

**Тракийски университет - Стара Загора**

Факултет „Техника и технологии“ – Ямбол

Катедра „Хранителни технологии“

**ас. МИЛЕН ДИМИТРОВ ДИМОВ**

**ТЕХНОЛОГИЧНИ ИЗСЛЕДВАНИЯ ЗА ПОЛУЧАВАНЕ НА АРОМАТИЧНИ  
ПРОДУКТИ ОТ КОПЪР (*Anethum graveolens* L.)**

## **А В Т О Р Е Ф Е Р А Т**

за получаване на образователната и научната степен  
ДОКТОР

Професионално направление 5.12 Хранителни технологии,  
докторска програма „Технология на животинските и растителните мазнини,  
сапуните, етеричните масла и парфюмерийно-козметичните препарати“

научни ръководители:

доц. д-р инж. Красимира Желязкова Добрева

проф. дтн инж. Албена Стоянова Стоянова

научно жури:

1. проф. дтн инж. Албена Стоянова Стоянова
2. проф. дтн инж. Степан Гаро Актерян
3. проф. дн инж. Станка Тодорова Дамянова – рецензент
4. проф. дсн Гюрга Стефанова Михайлова – рецензент
5. проф. д-р инж. Красимира Господинова Георгиева

Ямбол, 2019 г.

Дисертационният труд съдържа 163 машинописни страници, включващи 33 таблици, 26 фигури, 11 снимки, 1 схема, списък на 238 литературни източници, от които 101 на кирилица и 137 на латиница.

Защитата на дисертационния труд ще се състои на.....2020 г. от .....часа в .... зала на заседание на научно жури, определено със заповед № .../.....

Материалите по защитата са на разположение на интересуващите се в библиотеката на Факултет по „Техника и технологии“ на Тракийски университет гр. Ямбол.

## **ВЪВЕДЕНИЕ**

Копърът е много древна култура, като е познат на египтяни, перси, индуси, евреи, гърци и римляни. Още от древен Египет, копърът се използва като подправка, а също и за медицински цели. В Индия екстракти от копър са използвани в аюрвестичната медицина която прилага плодовете като карминативно, стомашво и диуретично средство. Древните Гърци са покривали главите си с копърви листа, за да предизвикат сън. За копъра са открити следи и в римски руини във Великобритания. Сведения за растението се откриват в различните трудове на Диоскорид (I в.), където е описано приложението му. През Средновековието се е смятало, че то защитава от магьосничество.

От древността хората използват различните растителни части (трева, цвят и плодове) като подправка за ароматизиране на различни хранителни изделия, при консервиране в месната и рибната промишленост. Растението е използвано и в народната медицина при лекуване на различни заболявания.

Днес, освен като подправка копърът се използва и за получаване на етерично и глицеридно масло, белтъчини, целулоза, той е източник и на различни биологично-активни вещества, поради което намира приложение в различни сфери от бита на хората.

### **I. ЛИТЕРАТУРЕН ОБЗОР**

Литературният обзор за копъра и получаваните от него ароматични продукти позволява да се направят следните обобщени изводи:

1. От всички растителни части на копъра се получава етерично масло, на което е определен химичен състав, антимикуробна и антиоксидантна активност. Върху количеството и химичния състав на етеричното масло е изследвано влиянието на отделни биологични фактори (произход на растението, различни растителни органи, вегетация, време на прибиране и други) и на технологични фактори (продължителност и вид на дестилацията, съхранение на маслата и други). Етеричните масла се използват в парфюмерията, козметиката, медицината, ароматерапията и ХВП.

2. От плодовете на копъра се получава глицеридно масло, на което е определен химичен състав. Глицеридното масло се използва в козметиката, фармацията и ХВП.

3. От листата и плодовете на копъра се получават екстракти с различни полярни и неполярни летливи екстрагенти, включително и втечнени газове, на които е определен химичен състав, антимикуробна и антиоксидантна активност. Екстрактите намират приложение основно във фармацията, медицината и ХВП.

4. Липсват данни за получаване на ароматичния продукт резиноид, както и на екстракти с полярни летливи екстрагенти от плодовете с цел приложение в козметични и хранителни продукти.

## **II. ЦЕЛ И ЗАДАЧИ**

Целта на настоящата дисертация са технологични изследвания на ароматични продукти от копър (*Anethum graveolens* L.) с възможности за приложение в ХВП и козметиката.

Във връзка с това са поставени следните основни задачи:

1. Проучване на влиянието на биологични и почвено-климатични фактори върху химичния състав на копър.
2. Проследяване на масообменни процеси при кохобация на дестилационни води, получени при преработка на копър.
3. Изследване на търговски етерични масла от копър.
4. Получаване на екстракционни ароматични продукти от плодове на копър.
5. Възможности за приложение на шрот и ароматични продукти от копър.

## **III. МАТЕРИАЛИ И МЕТОДИ**

### **3.1. МАТЕРИАЛИ**

#### **3.1.1. Суровини**

Използвана е суровина:

- с произход България – трева (брана във фаза преди бутонизация), цвят (бран във фаза цъфтеж) и плодове (брани във фаза узряване), от два района на България:

- от с. Тенево (42° 35' N и 26° 53' E), надм. височина 100 – 199 m, област Ямбол, реколта 2017 г.;

- от с. Гавраилово (42° 38' N и 26° 11' E), надм. височина 261 m, област Сливен, реколта 2018 г.

- с произход Франция и Румъния – плодове, закупени от търговската мрежа.

Използвани са търговски мостри от етерични масла от плодове и от трева, предоставени от български производител.

#### **3.1.2. Екстрагенти**

- за получаване на глицеридното масло е използван n-хексан (Валерус – лабораторни реактиви).

- за получаване на течни екстракти от плодове е използван 95% етанол (Валерус – лабораторни реактиви) с концентрации - 30, 50 и 70%. Посочените концентрации на екстрагента най-често се прилагат в етеричномаслената промишленост и козметиката.

- за получаване на резиноид от плодове е използван 95% етанол (Валерус – лабораторни реактиви).

### **3.2. МЕТОДИ**

Суровината е окачествена по показателите автентичност, примеси и влажност.

На суровината е определено съдържанието и състава на етеричното и глицеридното масло (мастни киселини, токофероли и стероли), минерален състав, целулоза, дъбилни вещества, протеини (аминокиселини), безазотни екстрактни вещества, пепел, каротен, влакнини.

Съдържанието на всички анализирани вещества е приведено към абсолютно суха маса.

На етеричните масла са определени външен вид, цвят, мирис, вкус, относителна плътност ( $d_{20}^{20}$ ), оптична поляризация ( $\alpha_D$ ), коефициент на рефракция ( $n_D^{20}$ ), киселинно число (mg KOH/g масло), ИЧ спектри.

В етеричните масла е определено съдържанието на ароматични вещества чрез GC/MS.

На търговските мостри етерични масла е определена анимикробната активност по метода дифузия в агар спрямо тест-културите: Gram-положителните бактерии *Staphylococcus aureus* ATCC 6538, *Bacillus subtilis* ATCC 6633 и *Kocuria rhizophila* ATCC 9341 (*Micrococcus luteus*); Gram-отрицателните бактерии *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 9027, *Salmonella abony* NTCC 6017 и *Escherichia coli* ATCC 8739.

На търговските мостри етерични масла е определена антиоксидантната активност по три метода: DPPH (1,1-diphenyl-2-picryl hydrazyl radical, Sigma), FRAP (Ferric reducing antioxidant power) и CUPRAC (Cupric reducing antioxidant capacity).

Търговските мостри етерични масла са съхранявани в продължение на една година (от м. март 2018 г. до м. март 2019 г.) в затворени, прозрачни стъклени съдове, поставени в шкафове на пряка светлина.

От плодовете са получени течни екстракти с етанол с четири концентрации (30, 50, 70 и 95%) при температура 60 °C и продължителност 5 h. На екстрактите са определени външен вид, цвят, мирис, вкус и pH. В екстрактите е определено съдържанието на ароматични и дъбилни вещества.

От плодовете е получен и резиноид при следните условия: разтворител 95% етанол, двукратна екстракция (180/120 min), температура 50 °C и съотношение суровина : разтворител = 1 : 8.

Разработените козметични препарати с етерично масло от трева, плодове и течен екстракт с 50% етанол са оценявани по външен вид, цвят, мирис, вкус и pH.

Етеричните масла от копър са включени в рецептури на хранителни продукти. На получените продукти е направен ароматен профил и е изследвано тяхното влияние върху бактериите *L. bulgaricus* и *S.t hermophilus*. Добавянето на всеко от двете етерични масла (плод и трева) в българско кисело мляко в концентрация 30 µl на 1kg ферментирало мляко, не влияе върху числеността на живите бактериални клетки на *L. bulgaricus* и *S. thermophilus*. Същевременно ароматът на копър е достатъчен, приятен и ненатрапчив.

### **3.2.5. ТЕХНОЛОГИЧНИ ИЗСЛЕДВАНИЯ**

Технологичните изследвания са проведени в лабораториите на катедра „Хранителни технологии“, Факултет „Техника и технологии“ – Ямбол на Тракийски университет, на катедра „Биотехнологии и хранителни технологии“ на Русенски Университет „А. Кънчев“, Филиал – Разград и катедра „Технология на тютюна, захарта, растителните и етеричните масла“ на Университета по хранителни технологии - Пловдив.

•Рецептурите на разработените от нас козметични и хранителни препарати са представени на съответните места в раздел IV. Резултати и обсъждания.

Технологичните параметри при изготвянето на всеки един препарат са по утвърдени в съответните производства технологии.

Използваните суровини при изготвяне на козметичните препарати са изписани, съгласно изискванията на INCI (International Nomenclature of Cosmetic Ingredients).

### **3.2.6. МАСОБМЕННИ ИЗЧИСЛЕНИЯ**

Изчисленията са направени за съществуваща експериментална кохобационна колона, със следните технически параметри: масов поток на дестилационните води, подаван в кохобационната колона – 68,4 m<sub>F</sub>, kg/h; масов поток на дестилата – 9 m<sub>D</sub>, kg/h; масов поток на отвеждания кубов остатък – 59,4 m<sub>W</sub>, kg/h.

За определяне на необходимия брой тарелки в кохобационната колона е използван графоаналитичния метод на Мак-Кабе и Тиле.

След построяване на работната линия (по графо-аналитичния метод на Мак-Кабе и Тиле) е изчертана стъпаловидната линия за определяне на тероретичния брой тарелки, като стойността на коефициента на полезно действие 0,6.

Всички опити в дисертацията са проведени в трикратна повторяемост, като данните в таблиците и графиките са средно аритметични.

Данните, представени на фигурите, са обработени с програма Microcal Origin на Micro Soft.

## **IV. РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ**

### **4.1. Проучване на влиянието на биологични и почвено-климатични фактори върху химичния състав на копър**

#### **4.1.1. Влияние на вегетацията на суровината**

##### **4.1.1.1. Характеристика на суровината**

###### **❖ автентичност**

Извършен е сравнителен морфологичен макроскопски анализ на преработваните растителни органи от копър – трева, цвят и плодове с произход с. Тенево и с. Гавраилово за видова принадлежност.

###### **❖ примеси**

Тревата, цветовете и плодовете са прибирани ръчно, поради което в тях няма примеси.

###### **❖ влажност**

Влажността на отделните растителни органи е както следва:

• от с. Тенево: цвят (70,27% ± 0,65), трева (79,71% ± 0,72), плодове (10,64% ± 0,08);

• от с. Гавраилово: цвят (75,67% ± 0,65), трева (82,21% ± 0,72), плодове (15,12% ± 0,08).

Заклучение: По морфологични белези преработваните растителни органи – трева, цвят и плодове са от копър.

#### 4.1.1.2. Промени в количеството и състава на етеричното масло

##### ❖ **количество**

Съдържанието на етеричното масло е:

- от с. *Тенево*: цвят (0,36% ± 0,01), трева (0,90% ± 0,05), плодове (3,61% ± 0,11);
- от с. *Гавраилово*: цвят (0,67% ± 0,01), трева (2,21% ± 0,05), плодове (9,99% ± 0,11).

От данните се вижда, че неговото съдържание, независимо от растителния орган, е по-високо в суровината с произход с. Гавраилово. Количеството на маслото, независимо от землището на отглеждане, се променя по време на вегетацията, като съдържанието му е най-високо във фазата на образуване на плодове.

Получените етерични масла са светложълти течности с характерен мирис.

##### ❖ **ИЧ спектри**

От сметите ИЧ спектри се вижда, че вегетацията не оказва съществено значение на характеристикните ивици на маслата, получени от отделните растителни органи. Влияние върху спектрите обаче оказва произхода на растенията.

Заклучение: Сравнителният анализ на ИЧ спектри на двете масла показва, че в тях се съдържат съединения с различни функционални групи.

##### ❖ **ХИМИЧЕН СЪСТАВ**

• от с. *Тенево*:

Химичният състав на маслата е представен на табл. 1.

Данните потвърждават установеното чрез ИЧ спектър, че в маслата, получени от отделните растителни органи се съдържат едни и същи компоненти, но в различно количество.

- В маслото от цветове са идентифицирани 14 компонента, което представлява 98,11% от общото количество, установени в маслото. Девет от тях са в концентрация над 1%, а останалите пет – в концентрация под 1%. Основните компоненти (над 3%) са: миристицин (23,24%), карвакрол (22,04%), карвон (18,93%), лимонен (11,20%), 3,9-окси-*p*-мент-1-ен (7,59%),  $\alpha$ -феландрен (6,50%) и дихидрокарвон (4,63%).

- В маслото от трева са идентифицирани 14 компонента, което представлява 92,80% от общото количество, установени в маслото. Всички компоненти са в концентрация над 1%. Основните компоненти (над 3%) са:  $\alpha$ -феландрен (21,83%), карвакрол (20,85%), лимонен (18,96%), 3,9-окси-*p*-мент-1-ен (12,31%), карвон (8,40%), миристицин (7,11%) и *p*-цимен (3,34%).

- В маслото от плодове са идентифицирани девет компонента, което представлява 92,01% от общото количество, установени в маслото. Пет от тях са в концентрация над 1%, а останалите четири – в концентрация под 1%. Основните компоненти (над 3%) са: карвон (33,57%), миристицин (24,21%), лимонен (15,02%), дихидрокарвон (13,13%) и карвакрол (4,92%).

Данните показват, че съдържанието на миристицин, карвакрол и карвон е най-високо по време на цъфтеж, на лимонен, карвакрол и  $\alpha$ -феландрен – по време

на развитие на растението, на карвон и миристицин – по време на узряване на плодовете. По време на вегетацията съдържанието на 3,9-окси-1-мент-1-ен и карвакрол намалява, а на карвон и лимонен – се увеличава.

Сравнителният анализ показва, че в маслата се съдържат компоненти, които по количество се различават от данните в литературата, обяснимо с произхода на суровината.

Разпределението на компонентите по групи е представено на фиг. 1.

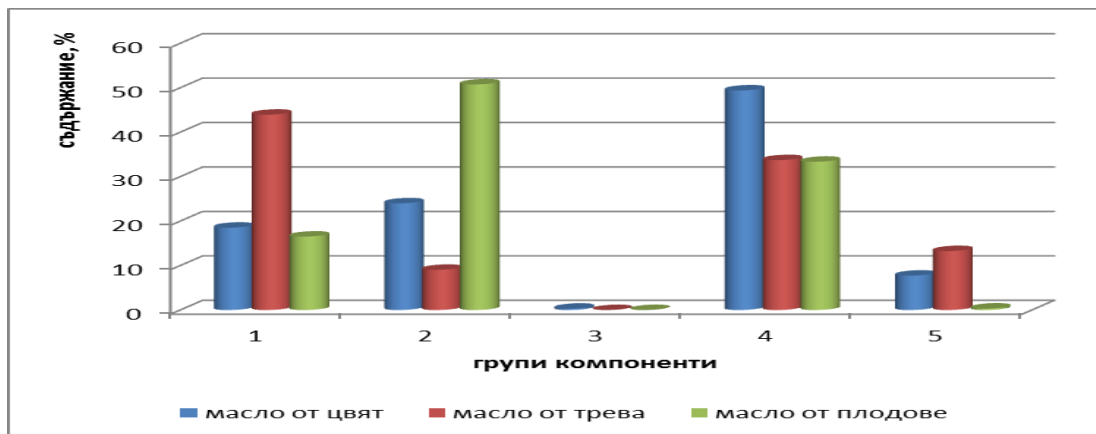
- в маслото от цвят преобладават фенолпропаноидите (49,41%), следвани от монотерпеновите кислородни производни (24,01%), монотерпеновите въглеводороди (18,53%), други съединения (7,74%) и сескитерпеновите въглеводороди (0,31%).

- в маслото от трева преобладават монотерпеновите въглеводороди (43,95%), следвани от фенолпропаноидите (33,73%), други съединения (13,27%) и кислородните монотерпенови производни (9,05%).

- в маслото от плодове преобладават кислородните монотерпенови производни (50,76%), следвани от фенолпропаноидите (33,37%), монотерпеновите въглеводороди (16,53%) и други съединения (0,34%).

По време на вегетация се установява намаляване на монотерпеновите въглеводороди (от 43,95% в тревата до 16,53% в плодовете), например лимонен (от 18,96% на 15,02%),  $\alpha$ -феландрен от 21,83% на 0,19%).

По време на вегетацията се увеличава съдържанието на монотерпеновите кислородни производни (от 9,05% на 50,76%), например карвон (от 8,40% на 33,57%), дихидрокарвон (от 0% на 13,13%). Тези промени в състава на маслата потвърждават тезата, че в етеричното масло от трева преобладават нискомолекулни терпенови съединения.



Фигура 1 (3\*). Групи компоненти в масла от копър с произход с. Тенево, %:

1 – монотерпенови въглеводороди; 2 – монотерпенови кислородни производни;  
3 – сескитерпенови въглеводороди; 4 – фенолпропаноиди; 5 – други съединения.

\* - цифрата в скобите съответства на номерацията в дисертацията



Намаляването на монотерпеновите въглеводороди по време на вегетацията и увеличаването на техните кислородни производни е установено и при други растения, както с ендегенни, така и с екзогенни вместилища.

Таблица 1 (5). Изменение в състава на маслата по време на вегетация на растението.

№	Компонент	RI	Съдържание, % (с. Тенево)			Съдържание, % (с. Гавраилово)		
			от цвят	от трева	от плодове	от цвят	от трева	от плодове
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1.	$\alpha$ -Туйен	924	-*	-	-	-	0,37±0,00	-
2.	$\alpha$ -Пинен	939	0,19±0,00	-	-	0,68±0,00	1,14±0,01	1,39±0,01
3.	Камфен	946	-	-	-	-	0,20±0,00	-
4.	2-(Е)-хептен-1-ол	958	-	-	-	-	-	1,92±0,01
5.	Сабинен	969	-	-	-	-	0,26±0,00	-
6.	$\beta$ -Пинен	979	0,14±0,00	-	-	0,21±0,00	0,31±0,00	0,57±0,00
7.	Мирцен	988	-	-	-	0,30±0,00	1,67±0,01	0,91±0,00
8.	$\alpha$ -Феландрен	998	6,50±0,06	21,83±0,20	0,19±0,00	3,82±0,03	10,71±0,09	0,78±0,00
9.	$\rho$ -Цимен	1024	2,05±0,02	3,34±0,03	0,40±0,00	6,16±0,06	12,65±0,10	1,88±0,01
10.	$\beta$ -Феландрен	1028	-	-	-	-	3,23±0,03	-
11.	Лимонен	1030	11,20±0,10	18,96±0,18	15,02±0,15	6,34±0,06	4,86±0,04	3,22±0,03
12.	3-(Е)-октен-2-он	1032	-	-	-	-	-	4,03±0,04
13.	2-(Е)-октен-1-ал	1048	-	-	-	-	-	2,61±0,02
14.	$\gamma$ -Терпинен	1054	-	-	-	1,50±0,01	0,53±0,00	1,15±0,01
15.	2-(Е)-октен-1-ол	1060	-	-	-	-	-	1,54±0,01
16.	Терпинолен	1088	0,15±0,00	-	-	-	-	-
17.	3,9-окси-1-мент-1-ен	1073	7,59±0,07	12,31±0,12	0,32±0,00	-	-	-
18.	Фенхон	1085	-	-	-	2,27±0,02	2,72±0,02	12,65±0,11
19.	Терпинен-4-ол	1175	-	-	-	-	0,13±0,00	-
20.	<i>cis</i> -Дихидрокарвон	1179	4,63±0,04	-	13,13±0,13	6,94±0,06	0,49±0,00-	0,57±0,00
21.	Криптон	1182	-	-	-	-	0,20±0,00	-
22.	Метилхавикол	1193	-	-	-	60,63±0,59	32,90±0,30	62,96±0,61
23.	<i>trans</i> -Дихидрокарвон	1200	-	-	-	-	0,14±0,00	-
24.	Фенхил ацетат	1218	-	-	-	-	0,55±0,00	-
25.	<i>cis</i> -Карвеол	1226	-	-	-	0,82±0,00	0,39±0,00	0,24±0,00
26.	Карвон	1239	18,93±0,18	8,40±0,08	33,57±0,32	6,09±0,06	6,42±0,06	0,16±0,00
27.	Карвенон	1254	-	-	-	1,60±0,01	-	0,30±0,00
28.	<i>cis</i> -Карвон оксид	1259	-	-	-	-	0,51±0,00	-
29.	Тимол	1266	1,15±0,01	-	0,25±0,00	-	-	-
30.	<i>trans</i> -Карвон оксид	1270	-	-	-	-	0,45±0,00	-
31.	Карвакрол	1277	22,04±0,20	20,85±0,19	4,92±0,04	-	0,16±0,00	-
32.	Анетол	1282	-	-	-	-	0,10±0,00	-
33.	Дихидрокарвеол ацетат	1306	-	-	-	-	1,76±0,01	-
34.	<i>cis</i> -2,3-Пинанедиол	1319	-	-	-	-	0,86±0,00	-
35.	Лимонен алдехид	1326	-	-	-	-	0,79±0,00	-
36.	Карвакрол ацетат	1370	-	-	-	-	3,25±0,03	-
37.	$\alpha$ -Копаен	1375	-	-	-	-	1,67±0,01	-
38.	$\beta$ -кариофилен	1419	0,17±0,00	-	-	-	1,27±0,01	-
39.	$\beta$ -Копаен	1429	-	-	-	-	0,25±0,00	-
40.	$\gamma$ -Елемен	1435	-	-	-	-	0,67±0,00	-

1	2	3	4	5	6	7	8	9
41.	$\alpha$ -Химахален	1449	-	-	-	-	0,64±0,00	-
42.	(E)- $\beta$ -Фарнезен	1453	-	-	-	-	0,45±0,00	-
43.	$\beta$ -Селинен	1490	-	-	-	-	0,26±0,00	-
44.	$\beta$ -Бизаболен	1496	0,13±0,00	-	-	-	-	-
45.	Миристицин	1502	23,24±0,22	7,19±0,07	24,21±0,23	0,93±0,00	-	-
46.	(E,E)- $\alpha$ -Фарнезен	1505	-	-	-	-	0,23±0,00	-
47.	7-епи- $\alpha$ -Селинен	1520	-	-	-	-	0,11±0,00	-
48.	Лауринова киселина	1564	-	-	-	-	0,73±0,00	-
49.	Дилапиол	1620	-	-	-	-	0,22±0,00	-
50.	(2Z,6Z)-Фарнезал	1686	-	-	-	-	0,17±0,00	-
51.	n-Хептадекан	1700	-	-	-	0,23±0,00	-	1,28±0,01
52.	(2Z,6E)-Фарнезол	1721	-	-	-	-	0,15±0,00	-
53.	n-Хенейкозан	2100	-	-	-	-	0,18±0,00	-
54.	n-Докозан	2200	-	-	-	-	0,24±0,00	-
55.	n-Трикозан	2300	-	-	-	-	0,36±0,00	-
56.	n-Тетракозан	2400	-	-	-	-	0,28±0,00	-
57.	n-Пентакозан	2500	-	-	-	-	0,26±0,00	-
58.	n-Гексакозан	2600	-	-	-	-	0,29±0,00	-
59.	n-Хептакозан	2700	-	-	-	-	0,25±0,00	-
60.	n-Октакозан	2800	-	-	-	-	0,20±0,00	-
61.	n-Нонакозан	2900	-	-	-	-	0,19±0,00	-
62.	n-Триаконтан	3000	-	-	-	-	0,22±0,00	-
63.	n-Хептатриаконтан	3100	-	-	-	-	0,17±0,00	-
64.	n-Дотриаконтан	3200	-	-	-	-	0,19±0,00	-

\* не установен

• от с. Гавраилово:

Данните потвърждават установеното чрез ИЧ спектър, че в маслата, получени от отделните растителни органи се съдържат едни и същи компоненти, но в различно количество.

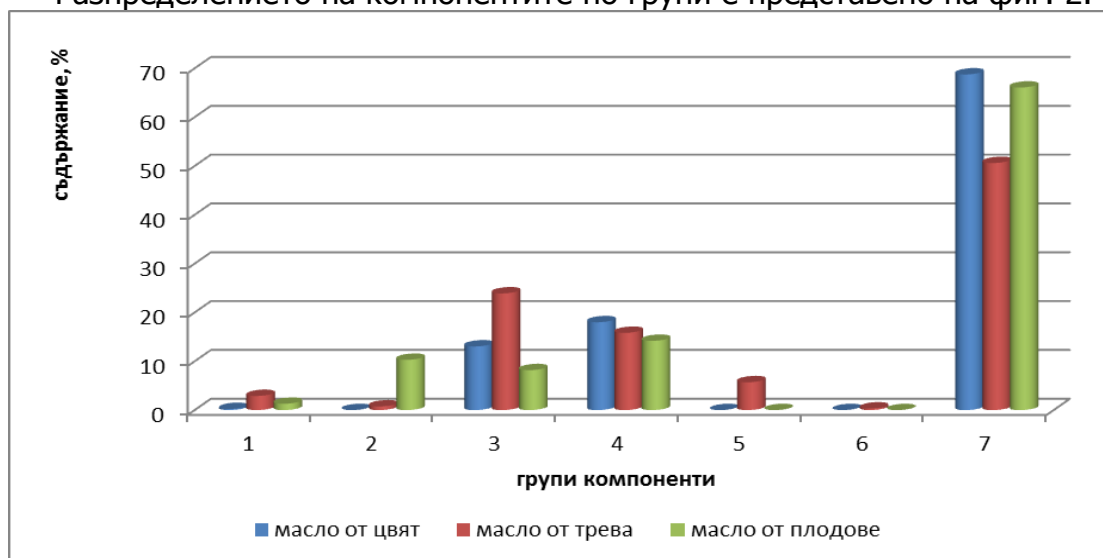
- В маслото от цветове са идентифицирани 15 компонента, което представлява 98,52% от общото количество, установени в маслото. Девет от тях са в концентрация над 1%, а останалите шест – в концентрация под 1%. Основните компоненти (над 3%) са: метилхавикол (60,63%), *cis*-дихидрокарвон (6,94%), лимонен (6,34%), *p*-цимен (6,16%), карвон (6,09%) и  $\alpha$ -феландрен (3,82%).

- В маслото от трева са идентифицирани 53 компонента, което представлява 97,40% от общото количество, установени в маслото. Тринадесет от тях са в концентрация над 1%, а останалите 40 – в концентрация под 1%. Основните компоненти (над 3%) са: метилхавикол (32,90%), *p*-цимен (12,65%),  $\alpha$ -феландрен (10,71%), карвон (6,42%), лимонен (4,86%) и карвакрол ацетат (3,25%).

- В маслото от плодове са идентифицирани 18 компонента, което представлява 98,16% от общото количество. Единадесет от тях са в концентрация над 1%, а останалите седем – в концентрация под 1%. Основните компоненти (над 3%) са: метилхавикол (62,96%), фенхон (12,65%), 3-(E)-октен-2-он (4,03%) и лимонен (3,22%).

Данните показват, че съдържанието на лимонен и *cis*-дихидрокарвон е най-високо по време на цъфтеж, на  $\alpha$ -феландрен и *p*-цимен – по време на развитие на растението, на фенхон и метилхавикол – по време на узряване на плодовете. По време на вегетацията съдържанието на карвон – намалява, а на 3-(E)-октен-2-он, 2-(E)-октен-1-ал и 2-(E)-октен-1-ол-ен – се увеличава.

Разпределението на компонентите по групи е представено на фиг. 2.



Фигура 2 (4) Групи компоненти в масла от копър с произход с. Гавраилово, %:

- 1 – алифатни въглеводороди; 2 – алифатни кислородни производни;
- 3 – монотерпенови въглеводороди; 4 – монотерпенови кислородни производни;
- 5 – сескитерпенови въглеводороди; 6 – сескитерпенови кислородни производни;
- 7 – фенилпропаноиди.

- в маслото от цвят доминират фенилпропаноидите (68,74%), следвани от монотерпеновите кислородни производни (17,99%), монотерпеновите въглеводороди (13,04%) и алифатните въглеводороди (0,23%).

- в маслото от трева доминират фенилпропаноидите (50,60%), следвани от монотерпеновите въглеводороди (23,90%), монотерпеновите кислородни производни (15,82%), сескитерпеновите въглеводороди (5,70%), алифатните въглеводороди (2,90%), алифатните кислородни производни (0,75%) и сескитерпеновите въглеводороди (0,33%).

- в маслото от плод доминират фенилпропаноидите (66,06%), следвани от монотерпеновите кислородни производни (14,18%), алифатните кислородни производни (10,29%), монотерпеновите въглеводороди (8,17%) и алифатните въглеводороди (1,30%).

По време на вегетация се установява увеличаване на алифатните кислородни производни (от 0% в цветовете и 0,75% в тревата до 10,29% в плодовете), например 2-(E)-хептен-1-ол (от 0% на 1,90%), 3-(E)-октен-2-он (от 0% на 4,03%), 2-(E)-октен-1-ал (от 0% на 2,61%). По време на вегетацията намалява съдържанието на монотерпеновите кислородни производни (от 17,99% на 14,18%), например карвон (от 6,42% на 0,16%), дихидрокарвон (от 6,94% на 0,57%). Тези промени в състава на маслата потвърждават тезата, че в етеричното масло от трева преобладават нискомолекулни терпенови съединения.

При сравнителния анализ на изследваните масла с данните от литературата се установява, че те не могат да се отнесат към описаните хемотипа:

- - от с. *Тенево*:

- маслото от трева с основни компоненти  $\alpha$ -феландрен (21,83%), лимонен (18,96%) и карвон (8,40%) се доближава до българското копърво масло, но количеството на карвона е по-ниско;

- маслото от плодове с основни компоненти карвон (33,57%), миристицин (24,21%), лимонен (15,02%) и *cis*-дихидрокарвон (13,13%) – вероятно нов карвон/миристицинов хемотип.

- от с. *Гавраилово*:

- маслото от трева с основни компоненти  $\alpha$ -феландрен (10,71%), *p*-цимен (12,65%), метилхавикол (32,90%) – вероятно нов метилхавиколов хемотип.

- маслото от плодове с основни компоненти метилхавикол (62,96%), фенхон (12,65%) – вероятно нов метилхавиколов хемотип.

Установената разлики се обяснява с различните почвени и климатични условия, при които са отглеждани двете растения, с настъпили видови промени през годините, не е известен и произходът на плодовете, с които са засявани двете полета.

#### ❖ **алергени в етеричните масла**

В света е разработена листа със съдържащите се в етеричните масла алергени, като тяхното количество не трябва да надвишава 0,01% в гел-душове и други средства за измиване и да не е повече от 0,001% в масажни масла, кремове и други козметични препарати, оставащи по-дълго време върху кожата.

Сред листата на тези алергени е посочен и *ЛИМОНЕНЪТ*, който е основен компонент на маслото от трева. Установено е, че окислените продукти на лимонена, съдържащи се в масла, използвани в парфюмни и ароматични композиции, предизвикват алергични реакции.

*Карвонът*, който е основен компонент на маслото от плодове също е потенциален алерген, независимо, че не фигурира в цитираната по-горе листа.

От данните се вижда, че количествата на тези компоненти варират по време на вегетацията в зависимост от произхода на суровината:

- *от с. Тенево*: количеството на лимонен е най-високо в маслото от трева, а на карвон – в маслото от плодове.

- *от с. Гавраилово*: количеството на лимонен е най-високо в маслото от цвят, а на карвон – в маслото от трева.

Заклучение: По време на вегетацията настъпват промени в количеството и химичния състав на маслата, получени от отделните растителни органи.

#### **4.1.2. Влияние на произхода на суровината**

Етеричномаслените растения виреят при различни географски и климатични условия, които оказват влияние както върху синтеза на етеричното и глицеридното масло, така и на останалите биологичноактивни вещества.

##### **4.1.2.1. Характеристика на суровината**

###### **❖ автентичност**

Извършен е сравнителен морфологичен макроскопски анализ на преработваните плодове с произход Франция и Румъния.

###### **❖ примеси**

Плодовете са закупени от търговската мрежа, поради което в пробите липсват примеси.

###### **❖ влажност**

Влажността на плодовете е: с произход Франция – 10,47% ± 0,01 и с произход Румъния – 29,73% ± 0,22.

Заклучение: Преработваните плодове са от копър.

##### **4.1.2.2. Промени в количеството и състава на етеричното масло**

Проследено е влиянието на произхода върху количеството и състава на етеричното масло от плодове с произход Франция и Румъния, като е направен сравнителен анализ с данните за плодове с произход България (т. 4.1.1.2.).

###### **❖ количество**

Количеството на етеричните масла, % (v/w) е:

- от Франция: 4,98% ± 0,04;
- от Румъния: 2,64% ± 0,02.

От данните се вижда, че плодовете с произход Франция съдържат два пъти повече етерично масло в сравнение с тези с произход Румъния. Количеството на маслото, получено от плодовете с произход Франция и Румъния, се различава в сравнение с това, получено от плодове с произход

България (т. 4.1.1.2.). Установените разлики се обясняват с влиянието на биологичните фактори.

Съдържанието на маслото с произход Франция се различава от данните в литературата, докато с произход Румъния е в съобщаваните граници – от 1,75% до 4,0%.

Получените етерични масла са светложълти течности с характерен мирис.

#### ❖ ИЧ спектри

От сметите ИЧ спектри се вижда, че в маслата преобладават съединения с различни функционални групи.

#### ❖ ХИМИЧЕН СЪСТАВ

Химичният състав на маслата е представен на табл. 2.

- В маслото с произход Франция са идентифицирани 12 компонента, което представлява 96,26% от общото количество, установени в маслото. Пет от тях са в концентрация над 1%, а останалите седем – в концентрация под 1%. Основните компоненти (над 3%) са: карвон (41,70%), карвакрол (32,71%) и лимонен (15,51%).

Таблица 2 (7). Химичен състав на етерично масло от плодове с различен произход.

№	Име	RI	Съдържание, %	
			Произход Франция	Произход Румъния
1	2	3	4	5
1.	$\alpha$ -Пинен	939	0,13 ± 0,00	-
2.	$\beta$ -Пинен	979	0,37 ± 0,00	-
3.	Мирцен	988	-*	0,44 ± 0,00
4.	$\alpha$ -Феландрен	998	0,15 ± 0,00	2,02 ± 0,02
5.	$p$ -Цимен	1024	1,88 ± 0,01	0,17 ± 0,00
6.	Лимонен	1030	15,51 ± 0,15	35,57 ± 0,35
7.	Терпинолен	1088	0,82 ± 0,00	-
8.	3,6-Диметил-2,3,3а,4,5,7 $\alpha$ -хексахидробензофуран	1073	0,44 ± 0,00	-
9.	$p$ -Цименен	1091	-	0,51 ± 0,00
10.	Дихидрокарвон	1179	1,79 ± 0,01	0,13 ± 0,00
11.	Метилхавикол	1193	-	0,49 ± 0,00
12.	транс-Дихидрокарвон	1200	--	3,35 ± 0,03
13.	Карвон	1205	41,70 ± 0,40	50,11 ± 0,49
14.	цис-Карвеол	1226	-	0,49 ± 0,00
15.	цис-Карвон оксид	1259	-	0,13 ± 0,00
16.	транс-Карвон оксид	1270	-	0,14 ± 0,00
17.	Карвакрол	1298	32,71 ± 0,30	2,45 ± 0,02
18.	Миристицин	1502	0,35 ± 0,00	-

1	2	3	4	5
19.	Дилапиол	1620	-	0,21 ± 0,00
20.	Линоленова киселина	2103	0,41 ± 0,00	-
21.	n-Докозан	2200	-	0,17 ± 0,00
22.	n-Трикозан	2300	-	0,27 ± 0,00
23.	n-Тетракозан	2400	-	0,35 ± 0,00
24.	n-Пентакозан	2500	-	0,39 ± 0,00
25.	n-Хексакозан	2600	-	0,37 ± 0,00
26.	n-Хептакозан	2700	-	0,26 ± 0,00
27.	n-Октакозан	2800	-	0,20 ± 0,00

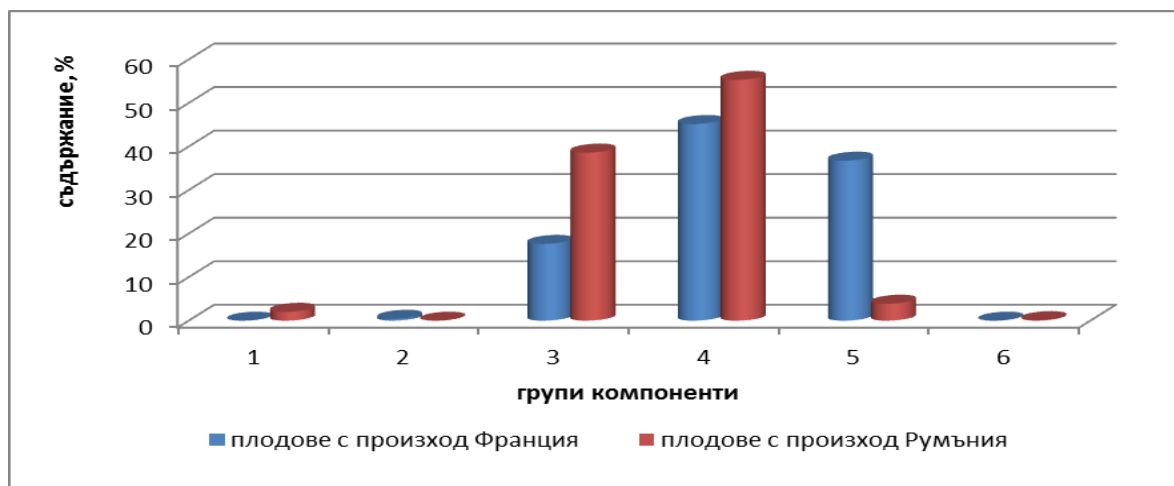
\* не установен

- В маслото с произход Румъния са идентифицирани 21 компонента, което представлява 98,50% от общото количество, установени в маслото. Пет от тях са в концентрация над 1%, а останалите шестнадесет – в концентрация под 1%. Основните компоненти (над 3%) са: карвон (50,11%), лимонен (35,57%) и транс-дихидрокарвон (3,35%).

Сравнителният анализ показва, че по химичен състав двете масла се различават: с произход Франция съдържа карвакрол, докато при това с произход Румъния – количеството на лимонен е два пъти по-високо и не се съдържа карвакрол. Наличието на карвон е съпоставимо.

По състав двете масла се различават както от българските масла, така и от данните в литературата, като те не могат да се причислят към описаните хемотипове. Тези разлики са обясними с описаните вече биологични фактори.

Разпределението на компонентите по групи е представено на фиг. 3.



Фигура 3 (6). Групи компоненти в масла от плодове с различен произход, %.

1 – алифатни въглеводороди; 2 – алифатни кислородни производни;  
 3 – монотерпенови въглеводороди; 4 – монотерпенови кислородни производни;  
 5 – фенилпропаноиди; 6 – други съединения.

- в маслото с произход Франция доминират монотерпеновите кислородни производни (45,18%), следвани от фенилпропаноидите (36,75%), монотерпеновите въглеводороди (17,64%) и алифатните кислородни производни (0,43%).

- в маслото с произход Румъния доминират монотерпеновите кислородни производни (55,33%), следвани от монотерпеновите въглеводороди (38,61%), фенилпропаноидите (3,89%), алифатните въглеводороди (2,04%) и други съединения (0,13%).

При сравнителния анализ се вижда, че в двете масла отделните групи съединения се съдържат в различни количества, като само количеството на монотерпеновите кислородни производни е съпоставимо.

Изследваните масла, получени от плодове с произход Франция и Румъния се различават по групи съединения от маслата с произход България, което е потвърждение за влиянието на биологичните фактори.

#### ❖ **алергени в етеричните масла**

В двете масла количествата на лимонен и карвон са в най-висока концентрация. Тяхното съдържание е много по-високо в сравнение с маслата, получени от плодове с произход България.

Заклучение: Маслата, получени от плодове с произход Франция и Румъния са с различен състав от тези, получени от плодове с произход България.

#### **4.1.2.3. Промени в количеството и състава на глицеридното масло**

След получаване на етеричното масло отработените плодове, с произход България, Франция и Румъния, са изсушени при стайна температура ( $25^{\circ}\text{C} \pm 1$ ) до достигане на постоянна влажност.

Количеството на глицеридното масло е: плодове с произход България (с. Тенево)  $6,10\% \pm 0,06$ ; плодове с произход България (с. Гавраилово) –  $5,05 \pm 0,05$ ; плодове с произход Франция  $5,12 \pm 0,05$  и плодове с произход Румъния  $6,62\% \pm 0,06$ .

Стойностите за глицеридното масло са много по-ниски от данните в литературата, обяснимо с произхода на суровината.

#### ❖ **химичен състав**

Химичният състав на глицеридното масло е представен на табл. 3.

От данните се вижда, че

- Глицеридното масло с произход Румъния е с най-ниско съдържание на неосапуняема част, токофероли и фосфолипиди. Съдържанието на стероли в глицеридното масло с произход с. Тенево и Румъния е съпоставимо, като най-ниско е при маслото с произход Франция.

Таблица 3 (8). Състав на глицеридно масло от плодове с различен произход.

Състав	България		Франция	Румъния
	с. Тенево	с. Гавраилово		
Неосапуняема част, %	$21,9 \pm 0,18$	$44,5 \pm 0,40$	$14,2 \pm 0,09$	$8,4 \pm 0,01$
Стероли, %	$0,7 \pm 0,00$	$2,6 \pm 0,02$	$0,3 \pm 0,00$	$0,9 \pm 0,00$
Токофероли, mg/kg	$130 \pm 1,12$	$88 \pm 0,80$	$158 \pm 1,45$	$33 \pm 0,30$
Фосфолипиди, %	$5,7 \pm 0,00$	$5,0 \pm 0,00$	$4,5 \pm 0,00$	$4,2 \pm 0,00$



- Стеролите се срещат в т. нар. неосапуняема част и са важен компонент на глицеридното масло. По съдържание на стероли изследваното глицеридно масло се различава от данните в литературата за плодове от копър (0,3%), както и от данни за други масла, например от слънчоглед, соя, памук и др. (0,25 – 0,43%).

- Общото съдържание на токофероли в глицеридните масла е по-ниско от това в получените от соя (600 – 3370 mg/kg), царевица (330 – 3720 mg/kg) и рапица (430 – 2680 mg/kg).

- Количеството на фосфолипидите е по-високо както за масло от копър (2,3%), така и за глицеридни масла, например от слънчоглед, царевица и сафлор (0,4 – 0,9%) и соя (1,0 – 3,0%).

#### ❖ **мастнокиселинен състав**

Мастнокиселинният състав на глицеридните масла е представен на табл. 4. От данните се вижда, че основната мастна киселина е олеинова, следвана от палмитинова и линолова.

Таблица 4 (9). Мастнокиселинен състав на глицеридни масла от плодове с различен произход, %.

Мастни киселини		България		Франция	Румъния
		с. Тенево	с. Гавраилово		
C <sub>10:0</sub>	Капринова	-*	0,1±0,00	0,6±0,00	0,2±0,00
C <sub>12:0</sub>	Лауринова	0,3±0,00	0,3±0,00	1,2±0,01	-
C <sub>14:0</sub>	Миристинова	0,3±0,00	0,6±0,00	0,2±0,00	0,2±0,00
C <sub>14:1</sub>	Пентадеканова	0,1±0,00	-	-	0,1±0,00
C <sub>15:0</sub>	Пентадециклинова	0,1±0,00	0,1±0,00	-	0,1±0,00
C <sub>16:0</sub>	Палмитинова	5,3±0,05	11,0±0,10	5,8±0,05	5,6±0,05
C <sub>16:1</sub>	Палмитолеинова	0,1±0,00	0,1±0,00	-	0,1±0,00
C <sub>17:0</sub>	Маргаринова	0,1±0,00	-	-	0,2±0,00
C <sub>17:1</sub>	Хексакозенова	-	0,1±0,00	-	-
C <sub>18:0</sub>	Стеаринова	0,7±0,00	1,6±0,01	-	0,9±0,00
C <sub>18:1</sub>	Олеинова	89,7±0,80	81,2±0,80	90,7±0,87	91,0±0,88
C <sub>18:2</sub>	Линолова	3,3±0,03	2,9±0,02	1,4±0,01	1,6±0,01
C <sub>18:3</sub>	Линоленова	-*	1,9±0,01	0,1±0,00	-

\* не установен

При сравнителния анализ се установява, че по мастнокиселинен състав глицеридните маслата се различават от данните в литературата за плодове от копър, обяснимо с произхода на суровината.

По съдържание на олеинова киселина изследваните глицеридни масла се доближават до маслата от същото семейство, например от кориандър (66 – 85%), резене (70 – 82%), както и до масла от авокадо (73%) и перила (73 – 85%).

#### ❖ **токоферолен състав**

Токофероловият състав на глицеридните масла е представен на табл. 5.

От данните се вижда, че полученото от плодове с произход с. Гавраилово и Румъния съдържат 100%  $\alpha$ -токоферол. Най-ниско е неговото съдържание в глицеридното масло, получено от плодове с произход Франция. Количеството на  $\gamma$ -токоферол, който е с изразени антиоксидантни свойства, е съпоставимо в маслата, получени от плодове с произход с. Тенево и Франция. Последното съдържа и биологично-активния  $\delta$ -токоферол.

Таблица 5 (10). Токоферолов състав на глицеридни масла от плодове с различен произход, % (w/w)

Състав	България		Франция	Румъния
	с. Тенево	с. Гавраилово		
$\alpha$ -Токоферол	66,1±0,60	100,0±0,95	28,0±0,26	100,0±0,98
$\beta$ -Токоферол	следи**	-	-	-
$\gamma$ -Токоферол	33,9±0,32	-	37,0±0,36	-
$\delta$ -Токоферол	-*	-	35,0±0,32	-

\* не установен, \*\* под 0,5%

По съдържание на  $\alpha$ -токоферол глицеридните масла, получени от плодове с произход с. Гавраилово и Румъния се доближават до глицеридните масла от маслина (82 – 100 mg%), слънчоглед (80 – 97 mg%) и бадем (94 – 95 mg%). Количеството на  $\gamma$ -токоферол в глицеридните маслата, получени от плодове с произход с. Тенево и Франция е по-ниско от това в глицеридните масла от соя (60 – 85 mg%) и царевица (50 – 62 mg%). По съдържание на  $\delta$ -токоферол глицеридното масло, получено от плодове с произход Франция се доближава до глицеридното масло от соя (17 - 27 mg%).

#### ❖ **стеролов състав**

Индивидуалният стеролов състав на глицеридните масла е представен на табл. 6.

Таблица 6 (11). Стеролев състав на глицеридни масла от плодове с различен произход, % (w/w).

Състав	България		Франция	Румъния
	с. Тенево	с. Гавраилово		
Холестерол	18,3 ± 0,15	8,0 ± 0,08	12,1±0,11	10,2±0,10
Кампестерол	-*	7,2 ± 0,07	2,7±0,02	-
Стигмастерол	29,9 ± 0,21	8,9 ± 0,08	40,7±0,41	25,8±0,22
$\beta$ -Ситостерол	47,4 ± 0,44	74,2 ± 0,70	40,4±0,41	48,4±0,46
$\Delta^5$ -Авенастерол	4,4 ± 0,04	1,7 ± 0,00	4,1±0,04	15,6±0,12

\* не установен

Данните показват, че глицеридното масло, получено от плодове с произход с. Гавраилово е с най-високо количество  $\beta$ -ситостерол. С близък стеролов състав са тези, получени от плодове с произход с. Тенево и Румъния, докато полученото от плодове с произход с. Гавраилово е с по-различен състав.

По съдържание на  $\beta$ -ситостерол глицеридното масло, получено от плодове с произход с. Гавраилово се доближава до глицеридното масло от

слънчоглед (65 – 67%), царевица (58 – 72%), кокос (70 – 77%) и копра (74 – 77%).

Заключение: Произходът на суровината влияе върху добива и състава на глицеридното масло.

#### 4.1.2.4. Промени в елементния състав

След получаване на глицеридно масло от шрота чрез продухване с водна пара е отстранен екстрагента хексан. Суровината е изсушена при стайна температура ( $25\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1$ ) до постоянна влага ( $7,00\% \pm 0,05$ ), след което е определено съдържанието на минерали.

От значимите биогенни макроелементи калций, магнезий, калий, натрий, фосфор и хлор е определено съдържанието на два, от био микроелементите желязо, манган, цинк, мед, йод, кобалт и селен – на четири. От данните се вижда, че по съдържание на макроелемента калций шротовете не се различават. Количествата на останалите макро- и микроелементите варира в зависимост от произхода на суровината.

Резултатите за елементния състав на шрота не се различават от данните в литературата.

В шрота е определено съдържанието на протеин и аминокиселини. Количеството на протеините е: с. Тенево  $18,38\% \pm 0,18$ ; с. Гавраилово  $20,2\% \pm 0,19$ ; произход Франция  $19,6\% \pm 0,20$  и произход Румъния  $20,1 \pm 0,20$ .

По съдържание на протеини изследваните шротове не се различават от данните в литературата за плодове от копър.

Съдържанието на протеин в изследваните шротовете е по-високо от това на основните зърнени култури – пшеницата (14,2%), ръж (12,7%), ечемик (12,3%), царевица (1,07%), и се доближава до грах (20 – 36%).

Аминокиселинният състав е представен на табл. 7.

Таблица 7 (13). Аминокиселинен състав на шрот от плодове с различен произход.

Аминокиселини	Съдържание, mg/g проба			
	България		Франция	Румъния
	с. Тенево	с. Гавраилово		
1	2	3	4	5
Аспаргинова	$24,26 \pm 0,20$	$9,23 \pm 0,09$	$8,92 \pm 0,08$	$35,95 \pm 0,30$
Серин	$18,19 \pm 0,17$	$3,19 \pm 0,03$	$7,09 \pm 0,07$	$15,81 \pm 0,15$
Глутаминова	$17,98 \pm 0,15$	$1,54 \pm 0,01$	$26,76 \pm 0,25$	$11,66 \pm 0,10$
Глицин	$5,86 \pm 0,05$	$1,30 \pm 0,01$	$2,91 \pm 0,02$	$6,45 \pm 0,06$
Хистидин	$21,17 \pm 0,20$	$12,81 \pm 0,12$	$19,67 \pm 0,19$	$18,08 \pm 0,17$
Аргинин	$11,40 \pm 0,10$	$7,47 \pm 0,07$	$7,25 \pm 0,07$	$12,85 \pm 0,11$
Треонин	$9,79 \pm 0,09$	$4,36 \pm 0,04$	$5,10 \pm 0,05$	$8,20 \pm 0,08$
Аланин	$16,78 \pm 0,15$	$15,58 \pm 0,15$	$9,03 \pm 0,09$	$15,87 \pm 0,15$
Пролин	$12,67 \pm 0,12$	$4,56 \pm 0,04$	$6,72 \pm 0,06$	$11,85 \pm 0,10$
Цистин	$2,38 \pm 0,02$	$8,44 \pm 0,08$	$0,46 \pm 0,00$	$4,05 \pm 0,04$
Тирозин	$8,99 \pm 0,08$	$12,48 \pm 0,12$	$4,61 \pm 0,04$	$11,01 \pm 0,10$
Валин	$11,21 \pm 0,10$	$9,42 \pm 0,09$	$5,82 \pm 0,05$	$9,60 \pm 0,09$
Метионин	$3,23 \pm 0,03$	$13,60 \pm 0,13$	$1,38 \pm 0,01$	$1,97 \pm 0,01$

1	2	3	4	5
Лизин	14,26 ± 0,13	12,14 ± 0,11	7,41 ± 0,07	12,36 ± 0,11
Изолевцин	12,42 ± 0,11	12,02 ± 0,11	6,25 ± 0,05	11,35 ± 0,11
Левцин	1,93 ± 0,01	2,14 ± 0,02	0,96 ± 0,00	1,74 ± 0,01
Фенилаланин	13,68 ± 0,12	13,93 ± 0,13	7,99 ± 0,07	13,43 ± 0,13

От данните се вижда, че при всички шротове преобладават аспарагинова киселина, серин, хистидин и фенилаланин, като техните количества варират в зависимост от произхода на суровината.

Съдържанието на незаменими аминокиселини в изследваните шротове се доближават до количеството, определено в шрот от соя и слънчоглед, но е по-ниско от установеното в шрот от памук и рапица.

В шротовете от плодове на копър се съдържат лимитиращите аминокиселини лизин и метионин, което ги прави подходяща добавка за храна на хора и животни.

Заклучение: Шротът съдържа протеини, богати на незаменими аминокиселини, което е предпоставка за неговото използване като суровина за тяхното извличане с цел приложение към различни хранителни и фуражни смеси.

#### **4.2. Проследяване на масообменни процеси при кохобация на дестилационни води, получени при преработка на копър.**

##### **4.2.1. Построяване по графо-аналитичен метод на термодинамична равновесна диаграма „пара-течност“**

Построена е р-х диаграма, като е използван осреднен състав:

- за масло от трева – карвон (34,00%), лимонен (21,00%), р-цимен (17,00%), α-феландрен (20,00%) и дихидрокарвон (7,00%);

- за масло от плодове: лимонен (36,00%), карвон (57,00%) и р-цимен (6,00%).

На фиг. 4 са представени термодинамичните диаграми, отразяващи паротечното фазово равновесие за системата масло от копър (плодове и трева) – вода.

На база на графичните зависимости са изведени уравнения за изчисляване концентрацията на парната фаза на системата етерично масло – вода, които имат вида:

$$\text{за етерично масло от трева: } y = 23,202.x + 9.10^{-15};$$

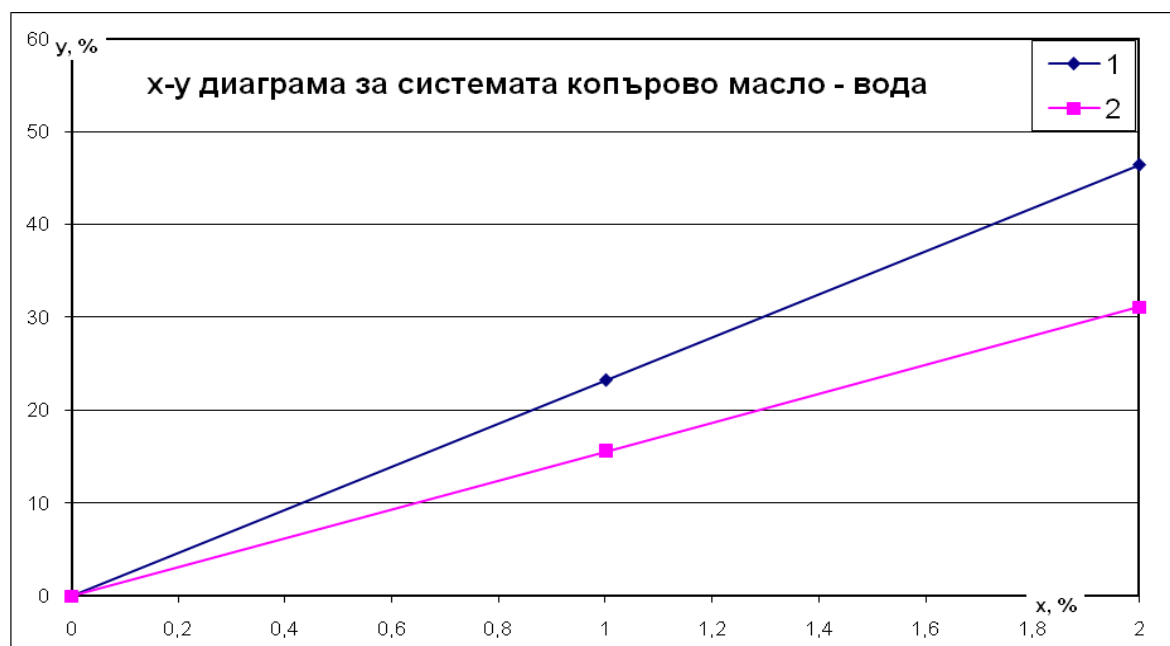
$$\text{за етерично масло от плодове: } y = 15,551.x - 5.10^{-15};$$

където: y е концентрацията на парната фаза за системата етеричното масло – вода, мол. %;

x – концентрацията на течната фаза за системата етерично масло – вода, мол. %.

Въз основа на изведените уравнения е пресметнато съдържанието на етеричното масло в парната фаза. От данните се вижда, че при системата етерично масло от трева – вода, коефициентът пред течната фаза е по-голям от изчисления при системата етерично масло от плодове – вода, което се дължи на различните компоненти, участващи в състава на маслата. Това

потвърждава данните получени при другите системи етерично масло – вода за други етеричномаслени растения.



Фигура 4 (8). Термодинамична диаграма за паро – течното равновесие: 1 – за системата масло от трева – вода; 2 – за системата масло от плодове – вода.

Заклучение: По графо – аналитичен метод е построена термодинамичната равновесна диаграми „пара–течност“ на системата етерично масло от плодове и трева – вода.

Диаграмите са необходими при оразмеряване на броя на контактните стъпала в кохобационните колони за извличане на съответното масло, по метода на Мак Кабе и Тиле.

#### 4.2.2. Оразмеряване на броя на контактните стъпала в кохобационната колона при преработка на дестилационни води от копър

Резултатите от изчисления действителен брой тарелки са представени на табл. 8, а височината на кохобационната колона – на табл. 9.

Таблица 8 (15). Определяне на теоретичния и действителния брой тарелки

Означение	Мерна единица	Минимална концентрация, % mol	Средна концентрация, % mol	Максимална концентрация, % mol
Трева от копър				
$n_T$	брой	46	50	52
$n_D$	брой	77	81	87
Плодове от копър				
$n_T$	брой	45	48	50
$n_D$	брой	75	80	81

От данните се вижда, че височината на кохобационната колона е най-висока при максимална концентрация на дестилационните води, независимо дали ще се преработва трева или плодове на копър.

При анализ на представените резултати се наблюдава, че броят на действителните тарелки е най – голям при максимална концентрация на дестилационните води. Данните показват, че при средна и максимална концентрация броят на тарелките е близък, което може да се обясни с малката разлика между концентрацията на дестилационните води.

Височината на кохобационната колона, на база направените изчисления е в порядъка между 3,93 m и 4,53 m. Стойностите, получени и за двата вида масла, са съизмерими и приблизително в много близки граници. Това се дължи на близките стойности на компонентите в маслата.

Таблица 9 (16). Определяне височината на кохобационната колона

Означение	Мерна единица	Минимална концентрация, % mol	Средна концентрация, % mol	Максимална концентрация, % mol
$H_1 = (2,5 \div 3)h$	m		0,13	
$H_2 = (2 \div 2,5)h$	m		0,10	
Масло от трева				
$(n_d - 1)h$	m	3,80	4,00	4,30
$H_{\text{общо}}$	m	4,03	4,23	4,53
Масло от плодове				
$(n_d - 1)h$	m	3,70	3,95	4,00
$H_{\text{общо}}$	m	3,93	4,13	4,23

Заклучение: Съставът на етеричното масло влияе предимно върху построяването на термодинамичните фазови диаграми за системата етерично масло – вода, както и за извеждането на уравненията на тези системи, но не и върху определяната височина на колоната.

На база построени термодинамични диаграми за паро – течното равновесие на системата етерично масло от копър (плодове и трева) – вода е изчислен действителният брой тарелки.

### 4.3. Изследване на търговски етерични масла от копър

#### 4.3.1. Свойства и състав

##### ❖ *физични и химични свойства*

Някои физични и химични свойства на маслата са представени на табл. 10.

Таблица 10 (17). Физични и химични свойства на етерични масла.

Физични и химични свойства	Масло от плодове	Масло от трева
1	2	3
Външен вид	Лесно подвижна течност	
Цвят	Тъмно-жълт	Светло-жълт
Мирис	Характерен	
Вкус	Характерен	

1	2	3
Относителна плътност ( $d_{20}^{20}$ )	0,9472 ± 0,00	0,9039 ± 0,00
Поляризация ( $\alpha_D$ )	+55,00 ± 0,01	+55,06 ± 0,01
Рефракционен индекс ( $n_D^{20}$ )	1,3435 ± 0,00	1,5135 ± 0,00
Киселинно число (mg KOH/g масло)	1,6 ± 0,01	1,2 ± 0,01

От данните се вижда, че стойностите на показателите са съпоставими с тези от литературата.

Заклучение: Изследваните търговски етерични масла отговарят по физични и химични показатели на данните от литературата.

#### ❖ ИЧ спектри

От снетите ИЧ спектри се вижда, че няма съществена разлика в характеристикните ивици на маслата, получени от трева и плод.

#### ❖ ХИМИЧЕН СЪСТАВ

Химичният състав на маслата е представен на табл. 11. От данните се вижда, че:

- В маслото от плодове са идентифицирани 12 компонента, което представлява 90,25% от общото количество, установени в маслото. Пет от тях са в концентрация над 1%, а останалите седем – в концентрация под 1%.

Таблица 11 (19). Химичен състав на етерични масла

№	Компоненти	RI	Състав, %	
			Масло от плодове	Масло от трева
1.	$\alpha$ -Пинен	939	0,65 ± 0,00	1,49 ± 0,01
2.	$\beta$ -Пинен	979	0,11 ± 0,00	0,73 ± 0,00
3.	$\beta$ -Мирцен	991	0,09 ± 0,00	0,55 ± 0,00
4.	$\alpha$ -Феландрен	998	-*	15,87 ± 0,15
5.	$\rho$ -Цимен	1024	5,03 ± 0,05	14,18 ± 0,14
6.	Лимонен	1030	28,94 ± 0,27	16,94 ± 0,16
7.	Терпинолен	1088	0,18 ± 0,00	0,27 ± 0,00
8.	$\beta$ -Линалол	1092	0,15 ± 0,00	0,41 ± 0,00
9.	Дихидрокарвон	1179	4,22 ± 0,04	5,78 ± 0,05
10.	Дихидрокарвеол	1192	3,10 ± 0,03	3,68 ± 0,03
11.	<i>cis</i> -Карвеол	1202	0,25 ± 0,00	2,07 ± 0,02
12.	Карвон	1205	46,89 ± 0,45	27,81 ± 0,26
13.	Неодихидрокарвеол	1208	0,16 ± 0,00	0,88 ± 0,00
14.	2,3-Пинанедиол	1278	-	0,22 ± 0,00

\* не установен

Основните компоненти (над 3%) са: карвон (46,89%), лимонен (28,93%),  $\rho$ -цимен (5,03%), дихидрокарвон (4,22%) и дихидрокарвеол (3,10%).

- В маслото от трева са идентифицирани 14 компонента, което представлява 90,88% от общото количество, установени в маслото. Девет от

тях са в концентрация над 1%, а останалите шест – в концентрация под 1%. Основните компоненти (над 3%) са: карвон (27,81%), лимонен (16,94%),  $\alpha$ -феландрен (15,87%),  $p$ -цимен (14,18%), дихидрокарвон (5,78%) и дихидрокарвеол (3,68%).

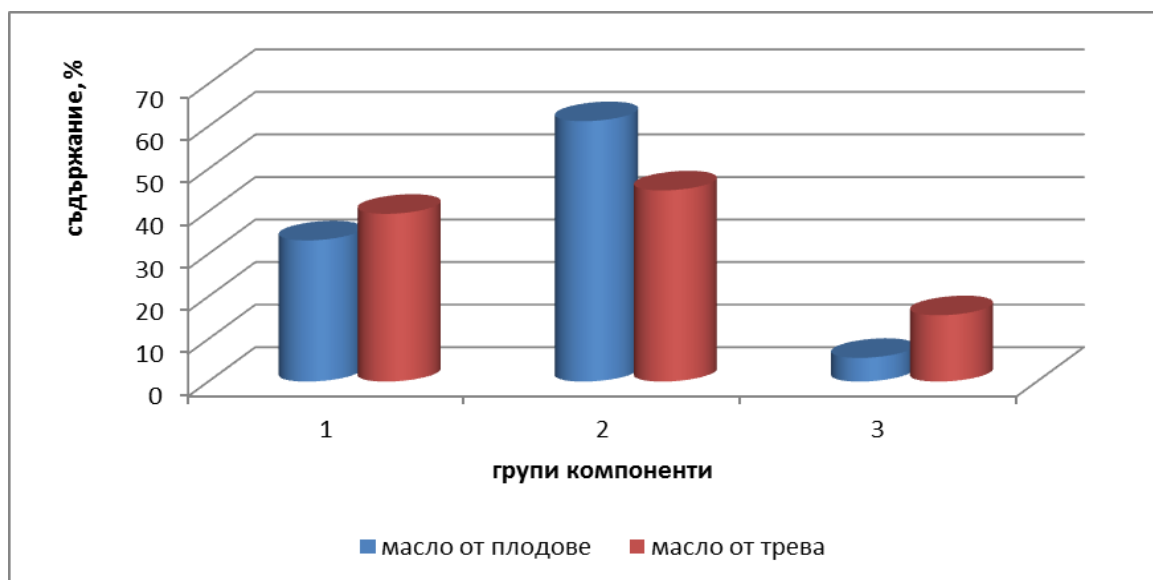
При сравнителния анализ се установи, че по съдържание на основни компоненти и двете масла се различават от данните в литературата и е трудно да се причислят към известните хемотипове.

За тези търговски мостри масла не е известен както произходът на суровината, така и мястото на отглеждане.

Разпределението на компонентите по групи е представено на фиг. 5.

- в маслото от плодове доминират монотерпеновите кислородни производни (61,23%), следвани от монотерпеновите въглеводороди (33,20%) и фенилпропаноидите (5,57%).

- в маслото от трева доминират монотерпеновите кислородни производни (44,95%) и монотерпеновите въглеводороди (39,45%), следвани от фенилпропаноидите (15,60%).



Фигура 5 (11). Групи компоненти в масла от копър, %:

1 – монотерпенови въглеводороди; 2 – монотерпенови кислородни производни;  
3 – фенилпропаноиди.

#### ❖ алергени в етеричните масла

От данните се вижда, че съдържанието на лимонен и карвон е по-високо в маслото от плодове, в сравнение с това от трева. По количества на тези два компонента маслата не се различават от данните в литературата.

Заклучение: Изследваните търговски етерични масла отговарят по химичен състав на изискванията на стандартизационните документи.

#### 4.3.2. Антимикробна активност

Резултатите от антимикробните изследвания са представени на табл. 12. От данните се вижда, че Gram-положителните бактерии *Staphylococcus aureus* и



*Kocuria rhizophila* са чувствителни спрямо маслото от плодове, докато тест-културата *Bacillus subtilis* е по-слабо чувствителна.

Тест-културата *Pseudomonas aeruginosa*, която се отнася към най-резистентните тест-култури, е слабо чувствителна спрямо двете изследвани масла. Устойчивостта на тази бактерия се обяснява с продукцията на външноклетъчни флуоресцентни пигменти, които играят защитна функция.

Таблица 12 (20). Антимикробна активност на етерични масла.

Тест микроорганизми	Диаметър на зоната, (mm)			
	Проба 1*	Проба 2	Проба 3	Проба 4
<i>Staphylococcus aureus</i> ATCC 6538	23,5±0,02	22,4±0,02	16,3±0,01	20,4±0,02
<i>Bacillus subtilis</i> ATCC 6633	17,5±0,01	17,7±0,01	12,6±0,01	14,1±0,01
<i>Kocuria rhizophila</i> ATCC 9341 ( <i>Micrococcus luteus</i> )	21,5±0,02	21,9±0,02	15,8±0,01	17,3±0,01
<i>Escherichia coli</i> ATCC 8739	13,6±0,01	13,3±0,01	13,3±0,01	15,2±0,01
<i>Pseudomonas aeruginosa</i> ATCC 9027	12,9±0,01	13,2±0,01	8,00±0,00	8,00±0,00
<i>Salmonella abony</i> NCTC 6017	13,4±0,01	16,1±0,01	11,6±0,01	12,6±0,01

\*- проби 1 и 2 са масла от плодове; проби 3 и 4 са масла от трева

Gram-отрицателните бактерии *Escherichia coli* и *Salmonella abony* са по-резистентни към изследваните масла.

Разликата в активността на изследваните масла спрямо тест-културите се обяснява с различната пропускливост на клетъчните им стени, като при Gram-отрицателните бактерии съдържанието на липиди в тях е по-високо.

Изследваните етеричните масла от плодове и от трева са с различен химичен състав, което обяснява и различните зони на инхибиране при един и същ тест-микроорганизъм. Маслото от плодове е с по-високо съдържание на монотерпенови кислородни съединения, в сравнение с маслото от трева.

Известно е, че антимикробната активност на главните компоненти на етеричните масла се подрежда в следната последователност: *феноли > алкохоли > алдехиди > кетони > етери > въгледороди*.

По антимикробна активност изследваните масла не се различават от данните в литературата.

Заклучение: Изследваните Gram-положителни бактерии са по-чувствителни към маслото от плодове и трева в сравнение с Gram-отрицателните бактерии.

### 4.3.3. Антиоксидантна активност

Резултатите от антиоксидантната активност на маслата са представени в табл. 13. От данните се вижда, че независимо от използвания метод, маслото от плодове е с по-изразена антиоксидантна активност.

Разликата в стойностите се обяснява с различния химичен състав на маслата. Резултатите за антиоксидантна активност не противоречат на данните от литературата.

Таблица 13 (21). Антиоксидантна активност на етерични масла.

Проба	DPPH, $\mu\text{M Trolox Eq./mL}$ масло	FRAP, $\mu\text{M Trolox Eq./mL}$ масло	CUPRAC, $\mu\text{M Trolox Eq./mL}$ масло
масло от плодове	2578,2	7583,6	71696,6
масло от трева	683,0	1833,5	109958,4

Заклучение: Маслото от плодове проявява по-силно изразена антиоксидантна активност от маслото от трева.

### 4.3.4. Съхранение

#### ❖ ХИМИЧЕН СЪСТАВ

Химичният състав на съхранените масла е представен на табл. 14. От данните се вижда, че:

- В маслото от плодове са идентифицирани 22 компонента, което представлява 98,19% от общото количество, установени в маслото. Единадесет от тях са в концентрация над 1%, а останалите 11 – в концентрация под 1%. Основните компоненти (над 3%) са: карвон (40,91%), лимонен (28,57%), метил хавикол (4,74%), лимонен алдехид (3,73%) и *p*-цимен (3,36%).

- В маслото от трева са идентифицирани 25 компонента, което представлява 98,07% от общото количество, установени в маслото. Девет от тях са в концентрация над 1%, а останалите 16 – в концентрация под 1%. Основните компоненти (над 3%) са: карвон (38,36%), лимонен (20,634%), *p*-цимен (17,21%), дилетер (4,44%) и *trans*-дихидрокарвон 13,67%).

Таблица 14 (22). Химичен състав на етерични масла.

№	Компоненти	RI	Състав, %	
			Масло от плодове	Масло от трева
1	2	3	4	5
1.	$\alpha$ -Пинен	939	0,50 $\pm$ 0,00	2,08 $\pm$ 0,01
2.	Камфен	946	-*	0,13 $\pm$ 0,00
3.	$\beta$ -Пинен	979	0,13 $\pm$ 0,00	0,15 $\pm$ 0,00
4.	$\beta$ -Мирцен	991	0,11 $\pm$ 0,00	0,13 $\pm$ 0,00
5.	$\alpha$ -Феландрен	998	-	1,62 $\pm$ 0,01
6.	<i>p</i> -Цимен	1024	3,36 $\pm$ 0,03	17,21 $\pm$ 0,17
7.	Лимонен	1030	28,57 $\pm$ 0,27	20,63 $\pm$ 0,19
8.	Терпинолен	1083	-	0,20 $\pm$ 0,00
9.	<i>trans-p</i> -Мента-2,8-диенол	1119	1,26 $\pm$ 0,01	-
10.	<i>cis-p</i> -Мента-2,8-диенол	1133	1,34 $\pm$ 0,01	-
11.	Дихидрокарвон	1179	4,22 $\pm$ 0,04	5,78 $\pm$ 0,05

1	2	3	4	5
12.	Дилетер	1184	2,23 ± 0,02	4,44 ± 0,04
13.	Дихидрокарвеол	1192	3,10 ± 0,03	3,68 ± 0,03
14.	Метил хавикол	1193	4,74 ± 0,04	2,81 ± 0,02
15.	<i>cis</i> -Дихидрокарвон	1196	-	0,87 ± 0,00
16.	<i>trans</i> -Дихидрокарвон	1200	2,98 ± 0,02	3,67 ± 0,03
17.	<i>cis</i> -Карвеол	1202	2,30 ± 0,02	0,52 ± 0,00
18.	Карвон	1205	40,91 ± 0,39	38,36 ± 0,37
19.	Неодихидрокарвеол	1208	0,16 ± 0,00	0,88 ± 0,00
20.	<i>cis</i> -Карвон оксид	1259	0,40 ± 0,00	0,10 ± 0,00
21.	<i>trans</i> -Карвон оксид	1270	0,61 ± 0,00	0,20 ± 0,00
22.	Карвакрол	1298	0,30 ± 0,00	0,39 ± 0,00
23.	n-Тридекан	1300	0,43 ± 0,00	0,11 ± 0,00
24.	<i>cis</i> -2,3-пинанедиол	1319	0,79 ± 0,00	2,51 ± 0,02
25.	Лимонен алдехид	1326	3,73 ± 0,03	0,18 ± 0,00
26.	Карвакрол ацетат	1370	1,26 ± 0,01	0,22 ± 0,00
27.	Децил ацетат	1407	0,99 ± 0,00	0,54 ± 0,00
28.	2-Е-деценил ацетат	1411	0,78 ± 0,00	0,62 ± 0,00
29.	<i>trans</i> -Карвил пропаноат	1452	0,47 ± 0,00	0,19 ± 0,00

\* не установен

При сравнителния анализ с данните от табл. 11 се вижда, че по време на съхранение настъпват промени в химичния състав на маслата:

- при маслото от плодове - се установява намаляване на *p*-цимен, *cis*-дихидрокарвон, *cis*-карвеол и дихидпрокарвеол, и на карвон.

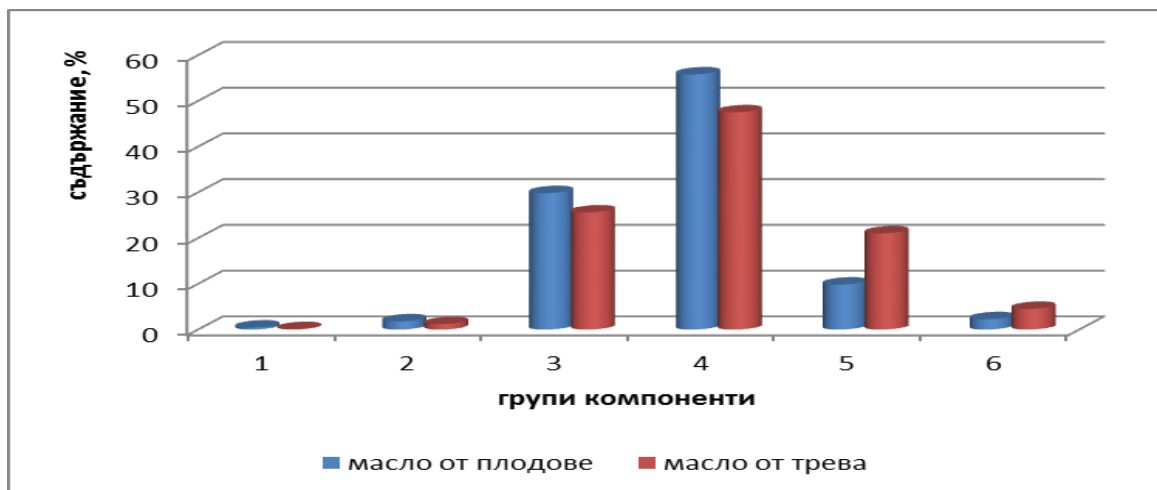
- при маслото от трева - намаляване на *α*-феландрен, карвон, *cis*-дихидрокарвон, дихидпрокарвеол и *cis*-карвеол, и увеличаване на *p*-цимен и лимонен.

Установените разлики в състава на маслата се обясняват с протичащи химични процеси, установени при съхранение на други масла (Turek and Stintzing, 2013).

Разпределението на компонентите по групи е представено на фиг. 6.

- в маслото от плодове доминират монотерпеновите кислородни производни (55,80%), следвани от монотерпеновите въглеводороди (29,85%), фенолпропаноидите (9,84%), други съединения (2,27%), алифатните кислородни производни (1,80%) и алифатните въглеводороди (0,44%).

- в маслото от плодове доминират монотерпеновите кислородни производни (47,52%), следвани от монотерпеновите въглеводороди (25,62%), фенолпропаноидите (21,04%), други съединения (4,53%), алифатните кислородни производни (1,18%) и алифатните въглеводороди (0,11%).



Фигура 6 (14). Групи компоненти в търговски масла след съхранение, %:  
 1 – алифатни въглеводороди; 2 – алифатни кислородни производни;  
 3 – монотерпенови въглеводороди; 4 – монотерпенови кислородни производни;  
 5 – фенилпропаноиди; 6 – други съединения.

#### ❖ **алергени в етеричните масла**

По време на съхранение на маслата се установява промяна в съдържанието на алергените:

- в маслото от плодове – лимоненът се запазва, а карвонът се увеличава;
- в маслото от трева – карвонът намалява, а лимоненът се увеличава.

Заклучение: При съхраняване на пряка слънчева светлина в маслата настъпват промени в химичния състав.

### **4.4. Получаване на екстракционни ароматични продукти от плодове на копър.**

#### **4.4.1. Течни екстракти**

Изследваните екстракти са с различни стойности на физичните и химични показатели, което се дължи на концентрацията на екстрагента, който проявява селективност спрямо съдържащите се в суровината биологичноактивни вещества.

#### ❖ **ХИМИЧЕН СЪСТАВ**

Изменението в химичния състав на екстрактите, в зависимост от концентрацията на етанола. При анализа на данните се установява, че:

- в екстракта с 30% етанол са идентифицирани 40 компонента, което представлява 97,46% от общото количество, установени в маслото. 11 от тях са в количество над 1%, а останалите 29 – под 1%. Основните компоненти (над 3%) са: метилхавикол (55,33%), етил олеат (12,40%) и (2E,6E)-фарнезил ацетат (4,55%).

- в екстракта с 50% етанол са идентифицирани 44 компонента, което представлява 97,67% от общото количество, установени в маслото. Девет от тях са в количество над 1%, а останалите 35 – под 1%. Основните компоненти (над 3%) са: етил олеат (52,29%), метилхавикол (10,68%), (Z,Z)-фарнезил ацетон (19,77%), (2E,6E)-фарнезил ацетат (4,27%) и гравеолон (3,28%).

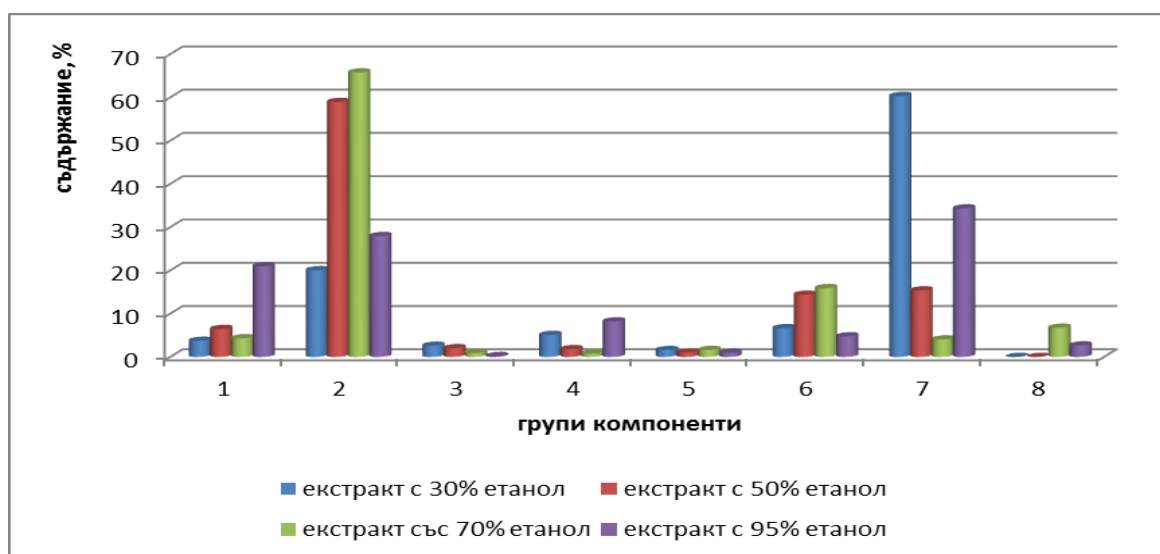
- в екстракта със 70% етанол са идентифицирани 33 компонента, което представлява 97,06% от общото количество, установени в маслото. 13 от тях са в количество над 1%, а останалите 20 – под 1%. Основните компоненти (над 3%) са: етил олеат (56,03%), (Z,Z)-фарнезил ацетон (10,80%), (2E,6E)-фарнезил ацетат (4,64%),  $\alpha$ -глицерил линолеат (3,54%) и  $\beta$ -ситостерол (3,13%).

- в екстракта с 95% етанол са идентифицирани 45 компонента, което представлява 98,19% от общото количество, установени в маслото. 11 от тях са в количество над 1%, а останалите 34 – под 1%. Основните компоненти (над 3%) са: метилхавикол (32,58%), етил олеат (22,83%), 11-п-децилхенейкозан (15,03%), фенхон (4,40%) и (Z,Z)-фарнезил ацетон (4,06%).

Разликите в количествата на идентифицираните компоненти в екстрактите се обясняват с различната селективност на екстрагента, установена и при други екстракти от етеричномаслени и лечебни растения.

В сравнение с етеричното масло екстрактите са с по-ниско съдържание на лимонен и фенхон. Посочените разлики в химичния състав на екстрактите и етеричното масло се дължат на начина на преработка на суровината – влияние на по-висока температура и наличие на вода при дестилацията, селективност на екстрагента, по-голяма продължителност при екстракцията и други.

Разпределението на компонентите по групи е представено на фиг. 7.



Фигура 7 (15). Изменение в химичния състав на екстрактите в зависимост от концентрацията на етанола, %:

- 1 – алифатни въглеводороди; 2 – алифатни кислородни производни;
- 3 – монотерпенови въглеводороди; 4 – монотерпенови кислородни производни;
- 5 – сескитерпенови въглеводороди; 6 – сескитерпенови кислородни производни;
- 7 – фенилпропаноиди; 8 – други съединения.

От данните се вижда, че в екстрактите преобладават фенилпропаноидите и алифатните кислородни производни.

#### ❖ **алергени в екстрактите**

В екстрактите са установени същите алергени, както при етеричното масло, но в много по-ниско количество. Тяхното съдържание се променя в

зависимост от концентрацията на екстрагента, като с намаляването ѝ от 95 на 30% - се увеличава наличието на лимонена, а на карвона - намалява.

Заклучение: Плодовете на копъра са подходяща суровина за получаване на етанолови екстракти.

#### 4.4.2. Резиноид

##### ❖ получаване

Плодовете на копъра са преработени по следната схема: надробена суровина, двукратна статична екстракция (180/120 min), температура 50 °C и съотношение суровина : разтворител = 1 : 8.

##### ❖ физични и химични показатели

Резиноидът представлява тъмнозелена вискозна маса със специфичен мирис с добив 4,09%, което се различава от стойностите за други етеричномаслени и лечебни суровини, обяснимо с вида на суровината и преработвания растителен орган.

##### ❖ химичен състав

Химичният състав на резиноида е представен на табл. 15. От данните се вижда, че са идентифицирани 55 компонента, което представлява 98,03% от общото количество, установени в резиноида. 14 от тях са в концентрация над 1%, а останалите 41 – в концентрация под 1%. Основните компоненти (над 3%) са: етил олеат (30,05%), метилхавикол (14,96%), етил палмитат (8,28%), карвон (6,47%), фенхон (5,76%),  $\alpha$ -глицерил линолеат (4,23%) и етил линолеат (3,65%).

Таблица 15 (25). Химичен състав на резиноид от плодове на копър.

№	Компонент	RI	Съдържание, %
1	2	3	4
1.	Мирцен	988	0,12 ± 0,00
2.	<i>p</i> -Цимен	1024	0,07 ± 0,00
3.	$\gamma$ -Терпинен	1054	0,19 ± 0,00
4.	Фенхон	1086	5,76 ± 0,05
5.	Терпинен-4-ол	1175	0,06 ± 0,00
6.	Криптон	1182	0,07 ± 0,00
7.	Метилхавикол	1193	14,96 ± 0,13
8.	<i>cis</i> -Дихидрокарвон	1196	0,18 ± 0,00
9.	<i>trans</i> -Дихидрокарвон	1200	0,11 ± 0,00
10.	Фенхил ацетат	1218	0,12 ± 0,00
11.	<i>cis</i> -Карвеол	1225	0,08 ± 0,00
12.	Карвон	1238	6,47 ± 0,06
13.	<i>cis</i> -Карвон оксид	1259	0,14 ± 0,00
14.	<i>trans</i> -Карвон оксид	1270	0,09 ± 0,00

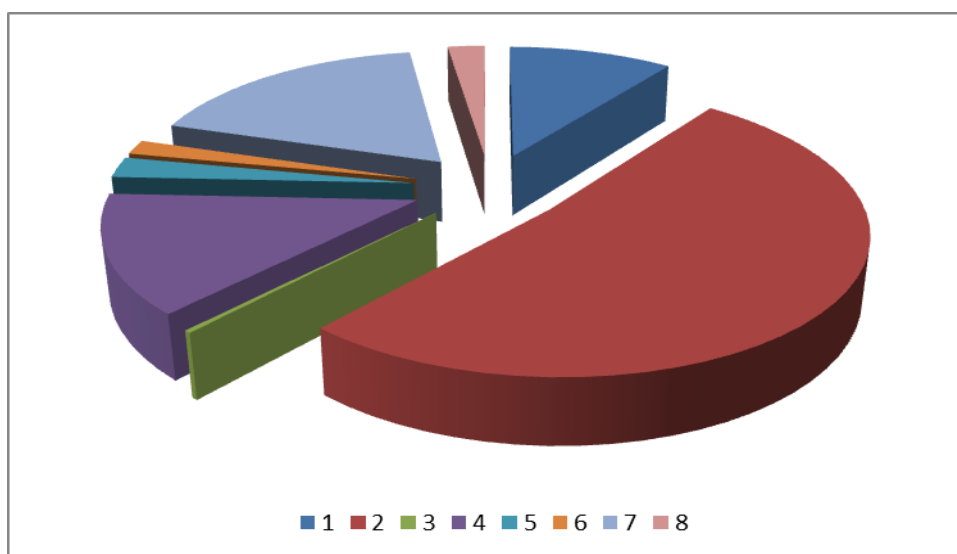
1	2	3	4
15.	Анетол	1282	0,15 ± 0,00
16.	Карвакрол	1298	0,35 ± 0,00
17.	Дихидрокарвеол ацетат	1306	0,33 ± 0,00
18.	<i>cis</i> -2,3-Пинанедиол	1319	0,06 ± 0,00
19.	Лимонен алдехид	1326	0,05 ± 0,00
20.	Карвакрол ацетат	1370	0,46 ± 0,00
21.	$\alpha$ -Копаен	1375	0,23 ± 0,00
22.	$\beta$ -Копаен	1429	0,09 ± 0,00
23.	$\gamma$ -Елемен	1435	0,19 ± 0,00
24.	( <i>Z</i> )- $\beta$ -Фарнезен	1440	0,62 ± 0,00
25.	$\alpha$ -Химахален	1449	0,31 ± 0,00
26.	( <i>E</i> )- $\beta$ -Фарнезен	1453	0,41 ± 0,00
27.	$\beta$ -Селинен	1490	0,23 ± 0,00
28.	( <i>E,E</i> )- $\alpha$ -Фарнезен	1505	0,18 ± 0,00
29.	7-епи- $\alpha$ -Селинен	1520	0,10 ± 0,00
30.	Лауринова киселина	1564	0,45 ± 0,00
31.	1-Хексадецен	1588	0,59 ± 0,00
32.	Дилапиол	1620	0,98 ± 0,00
33.	(2 <i>E</i> ,6 <i>E</i> )-Фарнезил ацетат	1845	1,11 ± 0,01
34.	( <i>Z,Z</i> )-Фарнезил ацетон	1860	0,57 ± 0,00
35.	Етил палмитат	1992	8,28 ± 0,08
36.	<i>n</i> -Хенейкозан	2100	0,85 ± 0,00
37.	Етил линолеат	2139	3,65 ± 0,03
38.	Етил олеат	2158	30,05 ± 0,29
39.	Етил линоленат	2166	1,87 ± 0,00
40.	Гравеолон	2184	0,51 ± 0,00
41.	Етил стеарат	2208	1,94 ± 0,01
42.	<i>n</i> -Трикозан	2300	1,05 ± 0,01
43.	<i>n</i> -Тетракозан	2400	0,28 ± 0,00
44.	<i>n</i> -Пентакозан	2500	1,88 ± 0,01
45.	<i>n</i> -Хексакозан	2600	0,36 ± 0,00
46.	$\alpha$ -Глицерил линолеат	2687	4,23 ± 0,04
47.	<i>n</i> -Хептакозан	2700	0,36 ± 0,00
48.	<i>n</i> -Октакозан	2800	0,90 ± 0,00
49.	<i>n</i> -Нонакозан	2900	0,52 ± 0,00
50.	<i>n</i> -Триакоктан	3000	0,31 ± 0,00

1	2	3	4
51.	11-п-Децилхенейкозан	3032	2,75 ± 0,02
52.	п-Хентриакоктан	3100	0,14 ± 0,00
53.	$\beta$ -Ситостерол	3200	1,80 ± 0,01
54.	Стигмастерол	3289	0,22 ± 0,00
55.	Шотенол	3308	0,25 ± 0,00

При анализа на данните се установява, че по химичен състав резиноидът се различава от етеричното масло, обяснимо с начина на получаване. Етеричното масло се получава чрез дестилация, а резиноидът – чрез екстракция. Различни са и технологичните параметри – екстрагент, температура, продължителност на процеса.

Подобни зависимости за разлики в състава на различни ароматични продукти, получавани от една и съща етеричномаслена суровина, са установени и за други етеричномаслени растения.

Разпределението на компонентите по групи е представено на фиг. 8. В резиноида преобладават алифатните кислородни производни (51,48%), следвани от фенилпропаноидите (17,83%), монотерпеновите кислородни производни (13,74%), алифатните въглеводороди (10,19%), сески-терпеновите въглеводороди (2,41%), други съединения (2,32%) и монотерпеновите въглеводороди (0,32%).



Фигура 8 (16). Групи компоненти в резиноид от плодове на копър,%:

- 1 – алифатни въглеводороди; 2 – алифатни кислородни производни;  
 3 – монотерпенови въглеводороди; 4 – монотерпенови кислородни производни;  
 5 – сескитерпенови въглеводороди; 6 – сескитерпенови кислородни производни;  
 7 – фенилпропаноиди; 8 – други съединения.

#### ❖ алергени в резиноида

В резиноида е установено само наличие на линалол, като неговото количество е по-ниско в сравнение с етеричното масло, получено от плодове.



Тези разлики в съдържанието на алергените се дължат на начина на получаване на ароматичните продукти.

Заклучение: Плодовете са подходяща суровина за получаване на ароматичния продукт резиноид.

#### **4.5. Възможности за приложение на шрот и ароматични продукти от копър**

Потърсени са възможности за оползотворяване на шрота и ароматичните продукти от копър.

##### **4.5.1. Приложение на шрота във фуражни смеси**

В шрота, с произход с. Тенево, освен съдържание на протеин и минерални елементи допълнително е определено и наличието на други биологично-активни вещества (табл. 16).

Данните показват, че шротът от плодове на копър съдържа протеин и други хранителни вещества, поради което може да намери приложение в състава на различни фуражни смеси.

След определяне на химичния състав на шрота е направен сравнителен анализ по литературни данни с различни групи суровинни източници, които се включват във фуражните смеси.

Таблица 16 (26). Съдържание на биологично-активни вещества в шрот от копър.

Състав		
сурови влакнини, %	безазотни екстрактни вещества, %	витамин С, mg/100 g
11,95% ± 0,05	49,44% ± 0,20	148,80 ± 5,00
свободни органични киселини, %	β-каротен, mg/100 g	Пепел, %
1,82 ± 0,00	1,47 ± 0,00	10,98 ± 0,05

Заклучение: Шротът от плодове на копър е подходяща добавка към различни фуражни смеси.

##### **4.5.2. Приложение на ароматични продукти в козметични изделия**

С търговските масла от трева и плодове, както и с етаноловите екстракти, получени от плодовете са разработени козметичните препарати вода за уста, маска за лице и тоник за почистване на лице, които след апликация се измиват с цел намаляване възможността от възникване на алергични реакции.

Заклучение: Етеричното масло от плодове и трева на копър, и екстрактът от плодове с 50% етанол са подходящи за включване в козметични препарати, които след апликация се измиват.

#### **4.5.3. Приложение на етеричното масло в хранителни продукти**

Разработени са хранителни продукти (българско кисело мляко), в които са включени етерични масла от плодове и трева на копър. Определен е ароматният му профил и влиянието на маслата върху жизнената дейност на микроорганизмите от закваската.

Заклучение: Добавянето на етерични масла от плод и трева на копър в българско кисело мляко, в посочената концентрация, не влияе върху числеността на живите бактериални клетки на *L. bulgaricus* и *Str.thermophilus*, като същевременно мирисът на копър е достатъчен, приятен и ненатрапчив.

#### **4.5.4. Схема за преработка на трева и плодове от копър**

На схема 1 е представена примерна технологична схема за комплексна преработка на копър, която обхваща всички изследвания по дисертацията.

От копъра освен етерично и глицеридно масло могат да се получават и различни екстракти.

Отработената суровина може да се използва за получаване и на други полезни вещества с биологичноактивно действие, също и като добавка за фуражни смеси.

Заклучение: Цялостното приложение на представената технологична схема позволява пълноценното използване на тревата и плодовете на копъра като източник за традиционни и нови ароматични продукти, биологичноактивни вещества с козметична и фармакологична насоченост, фуражни смеси и за други цели.

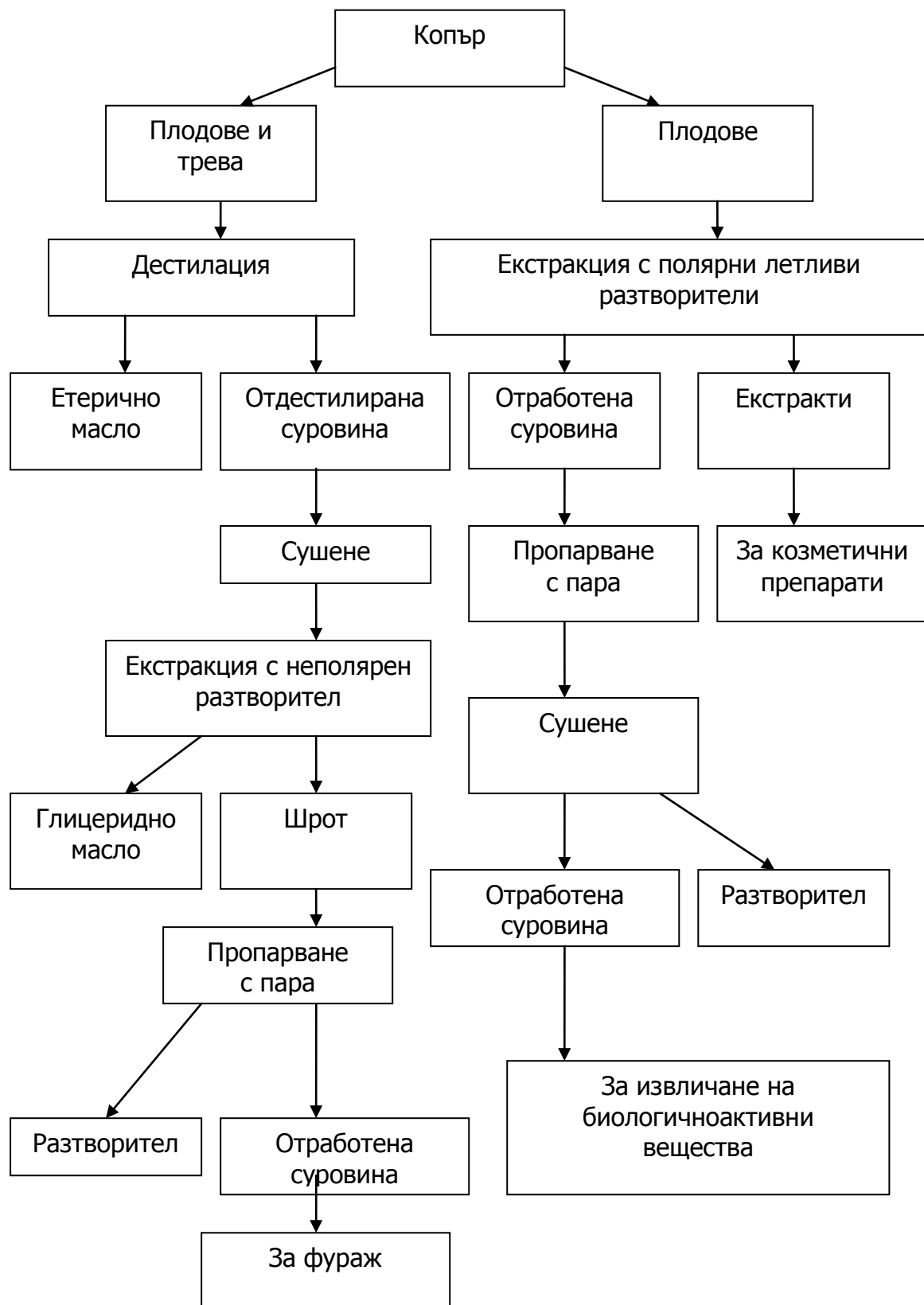


Схема 1. Технологична схема за комплексна преработка на плодове и трева от копър.

## V. ИЗВОДИ

Проведените изследвания и получените резултати позволяват да се направят следните изводи:

1. Проследено е влиянието на биологични и почвено-климатични фактори върху химичния състав на копър.

1.1. Количеството и съставът на етеричното масло, независимо от землището на отглеждане, се променя по време на вегетацията:

- от с. Тенево:

- цветове: етерично масло (0,36%) с основни компоненти миристицин (23,24%), карвакрол (22,04%), карвон (18,93%), лимонен (11,20%), 3,9-окси-*p*-мент-1-ен (7,59%),  $\alpha$ -феландрен (6,50%) и дихидрокарвон (4,63%);

- трева: етерично масло (0,90%) с основни компоненти:  $\alpha$ -феландрен (21,83%), карвакрол (20,85%), лимонен (18,96%), 3,9-окси-*p*-мент-1-ен (12,31%), карвон (8,40%), миристицин (7,11%) и *p*-цимен (3,34%);

- плодове: етерично масло (3,61%) с основни компоненти: карвон (33,57%), миристицин (24,21%), лимонен (15,02%), дихидрокарвон (13,13%) и карвакрол (4,92%).

- от с. Гавраилово:

- цветове: етерично масло (0,67%) с основни компоненти: метилхавикол (60,63%), *cis*-дихидрокарвон (6,94%), лимонен (6,34%), *p*-цимен (6,16%), карвон (6,09%) и  $\alpha$ -феландрен (3,82%);

- трева: етерично масло (2,21%) с основни компоненти: метилхавикол (32,90%), *p*-цимен (12,65%),  $\alpha$ -феландрен (10,71%), карвон (6,42%), лимонен (4,86%) и карвакрол ацетат (3,25%);

- плодове: етерично масло (9,99%) с основни компоненти: метилхавикол (62,96%), фенхон (12,65%), 3-(E)-октен-2-он (4,03%) и лимонен (3,22%).

1.2. Количеството и съставът на етеричното масло зависи от произхода на плодовете:

- с произход Франция: етерично масло (4,98%) с основни компоненти карвон (41,70%), карвакрол (32,71%) и лимонен (15,51%).

- с произход Румъния: етерично масло (2,64%) с основни компоненти карвон (50,11%), лимонен (35,57%) и транс-дихидрокарвон (3,35%).

1.3. Количеството и съставът на глицеридното масло зависи от произхода на плодовете:

- с произход с. Тенево: глицеридно масло (6,10%) с основни мастни киселини: олеинова (89,7%), палмитинова (5,3%);  $\alpha$ -токоферол (66,1%) и  $\gamma$ -токоферол (33,9%);  $\beta$ -ситостерол (47,7%), стигмастерол (29,9%) и холестерол (18,3%).

- с произход с. Гавраилово: глицеридно масло (5,05%) с основни мастни киселини: олеинова (81,2%), палмитинова (11%) и линолова (3,3%);  $\alpha$ -токоферол (100%);  $\beta$ -ситостерол (74,2%).

- с произход Франция: глицеридно масло (5,12%) с основни мастни киселини: олеинова (90,7%) и палмитинова (5,8%);  $\gamma$ -токоферол (37,0%),  $\delta$ -токоферол (35,0%) и  $\alpha$ -токоферол (28,0%);  $\beta$ -ситостерол (40,4%) и стигмастерол (40,7%).

- с произход Румъния: глицеридно масло (5,62%) с основни мастни киселини: олеинова (91,0%) и палмитинова (5,6%);  $\alpha$ -токоферол (100%);  $\beta$ -ситостерол (48,4%) и стигмастерол (25,8%).

1.4. Количеството на минералния състав и протеините зависи от произхода на плодовете:

- с произход с. Тенево: основни макроелемент Mg (3233,88 mg/kg) и микроелемент Fe (102,16 mg/kg); протеини (20,2%) с основни аминокиселини (mg/g проба): аланин (15,58), фенилаланин (13,98), хистидин (12,81) и тирозин (12,48).

- с произход с. Гавраилово: протеини (18,38%) с основни аминокиселини (mg/g проба): аспарагинова (24,26), хистидин (21,17) и серин (18,19).

- с произход Франция: основни макроелемент Mg (2978,83 mg/kg) и микроелемент Fe (94,94 mg/kg); протеини (19,6%) с основни аминокиселини (mg/g проба): глутаминова (26,76) и хистидин (19,67).

- с произход Румъния: основни макроелемент Mg (2700,78 mg/kg) и микроелемент Fe (94,34 mg/kg); протеини (20,1%) с основни аминокиселини (mg/g проба): аспарагинова (35,95), хистидин (18,08), аланин (15,87) и серин (15,81).

2. Въз основа на графо-аналитичния метод е построена термодинамична равновесна диаграма „пара–течност“ на системата етерично масло от плодове и трева–вода, като е изчислен действителният брой тарелки в кохобационната колона

3. Изследвани са търговски етерични масла от плодове и трева.

3.1. Определен е химичният състав на маслата:

- В маслото от плодове основните компоненти са: карвон (46,89%), лимонен (28,93%), *p*-цимен (5,03%), дихидрокарвон (4,22%) и дихидро-карвеол (3,10%).

- В маслото от трева основните компоненти са: карвон (27,81%), лимонен (16,94%),  $\alpha$ -феландрен (15,87%), *p*-цимен (14,18%), дихидрокарвон (5,78%) и дихидрокарвеол (3,68%).

3.2. Маслата проявяват антимикробна активност по-силно изразена спрямо изследваните Gram-положителни бактерии.

3.3. Маслото от плодове е с по-силно изразена антиоксидантна активност от маслото от трева.

3.4. Химичният състав на маслата се променя по време на съхранение на пряка слънчева светлина в продължение на една година:

- В маслото от плодове основните компоненти са: карвон (40,91%), лимонен (28,57%), метилхавикол (4,74%), лимонен алдехид (3,73%) и *p*-цимен (3,36%).

- В маслото от трева основните компоненти са: карвон (38,36%), лимонен (20,63%), *p*-цимен (17,21%), дилетер (4,44%) и *trans*-дихидрокарвон 13,67%.

4. За първи път от плодовете на копър са получени различни ароматични продукти.

4.1. Течните екстракти, получени с четири концентрации на етанол (30, 50, 70 и 95%) са с различен химичен състав.

- екстрактът с 30% етанол е с основни компоненти: метилхавикол (55,33%), етил олеат (12,40%) и (2E,6E)-фарнезил ацетат (4,55%).

- Екстрактът с 50% етанол е с основни компоненти: етил олеат (52,29%), метилхавикол (10,68%), (Z,Z)-фарнезил ацетон (19,77%), (2E,6E)-фарнезил ацетат (4,27%) и гравеолон (3,28%).

- екстрактът със 70% етанол е с основни компоненти: етил олеат (56,03%), (Z,Z)-фарнезил ацетон (10,80%), (2E,6E)-фарнезил ацетат (4,64%),  $\alpha$ -глицерил линолеат (3,54%) и  $\beta$ -ситостерол (3,13%).

- екстрактът с 95% етанол е с основни компоненти: метилхавикол (32,58%), етил олеат (22,83%), 11-п-децилхенейкозан (15,03%), фенхон (4,40%) и (Z,Z)-фарнезил ацетон (4,06%).

4.2. Резиноидът съдържа етил олеат (30,05%), метилхавикол (14,96%), етил палмитат (8,28%), карвон (6,47%), фенхон (5,76%),  $\alpha$ -глицерил линолеат (4,23%) и етил линолеат (3,65%).

5. Проучени са възможности за приложение на шрота и ароматичните продукти в хранителни и козметични продукти.

5.1. Шротът от плодове на копър е подходяща съставка за различни фуражни смеси.

5.2. Разработени са козметичните продукти – вода за уста и маска за лице с етерични масла от плодове и трева, и тоник за почистване на лице с течен екстракт с 50% етанол.

5.3. Разработени са хранителни продукти с включени етерични масла от плодове и трева на копър.

## VII. Публикации по дисертацията

1. **Dimov M.**, K. Dobрева, S. Damyanova, A. Stoyanova – Chemical composition, antioxidant and antimicrobial activities of dill essential oils (*Anethum graveolens* L.), Annual of Assen Zlatarov University, Burgas, Bulgaria, v. XLVI, 2017, 37 – 42.

2. **Dimov M.**, S. Tasheva, K. Dobрева, A. Stoyanova – The thermodynamic diagrams for phase equilibrium of systems essential oil of dill – water and determination of height for cohabitation column, Journal of the Faculty of Technics and Technologies, Trakia University, v. 6, 2018, № 1, 40 – 44.

3. **Dimov M.**, K. Georgieva, Y. Denev, K. Dobрева, A. Stoyanova – Analysis of the chemical composition of dill essential oils (*Anethum graveolens* L.) by the method of infra-red spectroscopy, Scientific Works of University of food technologies, v. 65, 2018, № 1, 55 – 60.

4. **ДИМОВ М.**, К. Добрева, А. Стоянова – Българският принос в развитието на етеричномаслената промишленост. преработка на копър, Информационен Бюлетин на Българската национална асоциация "Етерични масла, Парфюмерия и Козметика", брой 78, октомври – декември 2018, 19 – 28.

5. **Dimov M.**, K. Dobрева, A. Stoyanova – Chemical composition of the dill essential oils (*Anethum graveolens* L.) from Bulgaria, Bulgarian Chemical Communications, v. 51, special Iss. D, 2019, 214 – 216.

6. **ДИМОВ М.**, К. Добрева, А. Стоянова – Възможности за приложение на масло от копър (*Anethum graveolens* L.) в козметиката, Научни трудове НТС, Пловдив, 30 – 31 май 2019, 85 – 88.

## VIII. ПРИНОСИ НА ДИСЕРТАЦИЯТА

### I. Научно-приложни

1.1. За първи път е получен резиноид от плодове на копър с основни компоненти етил олеат (30,05%), метилхавикол (14,96%), етил палмитат (8,28%), карвон (6,47%), фенхон (5,76%),  $\alpha$ -глицерил линолеат (4,23%) и етил линолеат (3,65%).

### II. Приложни

2.1. Установено е влиянието както на биологични и почвено-климатични фактори, така и на произхода на копъра върху количеството и химичния състав на етеричното и глицеридното масло, минералния състав и протеините.

2.2. Получени са течните екстракти с четири концентрации на етанол (30, 50, 70 и 95%) при температура 60 °C и продължителност 5 h.

2.3. Разработени са моделни рецептури на вода за уста и маска за лице с етерични масла от плодове и трева, и тоник за почистване на лице с течен екстракт с 50% етанол.

2.4. Разработени са хранителни продукти с включени етерични масла от плодове и трева на копър.

## SUMMARY

Dill is an ancient crop that today, in addition to spice, is also used to produce essential and glyceride oils, proteins, cellulose. It is also a source of various biologically active substances, which is why it is used in different spheres of human life.

The purpose of this dissertation is technological research on aromatic dill products (*Anethum graveolens* L.) with potential for use in food production and cosmetics.

The influence of biological and soil-climatic factors on the chemical composition of dill has been studied. Dill essential oils (inflorescence, herb and fruit) originating in Bulgaria (Tenevo and Gavrailovo villages) and fruit originating in France and Romania, purchased from the retailer, were obtained. It has been found that the amount and composition of the essential oil, irrespective of the growing area, changes during the growing season and depends on the origin of the fruit.

Essential oil from village of Tenevo: inflorescence essential oil (0,36%) with main components myristicin (23,24%), carvacrol (22,04%), carvone (18,93%), limonene (11,20%); herb essential oil (0,90%) with main components:  $\alpha$ -phelandrene (21,83%), carvacrol (20,85%), limonene (18,96%), 3.9-oxy-p-ment-1-ene (12,31%), carvone (8,40%); fruits essential oil (3,61%) with main components: carvone (33,57%), myristicin (24,21%), limonene (15,02%).

Essential oil from the village of Gavrailovo: - inflorescence essential oil (0,67%) with main components: methyl havicol (60,63%), cis-dihydrocarvone (6,94%), limonene (6,34%); herb essential oil (2,21%) with main components: methyl havicol (32,90%), *p*-cymene (12,65%),  $\alpha$ -phelandrene (10,71%); fruits essential oil (9,99%) with main components: methyl havicol (62,96%), fenchone (12,65%). Essential oil from dill originating in France: essential oil (4,98%) with

main components carvone (41,70%), carvacrol (32,71%), and limonene (15,51%), and originating in Romania: essential oil (2, 64%) with main components carvone (50,11%), limonene (35,57%), and *trans*-dihydrocarvone (3,35%).

From fruits of different origin, a glyceride oil was obtained, and the composition was determined. The origin of the fruit has also been found to influence the composition of the glyceride oil obtained. Origin of village of Tenevo: glyceride oil (6,10%) with fatty acids: oleic (89,7%), palmitic (5,3%); Origin of village of Gavrailovo: glyceride oil (5,05%) with fatty acids: oleic (81,2%), palmitic (11%), and linoleic (3,3%); Origin France: glyceride oil (5,12%) with fatty acids: oleic (90,7%) and palmitic (5,8%); Origin Romania: glyceride oil (5,62%) with fatty acids: oleic (91,0%) and palmitic 5,6%).

Based on the grapho-analytical method, a thermodynamic equilibrium "vapor-liquid" diagram of the system of fruit and herb-water essential oil was constructed by calculating the actual number of plates in the cohabitation column.

Commercial essential oils (herb and fruit) provided by a Bulgarian producer were investigated. The chemical composition of the oils has been determined. In the fruit oil the main components are: carvone (46,89%) and limonene (28,93%); the main components of herb oil are: carvone (27,81%), limonene (16,94%), and  $\alpha$ -phelandrene (15,87%).

The antimicrobial activity of commercial essential oils was investigated. They were found to have more pronounced antimicrobial activity than the Gram-positive bacteria tested. Fruit oil has a more pronounced antioxidant activity than grass oil. It has been found that the chemical composition of the oils changes during the storage of direct sunlight for one year: After storage, the fruit oil the main components are: carvone (40,91%), limonene (28,57%), methyl havicol (4,74%); After storage the grass oil main components are: carvone (38,36%), limonene (20,63%), *p*-cymene (17,21%).

For the first time, various aromatic products have been obtained from dill fruits. The liquid extracts obtained with four concentrations of ethanol (30, 50, 70 and 95%) have different chemical composition. The 30% ethanol extract has main components: methyl havicol (55,33%), ethyl oleate (12,40%). The extract with 50% ethanol has main components: ethyl oleate (52,29%), methyl havicol (10,68%). The 70% ethanol extract had major components: ethyl oleate (56,03%), (*Z, Z*)-farnesyl acetone (10,80%). The 95% ethanol extract had major components: methyl havicol (32,58%), ethyl oleate (22,83%), 11-n-decylheicosene (15,03%). A resinoid containing major components was obtained: ethyl oleate (30,05%), methyl havicol (14,96%), ethyl palmitate (8,28%), carvone (6,47%), fenchone (5,76%),  $\alpha$ -glyceryl linoleate (4,23%) and ethyl linoleate (3,65%).

Possibilities for application of the food-by products and aromatic products in food and cosmetic production have been explored. Dill is an appropriate ingredient for various feed mixtures. Cosmetic products have been developed - mouthwash and face mask with essential oils of fruits and herbs and a tonic for cleansing the face with liquid extract with 50% ethanol. Bulgarian yoghurt has been developed with essential oils of fruits and herb. They have not been shown to affect the numbers of living bacterial cells of *L. bulgaricus* and *Str. thermophilus*.

A scheme for complex dill processing is proposed.