



**ХИМИКОТЕХНОЛОГИЧЕН И МЕТАЛУРГИЧЕН УНИВЕРСИТЕТ,
СОФИЯ**

ФАКУЛТЕТ ПО ХИМИЧНО И СИСТЕМНО ИНЖЕНЕРСТВО

КАТЕДРА „ИНЖЕНЕРНА ХИМИЯ“

ДИПЛОМНА РАБОТА

ТЕМА: “Получаване на карамфилово масло чрез дестилация“

ОБРАЗОВАТЕЛНО КВАЛИФИКАЦИОННА СТЕПЕН: МАГИСТЪР

Ръководител на катедра:

/Доц. д-р Чавдар Чилев/

Научен ръководител:

/Доц. д-р Чавдар Чилев/

Дипломант:

/Павлина Здравкова Христова МС 1505/

София, март, 2024 година

Благодарности

Тази дипломна работа е изработена с финансовата подкрепа на ФНИ (договор КР-06 Н37/14).

СЪДЪРЖАНИЕ

СЪДЪРЖАНИЕ.....	I
СПИСЪК НА ФИГУРИТЕ	II
I. ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТ	3
1. Основна характеристика на етеричните масла.....	3
2. Получаване на етерични масла	5
2.1. Дестилация с водна пара	6
2.2. Хидродестилация	8
2.3. Течно-твърда екстракция	10
2.4. Мацерация	11
2.5. Анфлораж.....	13
2.6. Механично извличане.....	14
2.7. Екстракция със свръхкритичен CO ₂	15
3. Същност на процеса дестилация	17
3.1. Хидродифузия	17
3.2. Хидролиза	18
3.3. Ефект на топлината.....	18
II. ЦЕЛ И ЗАДАЧИ.....	19
III. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНА ЧАСТ	20
1. Характеристика на използваната твърда фаза.....	20
1.1. Разпространение.....	20
1.2. Отглеждане	21
1.3. Химичен състав.....	22
1.4. Приложение и ползи	23
2. Експериментална инсталация и ход за провеждане на експериментите	25
2.1. Фактори, оказващи влияние върху процеса	25
2.2. Отделяне на етеричното масло от хидрозола	28
2.3. Схема на използвания за анализ апарат.....	29
3. Обсъждане на опитните резултати	30
3.1. Добив на етерично масло	31
3.2. Влияние на скоростта на нагряване	32
3.3. Общите разходи.....	33
IV. ИЗВОДИ	36
V. ЛИТЕРАТУРА.....	38

СПИСЪК НА ФИГУРИТЕ

Фигура 1 Компоненти в етеричните масла спрямо структурата [63]	4
Фигура 2 Парна дестилация [12]	7
Фигура 3 Хидродестилация [12]	9
Фигура 8 Карамфил – пъпки [62]	21
Фигура 9 Карамфилово дърво [61]	21
Фигура 10 Структура на евгенол ($C_{10}H_{12}O_2$)	22
Фигура 11 Структура на изоевгенол ($C_{10}H_{12}O_2$)	22
Фигура 12 Структура на евгенол ацетат ($C_{12}H_{14}O_3$)	23
Фигура 13 Структура на β -кариофилен ($C_{15}H_{24}$)	23
Фигура 14 Схема на опитна инсталация за получаване на етерично масло чрез хидродестилация	26
Фигура 16 Електронна везна (KERN PCB)	27
Фигура 15 Снимка на опитна инсталация за получаване на етерично масло чрез хидродестилация	27
Фигура 17 Делителна фуния за разделяне на хидрозол	28
Фигура 18 Схематично представяне на HPLC устройство [54]	29
Фигура 19 Количество масло получено след гравитационно утаяване на дестилата	31
Фигура 20 Процентен добив по отношение на времето за получаване	32
Фигура 21 Енергия на изпарение, [kJ]	33
Фигура 22 Цена на маслото спрямо количеството добит дестилат	34
Фигура 23 Цена на електричество спрямо количеството добит дестилат	35
Фигура 24 Нетна печалба за 100kg начална суровина спрямо количеството добит дестилат	36

УВОД

Поради засиления интерес към природосъобразния живот в наши дни се наблюдава използването на все повече натурални вещества в козметичната, фармацевтичната, хранително-вкусовата и селскостопанската промишленост.

Лечебните растения са сред основните източници на биологично активни вещества. Биоактивните вещества са вторични метаболити, които растенията могат да използват, за да се защитят срещу микробни инфекции, нашествия от насекоми и тревопасни животни. Установено е, че много от тези биоактивни вещества са фармацевтично и медицински важни, като евгенол, аскаридол, цинеол и много други [1]. Методът, използван за извличане на тези вещества от растенията, е от решаващо значение, тъй като може да повлияе на крайното качество и добива на биоактивните вещества, особено когато тези вещества са чувствителни и могат да претърпят разлагане. Следователно оптимизираните методи за извличане са важни за намаляване на разходите за обработка, времето, енергия и подобряване на добива. Конвенционалните методи за извличане, като нагряване или кипене, имат отрицателно въздействие върху качеството и добива на ценни вещества. Биоактивните вещества могат да бъдат загубени поради хидролиза, окисление и/или йонизация по време на тези процеси на извличане. Изборът на метод също така оказва влияние на апаратурното оформление както и на икономичността на процеса. Нови методи, включително извличане с помощта на ултразвук и микровълни, се оказват обещаващи техники за извличане на активни вещества от растения и билки [2].

В продължение на хиляди години етеричните масла те са били много използвани за широк спектър от приложения - от медицински цели до козметична употреба. За да се създаде етерично масло, активните съставки трябва да бъдат извлечени – най-често от растения [1]. Етеричните масла представляват малка част от състава на растенията, но придават характерните свойства, за които ароматните растения се използват във фармацевтичната, хранителната и парфюмерийната промишленост. Етеричните масла имат сложен и променлив състав, състоящ се от множество съставки, особено въглеводороди и кислородни съединения. Поради това е важно естественото съотношение на компонентите да се поддържа по време на извличането на етеричните масла.

Има голямо разнообразие от методи за извличане на етерични масла. Всеки метод прилага различни количества температура и налягане, което в крайна сметка се отразява на качеството на полученото етерично масло. В зависимост от използваната суровина и разположението на етеричното масло в суровината трябва да се подбере подходящ метод за извличане. За проектирането на съоразения за добив на масло е важно също така да се изясни степента на извличане, видът на дифузионния процес както и факторите, които му оказват влияние.

Етеричните масла, техните фракции и изолати се използват като в храни, парфюмерия, козметика, като фини химикали, в фармацевтична промишленост и за терапия. Те се използват като такива или в разредени форми в начинаещия сектор на ароматерапията. Отпадъчните продукти от процесите на извличане на етерични масла биват подценявани като полезен източник на ценни вещества.

Употребата на синтетични консерванти и химически добавки в храната, в продуктите за лична хигиена може да доведе до дегенеративни заболявания [53]. В днешно време се отдава голямо внимание към здравословните продукти с естествен произход. Карамфилът е високо ценена подправка, използвана като хранителен консервант и за различни терапевтични цели. Етеричното масло от карамфил и неговият основен активен компонент, евгенол, имат антибактериално, противогъбично и антисептично

действие. Карамфиловото масло има силно инхибиращо действие върху различни бактерии [21]. Високото съдържание на етерично масло в карамфиловите пъпки го прави подходяща суровина за извършване на експерименти за добиване на масло в лабораторни условия. В тази дипломна работа ще разгледаме метод за получаване на карамфилово масло чрез хидродестилация.

I. ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТ

1. Основна характеристика на етеричните масла

Етеричните масла обикновено се получават от растителни материали като цветя, листа или плодове чрез парна дестилация. Но те могат да бъдат получени и чрез синтез, екстракция с разтворители или чрез механично пресоване.

Етеричното масло, определяно също като есенция, летливо масло или етеролеум, е сложна смес от летливи съставки от различни терпени, сесквитерпени или ароматни съединения (напр. производни на фенилпропан), биосинтезирани от живи организми. Най-често етеричните масла са продукти с растителен произход, които се извличат от специални секреторни структури на растенията. Освен висшите растения е известно, че някои сухоземни и морски животни, насекоми, гъби и микроорганизми също биосинтезират летливи съединения напр. мускус, цибетка и кашалот [3], [4]. Поради забраната за извличане на етерични масла на животинска основа, етеричните масла, които се продават, са изцяло от растителен произход.

Семейства богати на видове съдържащи етерични масла са *Apiaceae*, *Asteraceae*, *Cupressaceae*, *Hypericaceae*, *Lamiaceae*, *Lauraceae*, *Myrtaceae*, *Pinaceae*, *Piperaceae*, *Rutaceae*, *Santalaceae*, *Zingiberaceae* и *Zygophyllaceae* [3], [4].

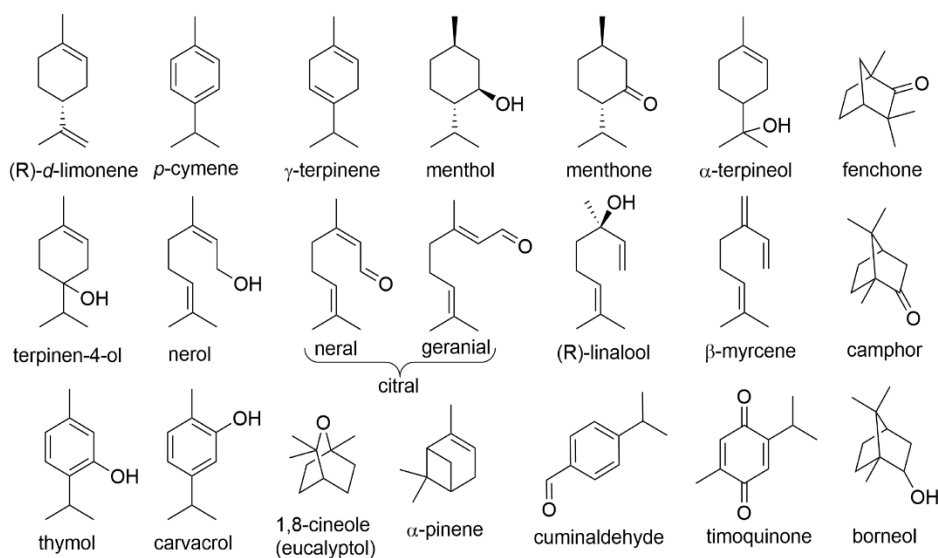
Етеричните масла имат интензивен мирис и неразредени, остър, парещ вкус. Най-често етеричните масла са по-леки от водата, но се срещат и масла, по-тежки от нея, например масло от евгенолен босилек, карамфилово масло, канелено масло и др. При стайна температура най-често те са леко подвижни прозрачни течности, безцветни или оцветени в различни цветове. Чисти растителни вещества като ментол, ванилин или камфор също понякога се наричат етерични масла. Те обаче съществуват като кристални твърди вещества.

Етеричните масла са с маслоподобна консистенция и са слабо разтворими във вода. Добре разтворими са в неполярни органични разтворители: бензин, петролев етер, етилов (серен) етер, етилов спирт, а също така в растителни и животински мазнини. Тези важни свойства на етеричните масла се използват за извличането им от растителните суровини и последваща преработка [5]. Етеричните масла са летливи, изпаряват се лесно и за разлика от мазнините върху лист хартия не създават трайно мазно петно. Етеричните масла са чувствителни към светлина и кислород и затова се съхраняват затворени в кафяви бутилки и се на възможно най-хладно и сухо място.

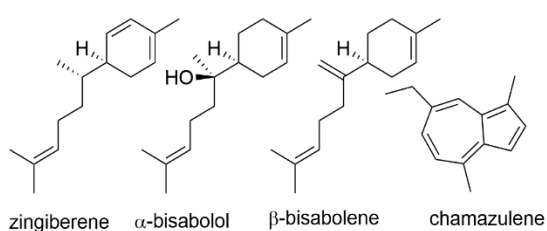
Етеричните масла могат да съдържат летливи съединения от терпеноиден или нетерпеноиден характер (фигура 1). Всички те са въглеводороди и техните окислени производни. Някои може също да съдържат производни на азот или сяра. Те могат да съществуват под формата на алкохоли, киселини, естери, епоксиди, алдехиди, кетони, амини, сулфиди и др (фигура 1). Монотерпените, сесквитерпените и дори дитерпените съставляват състава на много етерични масла. В допълнение, фенилпропаноиди, мастни киселини и техните естери или техните продукти на разлагане също се срещат като летливи [3], [4].

Етеричните масла се образуват в цитоплазмата на специални клетки и най-често се отлагат във „вместилища“. Според местоположението си, тези вместилища се разделят на външни (екзогенни) и вътрешни (ендогенни), на едноклетъчни и многоклетъчни.

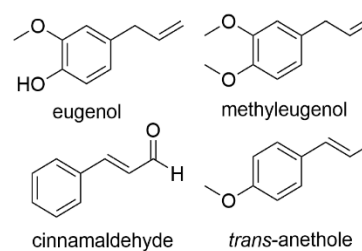
Monoterpenes and monoterpenoids



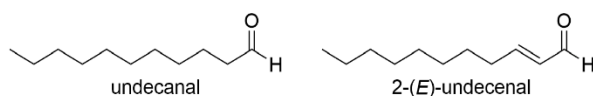
Sesquiterpenes and sesquiterpenoids



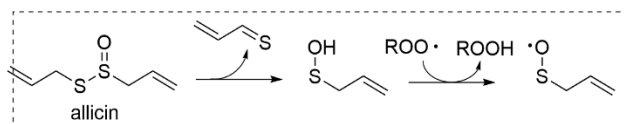
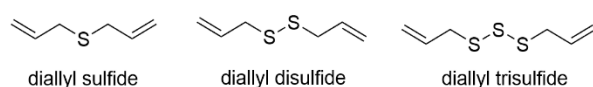
Phenylpropanoids



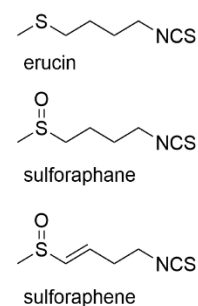
Aldehydes



Sulfides



Isothiocyanates



Фигура 1 Компоненти в етеричните масла спрямо структурата [63]

Външните вместилища са образувания на епидермиса. Намират се между кутикулата и обвивката на клетката. При натрупване между тях кутикулата се издува като купол. Вътрешните вместилища са едноклетъчни и многоклетъчни. Едноклетъчните представляват отделни клетки на паренхима, които отделят и съхраняват етеричното масло. Междуклетъчните вместилища в зависимост от произхода и начина на образуването си са: схизогенни - образуват се чрез отдалечаване на секретиралите клетки една от друга, при което се образува междуклетъчно пространство; лизигенни – образуват се чрез стапяне на стените на група клетки; схизолизигенни – представляват преходна форма между схизогенните и лизогенните вместилища; рексигенни – образуват се чрез разкъсване на клетъчните стени. Вътрешните вместилища са отделени едно от друго или са свързани помежду си [6].

Такива специализирани клетки има обикновено в цветните части, но също и в листата (мента, лавандула, маточина, мащерка и др.); в цветовете и плодовете (портокал, лимон, праскова, пъпеш и др.); в корените (валериан). При някои растения (чай, кафе, какао, тютюн, ванилия и др.), етеричните масла са свързани със захари и гликозиди и не издават мирис [3], [4]. В такива случаи те трябва да бъдат освободени чрез хидролиза на гликозидната връзка. Хидролизата се осъществява като се позволи на ензимните реакции да протичат по време на увяхването преди дестилацията на пресни растителни материали.

Етеричните масла често част от молекулни вериги и/или смоли. Те се освобождават от такива продукти чрез дестилация. Познаването на характерните за всяко етерично – маслено растение „вместилище“ е важно, за да се избегнат неправилните начини на прибиране и манипулация, които биха довели до загуба на етерични масла. Етеричните масла могат да бъдат освободени от тяхната матрица чрез вода, пара и суха дестилация [7].

В зависимост от локализирането на етеричните масла в органите на растенията, суровините могат да бъдат: семена (*semen*), плодове (*fructus*), стръкове (*herba*), цветове (*flores*), листа (*folia*), корени (*radix*), коренища (*rhizome*), и кори (*cortex*).

Етеричните масла представляват важен биоресурс за възобновяеми природни продукти. Етеричните масла, техните фракции и изолати се използват в аромати и аромати, храни, парфюмерия, козметика и тоалетни принадлежности, фини химикали, фармацевтична промишленост и терапия [8]. В днешно време България заема важно място в производството на лавандулово масло и розово масло. Въпреки това, този дял от селското стопанство все още има своите незапълнени ниши, по отношение на разнообразието на видовете етеричномаслени растения, които позволяват да бъдат култивирани и да се превърнат в устойчив и печеливш бизнес.

Интерес за страната представляват етеричномаслените растения, които виреят и могат да се култивират не само в традиционните райони, но и в райони, които до този момент по една или друга причина са били извън обсега на етеричната промишленост.

2. Получаване на етерични масла

Етеричните масла могат да бъдат извлечени от различни части на растения чрез различни методи на извличане.

Редица важни агрономически фактори трябва да бъдат взети под внимание, преди да се започне производството на етерични масла, като климат, тип почва, влияние на засушаването, воден стрес и стрес, причинен от насекоми и микроорганизми, размножаване (семена или клонинги) и практики на култивиране. Други важни фактори включват точното знание коя част от растението ще се използва, местоположението на маслените клетки в растението, времето на прибиране на реколтата, метод на прибиране, съхранение и подготовка на суровината преди извличане на етерично масло [9].

Производството на етерични масла и методът, използван за извличане на етерично масло, обикновено зависят от използваната суровина. Състоянието и формата на материала е друг фактор, който трябва да бъде разгледан. Методът на получаване е един от основните фактори, които определят качеството на етеричното масло. Неподходящата техника за извличане може да доведе до повреда или промяна на действието на химичния състав на етеричното масло. Това води до загуба на биоактивност и качества, напр. може да възникне обезцветяване, неприятна миризма/вкус, както и промяна на физическите свойства като повишен вискозитет. Тези промени в извлеченото етерично масло трябва да се избягват [10].

Добивите на етерично масло варират в широки граници. Най-високите добиви на масло обикновено се свързват с балсами и смоли на растения, като тамян където те могат да достигнат 30–70%. Карамфиловите пъпки и индийското орехче могат да дадат между 10% и 17% етерично масло, докато други като кардамон (около 8%), пачули (3,5%) и копър, звездовиден анасон, семена от кимион и семена от кимион (1-9) %. Добивите на масло са много по-ниски - от хвойна, където 75 кг плодове са необходими за производството на 1 кг масло, градински чай (около 0,15%) и други масла от листа като здравец (също около 0,15%). От 700 кг розови листенца се получава 1 кг розово масло и 1000 кг цветя от горчив портокал са необходими за производството на също само 1 кг масло. Добивите на изцедени масла от плодовиатг кори, като бергамот, портокал и лимон, варират от 0,2% до около 0,5% [11].

В зависимост от характера на растителната суровина и свойствата на етеричните масла за тяхното извличане се избира подходящ метод, позволяващ да се получат най-високи добиви и най-добро качество на продуктите. Най-често използваните методи са:

- Извличане на етерични масла чрез дестилация с водни пари;
- Извличане на етерични масла с органични разтворители (течно-твърда екстракция);
- Извличане на етерични масла с мазнини (мацерация и анфлѳораж);
- Извличане на етерични масла по механичен път.
- Извличане на етерични масла със свръхкритичен CO₂

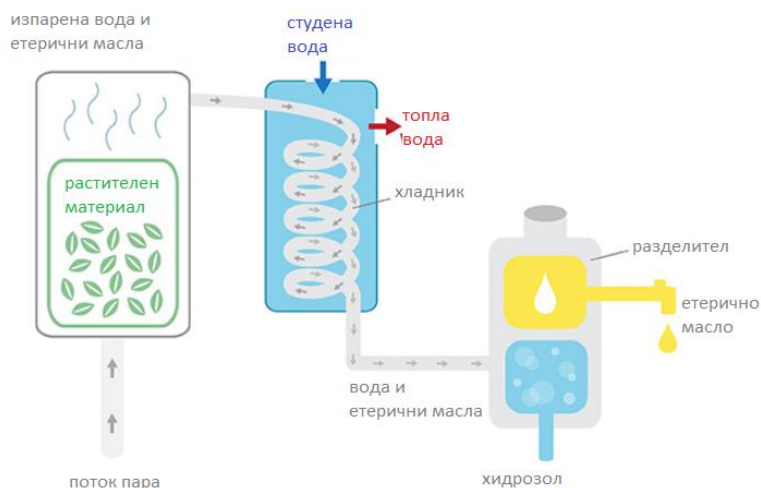
2.1. Дестилация с водна пара

Парната дестилация и хидродестилацията са най-широко приетите методи за производство на етерични масла в търговски мащаб. Приблизително 90% от етеричните масла се произвеждат по този начин [14]. Съществуват различни по дизайн инсталации за парна дестилация по света. В някои развиващи се страни все още се използват традиционни и понякога доста примитивни методи. Индустриализираните страни използват технологично по-развито и сложно оборудване. Добивът, съставът, качеството и търговската стойност на етеричните масла обикновено се влияят от вида и ефективността на дестилационния процес, както и от възрастта на събрания растителен материал и екологичните условия, при които растителният материал е култивиран [14]. Една инсталация за парна дестилация се състои от съд за биомаса (казан), охладителна система (кондензатор), маслен сепаратор и парогенератор с голям капацитет. Обикновено течният кондензат се разделя на етерично масло и остатъчна дестилационна вода наречена хидрозол в подходящ маслен сепаратор като флорентински съд. В някои случаи хидрозолът може да бъде повторно дестилирана [15].

При парната дестилация (нар. дестилация със „суха пара“) растителният материал се поставя върху решетка или скара в дестилационния съд без да се добавя вода. Използват се често перфорирани ситовидни плочи за отделяне на биомасата и предотвратяване на уплътняването, като по този начин позволяват на парата да преминава невъзпрепятствано през суровината. След като растителния материал се зареди върху перфорирана решетка или скара, наситената или прегрята суха пара под налягане се инжектира под растителния материал. Парата се генерира в отделен съд – парогенератор [15]. Тъй като парата преминава към посоката на по-малкото съпротивление, растителният материал трябва да бъде равномерно разпределен върху решетката в

дестилационния съд. Често се използва пара с високо налягане, например пара с налягане 5-10 бара при 150-200 °С.

Колкото по-високо е налягането на инжектираната пара, толкова по-суха остава суровината по време на дестилацията. Само частта от пълнежа около стената на котела става по-влажна, въпреки топлоизолационния материал покриващ дестилатора [16].



Фигура 2 Парна дестилация [12]

Продължителността на процеса на дестилация зависи от температурата на парата и лекотата, с която етеричното масло може да бъде отстранено от растителния материал. Растенията, при които маслото се съхранява в трихоми, могат да бъдат дестилирани много лесно. Тези, при които маслото се съхранява в или под епидермиса, изискват по-продължителна дестилация. Парата, преминавайки през растителния материал, отделя етеричното масло чрез процеса на дифузия. Температурните разлики в точките на кипене и полярността на веществата в материала спомагат отделянето на летливите съединения от биомасата. Тъй като водата служи като преносител в този процес и има полярни свойства, неполярните вещества могат да се отделят по-добре от изходния материал. Много висококипящи или несмесващи се с вода вещества могат да бъдат дестилирани с вода при 100°C. Маслото се изпарява и се увелича с парите и преминава през кондензатор, където се охлажда и втечнява. Методът е схематично представен на фигура 2.

Освобождаването на етеричното масло, присъстващо в мастните жлези (клетки) на растението, се дължи на спукването на стените на маслените клетки, причинено от повишеното налягане, индуцирано от топлинно разширяване на съдържанието на маслените клетки. Парният поток действа като носител на молекулите на етеричното масло. Две несмесващи се течности (вода и етерично масло) А и В образуват две отделни фази.

Полученият дестилат се събира в сепаратор, където въз основа на разлика в плътностите на маслото и водата се разделят на два слоя – етерично масло и *хидрозол*. В зависимостта от плътността на етеричното масло то може да изплува отгоре като по-леко ($\rho_{\text{ет.масло}} < \rho_{\text{вода}}$) или да остане отдолу, напр. карамфилово масло ($\rho_{\text{ет.масло}} > \rho_{\text{вода}}$) [14].

При процеса на извличане на етерични масла се получава като страничен продукт хидрозол. Хидрозоите (нар. още хидрофлорат, ароматна вода, флорална вода) са сложна смес, съдържаща следи от етерични масла (обикновено под 1 g/l) и водоразтворими компоненти [18]. Хидрозоите са съставени от кондензираната вода от дестилацията и от полярни, наситени с кислород, придаващи мирис, хидрофилни,

летливи маслени компоненти, които образуват водородни връзки с водата [17], [18]. Те съдържат множество биоактивни съединения, като алкалоиди, терпени и полифеноли. Дълго време хидрозоли се определят като отпадъчни продукти от процеса на парна дестилация. Поради техните антиоксидантни, противовъзпалителни, антимикробни свойства интересът към хидрозоли се е увеличил [17]. Няколко проучвания съобщават за използването на хидрозоли в различни области на приложение като козметична, фармацевтична и хранително-вкусова промишленост [18].

Етерични масла добивани, чрез метода на парната дестилация са: лавандула, лайка, римска лайка, джинджифил, лимонена трева, босилек, мащерка, нероли, пачули, мента, розмарин, канела, сандалово дърво, чаено дърво, ветивер, тамян и др. [25].

Количеството на полученото етерично масло зависи от продължителността на процеса на дестилация, работното налягане, температурата и най-важното от качеството и вида на растителния материал. Извличането на етерични масла от растения обикновено варира от 0,005 до 10% [16].

Основното предимство на парната дестилация е, че количеството използвана пара и нейната температура могат лесно да се контролират. Тъй като стените на дестилатора не стават по-горещи от температурата на парата и рискът от овъгляване на растителния материал е минимален. Парна дестилация понякога се провежда при понижено налягане, за да се понижи температурата на дестилация [19].

Процесът на парна дестилация е подходящ за осъществяване в промишлен мащаб. Той е енергийно ефективен, рентабилен и е един от най-евтините методи за извличане на етерични масла. Осигурява по-добър контрол на скоростта на дестилация. И позволява промяна на работното налягане - използване на ниско налягане за високо летливи масла и високо налягане за ниско летливи масла. Бързата дестилация е по-малко вероятно да повреди тези масла, съдържащи реактивни съединения като естери и др. Пречката за по-широкото използване на този тип дестилационни инсталации в развиващите се страни и най-големият им недостатък са високите капиталови разходи за оборудването. При широкомащабното производство на евтини масла (напр. розмарин, китайски кедър, лимонова трева, лавандула, евкалипт, цитронела), цените на световния пазар на маслата едва успяват да оправдаят производството чрез парна дестилация включващо капиталови разходи, необходими за изграждане на съоръжението за период от 10 или повече години [20].

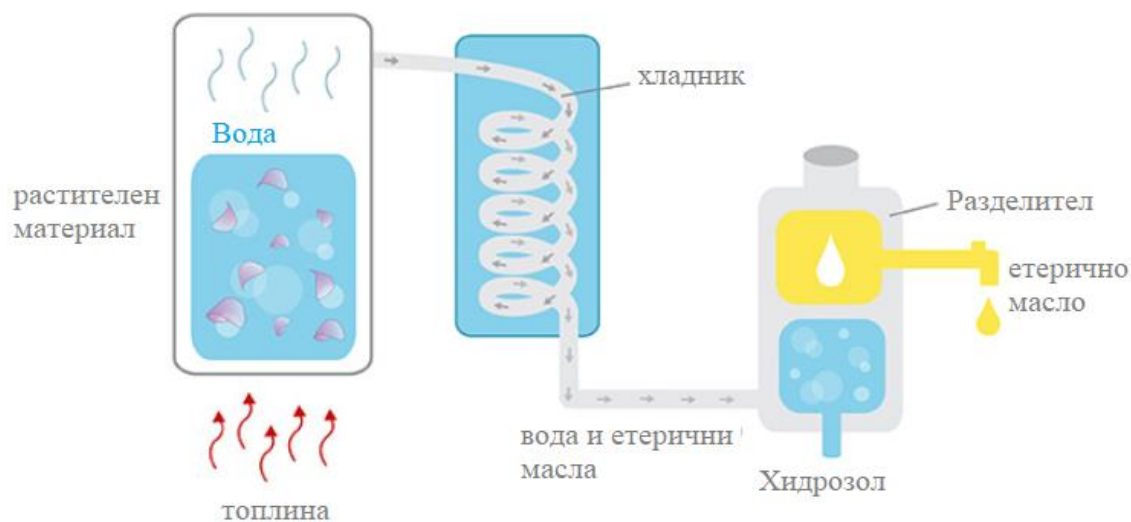
Съществуват и има множество други подобрени методи за производство на естествени ароматни вещества и етерични масла, включително турбо-дестилация, хидро-дифузия, вакуумна дестилация, непрекъснатата дестилация, студена експресия, суха дестилация и молекулярна дестилация [16].

2.2. Хидродестилация

Хидродестилацията е най-старият и евтин метод за дестилация, тъй като е прост по дизайн и лесен за конструиране. Обикновено се използва за извличане на етерични масла от изсушени или стрити на прах растителни материали, тоест прахове от подправки, смлени дървесни растения като кора от канела, както и от много твърди материали като корени, дървета или ядки.

При методът на хидродестилацията растителният материал е напълно потопен във вода (директен контакт между кипящата вода и растителен материал, нар. още непряка парна дестилация), която се нагрява до кипене от външен топлинен източник. Растителният материал абсорбира вода по време на процеса на кипене и маслото, съдържащо се в маслените клетки, дифундира през клетъчните стени чрез осмоза.

Когато дестилаторът се нагрява чрез директна водна пара, са необходими предпазни мерки, за да се предотврати прегряване на растителния материал. Желателно е растителният материал в дестилатора да се разбърква, докато водата кипи, в противен случай натрупванията от плътен материал ще се утаят на дъното и ще се разградят термично. Хидродестилацията притежава предимство пред парната дестилация, тъй като позволява обработка на фино прахообразен материал или растителни части, които при контакт с активна пара биха образували конгломерати, през които парата не може да проникне.



Фигура 3 Хидродестилация [12]

По време на процеса на кипене, летливите компоненти се извличат при температура малко под 100 °C чрез дифузионен механизъм. След като маслото се разпръсне от маслените клетки, то се изпарява и се отнася от потока пара. Летливостта на маслените съставки не се влияе от скоростта на изпаряване, но зависи от степента на тяхната разтворимост във вода. В резултат на това по-разтворимите във вода основни компоненти ще се дестилират преди по-летливите, но по-малко водоразтворими. Компонентите на етеричното масло се увличат с водната пара при кипенето и се насочват през охлаждащ резервоар където кондензират и се събират в резервоар за първичен дестилат под формата на хидрозол (смес от масло и вода). Тъй като етеричните масла не са водоразтворими (хидрофобни), те могат да се отделят от водата под действието на гравитационна сила. Това позволява лесното им разделяне от водата чрез отдекантиране, центрофугиране или други методи [21].

Повечето от етеричните масла не се смесват добре с вода в течна фаза, така че след кондензация се отделят чрез декантиране.

Дестилацията на вода е по-бавен процес от директната дестилация с пара. Времетраенето на дестилацията влияе не само върху добива, но и върху състава на извлеченото етерично масло.

Предимства на хидродестилацията са, че дестилаторите са евтини, лесни за конструиране и подходящи за полеви операции. Те все още се използват широко с преносимо оборудване в много страни.

Основният недостатък на водната дестилация е, че не е възможно пълно извличане на етеричните масла. Кислородните компоненти като феноли имат склонност да се разтварят във водата, така че пълното им отстраняване чрез дестилация не е възможно. Освен това някои естери са частично хидролизирани и чувствителни вещества като алдехидите са склонни да полимеризират. Хидролиза на естери до алкохоли и киселини може да настъпи по време на хидродестилация. По време на хидродестилация пробата е изложена на температури близки до 100°C, което може да доведе до промени в „термолабилните“ компоненти. Продължителното нагряване при контакт с вода може да доведе до хидролиза на естери, полимеризация на алдехиди или разлагане на други компоненти, тъй като рН на водата често се намалява по време на дестилация, хидролитичните реакции се улесняват. Това може да има сериозни последици в случай на богати на естери масла и трябва да се вземат специални предпазни мерки за предотвратяване или поне за ограничаване на степента на разграждане на естерите [21]. В наши дни, с напредъка на технологиите и зелената концепция, са разработени някои нови методи за справяне с недостатъците на хидродестилация. Примерите включват микровълнова хидродестилация (MAHD), ултразвукова хидродестилация (UAHD) [21].

2.3. Течно-твърда екстракция

Екстракция с разтворител се прилага при екстрахирането на крехки или деликатни растителни материали, които не са издръжливи при топлината на парната дестилация. За екстракция могат да се използват различни разтворители, включително ацетон, хексан, петролев етер, метанол или етанол [22], [23].

Принципът на екстракция с летливи разтворители е прост: свежи цветове се зареждат в специално конструирани екстрактори и се екстрахират систематично при стайна температура с внимателно пречистен разтворител, обикновено петролев етер. Разтворителят прониква в цветовете и разтваря етеричните масла заедно с някои восъци и белтъчини и оцветители. След това разтворът се изпомпва в изпарител и се концентрира при ниска температура. Концентратът е смола (резиноид) или конкрет (комбинация от восък, аромат и етерично масло). Поради по-тежките съединения (восъци, смоли), конкретът е само частично разтворим в етанол. Следователно употребата му е ограничена в парфюмерията, но може да се използва за производството на ароматизиращи сапуни. Чрез разтваряне на конкретата в етанол може да се получи абсолю [24]. Всички извлечени масла чрез екстракция притежават по-тъмен цвят от маслата получени чрез парна дестилация, тъй като съдържат голяма част от естествените растителни пигменти.

Най-важният фактор за процеса на екстракция е характеристиката на използвания разтворител. Идеалният разтворител трябва да притежава няколко свойства [26]:

1. Трябва напълно и бързо да разтвори всички летливи съединения в растителния материал, но възможно най-малко инертни вещества като восъци, пигменти, белтъчни съединения и др. С други думи, разтворителят трябва да бъде селективен.
2. Трябва да притежава достатъчно ниска точка на кипене, за да може лесно да бъде отстранен (дестилиран), без да се прибегва до по-високи температури;
3. Разтворителят не трябва да разтваря вода, тъй като водата в растителния материал ще се смеси и натрупа в разтворителя.
4. Разтворителят трябва да бъде химически инертен, т.е. да не реагира със съставките на растителното масло.
5. Разтворителят не трябва да оставя никакви остатъци след изпаряване. Остатъкът от разтворителя в крайния продукт може да причини алергии, токсичност и да повлияе на имунната система.

6. Разтворителят трябва да е евтин и по възможност незапалим.

Идеалният разтворител, който да отговаря на всички тези изисквания, е трудно да бъде открит. Най-подходящ е високо пречистеният петролев етер и бензолът.

В миналото екстракторите и дестилаторите са били изработвани от мед, тъй като този метал позволява по-лесно отремониране и запазва стойността си след спиране на експлоатацията на апарата [26]. В днешно време екстракторите се конструират от калайдисана ламарина, която е по-евтина и предоставя възможност за по-ниска инвестиция и по-бавна амортизация.

Инсталацията трябва да е със здрава конструкция, за да издържи на износване. Тръбите и вентилите трябва да са достатъчно широки, за да предотвратят образуването на допълнително налягане при преминаването през парите на въздуха и петролевия етер, тъй като това е една от основните причини за загуба на разтворителя в парна фаза. Големият диаметър на тръбите позволява по-висок дебит на разтворителя и разтвора към и от апарата. Изпомпването на разтворители и разтворени вещества се извършва с въздух под налягане, създадено от въздушни компресори.

Загубата на разтворител с обработения вече материал при повторно зареждане е един сериозен проблем. За да се избегнат загубите, цялата система от екстрактори, изпарители и резервоари за разтворител е разположена като затворен кръг, само с един изход, където могат да се кондензират излизащите пари на разтворителя [25].

Инсталацията за екстракция на етерични масла се състои от батерия от три или четири екстрактора, четири или пет резервоара с разтворител и разтвори, изпарител за концентриране на разтворите с етерично масло. Екстракторите могат да бъдат стационарни и ротационни, като съществуват инсталации с комбинация от двата типа.

Стационарните екстрактори са цилиндрични и са поставени вертикално. В тях са разположени хоризонтално перфорирани метални решетки, върху които растителният материал се зарежда равномерно, така че разтворителят да преминава свободно. Екстракцията се извършва методично чрез последователни измивания, при което всяка партида растителен материал се третира три пъти с разтворител като етеричното масло най-често се съдържа в първото и второто измиване.

Ротационният екстрактор се състои от метален барабан, въртящ се около хоризонтална ос. В него са разположени четири перфорирани метални прегради -правоъгълно и хоризонтално около централната ос, разделящи вътрешността на четири отделения. Докато цялата система се върти бавно, растителният материал се движи в барабана с разтворител.

Първият екстракт се филтрира и изпомпва в изпарител, където голяма част от разтворителя се дестилира. Изпарителят представлява най-често модифицирана водна или парна баня, така че нагряването да се извършва индиректно при не по-висока температура от 60°C. Останалият разтворител се отстранява в специален вакуум дестилатор до пълното концентриране на екстракта. Напълно концентрираните и пречистени продукти представляват т. нар. конкрети, които съдържат етеричните масла и значително количество растителни восъци, белтъчен материал и цветни пигменти.

Този процес днес се прилага за много видове растения и позволява производството на конкрети и алкохолно разтворими абсолюти. Въпреки това процесът на екстракция с разтворител не може напълно да замени парната дестилация, като основен метод за изолиране на етерични масла. Изборът на метод за екстракция на етерични масла зависи от конкретните цели и естеството на целевите съединения.

2.4. Мацерация

Мацерацията е сравнително прост метод, който е много подходящ за извличане на етерични масла от деликатни растителни материали, които може да не издържат на

топлината или парата, използвани при други методи за извличане. Мацерацията често се използва за създаване на билкови лекарства или инфузирани масла за различни цели, включително в ароматерапията и козметиката. Този метод цели извличането на по-тежки молекули с терапевтични свойства от растителния материал, които трудно могат да бъдат уловени при извличане чрез метода на парна или хидродестилация. При мацерацията растителният материал се накисва в масла-носители, които играят ролята на разтворители при извличането на биологично активните вещества от растителния материал.

Растителният материал трябва да бъде добре изсушен, за да се избегне развитието на микроорганизми и бактерии. Растителният материал се накисва в течен разтворител, обикновено нелетливо масло или алкохол. Този процес позволява бавна и пасивна дифузия на биоактивните вещества от растителния материал в разтворителя. Дифузията при мацерацията може да бъде изразена чрез първия закон на Фик, където плътността на потока на частиците J зависи пропорционално от коефициентът на дифузия D и концентрационния градиент $\partial C/\partial x$:

$$J = -D \times \frac{\partial C}{\partial x}$$

където:

J е дифузионен поток (скоростта на дифузия на етеричното масло в разтворителя);

D е коефициентът на дифузия, който описва скоростта на дифузия;

$\frac{\partial C}{\partial x}$ концентрационен градиент – показва промяната на концентрацията на етеричното масло в разтворителя.

Уравнението описва как веществата дифундират от растителния материал в разтворителя по време на процеса на извличане, задвижвани от градиента на концентрация. Процесите на дифузия и осмоза при метода на мацерация могат да бъдат ускорени чрез използване на ултразвук или микровълни или чрез повишаване на температурата, за да се въздейства върху кинетичната енергия на молекулите на веществото, което трябва да бъде извлечено [27].

Трябва да се отбележи, че при по-дълго време на извличане могат да бъдат извлечени нежелани вещества, в зависимост от избора на разтворител. Най-често маслата се извличат чрез потапяне на растенията в гореща мазнина. Като разтворител се използва високо пречистена мазнина – растителна или животинска. Растителният материал остава в контакт с разтворителя за определен период от време. Съдържанието се разбърква периодично, за да се осигури пълно извличане. След насищане на мазнината използваната вече суровина се отстранява и ароматната мазнина, наречена екстракт или помада може да се третира допълнително чрез измиване със силен алкохол. Тъй като използванат вече суровина задържа малки количества мазнина, може да се обработи допълнително с кипяща вода с цел втечняването на полепналата мазнина. Отпадъчният растителен материал може да бъде поставен върху филтър в хидравлична преса, до пълното изцеждане на водата и мазнината. Поради разликата в плътността водата лесно се отделя от мастния слой [27].

Маслата получени при мацерацията се характеризират с мастна "нотка", която произхожда от използваната мазнина и променя характера на натуралния цветен аромат. Основното предимство на мацерацията е простотата на процеса, без нагряване, приложимостта му за термично чувствителни материали, ниски разходи за монтаж и поддръжка на апаратурата. Въпреки това, недостатъкът на мацерацията, като дълго време за екстракция, слаб добив, потенциален растеж на развалящи се организми и възможност за ферментация, ограничава широкото приложение на тази техника [28].

Основният недостатък на тази конвенционална техника е времето за екстракция, което обикновено варира от няколко часа до няколко дни [29]. Допълнителен недостатък се състои във факта, че поради съдържание на мазнини, маслата добити чрез мацерация лесно гранясват и развиват остра, неприятна миризма.

2.5. Анфлѐраж

Чрез процес на дестилация се изолират повечето етерични масла от растения или части от растения, в които се срещат. При процеса на дестилация е важно да се отбележи, че: относително дългото действие на парата или врящата вода върху растителния материал засяга някои от по-деликатните съставки на маслото; могат да се осъществят хидролиза, полимеризация и осмоляване; висококипящите съставки, особено ако са слабо разтворими във вода, не се пренасят от парата и следователно липсват в дестилираното масло. Други съставки се разтварят частично в дестилационната вода и трудно могат да бъдат възстановени.

При процеса на дестилация на някои растения добивът на етерично масло е незначителен, тъй като маслото или се разрушава от действието на парата, или недоловимите количества дестилирано масло не могат да бъдат възстановени от големия обем дестилационна вода. Това се отнася за цветовете на жасмина, тубероза, теменужка, нарцис, гардения и др., [31]. При хидродестилация тези растения или практически не дават масло, или дават нисък добив или дават масло с по-ниско качество, безполезно за всякакви цели [25]. Това налага използването на различни методи за обработването на този тип цветове.

Анфлѐраж е процес, при който се използват твърди при стайна температура мазнини, за да уловят ароматните съединения, като например летливи масла, произведени от растенията. Този метод за извличане на аромати е един от най-старите. Въпреки че днес не е широко използван метод, той има историческо значение в парфюмерийната индустрия [30].

Принципите на анфлѐража са прости. Някои цветове (напр. тези на розата и жасмина) продължават физиологичните си дейности - да развиват и издават аромат дори след бране. Мазнината притежава висока адсорбционна способност и когато влезе в контакт с ароматни цветове, лесно адсорбира отделените летливи вещества.

По време на целия период на прибиране на реколтата, партиди прясно набрани цветове се разпръскват върху повърхността на специално подготвена плоча покрита с мазнина (*корпус*), оставят се там (за 24 часа при жасмин или по-дълго при тубероза), а след това заменят със свежи цветове. Мазнината, наситена с етерично масло, се нарича *помада*. За да се извлече етеричното масло, помадата се измива с подходящ разтворител, обикновено алкохол, който разтваря етеричното масло, но не и мазнината.

Успехът на анфлѐража зависи до голяма степен от качеството на използваната мастна основа. Тя трябва да е практически без мирис и с подходяща консистенция. Ако използваната мазнина е прекалено твърда, цветовете нямат достатъчен контакт с мазнината, ограничавайки нейната способност на адсорбция и в резултат на това се влошава добивът на етерично масло. От друга страна ако е твърде мека, цветовете ще полепнат по мазнината и при отстраняването им ще се загуби значително количество от мазнината съответно и от добива. Консистенцията на използваната мазнина трябва да бъде такава, че да предлага полутвърда повърхност, от която изсъхналите цветя могат лесно да бъдат отстранени. Една подходяща смес за адсорбираща мазнина е тази съставена от една част високо пречистена лой и две части свинска мас. Тази смес осигурява подходяща консистенция на мазнината и се характеризира с висока

адсорбция. Така приготвената мазнина е бяла, гладка, с абсолютно еднородна консистенция, без вода и практически без мирис [26].

Процесът може да бъде "студен" или "горещ" анфлораж.

Студеният анфлораж се използва само за най-крехките растения и цветя, като жасмин и нарцис: тези растения не е желателно да се нагряват, защото при нагряване се променя аромата им.

Горещият анфлораж се нарича също накисване (мацерация): растения, които могат да издържат на топлина, като мимозата, се поставят в масло или мазнина и след това се нагряват във водна баня до между 40°C и 60°C, в зависимост от растението. Отработените растения се прецеждат многократно от мазнината и се заменят с пресен материал, докато мазнината се насити с аромат. Използваната вече суровина трябва да се филтрира и след това да се измие с алкохол, за да се получи продукт с високо съдържание на парфюм. Отработената мазнина обикновено се използва за направата на сапуни, тъй като все още е сравнително ароматна [25].

И при горещия и при студения анфлораж, след като мазнината е наситена с аромат, тя се нарича „помада“.

Въпреки че метода анфлораж е неефективен и скъп, дълго време е бил използван като единствен метод за извличане на ароматните съединения от деликатни цветове като жасмин и тубероза, които биха били унищожени или денатурирани от високите температури, изисквани от методите за извличане на масла като парна дестилация. Извлечените масла се използват като ключови компоненти в парфюми и ароматни продукти от висок клас. Сега методът е заменен от по-ефективни техники като екстракция с разтворител или суперкритична флуидна екстракция с помощта на свърхкритичен въглероден диоксид (CO₂) или подобни свърхкритични газове [32].

Основното предимство на анфлоража е способността му да улавя истинския аромат на деликатни цветя, без да ги подлага на топлина или други сурови методи за екстракция.

2.6. Механично извличане

Механичният метод за получаване на етерични масла е известен като експресия или екстракция чрез студено пресоване. Експресията е стар метод за извличане и се използва основно при производството на цитрусови етерични масла. Този метод се отнася до всеки физически процес, по време на който жлезите с етерично масло в кората на цитрусовите плодове се разрушават, за да се освободи маслото. При този процес се получава водна емулсия, която впоследствие се центрофугира, за да се отдели етеричното масло. До началото на XX век промишленото производство на студено пресовани цитрусови масла се извършва ръчно. Най-високи са производствата на масла от портокал, лимон, грейпфрут и мандарина. Етеричните масла от нецитрусови плодове като горски плодове обикновено не се извличат с този метод [33].

Причината за извличане на цитрусови масла от плодови кори чрез механични методи е относителната термична нестабилност на съдържащите се в тях алдехиди. Масните, например алифатни, алдехиди като хептанал, октанал, нонанал, деканал и додеканал лесно се окисляват от атмосферния кислород, което води до образуването на карбоксилни киселини с неприятна миризма. По същия начин терпеноидните алдехиди като нерал, гераниал и цитронелал са чувствителни към окисление [34].

Хидродестилацията на цитрусови плодове дава нискокачествени масла поради химични реакции, които могат да протекат поради топлина или киселинността на някои от нестабилните летливи плодове [35]. Освен това, някои от терпеновите въглеводороди и естери, съдържащи се в кората на цитрусовите плодове, също са чувствителни към топлина и кислород. Изключение прави маслото от лайм, което може да бъде или

студено пресовано или парно-дестилирано. Химическият състав на полученото масло от лайм в зависимост от използвания метод се различава по аромат и качества. Изцедената цитрусова кора обикновено се третира с гореща пара, за да се възстанови останалата етерично масло, което все още е останало в него. Продуктите от този процес, състоящи се главно от лимонен, се използват в производството на разтворители. Останалата каша от кората и т.нар. плодовото месо се използва като храна за добитък [36].

Маслените клетки на цитрусовия плод се намират точно под повърхността на епикарпа, наричан още цедра (в оцветената област от кората). Етерично масло в малки количества също присъства в клетките на пулпата, но съставът на маслото се различава от този в кората на плода. Освобождаването на етеричното масло, присъстващо в мастните жлези (клетки) на растението, се дължи на спукването на стените на маслените клетки, причинено от повишеното налягане в маслените клетки [37].

Ръчното пресоване е непрактично, защото е изключително бавен процес. В резултат на това през годините са създадени редица машини, които да смачкат кората от цитрусовите плодове и след това да се отдели маслото от сока. Съществуват няколко основни вида механични преси за изцеждането на етерични масла. Тези видове са специално предназначени за метода на студено пресоване:

- Винтови преси: Винтовите преси често се използват за извличане на масла от кората от цитрусови плодове. Те действат, като упражняват натиск върху обелките на плодовете с винтов механизъм, разкъсват мастните жлези и позволяват на етеричните масла да бъдат освободени. След това маслото и сокът се отделят.
- Лентови преси: Лентовите преси са предназначени за извличане на етерични масла от цитрусови кори. Корите се поставят върху движеща се лента и се прилага натиск за освобождаване на маслата, които след това се събират и отделят от сока и твърдите компоненти.
- Пакетни преси: Пакетните преси могат да се използват и за извличане на цитрусови кори. Те са подходящи за операции в по-малък мащаб и включват процес на пресоване на корите за получаване на етерични масла [38].

След механичното пресоване на цитрусовите плодове, получената течност се прецежда от пулпата и растителните остатъци чрез филтруване или центрофугиране. Качеството на етеричното масло, получено чрез извличане чрез студено пресоване, може да варира в зависимост от фактори като зрелостта на плода, методите на обработка и цялостните процедури за контрол на качеството.

2.7. Екстракция със свръхкритичен CO₂

До момента бяха засегнати традиционните и най-широко използваните в търговски мащаб методи за извличане на етерични масла. С напредването на технологиите са разработени нови техники за производство на етерични масла, с цел преодоляване на недостатъци като нисък добив, загуба на летливи съединения, дълги времена на екстракция и остатъци от токсични разтворители [39]. Алтернатива на конвенционалните методи е свръхкритичната флуидна екстракция (СФЕ).

Екстракти, получени чрез свръхкритична флуидна екстракция (СФЕ), не се считат за истински етерични масла. Въпреки това, те притежават най-често ароматни профили, които са почти идентични със суровината, от която са извлечени. Поради това те често се използват в индустрията за вкусове и аромати и в допълнение към хранително-вкусовата промишленост, ако избраните разтворители са приемливи за храна и не оставят никакви вредни остатъци в хранителните продукти.

Свръхкритичен флуид е вещество, чиято температура и налягане надвишават критичните си стойности ($T > T_c$ и $P > P_c$). Над критичната точка не съществува разлика в агрегатното състояние – газ и течност. Коефициентът на дифузия на флуида е

с около два порядъка по-голям, а вискозитетът е с два порядъка по-нисък от съответните свойства на течността. От друга страна, свръхкритичният флуид има значително по-висока плътност от съответния газ. При малки промени в налягането или температурата може да се променят плътността и свойствата свръхкритичния флуид, което улеснява добиването на масло с определен състав [37].

Най-често при свръхкритичната флуидна екстракция се използва свръхкритичен въглероден диоксид (CO_2), тъй като е нетоксичен и позволява работа при относително ниско налягане и ниска критична температура ($T_c = 31.1^\circ\text{C}$; $P_c = 72.8 \text{ atm}$), също така и поради лесното му отстраняване без остатъци след приключване на процеса [39]. Свръхкритичният CO_2 има добри свойства на разтворител за екстракция на неполярни съединения като въглеводороди, също така им свойството да разтваря някои умерено полярни съединения като алкохоли, естери, алдехиди и кетони [40]. Чрез промяна на условията на процеса (например температура и налягане на CO_2) по време на екстракцията може селективно да се екстрахира масло с желан състав.

Прилагането на модификатори е прост и ефективен начин за получаване на желаната полярност на свръхкритичен CO_2 . Добавянето на малко количество течен модификатор може да подобри значително ефективността на екстракция и да намали времето за екстракция [41]. Най-често използваният модификатор е метанолът, тъй като е ефективен полярен модификатор и е до 20% смесим с CO_2 [42].

Свръхкритичната флуидна екстракция може да се извършва в партиден (*batch*) полупартиден (*semi batch*) и непрекъснат режим.

При партидна (*batch*) обработка растителният материал се поставя в съда за екстракция и след това се подава свръхкритичен флуид, докато се достигнат целевите условия за екстракция. Контактът между разтворителя и суровината се поддържа за определено време до достигане на желан състав, като през това време се избягват промени в налягането и температурата [43].

При полу-партидната (*semi-batch*) обработка, суровината се зарежда в екстракционния съд. Свръхкритичният флуид се подава непрекъснато от помпа с високо налягане и определен дебит. Един или повече етапи на разделяне се използват за отделяне на разтвореното вещество от свръхкритичната смес. В по-големите системи разтворителят се рециклира. Последният етап на разделяне трябва да се поддържа при подходящи условия на налягане и температура, за да се кондензира разтворителят до точно състояние, за да се улесни последващата повторна компресия [44].

При непрекъснатата обработка на растителния материал свръхкритичният флуид се подава непрекъснато в долната част на колоната и рециклът се фиксира в горната част на колоната. Събират се две течни фракции: леките съединения се събират отгоре, а тежките съединения отдолу. Налягането, температурата или температурният профил, съотношението дължина към диаметър, съотношението на рециклиране и съотношението захранване към разтворител трябва да бъдат избрани правилно, за да се получи необходимото фракциониране [43].

Предимства на свръхкритичната флуидна екстракция отличаващи я като ефективна, алтернативна техника за екстракция на етерични масла в сравнение с конвенционалните методи за екстракция са [40]:

Извършването на свръхкритичната екстракция при ниски температури я прави подходящ метод за извличане на термично чувствителни съединения.

- Силата на разтваряне (т.е. взаимодействие на разтвореното вещество с разтворителя) на използваната течност може да се контролира чрез промяна на налягането и/или температурата, което позволява висока селективност. Препоръчително е високото налягане да се избягва, тъй като може да доведе до извличане на нежелани съединения с високо молекулно тегло (напр.

- едновременно извличане на восъци по време на изолиране на етерично масло).
- Свръхкритичните флуиди, поради по-ниския вискозитет и по-висок коефициент на дифузия, могат да навлязат в порести твърди материали по-ефективно в сравнение с течните разтворители, което води до по-бърз трансфер на маса и бърза екстракция в сравнение с методите за екстракция с разтворители.
- Използването на нетоксични течности като CO_2 го прави по-щадящ за околната среда.

За да бъде успешна свръхкритичната флуидна екстракция трябва да се обърне внимание на вида и подготовката на пробата, вида на флуида, избора на модификатори, метода на подаване на флуид и условията на екстракция, включително налягане, температура, скорост на потока и време за екстракция [40].

Свръхкритичната флуидна екстракция се характеризира с по-кратки времена на екстракция (25 минути срещу 4 часа за парна дестилация) и с по-ниски енергийни разходи и по-висока селективност. Чрез избиране на подходящи параметри за екстракция е възможно манипулиране на състава на маслото (налягане, температура, обем на модификатора и динамично време на екстракция) [45].

3. Същност на процеса дестилация

За да се изолират етерични масла чрез хидродестилация, растителния материал се поставя в дестилатор и се добавя достатъчно количество вода. Така получената смес от вода и растителен материал се довежда до кипене (при хидродестилацията); алтернативно, активната пара се инжектира в инсталацията (при парната дестилация). Благодарение на въздействието на гореща вода и пара етеричното масло се освобождава от масните жлези в растителната тъкан. Паровата смес от вода и масло се кондензира чрез индиректно охлаждане с вода. От кондензатора дестилатът тече в сепаратор, където маслото се отделя автоматично от водата.

Хидродестилацията на растителен материал включва следните основни физикохимични процеси, [46]:

- i) Хидродифузия
- ii) Хидролиза
- iii) Разлагане чрез топлина

3.1. Хидродифузия

Дифузията на етерични масла и гореща вода през растителните мембрани е известна като хидродифузия. Когато растителният материал е напоен с вода, обменът на пари в тъканта се основава на тяхната пропускливост. Мембраните на растителните клетки са почти непроницаеми за летливи масла. Следователно при температурата на вряща вода, част от летливото масло се разтваря във водата, присъстваща в жлезите, и този маслено-воден разтвор прониква, чрез осмоза, в издутите мембрани и накрая достига външната повърхност, където маслото се изпарява чрез преминаване в парата. Друг аспект на хидродифузията е, че скоростта на изпаряване на маслото не се влияе от летливостта на компонентите на маслото, а от степента им на разтворимост във вода, [13]. Следователно, висококипящите, но по-разтворими във вода съставки на маслото в растителната тъкан се дестилат преди нискокипящите, но по-малко водоразтворими съставки. Тъй като скоростите на хидродифузия са бавни, дестилацията на нераздробен материал отнема повече време, отколкото на раздробен материал.

3.2. Хидролиза

Хидролизата при хидродестилацията се дефинира като химическа реакция между вода и определени съставки на етеричните масла. Естерите са съставни части на етеричните масла и в присъствието на вода (при високи температури) са склонни да реагират с вода, за да образуват киселини и алкохоли.

Ако количеството вода е голямо, количествата алкохол и киселина също ще бъдат големи, което води до намален добив на етерично масло, [13]. Освен това, тъй като това е реакция, зависима от времето, степента, до която протича хидролизата, зависи от времето на контакт между масло и вода. Това е един от недостатъците на водната дестилация.

3.3. Ефект на топлината

Почти всички съставки на етеричните масла са нестабилни при висока температура. За да се получи масло с най-добро качество, дестилацията трябва да се извършва при ниски температури. Температурата при парна дестилация се определя изцяло от работното налягане, докато при водна дестилация това е температурата на кипене на водният разтвор в казан на дестилатора. Тъй като етеричните масла обикновено са слабо разтворими във вода, то се получават силно разредени водни разтвори. Така температурата на кипене при хидродестилация обикновено е близка до тази на водата при условията на експеримента. При водната и парната дестилация работното налягане обикновено е атмосферно. Всички гореописани три ефекта, т.е. хидродифузия, хидролиза и термично разлагане, възникват едновременно и се влияят един на друг. Скоростта на дифузия обикновено се увеличава с температурите, както и разтворимостта на етеричните масла във вода, [46]. Същото важи и за скоростта и степента на хидролиза. Въпреки това е възможно да се получи по-добър добив и качество на маслата чрез: (1) поддържане на възможно най-ниска температура, (2) използване на възможно най-малко вода, в случай на парна дестилация и (3) старателно раздробяване на растителния материал и равномерното му разпределение преди дестилация.

II. ЦЕЛ И ЗАДАЧИ

Настоящата дипломна работа има за цел:

- На базата на литературен обзор да се обобщят начините за добиване на етерични масла в зависимост от избраната суровина и да се представят предимствата на всеки процес;
- Описание на свойствата на използваната при експериментите твърда фаза използвайки данни от литературата;
- Разработване, сглобяване и пускане в действие на опитната инсталация за процеса на хидродестилация;
- Провеждане на експерименти по хидродестилация на карамфилово масло
- Експериментално измерване на ключовите фактори: количество отделен дестилат за определяно количество начална суровина и мощност на нагряване

За постигане на целите на дипломната работа бяха поставени за решаване следните задачи:

- Откриване на научна литература по темата, подробно изследване на нейното съдържание и синтезиране на откритата информация;
- Подготовка, пускане и експлоатация на експерименталната постановка;
- Провеждане на експерименти за системата *Syzygium aromaticum* – H_2O при различни работни параметри;
- Обобщаване на данните чрез графики и таблици.
- Изследване на икономическата стойност и енергийната ефективност на процеса

III. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНА ЧАСТ

За целите на дипломната работа са направени експерименти с карамфилови пъпки за извличане на етерично масло чрез хидродестилация. Материалът е изсушен предварително и готов за оползотворяване.

1. Характеристика на използваната твърда фаза

Карамфиловите пъпки са изсушени, получени от карамфиловото дърво (*Syzygium aromaticum*). Пъпките на карамфила са малки и с конична форма, обикновено с размери 12-16 mm на дължина и 3-5 mm на ширина. Външният им вид е подобен на нокът, със заострен връх. Цветът на пъпките варира, като зрелите пъпки показват наситен червеникаво-кафяв до тъмнокафяв оттенък. Това оцветяване се дължи на наличието на пигменти и фенолни съединения. Външната повърхност на пъпката на карамфила се характеризира с множество надлъжни бразди или ръбове. Тези бразди се свързват с трихоми, в които се намират етеричномаслените жлези. Карамфиловите пъпки са силно ароматни, със силен, топъл и пикантен аромат. Този ароматен профил се дължи на наличието на летливи съединения, предимно евгенол, който е концентриран в етеричното масло, извлечено от пъпките [58].

В обобщение пъпките на карамфила представляват изсушени, неотворени цветни пъпки на *Syzygium aromaticum*, известни със своя отличителен външен вид, силен аромат и богат химичен състав. Те са ценен източник на етерично масло от карамфил, което намира приложение в различни индустрии и традиционни медицински практики.

1.1. Разпространение

Карамфиловите дървета изискват специфични климатични условия за успешно отглеждане. Те виреят в тропически и субтропични региони с топъл и влажен климат, тъй като не понасят замръзване и ниски температури. Карамфиловите дървета често растат в хълмисти региони, но на височина не повече от 1500m.

Карамфиловите дървета (*Syzygium aromaticum*) са местни за Малукските острови в Индонезия. Отглеждането на карамфил се е разпространило до различни тропически и субтропични региони по света. В Занзибар отглеждането на карамфил е значителна част от селскостопанската индустрия и островът е известен със своите висококачествени карамфили. Карамфил се култивира също така и в източната част на Мадагаскар, в Индия, Шри Ланка, Бразилия и Фиджи. Индонезия остава един от най-големите производители на карамфил в света и до днес.

Отглеждането на карамфил е важна индустрия за тези региони и допринася за местните икономики и световната търговия с подправки.

1.2. Класификация

Карамфилът (*Syzygium aromaticum*) е вид дърво от семейство Миртови (Myrtaceae). Карамфиловото дърво расте като вечнозелено дърво, достигащо височина над 10 метра; при култивиране обикновено е по-малко.



Фигура 5 Карамфилово дърво [61]



Фигура 4 Карамфил – пъпки [62]

Листата на карамфиловото дърво са кожести, прости и дръжкови, противоположни с елипсовидни по форма. Те обикновено са дълги от 10 до 13 см и широки от 5 до 6 см. От долната част са покрити с мастни жлези, а жилките са фино перести с неясни странични вени. Съцветията са многоцветни, върхни или аксиларни, къси метлици в групи по три. Ароматните цветове са хермафродитни двуполови с двоен околоцветник. Състоят от дълга чашка, завършваща с четири чашелистчета и четири неотворени венчелистчета. Първоначално цветовете са жълтеникаво-зелени, по-късно стават червени и готови за бране. Образуват се едносеменни, тъмновиолетови до -червени и закръглени до яйцевидни, тънкомесести, дълги около 1-2 см ягоди - пъпки (лъжлив плод) – фигура 8 [60].

1.2. Отглеждане

В продължение на векове търговията с карамфил и търсенето на тази ценна подправка стимулира икономическото развитие на азиатските региони [49].

В наши дни по-големите страни производители на карамфил са Индонезия, Индия, Малайзия, Шри Ланка, Мадагаскар и Танзания, особено остров Занзибар [49]. В Бразилия карамфилът се отглежда в североизточния регион, в щата Баия в регионите Валенса, Итубера, Тапероа и Камаму, където се обработват приблизително 8 000 хектара, произвеждащи близо 2 500 тона годишно [50].

Производството на цветни пъпки, което е комерсиализираната част от това дърво, започва 4 години след засаждане. Цветните пъпки се събират във фаза на зреене преди цъфтежа. Събирането може да се извърши чрез използване естествен фитохормон, който освобождава етилен в растителната тъкан, предизвикваща преждевременно съзряване [3].

Карамфиловите пъпки обикновено се берат на определен етап на зрялост, когато станат зелени до розови преди да цъфнат и преди сферичните венчелистчета да паднат – фигура 9 [48], за да се осигури най-високо качество и вкус. Обикновено се берат два пъти годишно и времето за тези реколти варира в зависимост от региона и местните климатични условия. Основните сезони на прибиране на реколтата карамфил са както следва: основна реколта юли и септември; вторична – между декември и февруари.

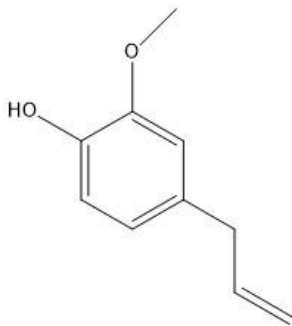
Карамфиловите пъпки обикновено се берат ръчно като процесът на прибиране на реколтата включва внимателно катерене по карамфиловите дървета и избиране на неотворените цветни пъпки. След прибиране пъпките на карамфила обикновено се разстилат на слънце, за да изсъхнат. Сушенето на слънце е важна стъпка в консервирането на пъпките и извличането на етерично масло. По време на този процес скилидките променят цвета си от розов оттенък до характерния тъмно червеникаво-кафяв или кафяв цвят, и са загубили три четвърти от теглото си. Прибирането на карамфила в правилния етап на зрялост и правилното им сушене са от решаващо

значение за поддържане на качеството и вкуса на подправката. Добре изсушеният, пресен карамфил е мазен и при стискане на стъблото отделя малко масло.

1.3. Химичен състав

Карамфиловото масло (*Oleum Caryophylli*) се състои от различни монотерпени, сесквитерпени и ароматни съединения. Съдържанието на етеричното масло може да варира значително в зависимост от фактори като географски произход, климат и специфичния сорт на карамфиловото дърво. Съставът на маслото до голяма степен зависи от произхода на карамфила както и коя част от растението е използвана за получаването му. Основните съставки в етеричното масло от карамфил са евгенол (75-95%) и ацетилевгенол (2-17%). Маслото също така съдържа кариофилен (α и β форми), метилови естери на салициловата и бензоената киселина, метилов алкохол, бензилов алкохол, ванилин и други допринасящи за характерния аромат [51]. Карамфиловите пъпки обикновено съдържат 10% етерично масло.

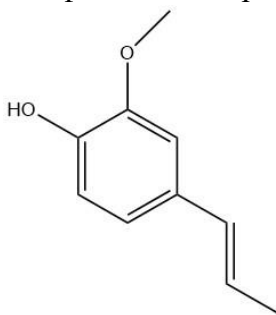
Евгенолът (4-алил-2-метоксифенол) е основната съставка на маслото от карамфил (70-90% от етеричното масло) и представлява безцветна или бледожълта течност със силна миризма на карамфил и остър вкус – фигура 10.



Фигура 6 Структура на евгенол ($C_{10}H_{12}O_2$)

Евгенолът също допринася за много от терапевтичните свойства, свързани с карамфиловото масло, включително неговите аналгетични и антимикробни ефекти. Евгенолът е слабо разтворим във вода и се смесва с алкохол.

Евгенолът е силен антисептик, като фенолът, с определено по-малко дразнещи свойства.



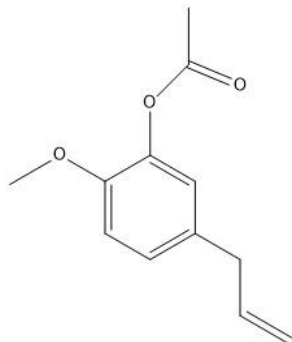
Фигура 7 Структура на изоевгенол ($C_{10}H_{12}O_2$)

Евгенолът, извлечен от масло от листа на карамфил, може да бъде изомеризиран. Изоевгенолът ($C_{10}H_{12}O_2$) има химичната формула 2-Метокси-4-(1-пропенил)фенол – фигура 11.

Изоевгенолът се използва в производството като прекурсор за синтетичен ванилин ($C_8H_8O_3$), 3-метокси-4-хидроксибензалдехид, [21]. Изоевгенолът се произвежда предимно в Индонезия от малки дестилерии в регионите Ява, Суматера, Сулавеси и Бали

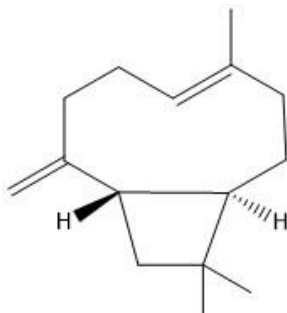
(43). Изоевгенолът се среща също така в цигари, безалкохолни напитки, сладолед и дъвки [21].

Ацетилевгенолът (фигура 12) е структурен аналог на евгенола и се среща в по-малки количества, съставлява 10-15% от маслото. Той е естер, образуван от комбинацията на евгенол и оцетна киселина и допринася за общия ароматен профил на етеричното масло от карамфил.



Фигура 8 Структура на евгенол ацетат ($C_{12}H_{14}O_3$)

Бета-кариофелен (фигура 13) е сесквитерпен и обикновено съставлява 5-15% от етеричното масло в пъпките на карамфила. Допринася за топлия и пикантен аромат на карамфиловото масло. Обикновено бета-кариофелен се намира като смес с изокариофелен и α -хумулен (познат в миналото като алфа-кариофелен). Бета-кариофелентът се намира и в други ароматни растения и е известно, че взаимодейства с канабиноидните рецептори в човешкото тяло.



Фигура 9 Структура на β -кариофилен ($C_{15}H_{24}$)

Етеричното масло от карамфил съдържа също така различни други терпени и фенолни съединения, β -пинен, лимонен, фарнезол, бензалдехид, 2-хептанон и етил хексаноат. Тези съединения допринасят за цялостното химическо разнообразие и ароматен профил на карамфиловото масло [53].

Карамфиловите терпени присъстват обикновено във фракцията с по-висока точка на кипене при дестилация на изсушени пъпки на *Syzygium aromaticum*.

1.4. Приложение и ползи

Подправки като карамфил, риган, мента, мащерка и канела са били използвани от векове като хранителни консерванти и като лечебни растения главно поради своите антиоксидантни и антимикробни действия. В днешно време много изследвания потвърждават антибактериалните, противогъбични, антивирусни и антиканцерогенни свойства на подправките [1], [53].

Етеричното масло от карамфил (*Oleum Caryophylli*) има широк спектър от приложения и употреби въз основа на своя химичен състав и свойства.

Откритите в етеричното масло евгенол, ацетилевгенол, α -хумулен и β -кариофилен имат антиоксидантно действие, което предпазват клетките от увреждане от свободните радикали. Карамфиловото масло е богато на антиоксиданти, които предпазват клетките от оксидативен стрес. Проучвания *in vitro* показват ефикасността му в борбата със свободните радикали, свързани с редица заболявания, включително рак и сърдечно-съдови заболявания [21], [52]. Антиоксидантното действие етеричното масло от карамфил се дължи на структурата на евгенола и хидроксилната група (фигура 10), присъстваща в ароматния пръстен. Фенолните съединения пречат на окислителния процес, като прехвърлят електрони или водородни атоми към свободните радикали и ги неутрализират [57].

Евгенолът се характеризира също така с антивирусно действие [21]. Той притежава способността да инхибира ранни стадии на инфекция и също така засилва растежа на лимфоцити. Освен това той може да се използва като третиране на плодове и зеленчуци. Многобройни *in vitro* и *in vivo* проучвания потвърждават мощната антимикробна активност на карамфиловото масло [21]. Основният му компонент, евгенол, демонстрира висока ефикасност срещу широк спектър от бактерии, вируси и гъбички. Хидрокси-групите в мета- и орто- положение са свързани с антибактериалното действие на карамфиловото масло, тъй като цитоплазмената мембрана на микробните клетки може да взаимодейства с тези функционални групи. Поради липофилните характер на карамфиловото масло то може лесно да преминава през клетъчните мембрани. Карамфиловото масло може да предотврати растежа на дрожди, *Penicillium*, *C. albicans*, *Aspergillus*, грам-отрицателни бактерии (*E. coli*, *Klebsiella pneumoniae*, *Salmonella*), грам-положителни бактерии (*Streptococcus*, *S. Aureus*) [58].

Карамфиловото масло е традиционно средство в стоматологията. Евгенолът се използва за облекчаване на болки, причинени от раздразнена или болна зъбна пулпа, но не определен като локален анестетик. Използва се в денталната терапия под формата на паста от цинков оксид като покриващ материал за открити пулпи, временно запълване на свръхчувствителни кухини и материал за запълване на коренови канали [52]. Карамфиловото масло намира приложение също така в много продукти за поддържане на устна хигиена като вода за уста и продукти за борба с лошия дъх [57].

Бета-кариофелен е мощен противовъзпалителен агент. Проучвания показват ефикасността му при редица възпалителни състояния, включително артрит, остеоартрит и възпалителни заболявания на червата [57].

Карамфиловото масло е известно със своите аналгетични свойства. Аналгетичното действие се дължи на евгенолът. Прилага се локално за облекчаване на мускулни болки, болки в ставите и главоболие [21].

Евгенолът в карамфиловото масло действа като естествен консервант, потискащ растежа на микроорганизми [57]. Използва се за консервиране и овкусяване на храни, особено в кисели краставички, конфитюри и преработени меса. Ароматните свойства на карамфиловото масло са ефективни при отблъскване на насекоми. Използва се в естествени продукти против насекоми, като спрейове и свещи.

В ароматерапията маслото от карамфил може да се използва за лечение на симптомите на ревматизъм и артрит [59]. Той често се използва в сапуни или парфюми като аромат. Сушеният карамфил е основната съставка в индийския чай и се използва за овкусяване на месни продукти, сладкиши, дъвки, люти подправки, напитки, вина и др. [53].

В Индонезия от сушения карамфил се изработват карамфилови цигари - индонезийският кретек. Те съдържат голяма част смлян карамфил, който е смесен с тютюн. Повече от половината от годишната реколта се използва за производството на индонезийски карамфилови цигари.

2. Експериментална инсталация и ход за провеждане на експериментите

2.1. Фактори, оказващи влияние върху процеса

Процесът на хидродестилация се влияе от няколко фактора, оказващи влияние върху добива, качеството и характеристиките на извлеченото масло. Факторите ще бъдат разгледани на база използваната суровина – карамфил.

Качеството и състоянието на пъпките на карамфила или растителния материал, използван за дестилация, значително влияе върху аромата и химичния състав на етеричното масло. Пресните, непокътнати пъпки карамфил с високо съдържание на масло дават по-добри резултати [47].

Географският произход на пъпките на карамфила също може да повлияе на аромата и химическия състав на маслото поради вариациите в почвата, климата и условията на отглеждане. Специфичният химичен състав на етеричното масло от карамфил, включително концентрациите на евгенол, евгенил ацетат и други съставки, може да варира в зависимост от фактори като сорт карамфил и зрялост.

Количеството и качеството на водата, използвана в процеса на хидродестилация, може да повлияе на ефективността на извличането.

Температурата играе решаваща роля в процеса на дестилация. Тя трябва да е достатъчно висока, за да изпари етеричните масла, но не прекалено висока, за да причини термично разграждане.

Продължителността на процеса на хидродестилация може да повлияе на добива и състава на маслото. Удълженото време на дестилация може да доведе до извличане на нежелани съединения или разграждане на определени съставки. Времето за дестилация може да варира в зависимост от фактори като обема на растителния материал, качеството на пъпките карамфил и използваната инсталация.

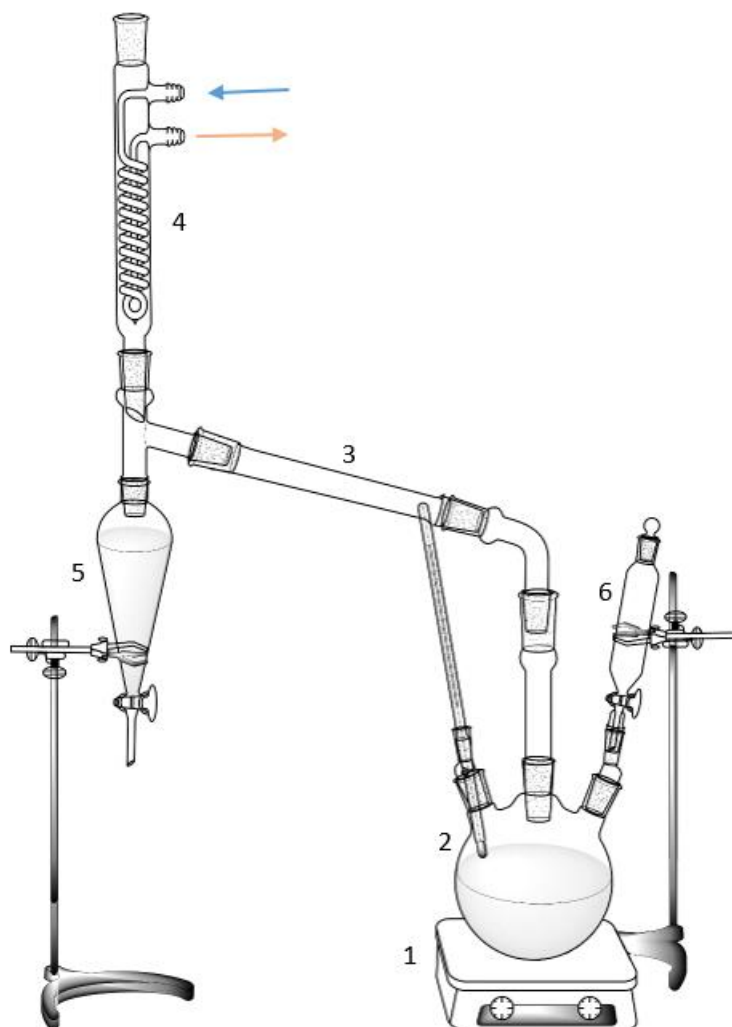
Бързата дестилация може да не позволи отделянето на всички желани съединения от растителния материал и води до ниски добиви на масло. Прекалено бавната дестилация може да удължи ненужно процеса, което може да бъде енергетически неефективно и може да не подобри значително качеството на маслото. Потенциално това може да доведе до свръхизвличане на определени нежелани съставки. Идеалното време за дестилация постига баланс между тези две крайности. То трябва да е достатъчно дълго, за да се осигури ефективно извличане на етеричното масло, като същевременно се поддържат температурите в оптималния диапазон, за да се запази качеството и химичния състав на маслото. Ето защо ние сме използвали две степени на нагриване осигуряващи различна продължителност на процеса.

Хидродестилацията обикновено се извършва при атмосферно налягане, но вариациите в налягането могат да се използват за модулиране на процеса. По-ниското налягане намалява риска от термично разграждане.

Видът и конструкцията на дестилационната инсталация, включително изборът на вида дестилатор, кондензатор, могат да повлияят на ефективността на процеса и качеството на маслото. Ефективността на събирането и отделянето на етеричното масло от дестилационната вода (хидрозол) влияе на добива на етерично масло.

2.2. Експериментална инсталация за хидродестилация

За получаване на етерично масло в лабораторни условия е разработена инсталация за хидродестилация на карамфилови пъпки (*Syzygium aromaticum*). Опитите са проведени при различни степени на нагриване.



Фигура 10 Схема на опитна инсталация за получаване на етерично масло чрез хидродестилация

Избраната растителна суровина за получаване на етерично масло е пъпки от карамфилово дърво (произход Мадагаскар), закупени от Пимента България ЕООД. Разработената лабораторна инсталация за получаване на карамфилово масло чрез дестилация е представена на фигура 14.

Инсталацията се състои от колбогрейка 1, чрез която се регулира степента на нагряване, респективно силата на нагряване; Тригърлена дестилационна колба 2, в която се поставя суровината заедно с определено количество дестилирана вода; Димрот хладник 4 за кондензация на сместа от водни пари и етерично масло; Хладникът е свързан със събирателна делителна фуния 5 с цел затваряне и уплътняване на системата. На фигура 15 е показана снимка на експерименталната инсталация.

Основните параметри, които влияят върху общия добив и качествата на полученото етерично масло са:

- Количеството отделен дестилат за единица количество начална суровина [ml/g];
- Скоростта на изпарение на водата (дебита на получавания дестилат) [ml/min].

За да се оптимизират на споменатите по-горе параметри са проведени експерименти по следния начин:

Проведени са експерименти, при които са отделяни съответно по 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 1000 ml дестилат.



Фигура 12 Снимка на опитна инсталация за получаване на етерично масло чрез хидродестилация

По отношение на втория параметър чрез регулиране загряването на колбата се регулира скоростта на дестилация. Скоростта на дестилация се регулира чрез промяна в мощността на колбогрейката. Експериментите са извършени при две степени на захранващото мощност съответно 100W и 200W. При провеждане на експериментите



Фигура 11 Електронна везна(KERN PCB).

25g от карамфиловите пъпки се притеглят на електронна везна *KERN PCB*, показана на фигура 16.

При хидродестилация (фигура 14) карамфиловите пъпки са изцяло потопени във водата и етеричното масло се освобождава под действието на топлината от пъпките и се увлича от парите на водата. Карамфиловите пъпки заедно с 750 ml дестилирана вода се поставят в стъклена облодънна, тригърлена колба (фигура 14 и 15).

Колбата се нагрява в колбонагревател (колбогрейка) с три степени на мощност. За изготвянето на дипломната работа са проведени експерименти с различни степени на нагряване. По време на процеса на хидродестилация нивото на водата в дестилационната колба 2 (казана) се поддържа постоянно чрез доливане на вода от делителна фуния 6. За да не се наруши температурата в дестилационната колба, водата се долива бавно със същия дебит, с който се изпаряват и кондензират парите на дестилата (фигура 14, 15).

Основните компоненти на етеричното масло са летливи вещества, слабо разтворими във вода. Тези компоненти се увличат с водната пара при кипенето и постъпват в топлоизолирана тръба 3 (фигура 14). Тръбата е свързана с Димрот хладник 4. От външната както и от вътрешната страна на хладника тече студена вода. Парите се увличат в тръбата към хладника и в допир със студените стени на хладника се втечняват. Полученият кондензат се събира в мерителна фуния, която е неразглобяемо свързана с хладника и топлоизолираната тръба. Тъй като мерителната фуния е с обем 400 ml, след напълването с кондензатът се прехвърля в друга по-голяма делителна фуния, която не е директно свързана с инсталацията. За проверка възпроизводимостта на резултатите всички експерименти са проведени два пъти, като получената грашка е по-малко от 5%.

2.2. Отделяне на етеричното масло от хидрозола

Продуктът от хидродестилацията на карамфиловия цвят е водно-маслена емулсия - хидрозол. Тя представлява емулсия от първи тип – неполярна течност (етерично масло) диспергирана в полярна среда (вода).

Под действието на гравитационни сили получената емулсия (хидрозол) от вода и етерично масло се разрушава (разделя) – настъпва гравитационно утаяване в делителната фуния (фигура 17). Маслото от карамфил има по-голяма плътност от водата и се утаява на дъното, а водата остава над него.



Фигура 13 Делителна фуния за разделяне на хидрозол.

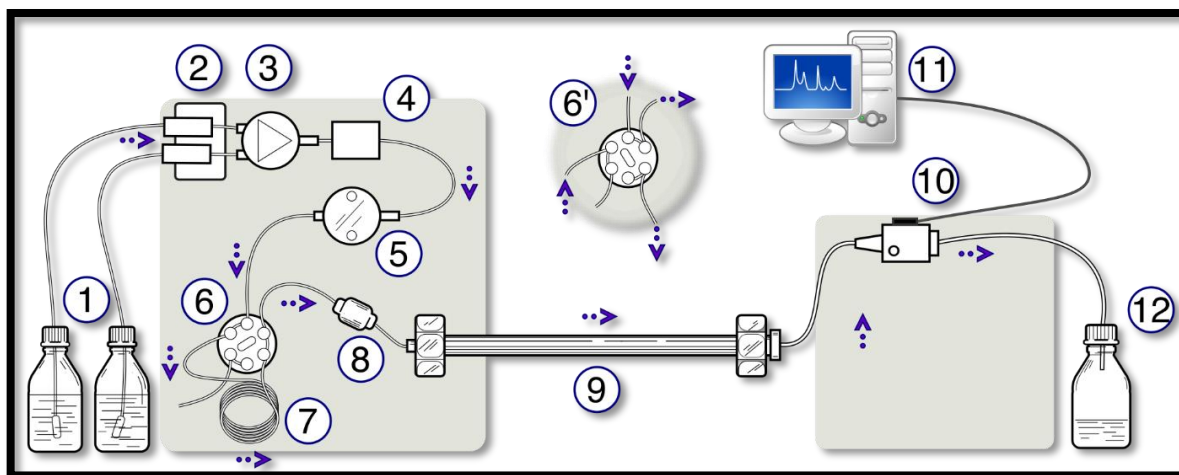
Поради малкото количество на полученото масло и грубата делителна способност на голямата делителна фуния отделянето на маслото се извършва като освен етеричното

масло се отделя и малко количество хидрозол в конична епруветка (фигура 17). Това улеснява последващото извличане на маслото. След един ден престояване маслото се изтегля прецизно с игла и спринцовка от дъното на епруветката и се притегля на електронната везна.

2.3. Схема на използвания за анализ апарат

Използваният апарат за високоефективна течна хроматография (HPLC) е *Hewlett Packard (HP), Series II 1090 liquid chromatograph*.

Технически данни: DAD 33, Instrument 2, HP-IB Adresse; LC = 14; DAD = 15.



Фигура 14 Схематично представяне на HPLC устройство [54]

1 – резервоар за разтворители; 2 – дегазатор за разтворители; 3 – градиентна клапа; 4 – смесителен съд за доставяне на подвижната фаза; 5 – помпа за високо налягане; 6 – превключващ клапан в „инжекционна позиция“; 6' – превключващ клапан в „товарна позиция“; 7 – контур за вземане на проби; 8 – предколона (предпазна колона); 9 – аналитична колона; 10 – детектор; 11 – система за събиране на данни; 12 – колектор за отпадъци или фракции.

Методът за анализ, използван за целите на дипломната работа е изократично елуиране. При изократичното елуиране подвижната фаза има постоянна концентрация през целия хроматографски процес. В този процес можем да наблюдаваме как пиковата ширина нараства с времето на задържане линейно в хроматограмата. При изократично елуиране селективността не се променя в зависимост от размерите на използваните адсорбционни хроматографски колони. Това означава, че селективността не зависи от промените в размерите на колоните [55].

Работни параметри:

- фази: фаза А – 75 ml ацетонитрил, 420 ml дейонизирана вода, 4,25 ml ледена оцетна киселина; фаза Б – чист метанол (99,99%);
- колона (*Agilent C18*): размер на частиците – 5 μm ; температура на колоната – 25°C; дебит (поток) – 0,7 ml/min; инжектиран обем – 5 μl ; софтуер – HP Chemstation; дължина на вълната 275 nm.

Направени са калибровки за изследването на евгенола в казанния остатък, хидрозола и маслото. Целта на проведения анализ е установяването на концентрацията на евгенол в отпадния продукт, хидрозола и маслото.

3. Обсъждане на опитните резултати

Целта на проведените експерименти е избор на оптимални работни параметри за получаване на карамфилово масло чрез хидродестилация. Както бе споменато основните параметри които оказват влияние върху добива на етерично масло са интензивността на нагриване и количеството отделен дестилат. Именно тези два параметъра са оптимизирани експериментално в това изследване.

Направени са експерименти при две степени на нагриване. Основните резултати от проведените експерименти за получаване на карамфилово етерично масло чрез хидродестилация са представени в таблица 1.

Таблица 1 Опитни резултати

No.	Количество дестилат	Нагриване					
		Втора степен			Трета степен		
		Масло, [g]	% добив	t, [min]	Масло, [g]	% добив	t, [min]
1	$i=100ml$	0.045	0.1799	70	0.010	0.399	20
2	$i=200ml$	0.41	1.638	136	0.19	0.76	40
3	$i=300ml$	0.619	2.474	170	0.31	1.239	50
4	$i=400ml$	1.538	6.134	229	0.64	2.557	70
5	$i=500ml$	2.022	8.073	289	1.219	4.865	90
6	$i=600ml$	1.858	7.422	355	1.603	6.392	141
7	$i=700ml$	1.624	6.479	418	1.425	5.687	181
8	$i=800ml$	1.656	6.618	453	1.267	5.068	210
9	$i=1000ml$	1.436	5.731	569	1.3	5.198	246

По отношение на скоростта на извършване на процеса бе установено, че при константни други параметри и използване на двете степени на нагриване, респективно интензивност на загряването (две степени на мощност на колбогрейката, съответно 100 и 200W) се получават различни количества масло в зависимост от отделения дестилат. При по-силното загряване (трета степен при 200W) се наблюдава по-бързо отделяне на дестилата, което води до по-малки количества отделено масло (Таблица 1). Установено бе, че при по-ниската скорост, респективно при по-слабо загряване (100W) се извършва

по стабилно и хомогенно водене на процеса, както и по лесен контрол на останалите параметри.

3.1. Добив на етерично масло

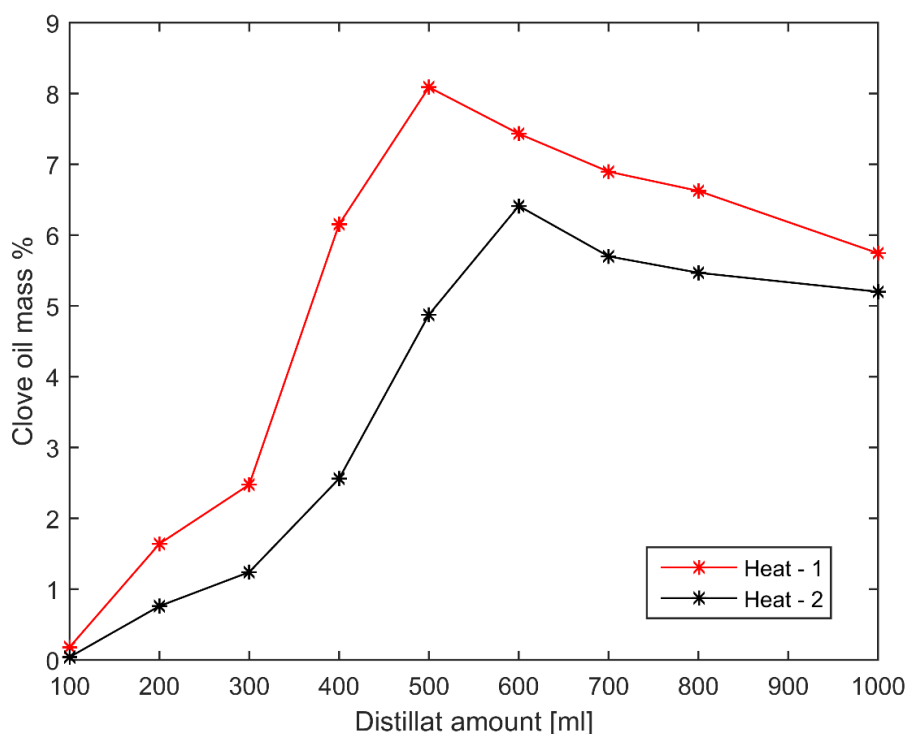
Добивът на етерично масло се изчислява като масови проценти чрез определяне на масата на етеричното масло, получено от единица растителен материал. Масовият добив в проценти може да се изчисли като:

$$mass \% = \frac{m_{\text{добито масло}}}{m_{\text{растителен материал}}} \times 100\%$$

За всеки от проведените експерименти е изчислен масовият добив в зависимост от количеството на използваната суровина – представени в Таблица 1.

В легендата на фигура 19 *Heat - 1* and *Heat - 2* съответстват на 100 и 200 W мощност на нагревната риза 1 (виж фигура 14 и 15). Резултатите са представени като масов процент на количеството масло извлечено от 25g начална суровина.

От фигурата се вижда, че първоначално колкото повече дестилат се отделя, толкова повече масло се извлича от единица суровина. Тази тенденция е особено силна до към 500 – 600 ml отделен дестилат. Тъй като етеричното масло, което може да бъде добито от дадена суровина е някакво крайно количество, то би следвало след неговото тотално извличане в дестилата да е невъзможно получаване на повече масло. Това означава, че при водене на процеса след отделяне на определено количество дестилат, в който е съсредоточено максималното количество масло от единица суровина, колкото и допълнително дестилат да отделяме повече масло няма да се извлече, тоест при кондензация парите ще съдържат само вода.



Фигура 15 Количество масло получено след гравитационно утаяване на дестилата

Тъй като маслото е разтворимо във вода, то увеличаването на нейното количество ще доведе до намаляване на крайното количество масло, което може да се отдели в чист вид

чрез гравитационно утаяване. Казано с други думи при прилагане на техниката „гравитационно утаяване“ за извличане на карамфилово масло би следвало с увеличаване количеството на дестилата да нараства и количеството на маслото до определена максимална стойност, след което количеството на маслото трябва да започне да намалява. Това се потвърждава и от резултатите показани на фигура 19.

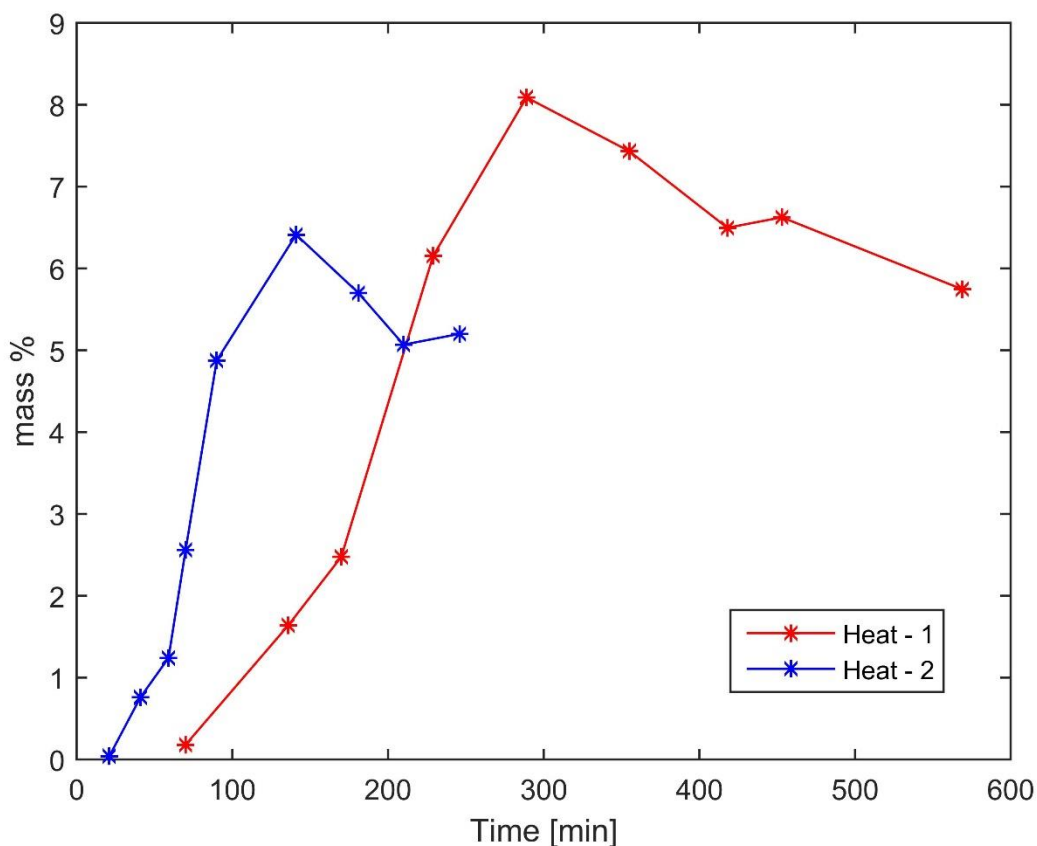
От гледна точка на максималният добив на карамфилово масло отделянето на 500 ml дестилат за първа степен на нагриване и 600 ml дестилат за втора степен на нагриване са оптимални.

3.2. Влияние на скоростта на нагриване

За да се прецени дали тези параметри са оптимални по отношение на крайният продукт, те трябва да се дискутират във връзка с общите разходи за получаване на единица масло.

Времето за провеждане на процеса

При всички случаи за едно промишлено производство е много важно колко време ще отнема получаването на единица суровина. На фигура 20 е показана зависимостта на процентният добив по отношение на времето за получаване за двете степени на нагриване.



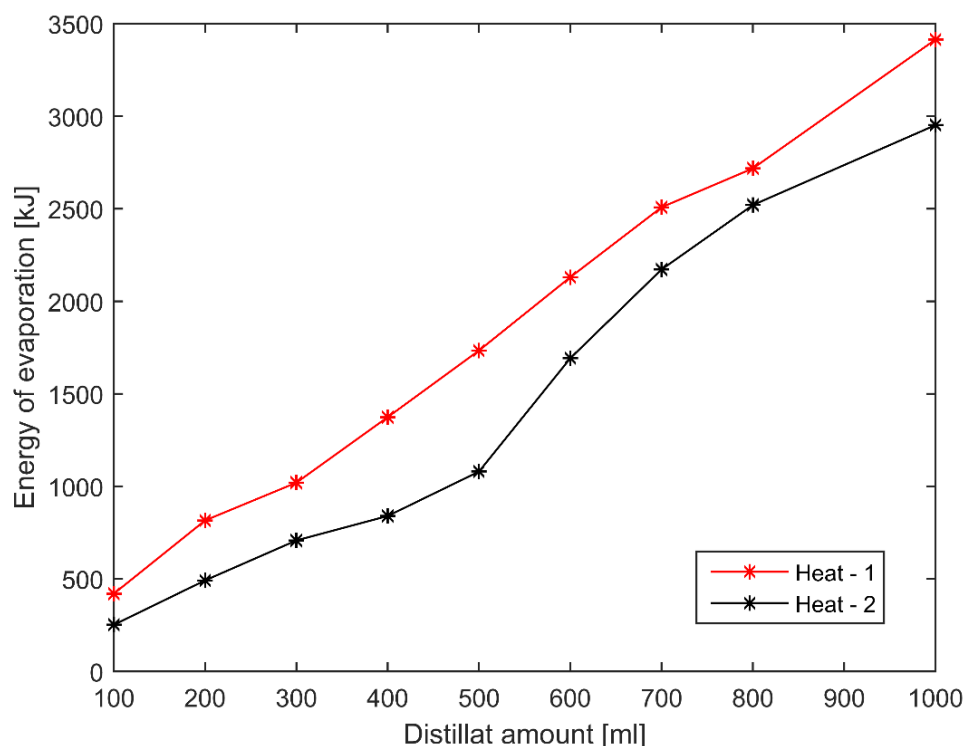
Фигура 16 Процентен добив по отношение на времето за получаване

Максималният добив при втора степен на нагриване се постига за 141 мин, а при първата степен за 289. Така, по отношение на параметъра време втората степен на нагриване има предимство пред първата.

3.3. Общите разходи

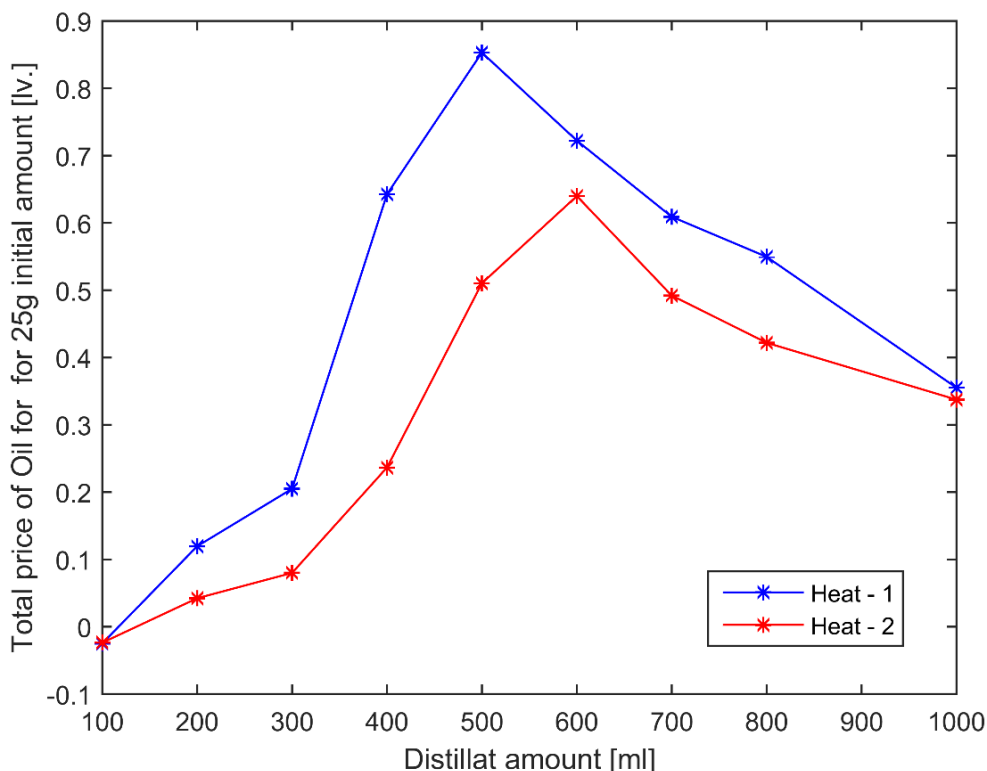
За да бъде ефективен един производствен процес, той трябва да може да работи при условия, които ще донесат печалба. Тъй като нетната печалба е равна на общия доход минус всички разходи, то трябва да се отчетат много различни видове разходи, включени в производствените процеси. Една голяма част от общите разходи са т.нар. преки производствени разходи, като тези за суровини, труд и оборудване. Освен преките разходи има много други непреки разходи които трябва да бъдат включени, за да се направи пълен анализ на общите разходи. Някои примери за тези непреки разходи са административни заплати, разходи за дистрибуция на продукти и разходи за междуцентрални комуникации. Тъй като на този етап на изследването повечето от гореспоменатите разходи не могат да бъдат включени, то тук е направена една упростена оценка за икономическата ефективност свързана с комерсиалната цена на карамфиловото масло, отнесена към разходите за електроенергия за неговото производство. Една такава констатация може да служи единствено за качествена оценка на оптималните параметри за водене на процеса.

Оптималното отношение карамфил/дестилат за хидродестилацията при втора степен нагряване е $0.05g/ml$, а за трета степен $0.0416g/ml$. При тези отношения полученото масло чрез хидродестилация е $8.073\ mass\%$ от началното количество растителна суровина.



Фигура 17 Енергия на изпарение, [kJ]

Енергията необходима за изпаряването на определено количество дестилат може да бъде изчислена от мощността на нагриване P , [W] за единица време t , [s] – фигура 21. От фигурата се вижда, че енергията на изпаряване се увеличава с увеличаване на количеството на дестилата.

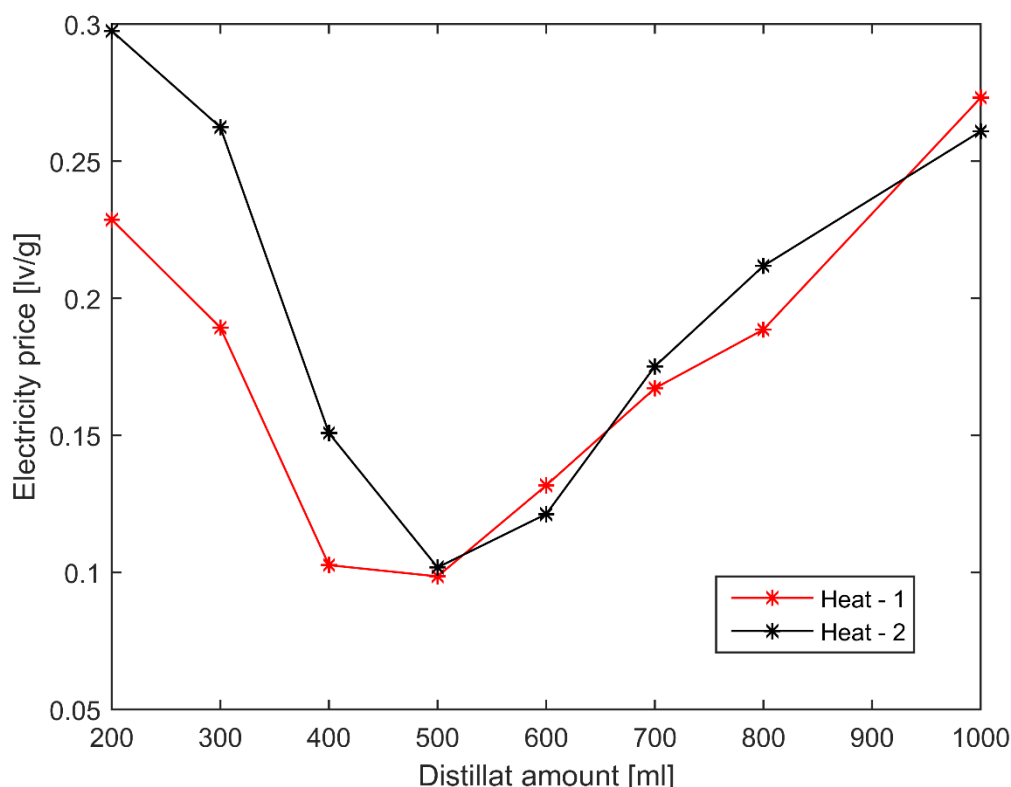


Фигура 18 Цена на маслото спрямо количеството добит дестилат

Поради ниската концентрация на етерично масла в карамфиловите пъпки, оптимизирането на процеса на хидродестилация е важна задача, която трябва да вземе предвид проблемите, засягащи процеса. Аналогично на изразената връзка между енергията на изпарение и количеството дестилат може да твърдим, че с увеличаване на количеството на дестилата се увеличава цената на добитото масло – фигура 22. Колкото повече е време е работила инсталацията, толкова повече енергия е изразходена за получаването на грам масло.

От една страна с увеличаване на количеството отделен дестилат се увеличава количеството отделено масло, т.е. увеличава се добивът от единица количество начална суровина. От друга страна с увеличаване на количеството отделен дестилат се увеличават енергийните разходи за получаване на 1 g масло. Оптимизацията е свързана с избор на толкова количество отделен дестилат от гледна точка на най-висок марж, отчитайки енергийните разходи. Вземайки комерсиална цена от 0,55 лв./ml карамфилово масло и цена на електроенергията от 0,3146 kWh, на фигура 23 е изобразена зависимостта за цената на полученото масло от 25g начална суровина отчитайки пазарната му цена и цената за електроенергия изразходена за получаването му.

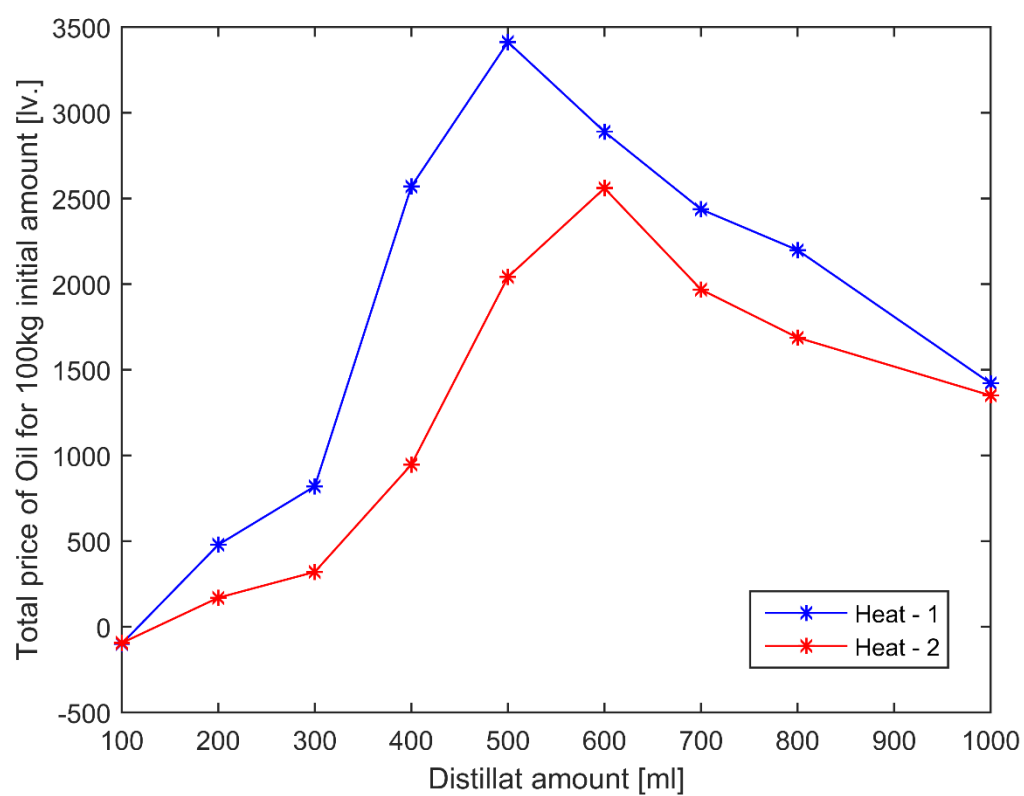
Според данните от фигура 23 и направените до момента заключения може да приемем, че оптималното протичане на хидродестилацията е при количество добит дестилат 500ml при първа степен на нагряване.



Фигура 19 Цена на електричество спрямо количеството добит дестилат

Ако се направи груба апроксимация на нетната печалба получена от 25g начално количество карамфилови пъпки (представена на фигура 22) за 100kg карамфилови пъпки то ще се получи по-добра визуална представа за печалбата при едно зареждане на промишлен апарат за получаване на карамфилово масло. Тук разбира се се допуска, че апарата се зарежда с 100kg начална суровина (което е приблизително количество за промишлени дестилатори) и не се отчитат мащабни фактори. Това е представено на фигура 24.

Такова сравнение има само ориентировъчна функция, като резултатите са далече от точни количествени сметки.



Фигура 20 Нетна печалба за 100kg начална суровина спрямо количеството добит дестилат

IV. ИЗВОДИ

1. Въз основа на направената литературна справка, са разгледани и обобщени основните методи за добиване на етерични масла;
2. Извършен е подробен литературен обзор на дестилационните методи и апаратури за получаване на етерични масла от растителни суровини.
3. На базата на литературния обзор е избран подходящ метод, а именно хидродестилация за извличане на карамфилово масло
4. Въз основа на направената литературна справка, са разгледани и обобщени основните закономерности при масопреноса в твърдата фаза;
5. Направено е описание на свойствата на изследваната растителна суровина във връзка с получаване, разпространение, химичен състав и приложение на извличаните активни вещества от нея;
6. Разработена, сглобена и използвана е апаратура за провеждане на експерименти за добив на етерично масло;
7. Проведени са експерименти при две различни степени на нагряване с отделяне на различни количества дестилат. Количествено е определено съдържанието на евгенол в получените хидрозол и масло, както и е изследван остатъкът на евгенол в казанния остатък;
8. Извършена е експериментална оптимизация по отношение на добива на масло, степенята на нагряване и количеството отделен дестилат, като резултатите показват, че максимално количество масло (8,037 mass%) се получава при първа степен на нагряване (100W) и отделяне на 500 ml дестилат.
9. Вземайки в предвид комерсиалната цена на карамфиловото масло и електроенергията на българския пазар е направен анализ за икономическата стойност и енергийната ефективност на процеса по отношение на нетната печалба на полученото етерично масло.
10. Резултатите показват, че от гледна точка на нетната печалба най-оптимално е получаването на карамфилово масло при загреване на първа степен и отделяне на 500 [ml] дестилат.

V. ЛИТЕРАТУРА

- [1] Cespedes CL, Alarcon J, Aqueveque PM, Lobo T, Becerra J, Balbontin C, *et al.* *New environmentally-friendly antimicrobials and biocides from Andean and Mexican biodiversity.* Environ Res 2015;142:549-62.
- [2] Jaradat, Nidal; Zaid, Abdel; Abuzant, Aladdin; Shawahna, Ramzi. *Investigation the efficiency of various methods of volatile oil extraction from Trichodesma africanum and their impact on the anti-oxidant and their impact on the antioxidant and antimicrobial activities,* Journal of Intercultural Ethnopharmacology, 2016
- [3] Baser KHC (1995) In: de Silva KT (ed) *A Manual on Essential Oil Industry.* UNIDO, Vienna, p 155
- [4] Breitmaier E., *Terpene: Aromen, Dufte, Pharmaka, Pheromone.* Wiley-VCH, Weinheim, 2005
- [5] Асенов, И. и др. *Фармакогнозия.* С., Медицина и физкултура, 1989.
- [6] Рутовский, Б.Н. *Эфирные масла,* 1931.
- [7] Berger, Ralf Günter., *Flavours and Fragrances.*, Volume 903, Chemistry of Essential Oils., 2007
- [8] Craker LE, Simon JE (eds) *Herbs, Spices, and Medicinal Plants: Recent Advances in Botany, Horticulture, and Pharmacology*, vol 1. Food Products, New York, p 81–133, 1986
- [9] Cassel E, Vargas RMF, Martinez N, Lorenzo D, Dellacassa E., *Steam distillation modeling for essential oil extraction process.* Ind Crops Prod 29:171–6, 2009.
- [10] Masango P., *Cleaner production of essential oils by steam distillation.* J Cleaner Prod, 13:833–9, 2005.
- [11] Георгиев, Е.В. *Технология на естествените и синтетични ароматични продукти.* Пловдив, ВИХВП, 1980
- [12] <https://www.newdirectionsaromatics.com/blog/articles/how-essential-oils-are-made.html> (картинки) към месец ноември 2023
- [13] Lawrence, B. M., *The Isolation of Aromatic Materials from Natural Plant Products.* In: ed. De Silva, K.T., *A Manual on the Essential Oil Industry*, ch. 3, 57-154, 1995
- [14] Oztekin, S., & Martinov, M. (2007). *Medicinal and Aromatic Crops: Harvesting, Drying, and Processing (1st ed.).* CRC Press.
- [15] G. Hüsni Can Başer, K., & Buchbauer, *Handbook of essential oils: science, technology, and applications*, Ed. 2. 2015.
- [16] Carl Freiherr von Rechenberg: *Theorie der Gewinnung und Trennung der ätherischen Öle durch Destillation. Grundzüge einer allgemeinen Destillationslehre.* Selbstverlag Schimmel & Co., Miltitz 1910.
- [17] B. R. Rajeswara Rao, *Hydrosols and water-soluble essential oils: their medicinal and biological properties*, recent Prog. Med. Plants Essent. Oils I. Stud. Press LLC, Houst., pp. 119-140., 2013
- [18] K. Jakubczyk, A. Tuchowska, and K. Janda-milczarek, *Biomedicine & Pharmacotherapy Plant hydrolates – Antioxidant properties, chemical composition and potential applications*, Biomed. 145 Pharmacother., vol. 142, no. August, p. 112033, 2021
- [19] Lawrence, Brian., *Essential oils: From Agriculture to chemistry.* International Journal of Aromatherapy. 10. 82-98, 2001
- [20] <https://agritech.tnau.ac.in/horticulture/extraction methods natural essential oil.pdf>, към месец февруари 2024
- [21] Kumar Pandey V, Shams R, Singh R, Dar AH, Pandiselvam R, Rusu AV, Trif M. *A comprehensive review on clove (Caryophyllus aromaticus L.) essential oil and its significance in the formulation of edible coatings for potential food applications.* Front Nutr. 2022

- [22] Areias, F., Valentao, P., Andrade, P.B., Ferreres, F. and Seabra, R.M., *Flavonoids and phenolic acids of sage: Influence of some agricultural factors*. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 48, 6081-6084, 2001.
- [23] Pizzale, Lorena & Bortolomeazzi, Renzo & Vichi, Stefania & Überegger, Eva & Conte, Lanfranco., *Antioxidant activity of sage (Salvia officinalis and S fruticosa) and oregano (Origanum onites and O indercedens) extracts related to their phenolic compound content*. Journal of the Science of Food and Agriculture. 82. 1645 – 1651, 2002.
- [24] Fahlbusch, K.-G., Hammerschmidt, F.-J., Panten, J., Pickenhagen, W., Schatkowski, D., Bauer, K., ... Surburg, H., *Flavors and Fragrances*. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2003.
- [25] Ernest Guenther: *The Essential Oils*, Vol 1, 1947
- [26] Y. R. Naves, *Extraktion von Duftstoffen mittels flüchtiger Lösungsmittel, Riechstoff Ind.* (1936), 135, 151, 176, 212; (1937), 23, 50, 137.
- [27] Montesano, Domenico & Gallo, Monica., *Sustainable Approaches for the Extraction and Characterization of Phytochemicals*, From Food matrices, 2023.
- [28] Avinash Kumar Jha, Nandan Sit, *Extraction of bioactive compounds from plant materials using combination of various novel methods: A review*, Trends in Food Science & Technology, Volume 119, 2022, Pages 579-591
- [29] P.Subramanian, C. Anandharamakrishnan, *Extraction of bioactive compounds in Industrial Application of Functional Foods, Ingredients and Nutraceuticals*, 2023
- [30] Mardiyati Alwi, *The Art of Enfleurage*
- [31] Soe'Eib, Siswati, et al. *Enfleurage Essential Oil from Jasmine and Rose Using Cold Fat Adsorbent*. Widya Teknik, vol. 15, no. 1, 2016, pp. 58-61
- [32] Bauer, Kurt; Dorothea Garbe; Horst Surburg (2001). *Common Fragrance and Flavor Materials*. WILEY-VCH. p. 170
- [33] Bousbia, N., Abert Vian, M.A., Ferhat, M.A., Meklati, B.Y., Chemat, F., 2009. *A new process for extraction of essential oil from Citrus peels: microwave hydrodiffusion and gravity*. J. Food Eng. 90, 409–413.
- [34] Dugo, G., Di Giacomo, A., 2002. *The Genus Citrus*. Taylor Francis Publishing, London
- [35] FerhatMA et al. *Comparison of different isolation methods of essential oil from Citrus fruits: cold pressing, hydrodistillation and microwave dry distillation*. Flavour Fragrance J 2007;22(6): 494–504.
- [36] Baser, K. H. C. (Kemal Hüsnü Can) *Handbook of essential oils: science, technology, and applications* / K. Hüsnü Can Baser, Gerhard Buchbauer
- [37] Bauer K, Garbe D, Surburg H., *Common Fragrance and Flavor Materials: Preparation, Properties and Uses*, 2nd edn. Wiley-VCH, Weinheim, 2001
- [38] M. Ionescu, *An oil Expression process using screw presses with strainers oil outlet*, 2015
- [39] Khajeh, M., Yamini, Y., Bahramifar, N., Sefidkon, F., Mohammad Reza Pirmoradei, M., *Comparison of essential oils compositions of Ferula assa-foetida obtained by supercritical carbon dioxide extraction and hydrodistillation methods*. Food Chem. 91, 639–644, 2005.
- [40] Lang, Q.Y., Wai, C.M., *Supercritical fluid extraction in herbal and natural product studies—a practical review*. Talanta 53, 771–782, 2001.
- [41] Steven B. Hawthorne, Marja-Liisa Rickkola, Katariina Screnius, Yvonne Holm, Raimo Hiltunen, Kari Hartonen, *Comparison of hydrodistillation and supercritical fluid extraction for the determination of essential oils in aromatic plants*, Journal of Chromatography A, Volume 634, Issue 2, Pages 297-308, 1993
- [42] Hae Choi, Y., Kim, J., Jeong Noh, M. et al. *Effect of functional groups on the solubilities of coumarin derivatives in supercritical carbon dioxide*. Chromatographia 47, 93–97 (1998).
- [43] Ernesto Reverchon, *Supercritical fluid extraction and fractionation of essential oils and related products.*, 10(1), 1–37, 1997.

- [44] D.A. Moyler, in: M.B. King, T.R. Bott (Eds.) *Extraction, of flavours and fragrances with compressed CO₂, Extraction of Natural Products Using Near-Critical Solvents*, Blackie, Glasgow, 1993
- [45] Stratakis, Alexandros Ch., *Essential Oils in Food Preservation, Flavor and Safety Methods for Extracting Essential Oils.*, 31–38, 2016.
- [46] Talati, Ali., *EXTRACTION METHODS OF NATURAL ESSENTIAL OILS*, 2017
- [47] Schenker, Ernst, *Studien über die Bestimmung des ätherischen Öles in Arzneidrogen und Gewürzen.*, 1933
- [48] Waldemar Ternes, Alfred Tüfel, Lieselotte Tunger, Martin Zobel (eds.): *Food lexicon*, Behr, Hamburg 2005
- [49] Kamatou GP, Vermaak I, Viljoen AM. *Eugenol-from the remote Maluku Islands to the international market place: a review of a remarkable and versatile molecule*. *Molecules* 2012
- [50] Oliveira RA, Reis TV, Sacramento CK, Duarte LP, Oliveira FF. *Volatile chemical constituents of rich spices in eugenol*. *Rev Bras Farmacognosia* 2009
- [51] Schenker, E., *Studien über die Bestimmung des ätherischen Oeles in Arzneidrogen und Gewürzen.*, 1933
- [52] Sticht, F. D., Smith, R. M., *Eugenol Some Pharmacologic Observations*. *Journal of Dental Research*, 50(6), 1531–1535, 1971
- [53] Cortés-Rojas, D. F., de Souza, C. R. F., & Oliveira, W. P., *Clove (Syzygium aromaticum) a precious spice*. *Asian Pacific Journal of Tropical Biomedicine*, 4(2), 90–96., 2014
- [54] Practical High-performance Liquid Chromatography by Veronika Meyer, 4th edition, John Wiley and Sons, 2004, ISBN 0470093781, p. 7. and chromatography-online.org
- [55] Schellinger, Adam P.; Carr, Peter W., *Isocratic and gradient elution chromatography: A comparison in terms of speed, retention reproducibility and quantitation*. *Journal of Chromatography A*. 1109 (2): 253–266, 2006 [56]
- [57] Khalil AA, Rahman UU, KhanMR, Sahar A., Mehmood T., KhanM. *Essential oil eugenol: sources, extraction techniques and nutraceutical perspectives*. *RSC Adv.*, 2017
- [58] Batiha, G. E., Alkazmi, L. M., Wasef, L. G., Beshbishy, A. M., Nadwa, E. H., & Rashwan, E. K., *Syzygium aromaticum L. (Myrtaceae): Traditional Uses, Bioactive Chemical Constituents, Pharmacological and Toxicological Activities*. *Biomolecules*, 10(2), 2020
- [59] Shakeel, F., Alam, P., Ali, A., Alqarni, M. H., Alshetali, A., Ghoneim, M. M., Alshehri, S., & Ali, A. (2021). *Investigating Antiarthritic Potential of Nanostructured Clove Oil (Syzygium aromaticum) in FCA-Induced Arthritic Rats: Pharmaceutical Action and Delivery Strategies*. *Molecules (Basel, Switzerland)*, 26(23), 7327
- [60] K. N. Nair: *The Genus Syzygium*. CRC Press, 2017
- [61]https://species.wikimedia.org/wiki/Syzygium_aromaticum?uselang=bg#/media/File:Syzygium_aromaticum_on_tree.jpg към месец ноември 2023
- [62]<https://www.gardeningknowhow.com/ornamental/trees/clove-tree/tips-for-harvesting-cloves.htm> към месец ноември 2023
- [63] Matera, R.; Lucchi, E.; Valgimigli, L. *Plant Essential Oils as Healthy Functional Ingredients of Nutraceuticals and Diet Supplements: A Review*. *Molecules* 2023, 28, 901