

ЕТЕРИЧНИ МАСЛА

Предавања - Доц. д-р Наташа Ристовска

ПОИМ

- ⦿ Етерични масла се сложени смеси од органски испарливи материи.
- ⦿ Се раствораат во неполарни органски растворувачи (етер, бензен, петролетер...)
- ⦿ Имаат карактеристичен мирис.
- ⦿ Се излучуваат од специјални секреторни структури на ароматичните растенија.

РАСПРОСТРАНЕТОСТ

- Етеричните масла се среќаваат во голем број растенија (Lamiaceae, Asteraceae, Apiaceae, Myrtaceae, Lauraceae, Pinaceae, ...)
- Кај нижи растенија (лишаи *Evernia* spp.)
- Содржина: во траги, до над 20%.
- Составот на етеричното масло во различни органи на едно исто растение може да биде сличен, но и значително различен.
 - Пример: Етеричното масло на зелен, зрел плод, лист и корен на магнонос се разликува според доминантните состојки.
- Етеричното масло може да биде слободно, или сврзано во форма на гликозиди.

ЛОКАЛИЗАЦИЈА

- ◎ Етеричното масло се натрупва во различни органи: листови, плодови, цветови, кори, корени и др.
 - Цвет од камилица, пупка од каранфилче
 - Лист од нане и маточина
 - Кора од циметно дрво, сандалово и дрво на клека
 - Корен на магнонос
 - Ризом на перуника
 - Перикарп од плодот на агруми
 - Плод на анис и морача
 - Семе од морско оревче
- ◎ Во зависност од локализацијата, етеричното масло може да биде:
 - **Егзогено** (во жлезди и жлездести влакна на површината на епидермот)
 - **Ендогено** (во повеќеклеточни жлезди сместени во паренхимот на ткивата)

ДОБИВАЊЕ НА ЕТЕРИЧНИ МАСЛА

- ⦿ Дестилација со водена пареа
- ⦿ Цедење
- ⦿ Екстракција со органски растворувач
- ⦿ Анфлераж метод
- ⦿ Екстракција со суперкритичен CO₂.



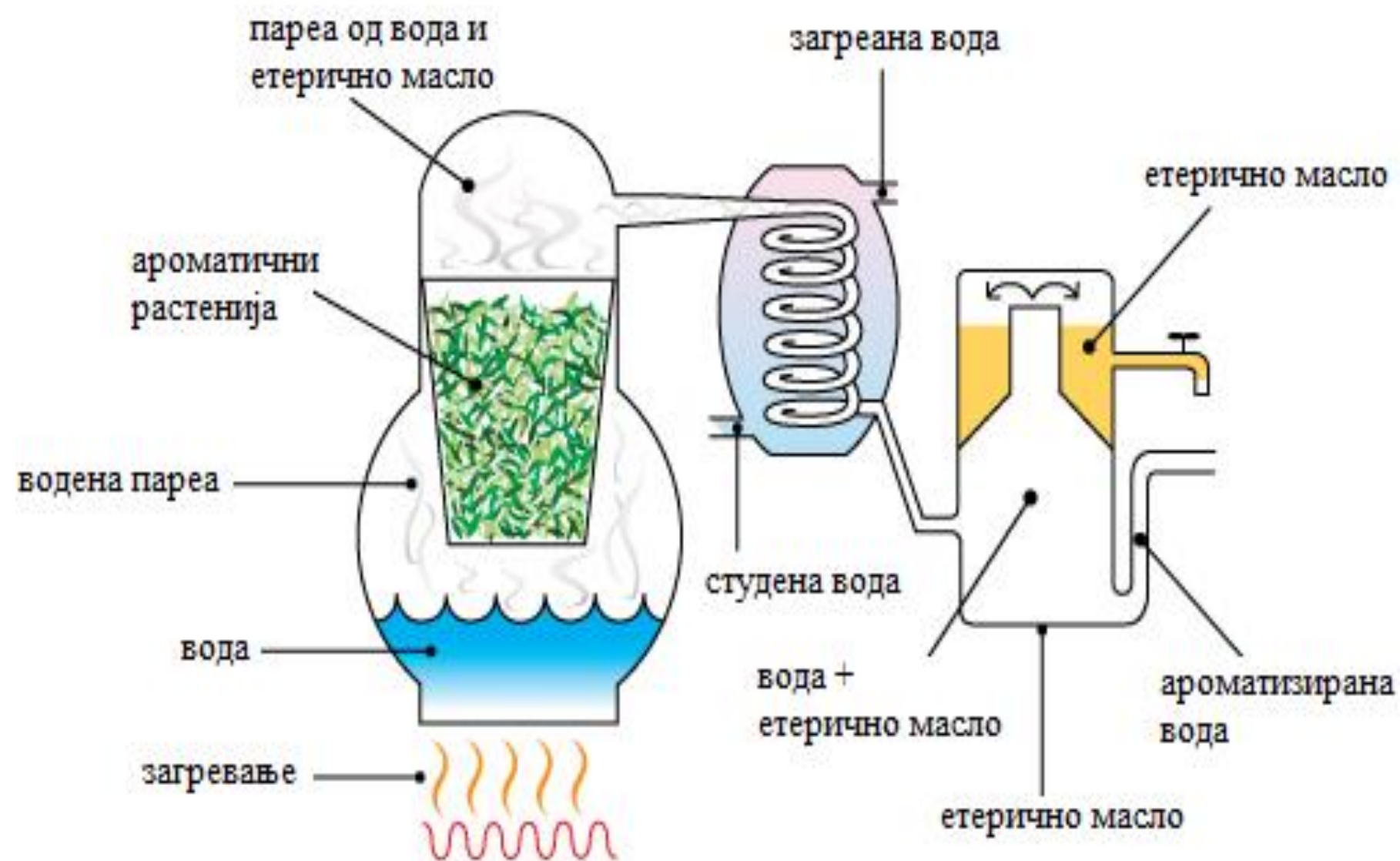
ДЕСТИЛАЦИЈА СО ВОДЕНА ПАРЕА

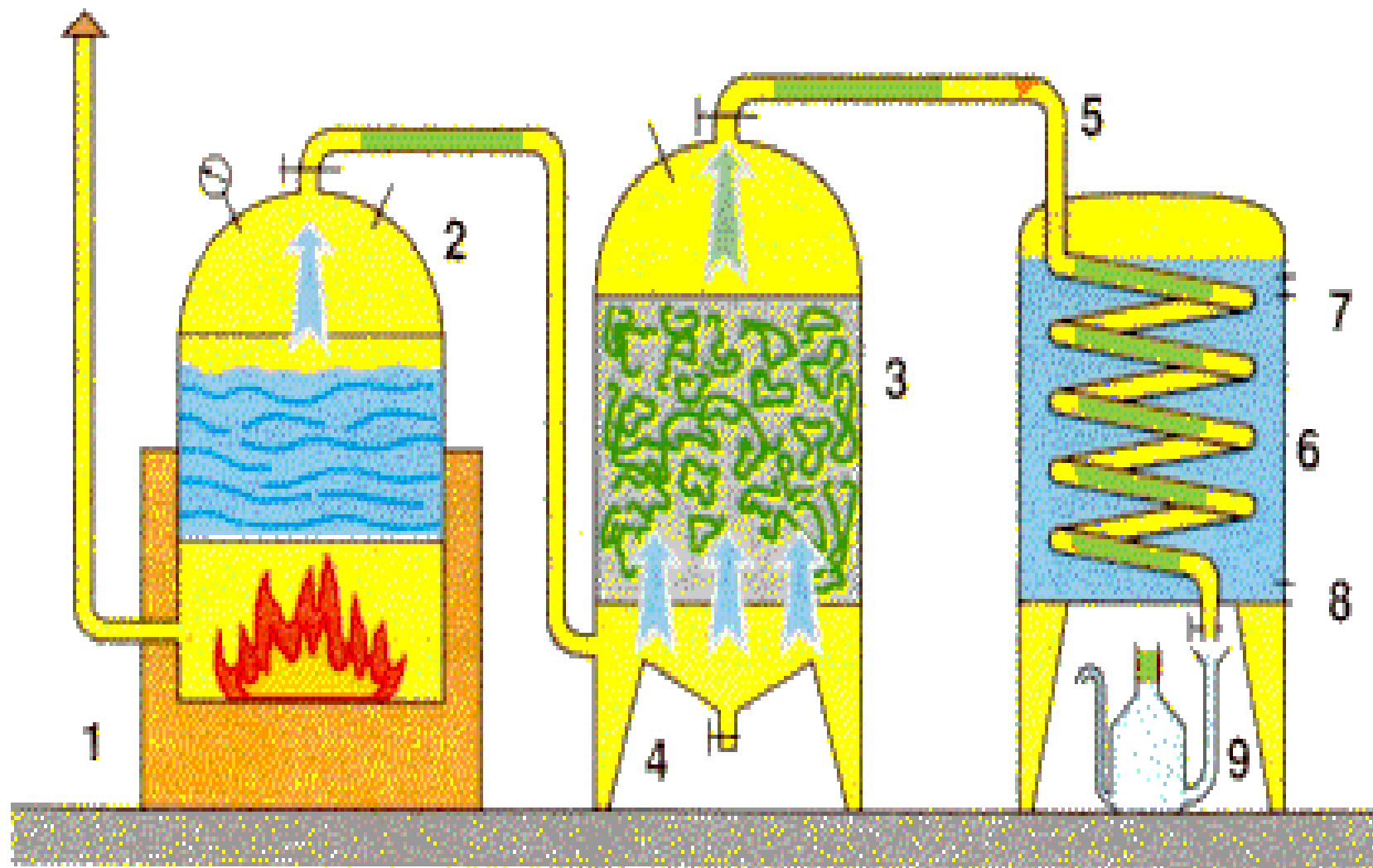
Постапки:

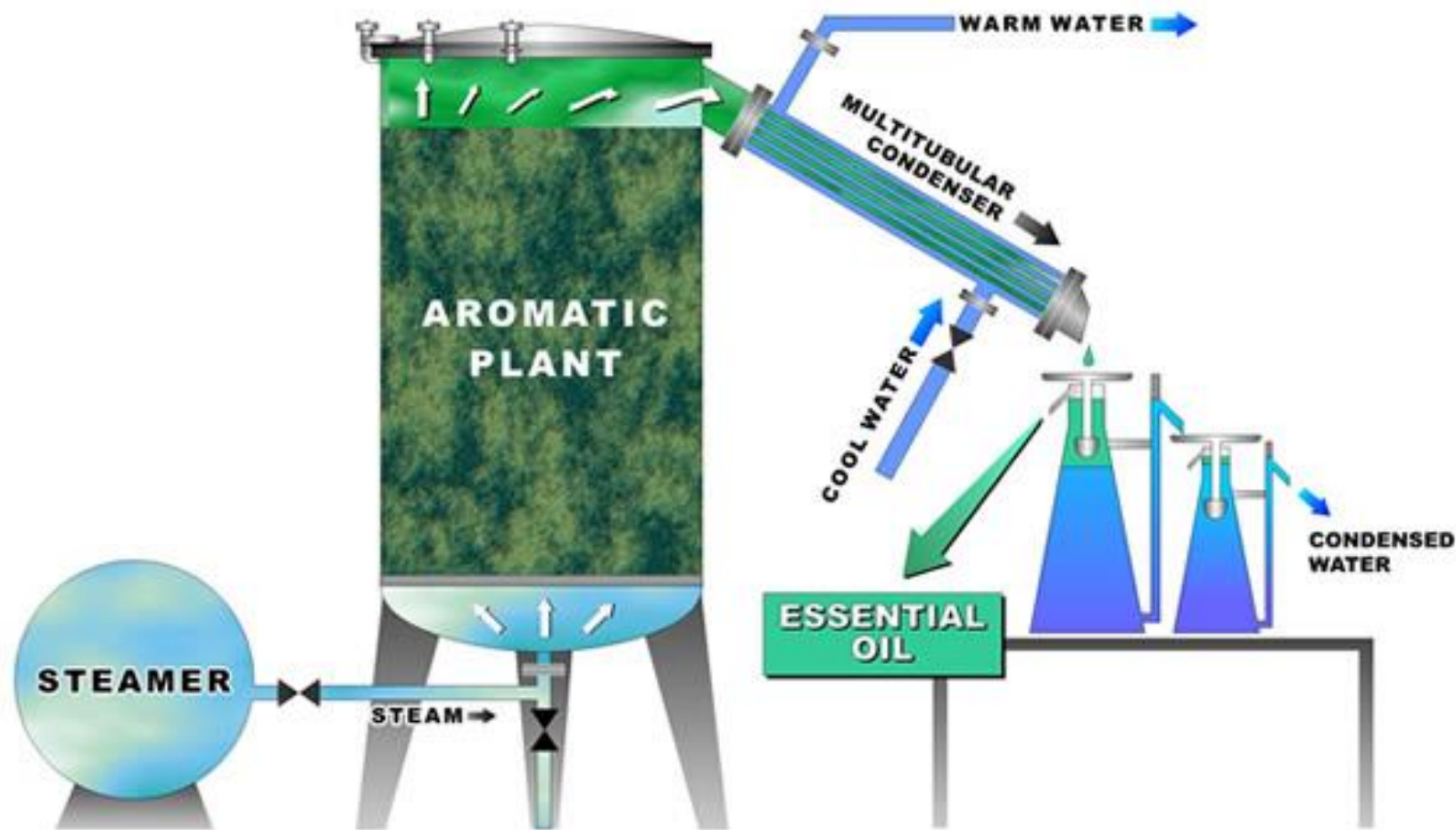
- ◉ Варење на иситнетиот растителен материјал во вода (најстар и најрентабилен начин за добивање на термостабилни етерични масла)
- ◉ “Продувување” на водена пареа под притисок (1-3 bar)
- ◉ Дестилација под намален притисок за термолабилни етерични масла (етерично масло од каранфилче)
- ◉ Хидродифузија - пропуштање на водена пареа низ растителни делови поставени на решетки; (лесноиспарливи масла од лаванда)

Принцип: Далтонов закон

- ◉ Последица: двете немешливи течности дестилираат на температура пониска од ТВ на нискоиспарливата компонента (водата).







- Прво дестилираат најлесно испарливите етерични масла.
- Можно е фракционирање.
- Најефтина постапка.

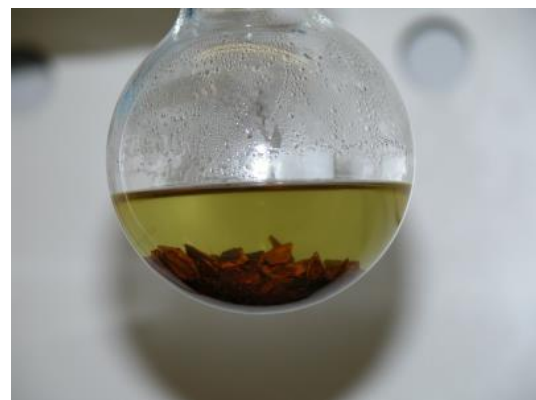
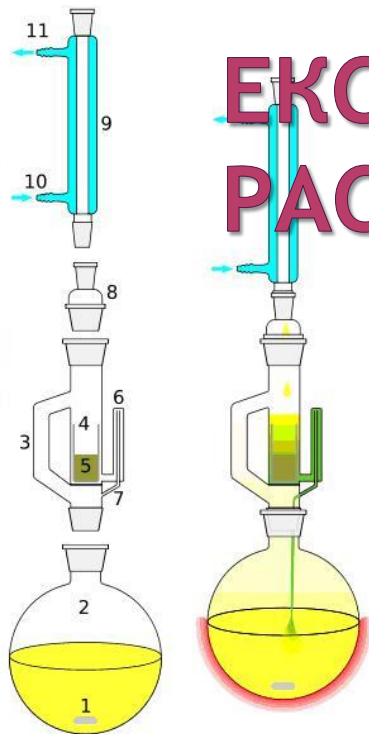
ЦЕДЕЊЕ

- ⦿ Најстара позната постапка.
- ⦿ Добивање на етерични масла од плодови.
- ⦿ Етеричното масло е сместено во перикарпот, во шизо-лизигените шуплини под епидермот.
- ⦿ *Рачно цедење*, пресување (слугна процес; истиснатото масло се фаќа со сунѓери)
- ⦿ *Механичко цедење* со хидраулични преси (смеса од масло, вода и перикарп)

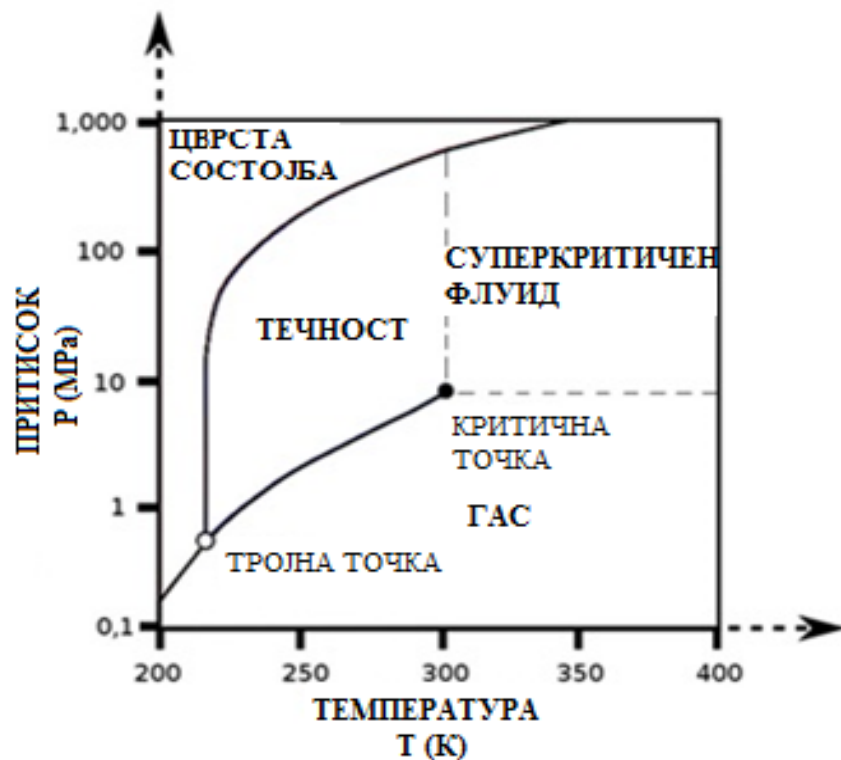


ЕКСТРАКЦИЈА СО ОРГАНСКИ РАСТВОРУВАЧ

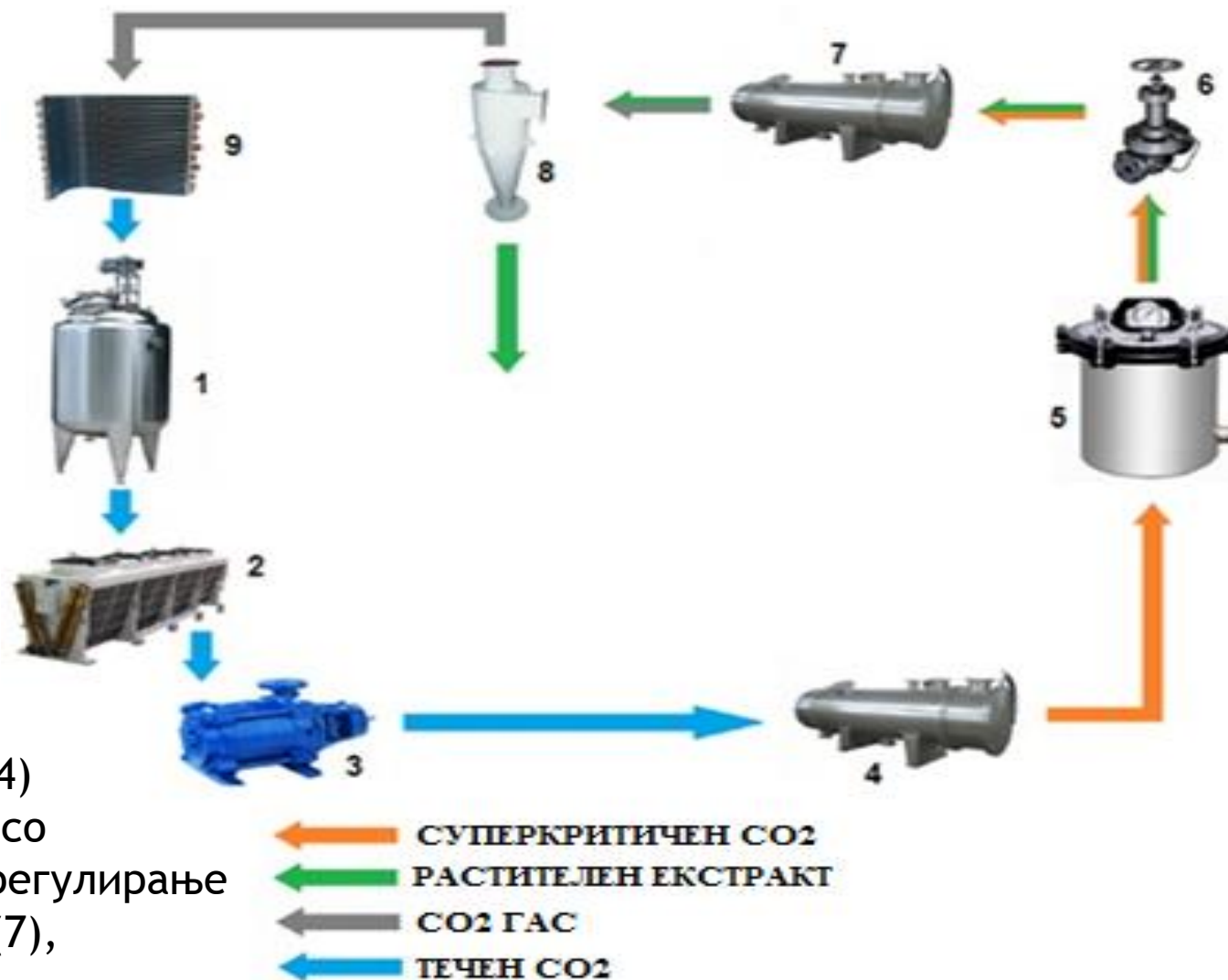
- ◉ Добивање етерични масла од ароматични сировини во кои се застапени со мал процент, или се термолабилни.
- ◉ Органски растворувачи како екстракциони средства: хексан, халогени деривати на метан, ...етанол
- ◉ Постапка на рефлуксија или со екстрактори за континуирана екстракција.
- ◉ По отпарување на растворувачот од екстрактот се добива остаток **конкрет**: восок+масно масло+етерично масло



ЕКСТРАКЦИЈА СО СУПЕРКРИТИЧЕН CO₂



(1) резервоар, (2) ладилник, (3) пумпа, (4) разменувачот на топлина, (5) реактор со растителен материјал, (6) вентил за регулирање на притисок, разменувач на топлина (7), сепаратор (8).



ЕКСТРАКЦИЈА СО СУПЕРКРИТИЧЕН CO₂

- ⦿ Екстракција со CO₂ при критични услови ($p=73,8\text{bar}$, $T=31,1\text{ }^{\circ}\text{C}$)
- ⦿ Предности на течниот CO₂ во однос на други флуиди:
 - Природен производ селективен
 - Хемиски инертен лесно достапен
 - Нетоксичен евтин
 - Лесен за отстранување чисти екстракти и етерични масла
- ⦿ Добивање на етерични масла и адитиви во прехранбена индустрија

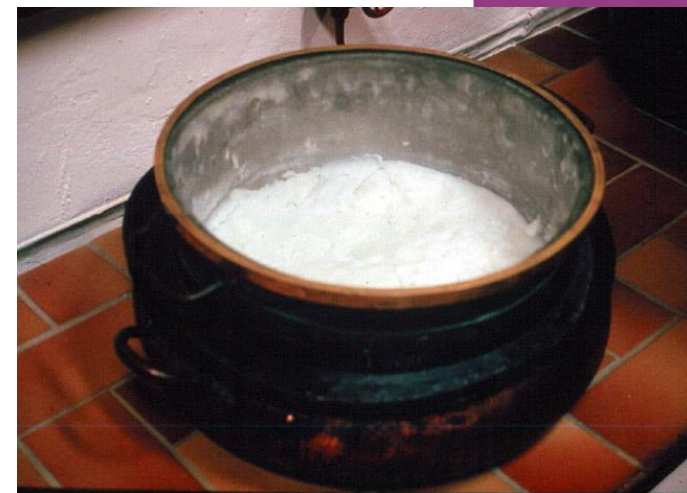
АНФЛЕРАЖ МЕТОД

Ладна анфлераж постапка:

- Свежо собрани цветови (мимоза, јасмин, роза) се поставуваат преку стаклена рамка премачкана со индиферентна маст.
- По неколку денови се заменуваат цветовите со нови.
- Масната подлога се заситува со етеричното масло: се добива мирисна маст - *помада*.
- Етеричното масло од помадата се издвојува со екстракција од етанол, при што се добива *апсолут*.

Топла анфлераж постапка:

- Етеричните масла преминуваат во масната подлога по пат на дигестија.





Цена на масло: 10000 \$ за kg



1500000 цветови
за добивање на 1
lb етерично
масло



ENFLEURAGE

La fleur fraîche est en contact avec le corps gras étendu en couches minces sur des châssis de verre.



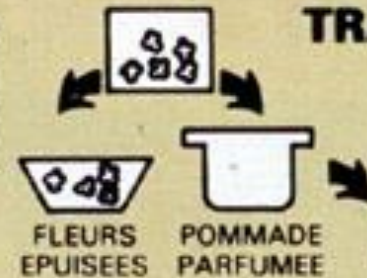
IMPREGNATION
SUR CHÂSSIS

MACERATION

Procédé à chaud dans les corps gras fondus, on immerge les fleurs jusqu'à saturation.



EAU CHAUDE
MACERATION

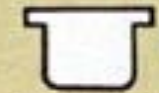


FLEURS
EPUISEES

POMMADE
PARFUMEE

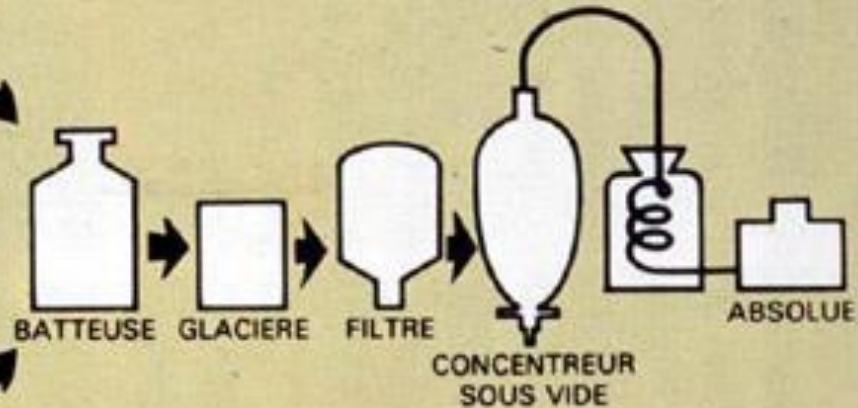


FILTRAGE



POMMADE
PARFUMEE

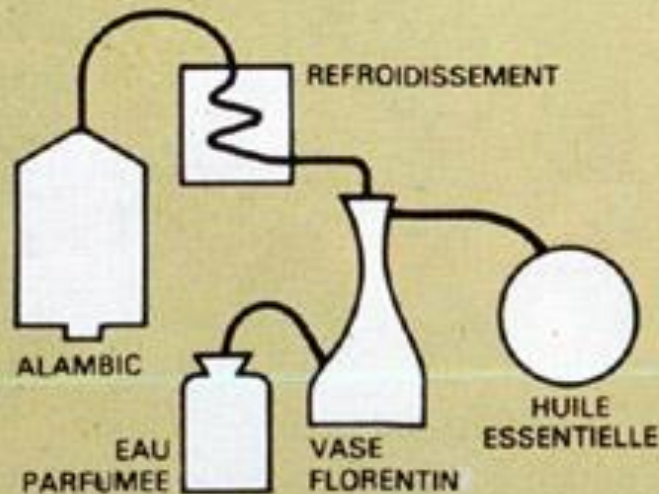
TRAITEMENT PAR LES GRAISSES



les pommades parfumées sont "épuisées" à l'alcool et concentrées sous vide pour obtenir "l'absolue".

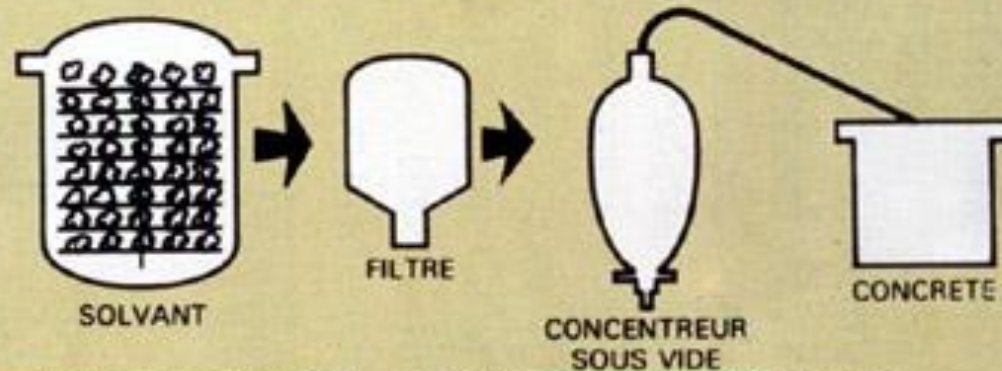
DISTILLATION

ENTRAINEMENT A LA VAPEUR D'EAU



EXTRACTION PAR SOLVANTS

HEXANE OU BENZENE OU ALCOOL



épuisement des fleurs par des macérations successives dans le solvant, puis évaporation et concentration sous vide pour obtenir la "concrète", qui traitée par l'alcool, glacée et filtrée, produira "l'absolue".

ПРЕЧИСТУВАЊЕ НА ЕТЕРИЧНИТЕ МАСЛА

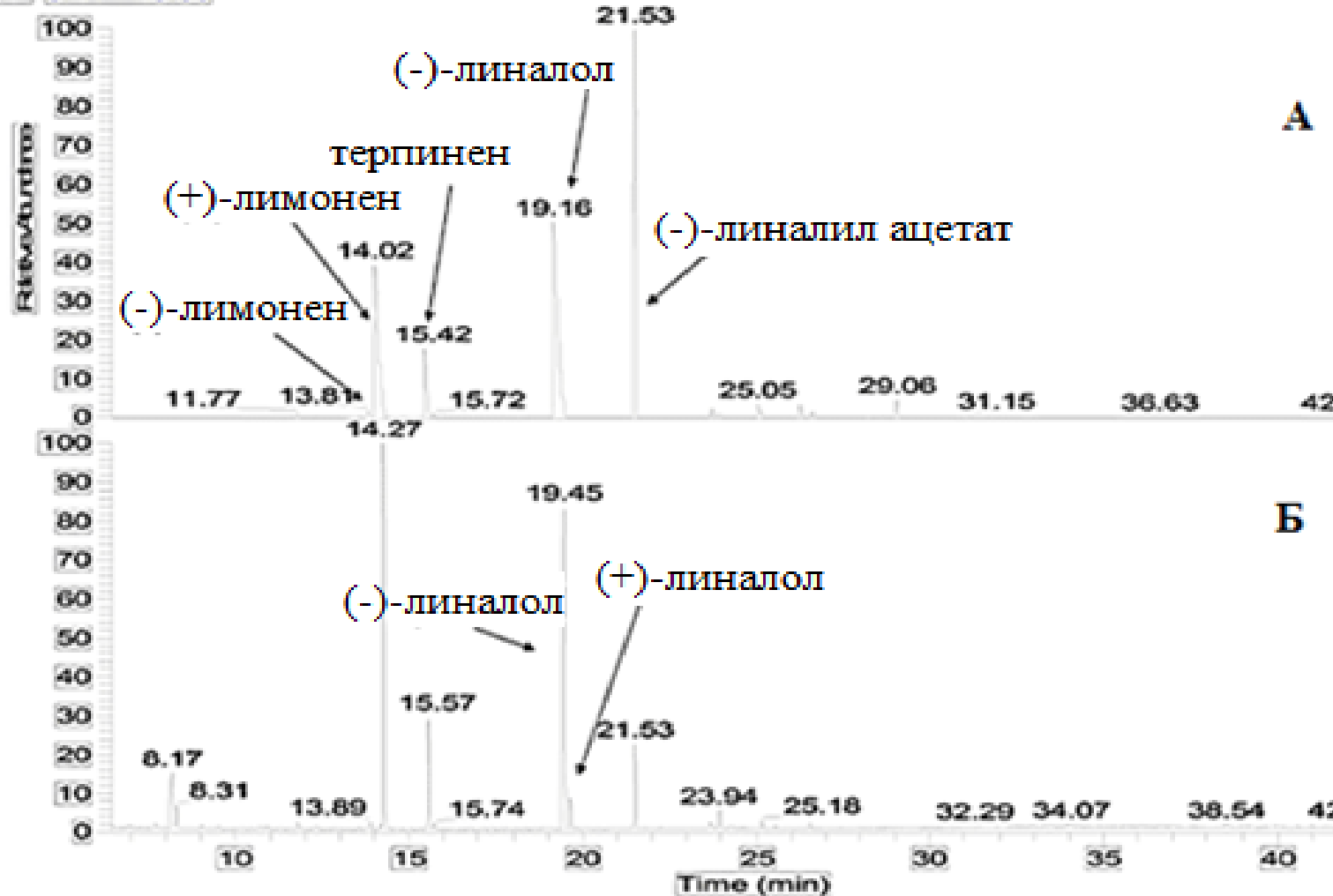
- Отстранување на вода: сушење со безводен Na_2SO_4 .
- Отстранување на исталожени механички нечистотии: филтрирање, декантација.
- Отстранување на лесно испарливите алкани, алкени, ацетилени со отпарување (евапорирање).
- Одделување на одредени видови етерични масла: фракциона дестилација.
- Третмани на обезбојување, неутрализација и рактификација.

ИДЕНТИФИКАЦИЈА НА ЕТЕРИЧНИ МАСЛА

- Гаснохроматографска анализа (GC)
- Тенкослојна хроматографија (TLC)
- Хемиска анализа
 - Етерично масло од каранфилче: еугенол + FeCl_3
 - Терпентин + јод
 - Црн синап + AgNO_3

ИДЕНТИФИКАЦИЈА НА ЕТЕРИЧНИ МАСЛА

RT: 6.41 - 43.33



A

Инструментални параметри:
Колона: 50m * 0,32 mm id * 1,05 μ m HP-5 (β -72) Agilent
Инјектор: split , 25:1, 250 °C, 1 μ l
Детектор: FID 300 °C
Температурен градиент на печка: од 50 °C до 280 °C за 2 min, дополнително време 50 min
Гас носач: хелиум, константен p = 85 kPa

Б

Гаснохроматографска анализа (GC) на етерично масло од бергамот (А- цедење, Б- дестилација)

ИДЕНТИФИКАЦИЈА НА ЕТЕРИЧНИ МАСЛА

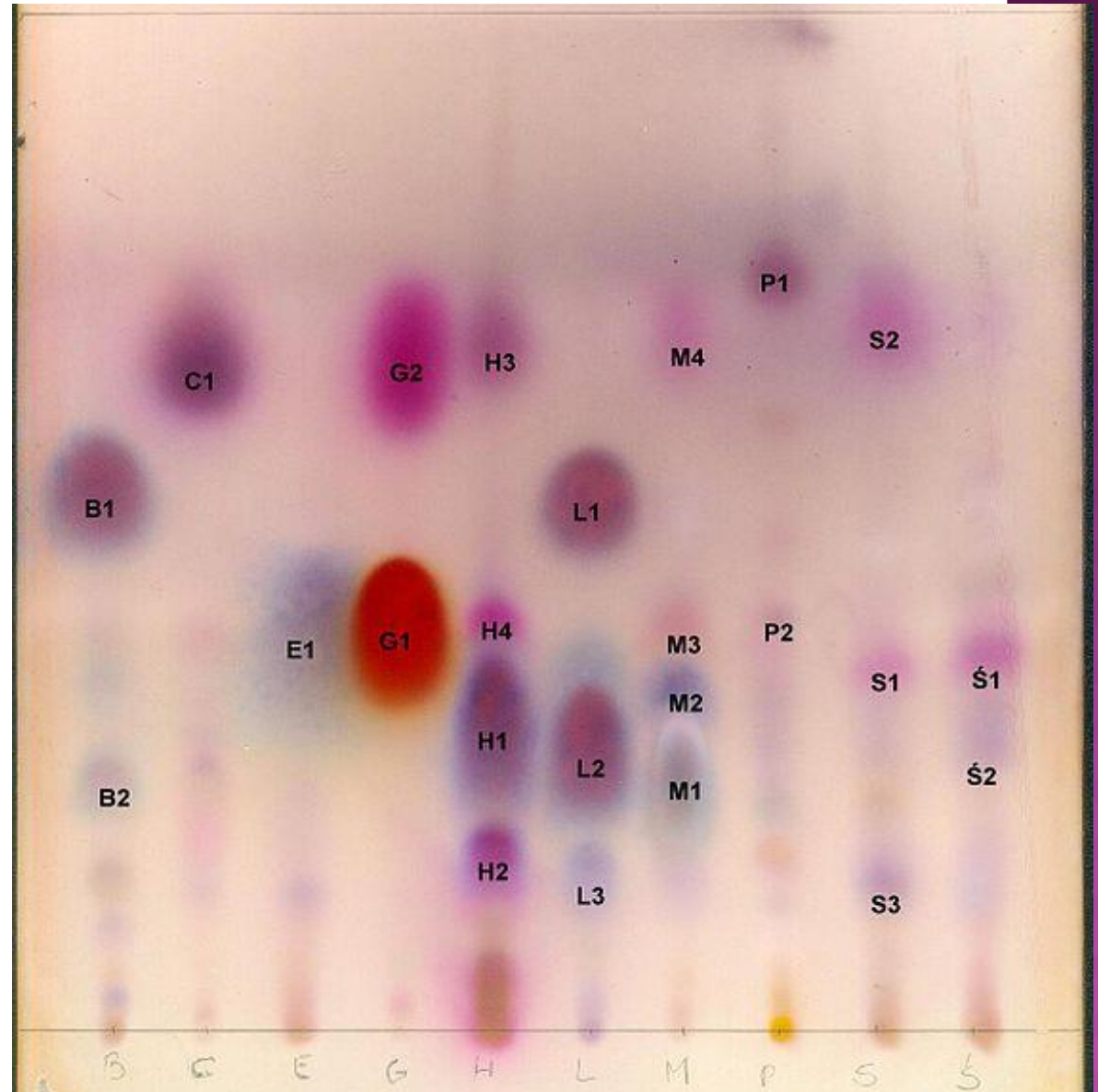
TLC хроматограм на етеричните масла (од лево кон десно): бергамот, кедар, еукалиптус, сизигиум, лаванда, мента, портокал, бор, смрча;

Стационарна фаза: силика гел G

Мобилна фаза: толуен – етил ацетат (93:7 v/v),

Визуелизација: ванилин во H_2SO_4 и загревање.

Идентификувани компоненти: B1 и L1 - линалол, B2 и L2 – линалил ацетат, E1 - цинеол, G1 - еугенол, G2 - кариофилен. Многу веројатно C1 е кедрол, M3 е ментол, а P1 - лимонен.



ИСПИТУВАЊЕ НА ЕТЕРИЧНИТЕ МАСЛА

- Органолептичко испитување: мирис, вкус, боја
- Определување на физички параметри: агол на оптичка ротација, релативна густина, индекс на рефракција, точка на замрзнување, растворливост во етанол
- Определување на хемиски својства: киселински број, естерски број, хемиска анализа на составот (инструментални методи)
- Присуство на алкохол (при мешање со вода се образува млечно-бела емулзија)
- Примеси од масно масло (по 24 часа на филтерната хартија остануваат мрсни траги)
- Дополнителни испитувања за утврдување на присуство на други специфични примеси.

ФИЗИЧКИ СВОЈСТВА НА ЕТЕРИЧНИ МАСЛА

- ⦿ Етеричните масла се бистри, безбојни или обоени течности.
- ⦿ Некои масла на температура под 18 °C се вцврснуваат: цврст дел - стереоптен и течен дел - елеоптен.
- ⦿ Не се раствораат во вода (неколку капки во 1L), а се раствораат во органски растворувачи и масни масла.
- ⦿ Имаат поголема густина од масните масла (0,8-1,07).
- ⦿ $T_B = 150-300\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\eta=1,45-1,60$
- ⦿ Најчесто пријатно мирисаат, а вкусот им е ароматичен, ладат, горчат, лутат и сл.

ХЕМИСКИ СВОЈСТВА НА ЕТЕРИЧНИ МАСЛА

- ⦿ Хемиските својства произлегуваат од хемискиот состав.
- ⦿ Свежо добиените етерични масла покажуваат неутрална до слабокисела реакција.
- ⦿ Со стоење се зголемува киселоста поради присуството на слободни киселини.
- ⦿ При подолго стоење оксидираат, потемнуваат и се осмолуваат.
- ⦿ Препорака: етеричните масла да се чуваат во темни шишенца, добро затворени, на темно, на температура до 20 °C.

ХЕМИСКИ СОСТАВ

Сложени смеси од различни органски соединенија:

1. Терпени (најголем удел)

- Монотерпени и сесквитерпени

2. Ароматични соединенија

- Фенилпропаноиди

3. Соединенија од различно биосинтетско потекло

- Деградациони продукти на масни киселини
- Продукти на терпени
- Соединенија што содржат азот
- Соединенија што содржат сулфур

ТЕРПЕНИ

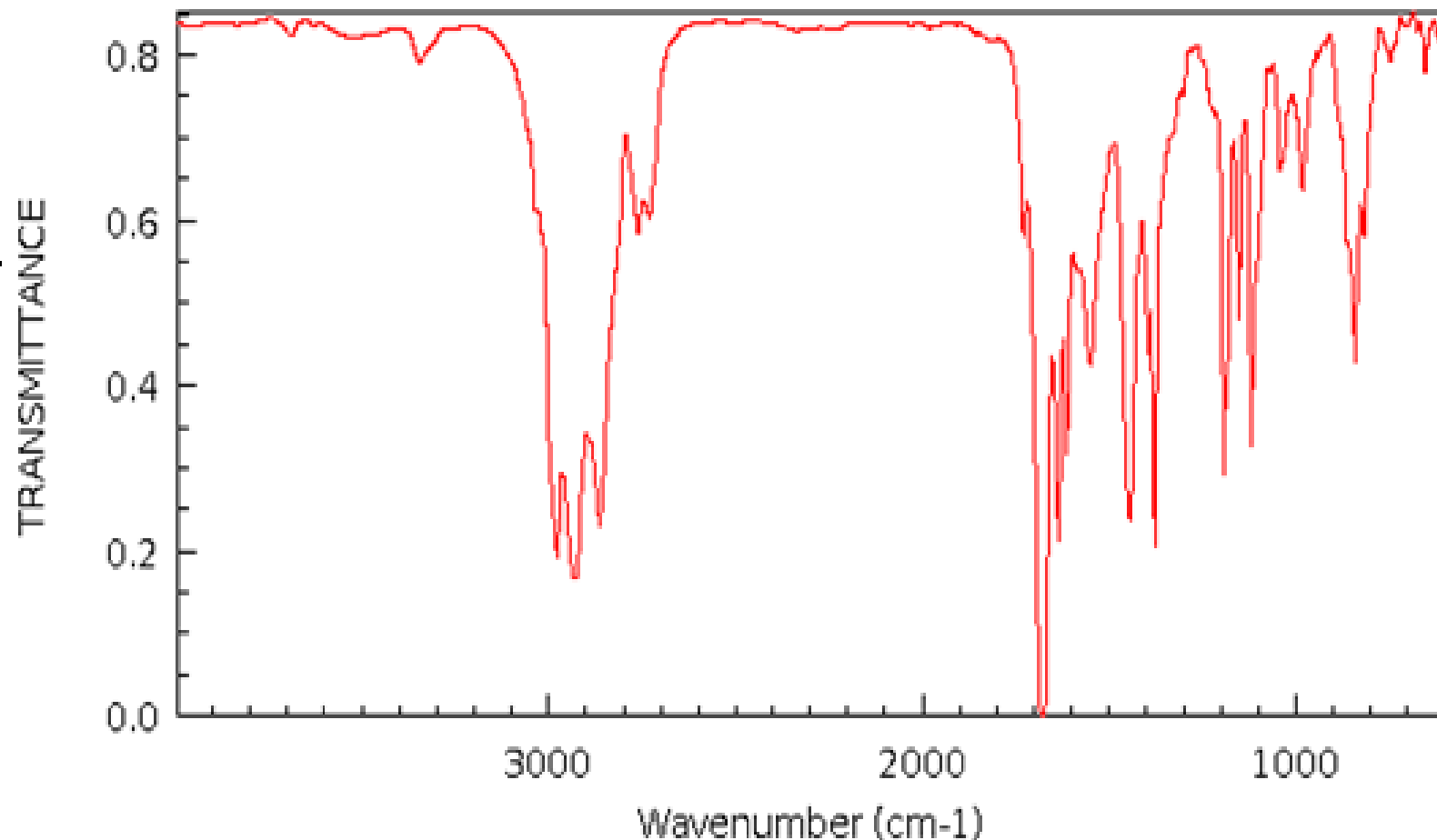
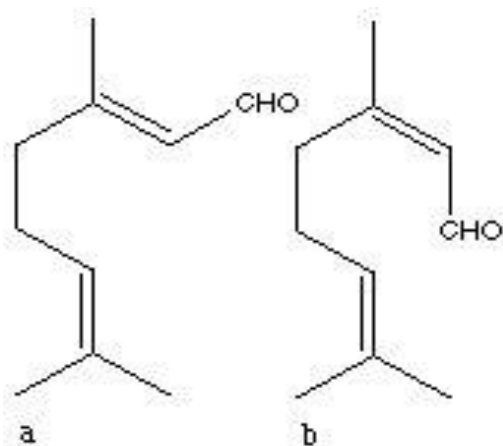


- Носители на миризливите својства на етеричните масла
- Pinaceae - иглолисни (боровидни)
 - Ариш, бор, ела, златен ариш, кедар, смрча и др.
- Lamiaceae - зачински билки (усноцветни)
 - босилек, нане, рузмарин, жалфија, чубрица, мајоран, оригано, мајчина душичка, лаванда,
- Apiaceae - штитоцветни скриеносеменици
 - ким, магдонос, морков, кориандер, копар, ким, анасон, пашканат, целер и др.
- Оптички активни, содржат еден енантиомер.
 - (+)- S-линалол во етерично масло од кориандер;
 - (-)-R-линалол во масло од лаванда.



МЕТОДИ ЗА ИДЕНТИФИКАЦИЈА НА ТЕРПЕНИ

- Инфрацрвена спектроскопија
- C-H валентната вибрација $2700\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$,
- C=O валентна вибрација со максимум на околу 1700 cm^{-1} .



ДЕЈСТВО НА ЕТЕРИЧНИ МАСЛА

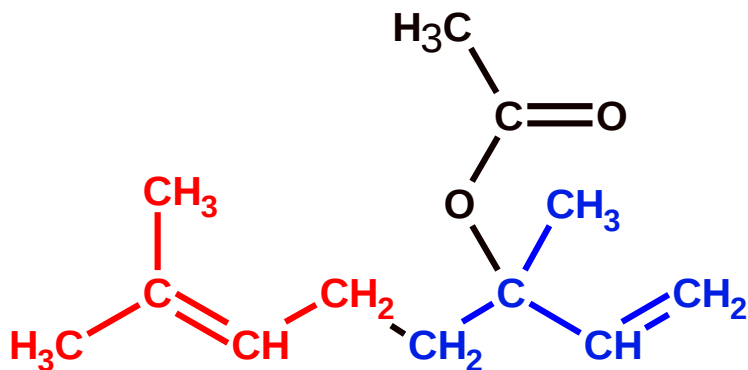
- ⊙ Антисептично и дезинфициентно:
 - мајчина душичка, тимјан, еукалиптус, анасон, лаванда, лимон
- ⊙ Диуретично
 - смрека, магнонос
- ⊙ Антиинфламаторно
 - камилица, ајдучка трева
- ⊙ Седативно
 - валеријана, маточина, лаванда, рузмарин
- ⊙ Рубифациентно дејство
 - Лекување ревматизам, настинки, невралгии (камфор, борнеол, цинеол, пинени)
 - Дигестивно и стомахично: цимет, нане, каранфилче

ПРИМЕНА НА ЕТЕРИЧНИ МАСЛА





ЕТЕРИЧНИ МАСЛА - ПАРФЕМИ



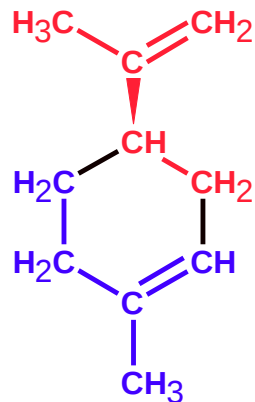
Linalyl acetate

- ⦿ Естерот линалил ацетат е компонента на етеричното масло добиено од лаванда.
- ⦿ Честопати се додава во парфемите.



ЕТЕРИЧНИ МАСЛА - СРЕДСТВА ЗА ЧИСТЕЊЕ

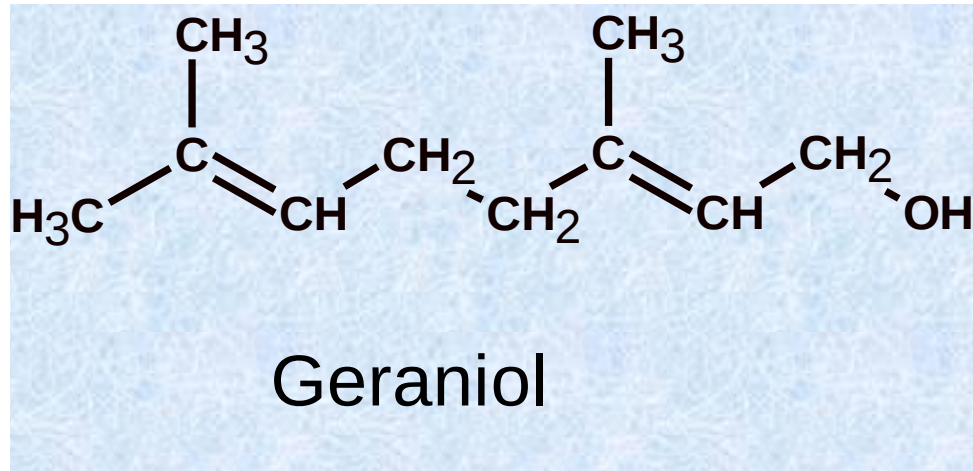
- ⦿ Етеричното масло од лимон, познато како лимоново масло, го содржи монотерпенот d-лимонен.
- ⦿ Позната е неговата способност да се однесува како природен растворувач и средство за чистење.



Limonene
(skin of citrus fruits)



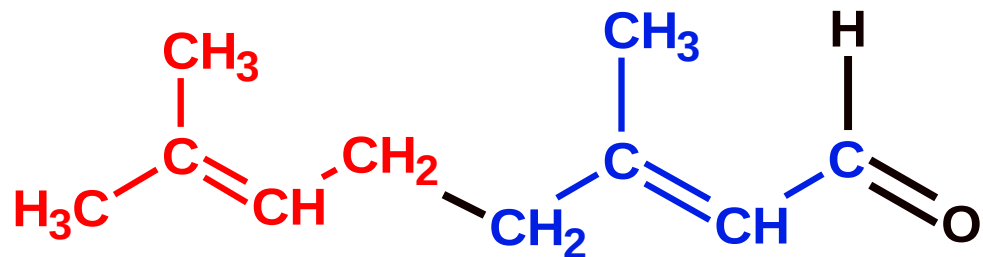
ЕТЕРИЧНИ МАСЛА - КОЗМЕТИКА



- Етеричното масло гераниол се додава во некои козметички препарати за балансирање и ревитализација на кожата.



ЕТЕРИЧНИ МАСЛА - НАСТИНКИ

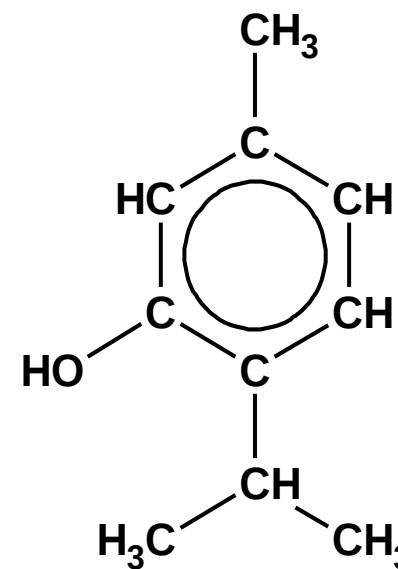


Citral

- Една од состојките на сирупите е терпенот цитрал, кој има улога во ублажувањето на настинките.

ЕТЕРИЧНИ МАСЛА - ЗАБНА ПАСТА

- Етеричното масло тимол има антисептички својства, се додава во некои пасти за заби.



Thymol