

Produkcja i rozpylanie roztworów neutralizujących przykre zapachy powstałych na podstawie ekstraktów z geranium, kminku zwyczajnego, anyżu, jałowca pospolitego oraz czarnuszki

*Tadeusz Piecuch, Bohdan Andriyevski, Ludmiła Andriyevska,
Barbara Juraszka, Anna Kowalczyk
Politechnika Koszalińska*

1. Wstęp

Źródłem nieprzyjemnych zapachów są zarówno procesy naturalne, jak i działalność człowieka. Naturalne odory pochodzą głównie z procesów wulkanicznych, pożarów lasów i stepów, emisji z terenów bagnistych oraz rozkładu materii przez mikroorganizmy. Działalność antropogeniczna emitująca największe ilości odorów związana jest z przemysłem chemicznym, energetycznym, papierniczym, farmaceutycznym, spożywczym, a także wytwarzaniem ścieków i odpadów.

Emisja tych złowonnych gazów stanowi dużą uciążliwość szczególnie dla ludności zamieszkującej na obszarach ich oddziaływania. W chwili obecnej brak polskich norm w zakresie metod oceny intensywności odorów i przepisów określających ich oddziaływanie na środowisko – co uniemożliwia zarówno nakazanie ograniczenia emisji odorów, jak i egzekwowania nakazów przez organy ochrony środowiska – przyczynia się do podejmowania stosownych środków zaradczych. Zróżnicowanie charakteru emisji odorów, a także cech odorantów, sprawia, że stosuje się różnego rodzaju środki zaradcze. W wypadku niewielkich emisji, gdy stężenia odorantów są małe, choć z racji niskich progów wyczuwalności węchowej powodują istotną uciążliwość, możliwe jest stosowanie środków maskujących.

Zagadnieniem tym zajmuje się m.in. Katedra Techniki Wodno-Mułowej i Utylizacji Odpadów Politechniki Koszalińskiej, w której od kilku lat trwają prace nad wyprodukowaniem skutecznego i taniego środka zmniejszającego uciążliwość zapachów [1, 13, 14, 21]. Jako środki maskujące wykorzystywane są naturalne olejki eteryczne, pozyskiwane ze świeżych surowców roślinnych w procesie destylacji. Dotychczas badaniom poddano olejki eteryczne pozyskiwane z takich surowców jak: igliwie tui i sosny, mięty pieprzowej, róży dzikiej oraz skórek pomarańczy, cytryny i grejpfruta, korzeni imbiru oraz pąków kwiatowych goździków.

Celem niniejszej pracy jest przedstawienie ogólnej charakterystyki uzyskanych ekstraktów zapachowych przy użyciu takich wskaźników jak: objętość olejku, pomiar pH, zawiesina ogólna, substancje rozpuszczone, sucha pozostałość, chlor i wskaźnik uzysku olejku, które wyprodukowane zostały z surowców roślinnych oraz zbadanie wpływu gęstości i współczynnika załamania światła uzyskanych olejków eterycznych na czas skutecznej neutralizacji nieprzyjemnych zapachów w zakładzie SUPERFISH w Kukini koło Ustronia Morskiego.

2. Charakterystyka olejków eterycznych i ich zastosowanie

Olejkami eterycznymi nazywa się ciekłe, najczęściej o dużej lepkości oraz wonne mieszaniny organicznych związków chemicznych, wydzielane z roślin lub części roślin najczęściej za pomocą destylacji parą wodną [13÷15].

W skład każdego olejku eterycznego wchodzi co najmniej kilkanaście składników – związków chemicznych, należących przeważnie do grupy terpenów, tj. połączeń hydroaromatycznych oraz do grupy związków alifatycznych o długich łańcuchach węglowych, nazywanych również terpenami alifatycznymi. Terpeny nie odznaczają się nadzwyczajnymi cechami organoleptycznymi. Najważniejszymi i charakterystycznymi składnikami olejków eterycznych są najczęściej połączenia tlenowe: estry, alkohole alifatyczne lub terpenowe, aldehydy, ketony, tlenki i laktony [8, 13÷15].

Działanie olejków eterycznych jest wielostronne, tzn. działają przeciwbakteryjnie, odkażająco, przeciwzapalnie, a nawet przeciwwirusowo, dodatkowo pobudzają układ odpornościowy organizmu, poprawiając krążenie oraz działając przeciwbólowo [17].

W związku z coraz większym zanieczyszczeniem środowiska przez ciągle rozwijający się przemysł, olejki eteryczne znalazły również zastosowanie do neutralizacji zapachów i zmniejszenia ich uciążliwości.

Metody maskowania zapachu są wykorzystywane od wielu lat w takich gałęziach gospodarki, jak oczyszczalnie ścieków, składowiska odpadów, piarnie, przetwórnictwo ryb i odpadów rybnych, zakłady mięsne i tłuszczowe. Obszar zastosowań stopniowo się powiększa, w miarę opracowywania nowych preparatów kompensujących zapach [15].

3. Metody otrzymywania olejków eterycznych

Olejki eteryczne pozyskuje się z różnych części roślin, głównie na cztery sposoby [15]:

- poprzez destylację z parą wodną, która jest najpopularniejszą metodą otrzymywania olejków,
- poprzez ekstrakcję rozpuszczalnikami organicznymi,
- poprzez ekstrakcję w warunkach nadkrytycznych za pomocą CO₂,
- poprzez wycłaczanie.

3.1. Destylacja z parą wodną

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, nie wymagająca wysoko kwalifikowanej obsługi i zachowywania specjalnych środków ostrożności [8].

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 rozdzielania 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 [15].

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 [2].

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 spalinowymi lub węzownicą parową oraz destylacja parą wodną wytwarzaną poza aparatem destylacyjnym: źródłem pary jest kocioł parowy, a para wprowadzona jest do aparatu bezprzeponowo [15].

3.2. Ekstrakcja rozpuszczalnikami organicznymi

Pierwsze laboratoryjne próby ekstrakcji olejków za pomocą lotnych rozpuszczalników przeprowadził Robiquet w roku 1835. Użył on do tego celu eteru. W ślad za nim zastosowano do ekstrakcji olejków szereg innych rozpuszczalników [8].

Mimo znacznej liczby rozpuszczalników jakimi obecnie się dysponuje, tylko kilka z nich odpowiada większości warunków, jakie stawia się rozpuszczalnikowi idealnemu.

Rozpuszczalnik do ekstrakcji olejków powinien być tani, powinien wrzeć w możliwie niskiej temperaturze, a więc łatwo się dawać oddestylować po ukończonej ekstrakcji i regenerować, powinien łatwo rozpuszczać składniki wonne ekstrahowanego surowca, ale nie wchodzić z nimi w reakcje, nie powinien być trujący ani łatwopalny, ciepło parowania rozpuszczalnika musi być możliwie niewysokie, ponieważ jednym z zasadniczych warunków otrzymania dobrego produktu wonnego jest skrócenie czasu ogrzewania do minimum.

W praktyce do otrzymywania olejków stosuje się takie rozpuszczalniki jak: eter naftowy, aceton, metanol i etanol [15].

3.3. Ekstrakcja w warunkach nadkrytycznych za pomocą CO₂

Ekstrakcja w warunkach nadkrytycznych przy użyciu CO₂, to proces ekstrakcji w niskich temperaturach (ok. 30°C), gdzie głównym czynnikiem ekstrahującym jest skompresowany pod wysokim ciśnieniem (do 300 bar) dwutlenek węgla, co znacznie ułatwia penetrowanie ekstrahowanego materiału. Wyciągi roślinne otrzymane tą metodą charakteryzują się dużą naturalnością, są czyste mikrobiologicznie i nie zawierają śladu rozpuszczalników. Ten nowoczesny proces ekstrakcji, w którym można uzyskać wyciągi roślinne o najwyższym poziomie czystości i zachowaniu naturalnych składników aktywnych, jest znacznie zaawansowane technologicznie od tradycyjnych procesów ekstrakcji. Stosunkowo niska temperatura procesu nie degraduje składników aktywnych rośliny i tym samym nie powoduje obniżenia ich jakości zdrowotnej i organoleptycznej [23].

3.4. Wytłaczanie

Metoda wytłaczania jest stosowana wyłącznie do otrzymywania olejków cytrusowych, tj. cytrynowego, pomarańczowego, grejpfrutowego, limetowego i bergamotowego. Olejki cytrusowe destylowane parą wodną zawsze ustępują jakością olejkom wytłaczanym [15].

4. Dezodoryzacja

Likwidacja odorów może polegać m.in. na [13÷15]:

- usuwaniu zanieczyszczeń uciążliwych zapachowo (często występujących w ilościach śladowych obok dominujących zanieczyszczeń),
- przekształcaniu zanieczyszczeń zapachowo uciążliwych w substancje bezwonne lub substancje charakteryzujące się wysokimi progami węchowej wyczuwalności,
- wprowadzeniu domieszek, zmieniających charakter zapachu lub zmniejszających jego intensywność (środki maskujące i neutralizujące).

Metody likwidacji odorów z gazów odlotowych różnią się od standardowych metod oczyszczania gazów. Ich celem nie musi być usunięcie wszystkich zanieczyszczeń (nie wszystkie są odorami).

Wśród tych metod wyróżniamy takie jak [13÷15]:

- sorpcja [4];
- spalanie termiczne i katalityczne,
- biologiczne oczyszczanie gazów [5],
- neutralizacja zapachu, tzw. maskowanie.

Wybór skuteczniejszej metody jest trudny. Opiera się zwykle na przeglądzie piśmiennictwa dotyczącego efektywności różnych technik stosowanych w zakładach o podobnym profilu. W Polsce obecnie likwidacją odorów zajmuje się kilka ośrodków, m.in. w Politechnice Szczecińskiej [9, 10, 11, 16], Politechnice Wrocławskiej [18, 20], Politechnice Łódzkiej [19] i Politechnice Koszalińskiej [1, 13÷15, 21].

5. Badania własne

5.1. Zakres przeprowadzonych badań

Badania nad zastosowaniem olejków eterycznych do maskowania odorów zostały podzielone na dwa etapy:

Etap I – w laboratorium z surowców roślinnych pozyskiwano olejki eteryczne. Następnie po ich wytworzeniu określono ilość uzyskanego olejku eterycznego V_o oraz następujące wskaźniki tj.: odczyn pH, zawiesina ogólna Z_o , substancje rozpuszczone S_R , sucha pozostałość S_P , chlor [7], gęstość ρ oraz współczynnik załamania światła n_D w zależności od temperatur w zakresie 10÷60°C [22].

Etap II – w zakładzie SUPERFISH wykonano próbę zmniejszenia uciążliwości emitowanych odorów przez zastosowanie pozyskanych w pierw-

szym etapie badań olejków eterycznych. Źródłem uciążliwych zapachów w tej przetwórni są zawiesinowe ścieki poprodukcyjne zebrane w zbiorniku buforowym oraz pochodzące z kolejnych procesów, tj. flotacja, sedymentacja z koagulacją, sorpcja oraz sedymentacja w osadniku radialnym [6].

5.2. Wybór metody

W niniejszej pracy w celu pozyskania olejków eterycznych z materiału roślinnego zastosowano metodę destylacji z parą wodną.

Destylacja parą wodną jest metodą najczęściej stosowaną. Nie wymaga ona skomplikowanej aparatury z wysoko wykwalifikowaną obsługą oraz zachowywania specjalnych środków ostrożności.

5.3. Wybór surowca

Jako surowce, z których pozyskiwano w procesie destylacji olejki eteryczne posłużyły liście geranium, suszone nasiona kminku zwyczajnego, szyszkojagody jałowca, suszone owoce anyżu oraz suszone nasiona czarnuszki.

Charakterystyka zastosowanych surowców:

Geranium – gatunek rośliny, który hodowany jest zazwyczaj dla aromatycznych liści, które są bujne i mają piękne kształty. Liście te są głęboko klapowane, pokryte delikatnym srebrzystym meszkiem. Latem wydaje mnóstwo drobnych, dekoracyjnych kwiatów (o średnicy 2÷5 cm) – różowych, czerwonych, niebieskich, fioletowych lub białych. Niekiedy ich płatki są żyłkowane. Łodygi ma zgrubiałe w węzłach. Roślina ta jest bardzo łatwa w pielęgnacji, ma duże zdolności adaptacyjne. Dobrze rośnie na przeciętnych, niezbyt ciężkich glebach, w miejscach nasłonecznionych, ale i półcienistych. Bez uszczerbku znosi suszę.

Olejek geraniowy zawiera min.: geraniol, citronelol, linalool, menton, kwas walerianowy, kwas pelargonowy, eudesmol i seskwiterpeny.

Kminek zwyczajny (*Carum carvi L.*) – gatunek rośliny dwuletniej należący do rodziny selerowatych. Łodygę ma wzniesioną, bruzdkowaną, mocno rozgałęzioną, do 1 metra wysokości. Liście rozety i dolne na łodydze są długogonkowe, górne – bezogonkowe, podwójnie lub potrójnie pierzastodzielne, o wąskich działkach. Kwiaty ma drobne, białe, zebrane w liczne baldachy złożone o 5÷10 szypułkach. Kwitnie od maja do czerwca. Owoce – rozłupnia, złożona z dwóch oddzielnych niełupek., podwieszonych na wspólnym wieszadle za pomocą cieniutkich nici, które po wyschnięciu stają się kruche i łatwo się odłamują. Owoce w stanie dojrzałym są brunatne, wydłużone, nieco zgięte ku stronie wewnętrznej, a na stronie zewnętrznej opatrzone 5 żeberkami. Korzeń jest białawy, wrzecionowaty i mięsisty, w pierwszym roku jadalny. W stanie dzikim spotyka się na suchszych łąkach, przydrożach, miedzach i polanach.

Olejek kminkowy zawiera min.: karwon i limonen.

Jałowiec pospolity (Juniperus communis L.) – należy do rodziny cyprysowatych. Zawsze zielony, powoli rosnący, prosty, od nasady rozgałęziony krzew o kolumnowej niekiedy także płasko rozpostartej formie wzrostu; występuje również jako małe drzewo o wielu pniach z wąsko piramidalną koroną, osiąga wysokość 0,5÷6 m (w uprawie – do 12 metrów). Młode pędy 3 m są kanciaste z wąskimi podłużnymi listewkami. Korona początkowo jest gładka, czerwonawo brunatna, później szarobrunatna wzdłuż popękana, odpadająca w postaci łusek i włókien. Liście ma szpilkowate, kłujące, 10÷20 mm długości i 1÷2 mm szerokości, zwykle szarozielone. Kwiaty rozmieszczone są dwupienne. Pojawiają się jesienią. Kwiaty męskie są małe, podłużne, żółte, zwykle skierowane skośnie w dół, natomiast kwiaty żeńskie są bardzo małe i niepozorne, zielonkawe, prosto wzniesione. Po rozpyleniu łuski kwiatów żeńskich zrastają się w jedną, mięsistą szyszkojadogę. Niedojrzałe szyszkojadogody są wielkości grochu, zielonkawe, bez smaku. Dojrzewają jesienią drugiego lub trzeciego roku, mają 6÷9 mm średnicy, są czarnobrunatne, niebieskawo oszronione.

Olejek jałowcowy zawiera min.: L-pinen, kamfen, terpineol, kadinen i junen.

Anyż (Anisum) – gatunek jednorocznej rośliny pochodzący ze wschodnich obszarów basenu Morza Śródziemnego. W Polsce jest uprawiany (rzadko) i czasami przejściowo dziczejący. Łodygę ma do 50 cm wysokości, która jest dęta (pusta w środku i w międzywęźlach), okrągła, płytko bruzdkowana i rozgałęziona na 2/3 wysokości. Kwiaty ma białe. Kwitnie na przełomie czerwca i lipca. Owoce – rozłupnia do 5 mm dł. o gruszkowatym kształcie, rozpadająca się na dwie rozłupki o zielonkawoszarym kolorze i szorstkiej fakturze.

Olejek anyżowy zawiera min.: anetol, chawikol, metylochawikol, aldehyd anyżowy oraz keton anyżowy.

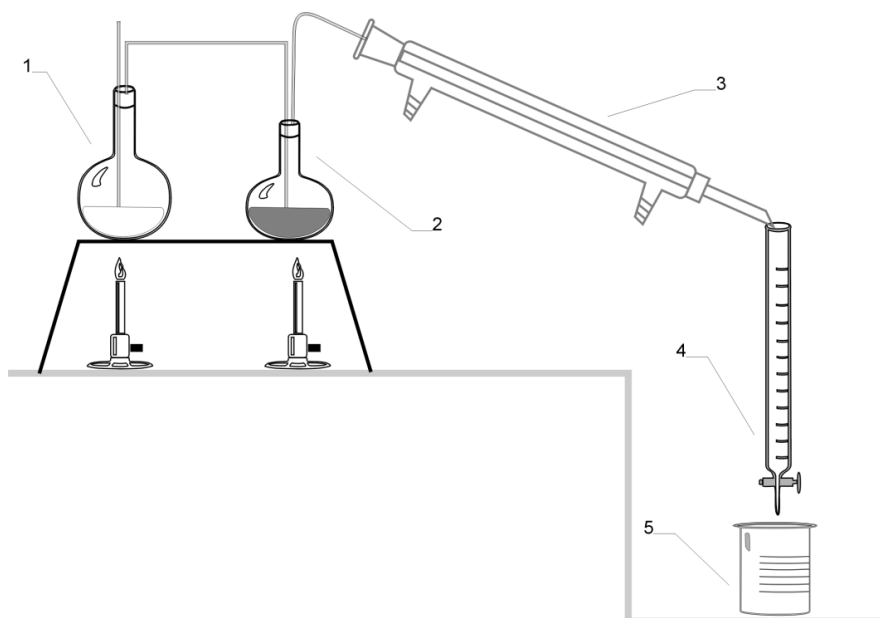
Czarnuszka (Nigella Sativa L.) – gatunek rośliny z rodziny jaskrowatych. Pochodzi z Europy Południowej i Azji Zachodniej. W Polsce jest uprawiana i czasami przejściowo dziczejąca. Łodygę ma wzniesioną i rozgałęzioną o wysokości 20÷30cm. Liście są podwójnie pierzastosieczne o równowąskich odcinkach. Kwiaty ma dość duże, o średnicy do 3 cm, pojedynczo wyrastające na szczycie pędów. Owoce składają się z 5 do 10 mieszków, całkowicie zrosniętych ze sobą, zwieńczonych zaschniętymi słupkami, o prawie dorównującej im długości. Zawierają czarne, trójgraniaste nasiona o smaku gorzkiej kawy i korzennym (muskatałowym) zapachu. Jest to roślina jednoroczna. Kwitnie od maja do września.

Olejek z czarnuszki zawiera min.: saponinę – melantynę, garbniki, gorycz – nigellinę oraz alkaloid – damasceinę.

5.4. Opis aparatury

Do produkcji olejków eterycznych otrzymywanych z liści geranium, suszonych nasion kminku zwyczajnego, szyszkogągód jałowca pospolitego, suszonych owoców anyżu oraz suszonych nasion czarnuszki posłużyła aparatura przedstawiona na rysunku 1.

Zasada działania tej aparatury jest następująca: kolba (1), służy do wytwarzania pary wodnej nasyconej. Następnie, przy pomocy szklanej rurki, para jest wprowadzana do naczynia nr 2 z właściwą mieszaniną destylowaną. W dalszym etapie, destylat skrapla się w chłodnicy z wodą (3) i odprowadzany jest do odbieralnika (4), w którym oddzielona od olejku woda, zlewana jest do naczynia (5).



Rys. 1. Schemat stanowiska doświadczalnego do produkcji kondensatów zapachowych
Fig. 1. Diagram of experimental stand for production of aromatic condensates

5.5. Opis i analiza wyników przeprowadzonych badań w laboratorium

Parametrami stałymi procesu destylacji były:

- czas prowadzenia procesu destylacji – 4h,
- temperatura prowadzenia procesu destylacji – 101°C,
- objętość wody potrzebna do wytworzenia pary wodnej – 1,5 dm³.

Parametrami zmiennymi niezależnymi procesu destylacji była:

- masa surowca nadana do procesu destylacji: 50 g, 100 g, 200 g.

W tabeli 1 przedstawiono ogólną charakterystykę uzyskanych ekstraktów przy użyciu takich wskaźników jak: objętość olejku, pomiar pH, zawiesina ogólna, substancje rozpuszczone, sucha pozostałość, chlor oraz wskaźnik uzysku olejku.

Tabela 1. Charakterystyka ekstraktów zapachowych

Table 1. Characteristics of aromatic extracts

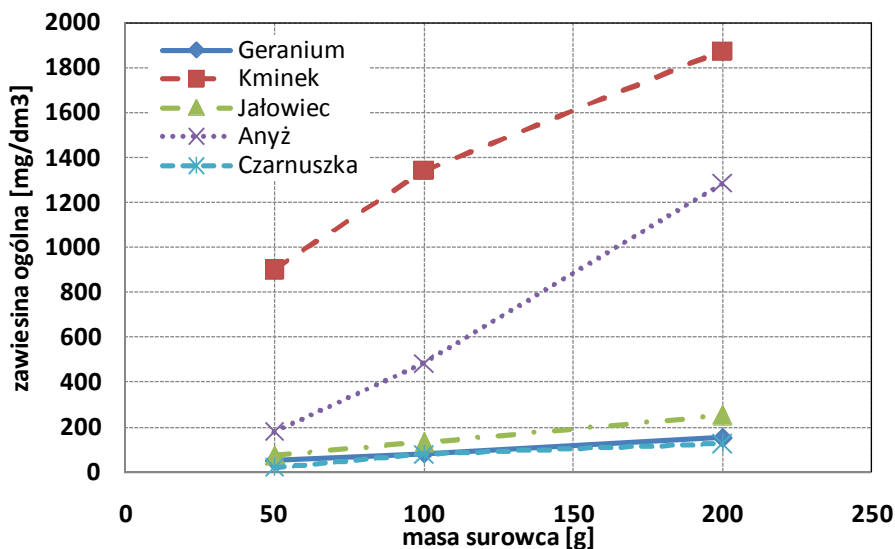
Naważka [g]	Objętość olejku [cm ³]	pH	Zawiesina ogólna [mg/dm ³]	Substancje rozp. [mg/dm ³]	Sucha pozostałość [mg/dm ³]	Chlor [mg/dm ³]	Wskaźnik uzysku olejku [cm ³ /g]
Geranium							
50	2,4	4,96	51	19	70	0	0,048
100	4,0	4,50	82	44	126	0	0,040
200	5,8	4,20	152	65	217	0	0,029
Kminek zwyczajny							
50	4,8	5,60	903	28	931	0	0,096
100	6,3	5,15	1343	37	1380	0	0,063
200	8,2	4,80	1875	51	1926	0	0,041
Jałowiec pospolity							
50	0,5	5,83	73	42	115	0	0,010
100	1,2	5,61	132	50	182	0	0,012
200	3,2	5,12	252	65	317	0	0,016
Anyz							
50	0,8	5,84	180	11	191	0	0,016
100	1,3	5,20	483	32	515	0	0,013
200	3,5	4,90	1286	117	1403	0	0,018
Czarnuszka							
50	1,1	6,04	20	9	29	0	0,022
100	1,5	5,72	78	26	104	0	0,015
200	2,2	5,40	127	98	225	0	0,011

Na podstawie rysunku 2 można stwierdzić, że wraz ze zwiększeniem masy surowców nadanych do procesu destylacji następuje wzrost zawiesiny ogólnej w ekstraktach wszystkich surowców. Największy wzrost Z_0 odnotowano w ekstrakcie z kminku zwyczajnego, natomiast najmniejszy w ekstrakcie z czarnuszki.

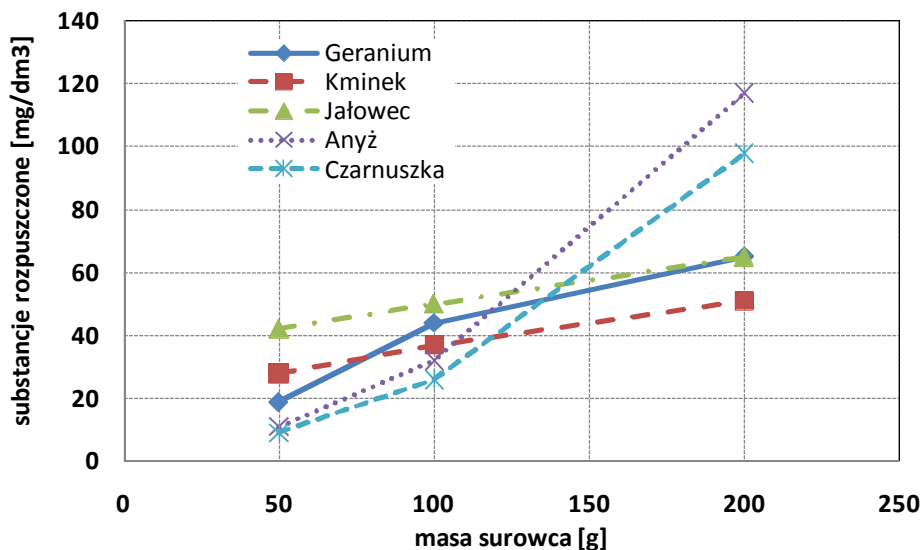
Na rysunku 3 można zauważyć, że wraz ze wzrostem naważki substratów użytych do procesu destylacji następuje wzrost substancji rozpuszczonych we wszystkich ekstraktach. Największy wzrost tego wskaźnika odnotowano w ekstrakcie z anyżu, natomiast najmniejszy w ekstrakcie z kminku zwyczajnego.

Sucha pozostałość stanowi sumę zawiesiny ogólnej i substancji rozpuszczonych. Zwiększenie masy surowca nadanego do procesu destylacji powoduje wzrost suchej pozostałości we wszystkich ekstraktach co obrazuje rysunek 4.

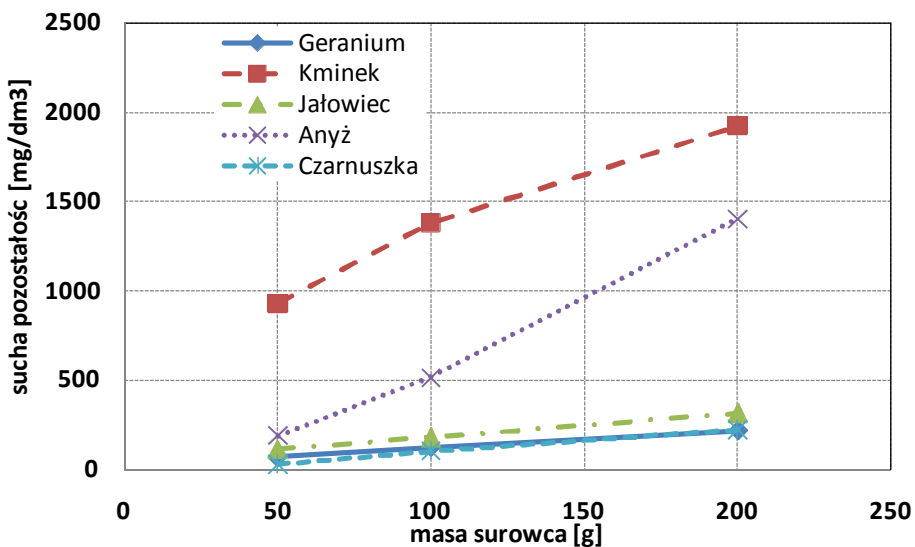
Ekstrakty z liści geranium, suszonych nasion kminku zwyczajnego, szyszkojadóg jałowca pospolitego, suszonych owoców anyżu oraz suszonych nasion czarnuszki charakteryzują się odczynem kwaśnym. Wraz ze wzrostem masy surowca nadanego do procesu destylacji wartość wskaźnika pH maleje. Spowodowane jest to prawdopodobnie tym, że w danych określonych warunkach laboratoryjnych prowadzenia procesu produkcji olejków z określonych roślin, koncentracja substancji zapachowych w uzyskanym olejku jako produkt jest większa w tej instalacji przy użytej masie rośliny do jego produkcji; to może być tzw. problem przeniesienia skali badań z warunków laboratoryjnych na warunki ewentualnej produkcji przemysłowej, gdzie w instalacji w której prowadzi się określony proces destylacyjny powinna być użyta do produkcji określona dostateczna duża masa surowca.



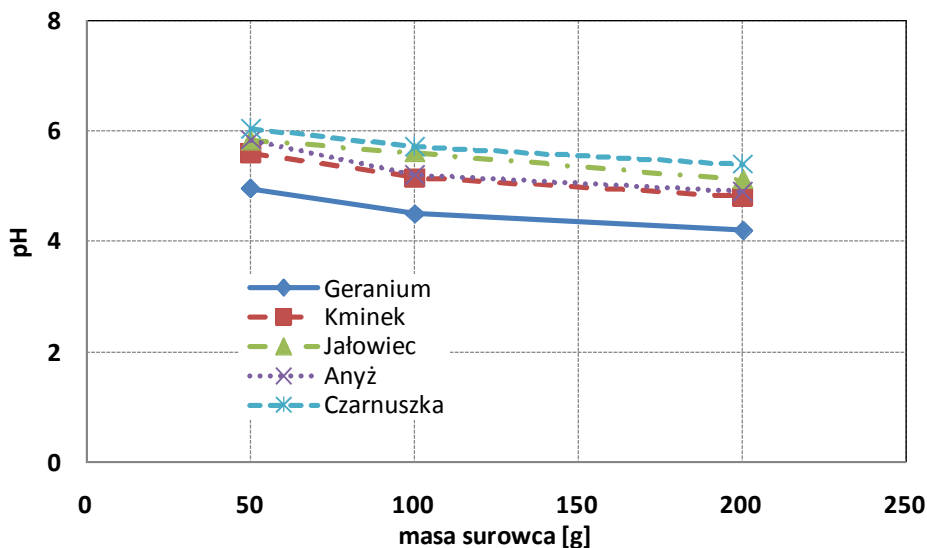
Rys. 2. Wpływ masy nadanego surowca na zawiesinę ogólną w ekstrakcie
Fig. 2. Influence of material mass on total suspension in extract



Rys. 3. Wpływ masy nadanego surowca na substancje rozpuszczone w ekstrakcie
Fig. 3. Influence of material mass on dissolved substances in extract



Rys. 4. Wpływ masy nadanego surowca na suchą pozostałość w ekstrakcie
Fig. 4. Influence of material mass on total solids in extract



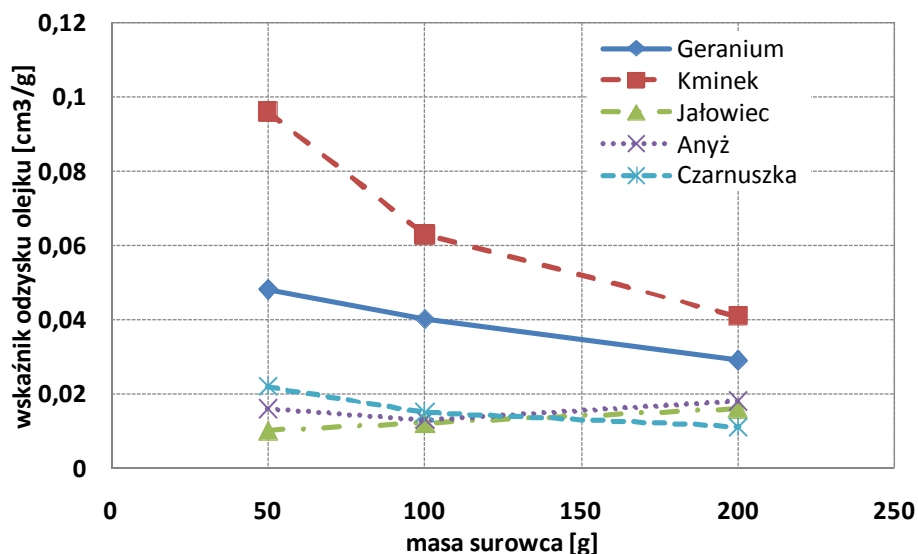
Rys. 5. Wpływ masy nadanego surowca na pH ekstraktu
 Fig. 5. Influence of material mass on pH of extract

Wszystkie otrzymane ekstrakty zapachowe z surowców roślinnych charakteryzowały się brakiem zawartości chloru.

Analizując wyniki przedstawione w tabeli 1 można zauważyć, że wraz ze wzrostem naważki substratów tj. geranium, kminek zwyczajny, czarnuszka użytych do procesu destylacji, objętość uzyskanego olejku maleje (wskaźnikowo), tylko w przypadku jałowca oraz anyżu wraz ze wzrostem naważki wskaźnik uzysku olejku wzrasta. Okazuje się, że z mniejszej porcji danego substratu uzyskujemy więcej olejku niż z krotności tej porcji. W związku z tym nie jest bez znaczenia stopień wykorzystania surowca W_{uz} (wskaźnik uzysku olejku), ponieważ badane surowce nie stanowiły odpadu i trzeba było ponieść koszty, które były różnego rzędu.

Rysunek 6 przedstawia wykres wpływu masy nadanego surowca na wskaźnik uzysku olejku.

Na podstawie rysunku 6 można stwierdzić, że wraz ze wzrostem naważki surowców (geranium, kminek zwyczajny, czarnuszka) wskaźnik uzysku olejku maleje, natomiast w przypadku jałowca pospolitego oraz anyżu ten wskaźnik wzrasta.



Rys. 6. Wpływ masy nadanego surowca na wskaźnik uzysku olejku
 Fig. 6. Influence of material mass on aromatic extract output coefficient

Wszystkie otrzymane olejki eteryczne charakteryzowały się gęstością mniejszą od wody, dzięki czemu możliwe było oddzielenie w rozdzielaczu wody od pływającego na jej powierzchni olejku. Spośród trzech badanych olejków (anyż, czarnuszka, jałowiec) największą gęstość w temperaturze pokojowej posiadał olejek z anyżu.

Tabela 2. Gęstość uzyskanych olejków eterycznych dla temperatury 20°C
 Table 2. Density of aromatic extracts in temperature 20°C

Rodzaj olejku	Gęstość [g/cm ³]
Olejek z anyżu	0,97
Olejek z czarnuszki	0,85
Olejek z jałowca	0,83

5.6. Zastosowanie refraktometru do pomiaru współczynnika załamania światła n_D olejków.

W niniejszej pracy do pomiarów bezwzględnego współczynnika załamania n_D olejków, który ma duży wpływ na czas skutecznej neutralizacji nieprzyjemnych zapachów, został wykorzystany standardowy refraktometr Abbe,

model AR2, wyprodukowany przez „A. KRÜSS Optronic” (rys. 7). Pomiar prowadzony był dla długości fali świetlnej $\lambda_D = 589 \text{ nm}$, a niepewność bezwzględna pomiaru współczynnika załamania wynosiła $\delta n = \pm 0,0002$. Refraktometr pozwalał także na pomiar dyspersji, $n_F - n_C$, i liczby Abbe, $v = (n_D - 1)/(n_F - n_C)$. Tutaj, indeksy F i C odpowiadają długościom fal świetlnych, odpowiednio, $\lambda_F = 486.133 \text{ nm}$ i $\lambda_C = 656.273 \text{ nm}$. Kalibracja kontrolna refraktometru została wykonana z wykorzystaniem potrójnie destylowanej wody. Stabilizacja i regulacja temperatury olejku badanego była realizowana za pomocą termostatu przepływowego typu “PolyScience model 912” z wodnym nośnikiem ciepła ($10 \dots 100^\circ\text{C}$) z niedokładnością nie większą niż $\pm 0.2^\circ\text{C}$. Współczynnik załamania olejków badanych n_D został pomierzony w zakresie temperaturowym $10 \dots 60^\circ\text{C}$ z krokiem około 5°C w trybie zwiększenia temperatury.

W tabeli 3 przedstawiono wielkości charakterystyczne olejków badanych pomierzone w temperaturze pokojowej 20°C .

Na podstawie wyników przedstawionych w tabeli 3 widać, że największy współczynnik załamania n_D w temperaturze pokojowej 20°C spośród trzech badanych olejków posiadał olejek z anyżu, którego gęstość była największa i to ten zapach spośród tych olejków utrzymywał się najdłużej podczas maskowania odorów. Dwa pozostałe olejki miały współczynnik załamania bardzo zbliżony do siebie.

W tabeli 4 zestawiono wyniki zależności temperaturowych współczynnika załamania n_D w zakresie $10 \dots 60^\circ\text{C}$ olejków z anyżu, czarnuszki i jałowca.



Rys. 7. Refraktometr Abbe AR2 wyprodukowany przez “A. KRÜSS Optronic”
Fig. 7. Abbe refractometer, model AR2 manufactured by “A. KRÜSS Optronic”

Tabela 3. Wielkości charakterystyczne olejków w temperaturze 20°C
Table 3. Characteristic parameters of aromatic extracts in temperature 20°C

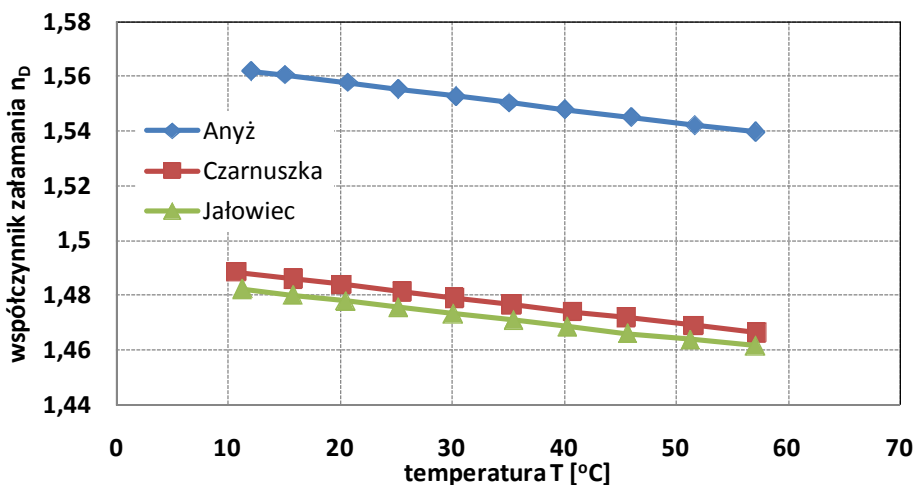
Wielkość	Anyż	Czarnuszka	Jałowiec
n_D^{20}	1,5581	1,4831	1,474÷1,478
$n_F - n_C^{20}$	0,02329	0,01193	0,01195
v^{20}	23,91584	40,4709	40,4987

Tabela 4. Zależności temperaturowe współczynnika załamania n_D olejków
Table 4. Temperature vs. refraction coefficient n_D of extracts

Anyż		Czarnuszka		Jałowiec	
T [°C]	n_D	T [°C]	n_D	T [°C]	n_D
12	1,5619	10,7	1,48851	11,2	1,48227
15	1,5606	15,8	1,486	15,7	1,48
20,6	1,5578	20,1	1,4839	20,4	1,4778
25,1	1,5554	25,5	1,4812	25,1	1,47555
30,3	1,55285	30,2	1,479	30	1,4732
35	1,5505	35,3	1,4765	35,4	1,4709
40	1,548	40,7	1,474	40,2	1,4685
45,9	1,5452	45,5	1,47185	45,6	1,466
51,6	1,5422	51,5	1,4689	51,2	1,4637
57	1,5398	57,2	1,4663	57	1,4615

Analizując wyniki badań zależności $n_D(T)$ oraz $\rho(T)$ przedstawione w tabelach 4 i 5 oraz na wykresach 8 i 9 można stwierdzić, że wraz ze wzrostem temperatury gęstość ρ uzyskanego olejku oraz współczynnik załamania n_D maleje we wszystkich trzech badanych olejkach. Zależności temperaturowe gęstości $\rho(T)$ oraz współczynnika załamania $n_D(T)$ są bardzo zbliżone do liniowych.

Użyte do badań olejki na oznaczenie współczynnika załamania n_D na refraktometrze oraz gęstości ρ miały nieco różne temperatury początkowe w chwili prowadzenia badań, co mogło rzutować w pewnym zakresie na oznaczenie tej wartości współczynnika załamania n_D oraz gęstości ρ w aspekcie analizy porównawczej; byłoby oczywiście lepiej, gdyby te temperatury początkowe dla tych trzech olejków w chwili pomiaru współczynnika załamania n_D oraz gęstości ρ były jednakowe. W przyszłych badaniach, które są cały czas prowadzone w katedrze, ten istotny szczegół dla badań o charakterze podstawowym (na co zwrócił uwagę m.in. recenzent niniejszej publikacji prof. J. Zwoździak) będzie uwzględniony, a pomiar współczynnika załamania n_D oraz gęstości ρ prowadzony będzie dla różnych olejków o tej samej temperaturze.



Rys. 8. Wpływ temperatury T na współczynnik załamania n_D olejku z anyżu, czarnuszki oraz jałowca

Fig. 8. Influence of temperature on refractive coefficient n_D of Anise, Black cumin and Juniper extracts

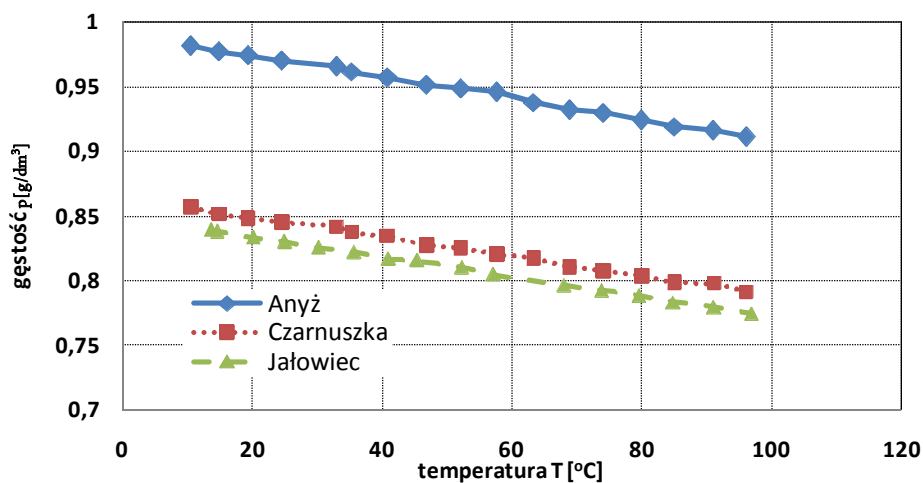
W tabeli 5 przedstawiono wyniki zależności temperaturowych gęstości ρ olejków z anyżu, czarnuszki oraz jałowca.

W przypadku gęstości zastosowana metoda pomiarowa nie dawała możliwości pomierzyć gęstość bezwzględną ρ olejków z niedokładnością względną mniejszą niż $\delta\rho/\rho \approx \pm 0.01$. Zależności temperaturowe gęstości olejków $\rho(T)$ w przedziale temperaturowym $10 \div 60^\circ\text{C}$ były otrzymywane poprzez pomiary zależności temperaturowych objętości olejków $V(T)$ o wiadomej masie m w zbiorniku 6-cio litrowym wodnym tego samego termostatu przepływowego typu "PolyScience model 912", który był używany do pomiarów zależności temperaturowych współczynnika załamania olejków. Niedokładność względną pomiaru objętości V olejków była około $\delta V/V \approx \pm 0.002$.

Tabela 5. Zależności temperaturowe gęstości ρ olejków

Table 5. Temperature vs. density ρ of extracts

Anyż		Czarnuszka		Jałowiec	
T [°C]	ρ [g/dm ³]	T [°C]	ρ [g/dm ³]	T [°C]	ρ [g/dm ³]
10,6	0,98167	10,6	0,85689	13,6	0,83911
14,9	0,97726	14,9	0,85144	14,5	0,83796
19,4	0,97434	19,4	0,84821	20,1	0,83339
24,6	0,97	24,6	0,845	24,9	0,83
33,0	0,9657	33,0	0,84182	30,1	0,82552
35,3	0,96143	35,3	0,83761	35,6	0,82219
40,8	0,9572	40,8	0,83448	40,9	0,8167
46,9	0,95162	46,9	0,82727	45,3	0,81561
52,1	0,94885	52,1	0,82523	52,2	0,81021
57,7	0,9461	57,7	0,82018	57,1	0,80488
63,3	0,93795	63,3	0,81718	68,0	0,7965
68,9	0,93259	68,9	0,81026	73,8	0,79237
74,1	0,92993	74,1	0,80733	79,6	0,78829
80,0	0,92466	80,0	0,80346	84,8	0,78324
85,0	0,91945	85,0	0,79867	91,1	0,77925
91,0	0,91687	91,2	0,79772	96,9	0,77432
96,1	0,91175	96,1	0,79113	—	—



Rys. 9. Wpływ temperatury T na gęstość ρ olejku z anyżu, czarnuszki oraz jałowca

Fig. 9. Influence of temperature on density ρ of Anise, Black cumin and Juniper extracts

5.7. Opis i analiza wyników przeprowadzonych badań w terenie

Celem badań w terenie było sprawdzenie efektywności działania olejków eterycznych, które zostały wytworzone w I etapie badań w laboratorium, do maskowania nieprzyjemnych zapachów.

W badaniach tych wziął udział czteroosobowy zespół, którego zadaniem było zmierzenie czasu utrzymującego się zapachu rozpylonego roztworu w dwóch strefach.

Przygotowano roztwory zapachowe z każdego otrzymanego olejku w trzech dawkach:

- 5 cm³ olejku i 95 cm³ 96% alkoholu etylowego,
- 10 cm³ olejku i 90 cm³ 96% alkoholu etylowego,
- 20 cm³ olejku i 80 cm³ 96% alkoholu etylowego.

Następnie za pomocą zraszacza rozpylono roztwory zapachowe na hali podczyszczania ścieków poprodukcyjnych z przetwórci ryb SUPERFISH, zlokalizowanej w Kukini koło Ustronia Morskiego. Po rozpyleniu dokonano pomiaru czasu utrzymującego się zapachu próbek w dwóch strefach, tzn. w odległości 0,6 m i 1,2 m od miejsca rozprzestrzeniania substancji, czyli odstożników Dorra nr III i V (rysunek 10).



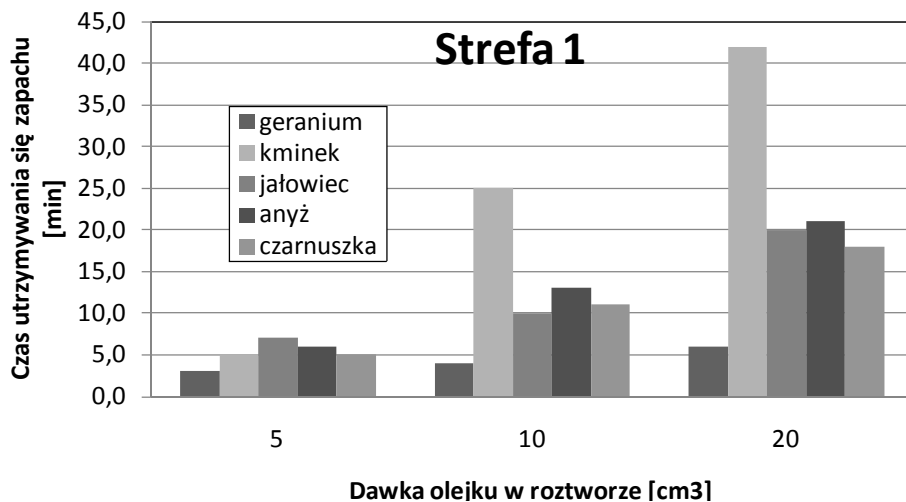
Rys. 10. Osadniki typu Dorra nr III i V w hali podczyszczania ścieków firmy SUPERFISH – strefa przeprowadzonych badań

Fig. 10. Dorr type settlers no. III and V in wastewater pretreatment plant in SUPERFISH Company – experimental zone

Tabela 6. Zestawienie czasów utrzymywania się zapachu w dwóch strefach, w zależności od stężenia roztworu

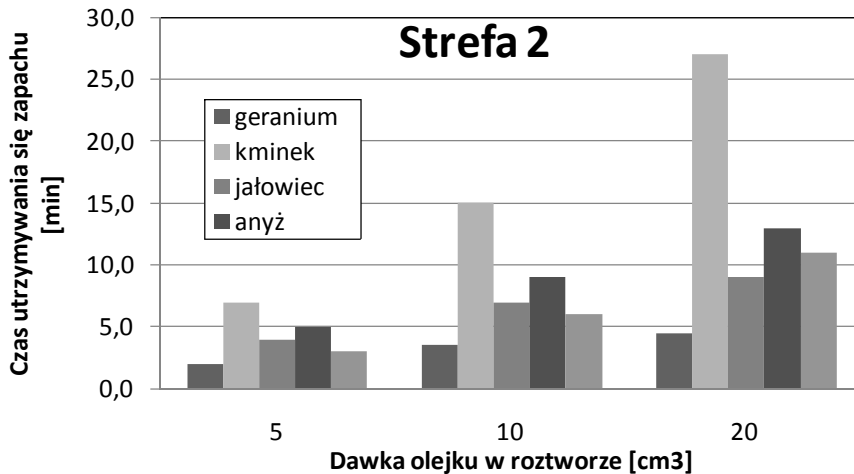
Table 6. Time of smell lasting in two zones, depending on solution concentration

Objętość olejku w roztworze [cm ³]	Czas utrzymywania się zapachu [min]	
	Strefa I	Strefa II
Geranium		
5	3	2
10	4	3,5
20	6	4,5
Kminek zwyczajny		
5	5	7
10	25	15
20	42	27
Jałowiec pospolity		
5	7	4
10	10	7
20	20	9
Anyż		
5	6	5
10	13	9
20	21	13
Czarnuszka		
5	5	3
10	11	6
20	18	11



Rys. 11. Czas utrzymywania się zapachu ekstraktu z geranium, kminku, jałowca, anyżu oraz czarnuszki w strefie 0,6 m od miejsca rozpylenia substancji zapachowej

Fig. 11. Fragrance of geranium, caraway, juniper, anise and, black cumin extract duration in zone 0.6 m from spraying spot of aromatic substance



Rys. 12. Czas utrzymywania się zapachu ekstraktu z geranium, kminku, jałowca, anyżu oraz czarnuszki w strefie 1,2 m od miejsca rozpylenia substancji zapachowej

Fig. 12. Fragrance of geranium, caraway, juniper, anise and, black cumin extract duration in zone 1.2 m from spraying spot of aromatic substance

6. Wnioski

1. Skuteczność dezodoryzacji maleje wraz ze wzrostem odległości od miejsca rozpylenia roztworów maskujących odory.
2. Wraz ze wzrostem stężenia ekstraktu wydłuża się czas skutecznej neutralizacji nieprzyjemnych zapachów.
3. Spośród 5 badanych w pracy olejków (kminek, geranium, anyż, czarnuszka, jałowiec) w odniesieniu do utrzymywania się zapachu w trakcie maskowania odorów, najdłużej neutralizował nieprzyjemne zapachy aromat z olejku kminku przy założeniu tych samych stężeń i pozostałych warunków dezodoryzacji.
4. Spośród 3 badanych olejków (anyż, czarnuszka, jałowiec) pod kątem maskowania odorów dla których badany był współczynnik załamania światła n_D , najlepszy okazał się olejek z anyżu. Współczynnik załamania dla tego olejku był największy i wynosił 1,5581.
5. W wyniku badań stwierdzono zależność, że im większy współczynnik załamania światła n_D olejku tym dłużej utrzymuje swoją funkcję maskującą w danych warunkach dezodoryzacji.
6. Gęstość olejku pozostaje w związku funkcyjnym ze współczynnikiem załamania światła n_D takim, że im wyższa gęstość olejku tym większy współczynnik załamania światła n_D .
7. Ponieważ gęstość olejku determinuje jego własności maskujące w sposób pozytywny, a ma on zależność funkcyjną dodatnią z kątem załamania światła n_D to współczynnik załamania n_D wyznaczony przy pomocy refraktometru, może stanowić miernik jakości dla maskowania odorów w procesie dezodoryzacji; w tym kierunku będą realizowane kolejne badania zespołu autorów w tej problematyce.

Literatura

1. **Andriyevska L., Juraszka B., Kowalczyk A., Piecuch T., Pol K., Zimoch A.:** *Neutralizacja przykrych zapachów poprzez rozpylanie roztworów powstałych na bazie ekstraktów z owoców cytrusowych, imbiru oraz goździków. Rocznik Ochrona Środowiska Tom 10, Koszalin 2008.*
2. **Bandrowski J., Troniewski L.:** *Destylacja i rektyfikacja.* Skrypty uczelniane nr 1954, Politechnika Śląska, Gliwice 1996.
3. **Chmiel K., Palica M., Waluś J.:** *Hydraulika i biofiltracja trietyloaminy na złożu modyfikowanym EKOSORB – IVO.* Rocznik Ochrony Środowiska. Tom 2, Rok 2000.
4. **Chmiel K., Palica M., Tatoj P., Waluś J.:** *Wpływ nawilżania złoża naturalnego z dodatkiem supersorbentu polimerowanego na wybrane własności hydrauliczne.* Zeszyty Naukowe Wydziału Budownictwa I Inżynierii Środowiska Politechniki Koszalińskiej Nr 20. Seria Inżynieria Środowiska rok 2001.

5. **Chmiel K., Palica M.:** *Modelowania procesu biofiltracji*. Rocznik Ochrona Środowiska Tom 7, Koszalin 2005.
6. **Dąbrowski T.:** *Oczyszczanie ścieków z zakładu przetwórstwa ryb*. Praca doktorska. Promotor prof. dr hab. inż. T. Piecuch. Politechnika Warszawska, Wydział Inżynierii Środowiska. Warszawa 2004.
7. **Hermanowicz W., Dożańska W., Dojlido J., Koziorowski B.:** *Fizyczno – chemiczne badanie wody i ścieków*. Arkady, Warszawa 1976.
8. **Klimek R.:** *Olejki eteryczne*. Wydawnictwo Przemysłu Lekkiego i Spożywczego, Warszawa 1957.
9. **Kośmider J.:** *Sensoryczne metody oceny zapachowej jakości powietrza i skuteczności dezodoracji*. Prace Naukowe Politechniki Szczecińskiej, nr 422, Szczecin 1991.
10. **Kośmider J., Krajewska B.:** *Normalizacja olfaktometrii dynamicznej*. Podstawowe pojęcia i jednostki miar. Normalizacja 1/2005.
11. **Kośmider J., Mazur – Chrzanowska B., Wyszyński B.:** *Odory*. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2002.
12. **Ożarowska A., Jaroniewski W.:** *Rośliny lecznicze i ich praktyczne zastosowanie*.
13. **Piecuch T., Sasinowski M., Nowak A., Dąbrowski J., Kościerzyńska-Siekan G.:** *Produkcja i rozpylanie roztworów neutralizujących przykre zapachy w hali technologicznej Przedsiębiorstwa SUPERFISH budowanych na bazie ekstraktów z igliwia tui i sosny pospolitej*. Zeszyty Naukowe Wydziału Budownictwa I Inżynierii Środowiska Nr 22, Wydawnictwo Uczelniane Politechniki, Koszalin 2005.
14. **Piecuch T., Sasinowski M., Nowak A., Dąbrowski J., Kościerzyńska-Siekan G., Dworaczyk J., Zaremba W.:** *Produkcja i rozpylanie roztworów neutralizujących przykre zapachy w hali technologicznej Przedsiębiorstwa SUPERFISH*. Rocznik Ochrona Środowiska Tom 8, Koszalin 2006.
15. **Piecuch T.:** *Technika wodno – mulowa – urządzenia i procesy*. Wydawnictwo Uczelniane Politechniki Koszalińskiej, Koszalin 2007.
16. **Rutkowski J. D., Kośmider J., Szklarczyk M.:** *Substancje odorotwórcze w środowisku*. Biblioteka Monitoringu Środowiska, Warszawa 1995.
17. **Suchorska K., Olszewska-Kaczyńska I.:** *Botanika lekarska*. Wydawnictwo SGGW, Warszawa 1998r.
18. **Szklarczyk M.:** *Biologiczne oczyszczanie gazów odlotowych*. Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej. Wrocław 1991.
19. **Szynkowska M. I., Wojciechowska E., Węglińska A.:** *Katalizatory stosowane w reakcji utleniania związków złoconnych*. Przemysł chemiczny, 87 (8), 2-11, 2008.
20. **Wudarczyk A., Neumann M., Szklarczyk M.:** *Emisja odorów z przetwórstwa odpadów z ubojni drobiu*. Materiały konferencyjne. IV Ogólnopolska konferencja naukowa: Kompleksowe i szczegółowe problemy inżynierii środowiska. Koszalin – Ustronie Morskie, [28 – 30 maja] 1999. Koszalin: Wydawnictwo Uczelniane Politechniki Koszalińskiej 1999.
21. **Zaremba W., Piecuch T.:** *Zastosowanie środków maskujących odory, powstałych na bazie olejków eterycznych owoców cytrusowych*. Zeszyty Naukowe Wydziału Budownictwa I Inżynierii Środowiska Nr 23, Wydawnictwo Uczelniane Politechniki Koszalińskiej, Koszalin 2007.

22. *Instrukcja obsługi refraktometru – REFRAKTOMETR Abbe, model AR2, wyprodukowany przez „A. KRÜSS Optronic”.*
23. *http://vipgroup.pl/articles.html?tPath=7_8*

Production and Spraying of Solutions Neutralising Noxious Odours Created on the Base of Extracts from Geranium, Caraway, Anise, Juniper and Black Cumin

Streszczenie

Investigations on use of ethereal oils for masking of odours were divided into two stages:

Stage I – in laboratory from plant materials that is: geranium leaves, dry caraway seeds, coneberries of juniper, dry fruits of anise and dry seeds of black cumin ethereal oils were obtained in the process of distillation with water steam. Quantity of obtained ethereal oil V_o and following parameters: pH, total suspension Z_o , dissolved substances S_R , dry residues S_P chlorine content, density ρ and refraction coefficient n_D depending on the temperature (in the range $10\div 60^\circ\text{C}$) and aromatic extract gain index W_{uz} were determined after their producing.

Stage II – test of decrease of noxiousness of emitted odours was executed in SUPERFISH plant by application of obtained in the first stage of investigations ethereal oils. Produced aromatic solutions had been sprayed using sprinkler in hall of post-production wastewater pretreatment plant in fish processing plant SUPERFISH, located in Kukinia near Ustronie Morskie, northern Poland. After spraying time of fragrance duration was measured in two zones, i.e. in the distance 0.6 m and 1.2 m from the spot of spreading the substance, that is Dorr settlers no. III and V. It must be stressed, that the source of noxious odours processing plant are post-production suspension wastewater collected in the buffer reservoir and coming from following processes: flotation, sedimentation with coagulation, sorption and sedimentation in radial settler.

Conducted investigations showed that all obtained aromatic substances had neutralized unpleasant odours effectively. The best masking properties has extract from caraway, because time of fragrance duration of sprayed solution from caraway in distance 0.6 m from the spot of spread of substance was 42 min. and fragrance duration of sprayed solution of carnation extract, in the distance 1.2 m was 27 min.

Conducted investigations also allow to state that, density of oils is in functional relation to refraction coefficient n_D . The higher density of oil is, the higher refraction coefficient value n_D , a also the longer masking properties maintains extract under given desodorisation conditions.

