho(T) = a + bT$, z ujemnymi wartościami współczynników b .
2. Właściwości optyczne refrakcyjne olejków cytrynowego i grejpfrutowego są zbliżone w porównaniu do właściwości olejku pomarańczy.
3. Wiązania międzycząsteczkowe w olejkach z cytryny i grejpfruta mogą być słabsze niż w olejku z pomarańczy.

Słowa kluczowe:

olejki roślinne, gęstość, współczynnik załamania, oddziaływanie międzycząsteczkowe

Keywords:

plant oils, density, refractive index, intermolecular interaction