

TALLINNA TEHNIKAÜLIKOOL
POLÜMEERMATERJALIDE INSTITUUT
PUIDUTÖÖTLEMISE ÕPPETOOL

**EKSTRAKTIIVAINETE SAAMINE HARILIKUST
KADAKAST (*Juniperus communis*)**

Magistritöö

Silver Vasar

Juhendaja: Triinu Poltimäe,
Puidutöötlemise õppetool,
teadur

Kaasjuhendaja: Rein Reiska,
Puidutöötlemise õppetool,
emeriidotsent

Materjalitehnoloogia õppekava KAOM02/10

Tallinn 2014

Deklareerin, et käesolev magistr töö, mis on minu iseseisva töö tulemus, on esitatud Tallinna Tehnikaülikooli magistrikraadi taotlemiseks ja et selle alusel ei ole varem taotletud akadeemilist kraadi. Kõik töö koostamisel kasutatud teiste autorite tööd, olulised seisukohad, kirjandusallikatest ja mujalt pärinevad andmed on viidatud või (avaldamata tööde korral) toodud autorlus välja põhitekstis.

Silver Vasar

MAGISTRITÖÖ ÜLESANNE

Lõpetaja andmed:

Ees- ja perekonnanimi: Silver Vasar

Üliõpilaskood : 122143KAOMM

Magistritöö teema:

Ekstraktiivainete saamine harilikust kadakast (*Juniperus communis*)

Juhendaja:

Ees- ja perekonnanimi: Triinu Poltimäe

Töökoht: Tallinna Tehnikaülikool, Puidutöötlemise õppetool

Ametikoht: Teadur

Kaasjuhendaja:

Ees- ja perekonnanimi: Rein Reiska

Töökoht: Tallinna Tehnikaülikool, Puidutöötlemise õppetool

Ametikoht: Emeriitdotsent

Töö eesmärk ja ülesanded:

Selgitada välja võimalikud meetodid kadakast ekstrakti saamiseks, viia läbi katsed kasutades sobivamaid meetodeid ning määrata ekstraheerimise produktide saagised. Uurida saadud ekstrakti võimalikke rakendusi.

SISUKORD

SISSEJUHATUS	5
1. KIRJANDUSE ÜLEVAADE	7
1.1 Eeterlikud õlid	7
1.2 Kadaka ekstrakti koostis	8
1.3 Kadaka ekstrakti omadused	10
1.4 Ekstraheerimise meetodid	10
1.4.1 Ekstraheerimine veega	10
1.4.2 Hüdrodestillatsioon	11
1.4.3 Aurdestillatsioon	12
1.4.4 Ekstraheerimine orgaanilise lahustiga	14
1.4.5 Ekstraheerimine superkriitilise ja veeldatud süsihappegaasiga	14
1.5 Kadaka ekstrakti kasutusala	16
2. KATSELINE OSA	18
2.1 Ekstraheerimine veega	18
2.1.1 Värsked okkad koos käbide ja peenikeste okstega ($\varnothing \leq 3$ mm)	19
2.1.2 Värske saepuru	19
2.1.3 Kuivad okkad ja oksad ($\varnothing \leq 10$ mm)	20
2.2 Ekstraheerimine etanooliga	20
2.2.1 Värsked okkad ja marjad	20
2.2.2 Saepuru	20
2.2.2 Kokkuvõtte ekstraheerimisest vee ja etanooliga	21
2.3 Ekstrakti kuivaine sisalduse sõltuvus ekstraheerimisaja pikkusest	22
2.4 Aurdestillatsioon	24
2.5 Hüdrodestillatsioon	24
2.6 Ekstrakti ja õli katsetamine võimalikes rakendustes	26
2.6.1 Lõhnaküünlad	26
2.6.2 Kadaka ekstraktiga rikastatud seebi valmistamine	27
3. OLUKORD MAAILMATURUL JA EESTIS TOODETAVAD TOOTED	29
KOKKUVÕTE	32
SUMMARY	34
KASUTATUD KIRJANDUS	35
Lisa 1 Kadaka õli ja ekstraktis sisalduvate keemiliste ühendite kvantitatiivne ja kvalitatiivne koostis [6]	37
Lisa 2 Peamised keemilised ühendid ja nende sisaldus kadaka erinevates osadest saadud essentsõlides. [7]	38
Lisa 3 Kadaka võrsetest saadud õli koostise sõltuvus kogumise ajast [6]	39

SISSEJUHATUS

Harilik kadakas (*Juniperus communis*) on küpressiliste sugukonda kadaka perekonda kuuluv okaspuu. Harilik kadakas on laialt levinud põhjapoolkeral: kogu Euroopas, Põhja-Aafrikas, Põhja-Ameerikas, Põhja-ja Lääne-Aasias kui ka Jaapanis.

Harilik kadakas kasvab enamasti lagedatel aladel, mere ääres, loopealsetel, nõmmedel, soostunud aladel. Enamasti on harilik kadakas põhsakujuline, harvem kasvab puukujulisena. Kõrgus on tavaliselt 10 m, harvem kuni 15 m. Eluiga on kuni 860 aastat. Võra kuju võib olla sammasjas, munakujuline, või hargnevate okstega. Tüvi on enamasti mitmeharuline ja võib olla keerdu kasvanud. Koor on noortel puudel kitsaste laastudena kestendav, vanemate puude koor on madalate vagude ja pehmete kiududega. Noored võrsed on punakaspruunid ja kolmetahulised. Okkad on 1 – 2 cm pikkused, lineaalsüstja ja teravatipulise kujuga. Viljade küpsemine võtab aega 2 – 3 aastat ning need on lihakad marjataolised kähbid läbimõõduga 6 – 9 mm. Viljas on 1 – 3 seemet, mis on esimesel aastal rohekad, teisel aastal tumesinised ja kolmandal aastal mustjad. Kuigi kadaka viljad on botaanilises mõttes kähbid, kutsutakse neid välise sarnasuse tõttu marjadega kadakamarjadeks.

Kadakamarjadest ja võrsetest saadud ekstrakti on läbi aegade kasutatud rahvameditsiinis erinevate terviseprobleemide leevendamiseks. Näiteks pidavat see omama rahustavat toimet, parandama neerude tööd, parandama seedimist, leevendama liigese probleeme nagu näiteks artriit ja reumatism. [1]

Kadakast destilleeritud õli pidavat omama antibakteriaalset toimet, mis on olnud mõningate bakteritüvede vastu efektiivsem isegi penitsilliinist. [2]

Kadakat on kasutatud ka erinevate toiduainete koostises peamiselt vürtsina. Tuntumaks kaubaartikliks, mille koostises on kasutatud kadakamarju on džinn.

Töö eesmärgiks oli sobivate ekstraheerimismeetodite välja selgitamine ning lähtematerjalide katsetamine valitud meetoditel. Antud töös uuriti erinevaid ekstraheerimise meetodeid kadaka ekstrakti saamiseks, määrati ekstraheerimise produktide saagis ja hinnati saadud ekstrakti omadusi ning võimalikke kasutusvõimalusi. Lähtematerjalina kasutati hariliku kadaka (*Juniperus communis*) okkaid ja saepuru.

Töö on jaotatud kolmeks osaks. Esimeses osas (kirjanduse ülevaade) selgitatakse erinevaid ekstraheerimise meetodeid, ekstrakti koostist ning võrreldakse meetodeid ning

ekstrakti võimalikke kasutusalasid. Töö teises, praktilises osas viiakse läbi ekstraheerimine ning hinnatakse erinevate meetodite tõhusust ja saadud ekstrakti omadusi. Kolmandas osas uuriti kadaka ekstraheerimise pakkumist maailmaturul.

1. KIRJANDUSE ÜLEVAADE

1.1 Eeterlikud õlid

Eeterlikud õlid on taimedes esinevad hüdrofoobsed vedelikud, mida iseloomustab suhteliselt kerge lenduvus ning millede molekulides sisaldub 8 – 15 süsiniku aatomit. Taimedes esinevad eeterlikud õlid suhteliselt väikestes kogustes (1-2,4%), andes taimele iseloomuliku lõhna. Sellesse ainete klassi kuulub hulk taimedes esinevaid lõhnaaineid. Termin eeterlikud õlid koondab endas suure hulga erinevaid ühendeid, mille moodustavad enamjaolt terpenoidide hulka kuuluvad ühendid ja aromaatsed ühendid. Eeterlikud õlid eraldatakse taimsest materjalist veeaurudestillatsioonil, kasutatakse ka ekstraktsiooni orgaaniliste solventidega. Orgaanilises keemias kasutatakse mitmeid eeterlike õlide klassi kuuluvad ühendid lähteainena edasisele keemilisele sünteesile.

Keemiliselt on valdav osa eeterlike õlide komponentidest terpenoidide klassi kuuluvad orgaanilised ühendid, mille molekulis sisaldub isopreeni (C_5H_8) molekulile vastavaid viit süsiniku aatomit ja kaksiksidet sisaldavaid lülisid, need on mono- (C_{10}) või seskviterpenoidid (C_{15}), mis võivad olla funktsionaalrühmadega modifitseeritud mitmel viisil. Kõige sagedamini esinevad hapnikuaatomit sisaldavad rühmad: hüdroksüül-, okso- või alkoksürühmad. Eeterlikud õlid on enamasti värvitud või kollakad õlikad veest kergemad vedelikud, millel on alati iseloomulik intensiivne lõhn. Üksikkomponentide keemistemperatuurid jäävad vahemikku 150 – 350 °C. Eeterlikud õlid segunevad mittepolaarsete solventide ja rasvadega, lahustuvad etanoolis, kuid vees väga vähe.

Eeterlikud õlid on puhtad taimeessentsid, mida destilleeritakse või pressitakse õitest, lehtedest, seemnetest, viljast, varrest, vaigust või puidust.

Eeterlikud õlid saab eraldada taimsest materjalist mitmel viisil:

- pressimine – kaasa tuleb ka mitmesuguseid lisandeid, kuid ei toimu komponentide lagunemist;
- ekstraktsioon – kaasa tuleb ka mitmesuguseid lisandeid, kuid ei toimu komponentide lagunemist;
- veeaurudestillatsioon – sobib paljudel juhtudel, ei toimu komponentide lagunemist.

Tööstuses rakendatakse mitmeid variatsioone:

- samaaegne destillatsioon-ekstraktsioon – sobib õlide segu koostise uurimiseks;
- anfleraaž – eeterlikud õlid seotakse sorbentidega (rasvad, aktiivsüsi); kasutatakse põhiliselt värsketest õitest kallihinnaliste lõhnaainete saamiseks. [3]

Eeterlikud õlid on juba vanast ajast populaarsed kodused ravivahendid. Neid kasutatakse nii nahale määramiseks, aurude tegemiseks kui vannivee lisandina. Kuna tegemist on loodustoodetega, peab enamus tarvitajaid neid ohututeks ja kasutab julgesti ka väikestel lastel. Ometi on tegu ainetega, mis ettevaatamatul kasutamisel võivad põhjustada ägedat mürgistust nii suukaudselt tarvitatuna, auruna hingatuna kui nahale määratuna.

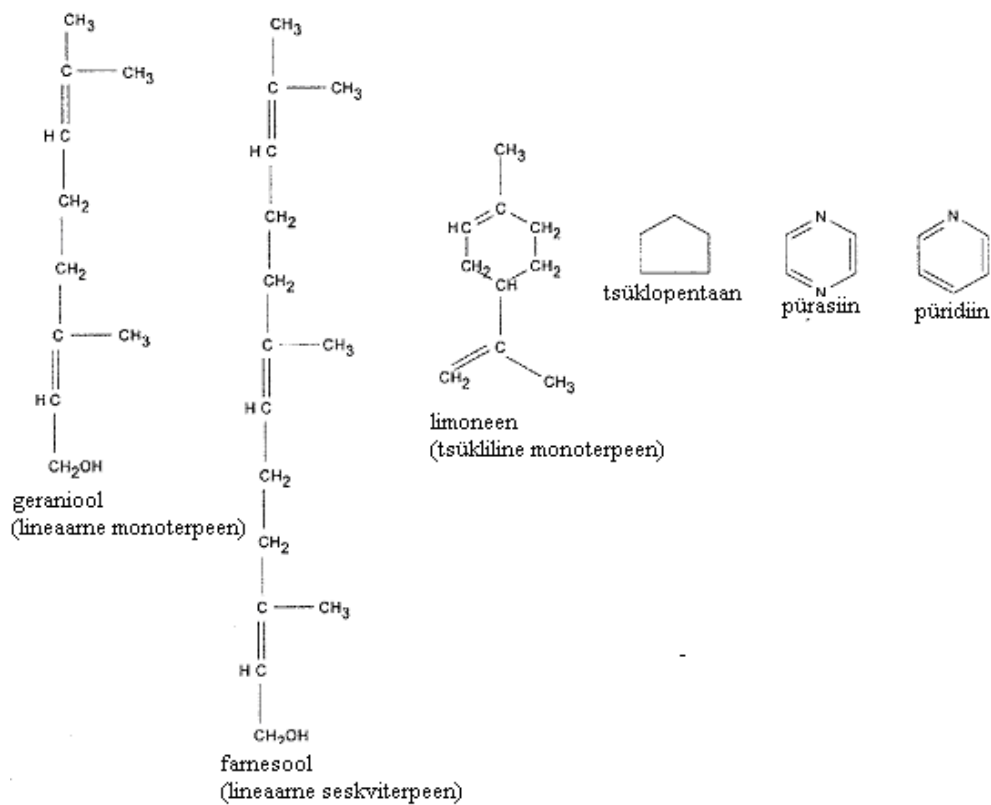
Eeterlikud õlid ärritavad limaskesti ja seedetrakti, põhjustades limaskesta ärritust, iiveldust ja oksendamist. Suurema üledoosi korral tekib uimasus, kesknärvisüsteemi pärssumine, võivad ilmned krambid ja südamerütmihäireid. Juba 2 - 3 ml puhast eukalüptiõli on suukaudsel manustamisel põhjustanud kergeid kesknärvisüsteemi häireid ja 5 ml teadvuse kaotust. 2 ml puhast piparmündiõli on põhjustanud lapsel uimasust.

Vanema põlvkonna hulgas populaarse kampriauru kõhavastane mõju põhinebki kõha pärssimisel üle kesknärvisüsteemi. Kõharefleksi kui kaitserefleksi puudumine on aga ohtlik, sest lapse hingamisteede põletikuline seisund ei ole kampriaurude toimel tegelikult paranenud ning tekkiva röga mitte-väljakõhimine võib põhjustada lämbumust. [4]

1.2 Kadaka ekstrakti koostis

Kadakast on võimalik eraldada 1 – 2% essentsõlisid. Essentsõlide peamiseks komponendideks on süsivesinikud, mis moodustavad kadaka essentsõlide koostisest üle 30%. Essentsõlid võivad sisaldada endas sadu erinevaid terpenoide ja aroomaalseid ühendeid, monoterpeenid: α – pineen ja mürtseen ja seskviterpeenid: peamiselt β – karüofülleen ja δ – kadineen. Mõningal määral võivad essentsõlid sisaldada ka alifaatseid alkohole ja aldehüüde. Peamiste ühendite struktuurid on toodud välja joonisel 1. Kuigi kadaka õli ja ekstrakt on sama kvalitatiivse koostisega, sisaldab kadaka ekstrakt suuremal määral seskviterpeene (vt. lisa 1). Kadaka ekstraktile iseloomuliku aroomi annavad eelkõige hapnikuga küllastunud ühendid, milleks on peamiselt alkoholid ja aldehüüdid. Terpeene sisaldav fraktsioon toimib peamiselt aroomi kandjana. Terpeenidele on iseloomulikuks organoleptilised puudused, kuna mõjuvad ärritavalt nahale, silmadele ja limaskestadele. Lisaks on terpeenid veel tundlikud valgusele, kuumusele ja hapnikule, millest tulenevalt võivad esineda ebasoovitavad maitse ja aroomiprofiili muutused.

Terpeenide fraktsioon on veel väiksema vees lahustuvusega kui hapnikuga küllastunud fraktsioon. Sellepärast rakendatakse ka terpeenide ja seskviterpeenide eemaldamist, et vähendada neid eelpool nimetatud negatiivseid tegureid ja saada õli, mis on rikkalikuma aroomiga. Kõige enam õli ja ekstrakti kasutatakse toiduainetetööstuses lõhna- ja maitseainena kui ka kosmeetikatööstuses aroomi komponendina. Essentsõlide koostis sõltub olulisel määral ka sellest, millisest taimeosast need on ekstraheeritud (vt. lisa 2) ja taimematerjali kogumise ajast (vt. lisa 3). [7]



Joonis 1. Kadaka ekstraktis sisalduvate peamist tüüpi terpeenide struktuurid [5]

1.3 Kadaka ekstrakti omadused

Katsed kadaka õli mõjust nahale on näidanud, et see ei ole üldiselt nahka ärritava toimega. Ainult marrastunud nahal on märgatud pärast õliga kokkupuudet mõningast ärritust. Lisaks ei ole täheldatud ka kadaka õli fototoksilisust, mis tähendab, et kadaka õliga kokku puutunud nahal ei teki kergemini päiksepõletust kui kadaka õliga mitte kokku puutunud nahal. [5] Kadaka õli mõju haavade paranemisele on sarnane astelpaju õlile. Eksperimentaalselt saadud tervenemisajad kadakaõli juuresolekul olid ligikaudu samad (23% lühem haavadel ja 20% lühem põletuste puhul. Kadaka õli mõju avaldub eelkõige selle mitmekordse kasutamise puhul kiirendades reparatiivseid protsesse, põhjustades intensiivse regeneratsiooni loomade nahahaavanditel ja vähendas paranemisaega. Uuringud on näidanud, et see mõju tulenes granulaatsiooni ja epidermaalse rõnga kiiremast ja intensiivsemast kasvust. Rottide peal tehtud katsed on näidanud, et kadakaõli ei ole suu ega naha kaudsel manustamisel toksilise toimega - $LD_{50} > 5 \text{ g/kg}$. [6].

1.4 Ekstraheerimise meetodid

1.4.1 Ekstraheerimine veega

Ekstraheerimine veega on kõige lihtsam ja keskkonnasõbralikum meetod kadakast ekstraktiivainete eraldamiseks. Vesiekstraheerimise protsessi läbi viimiseks on tarvis vett, agregaati, millega vett kuumutada keemistemperatuurini ja lähtematerjali, millest soovitakse ekstrakti saada. Keedunõusse asetatakse ekstraheeritav materjal ning lisatakse nii palju vett, et kogu lähtematerjal oleks veega kokkupuutes. Segu segatakse nii ühtlaseks kui võimalik ning kuumutatakse keemiseni. Ekstraheeritava materjali ja vee segu keedetakse niikaua kuni lähtematerjalist on kõik vees lahustuv välja lahustatud. Keemisel eralduv aur tuleb kondenseerida ja viia tagasi keedunõusse, sest see sisaldab kadaka essentsõlisisid ja nii ei pea keetmise käigus nõusse eraldi vett lisama. Keedetakse niikaua kuni selle koostises olevad vees lahustuvad komponendid on üle kandunud vesilahusesse.

Keetmise lõppedes saadud lahus dekanteeritakse ning aurustatakse sellest välja üleliigne vesi.

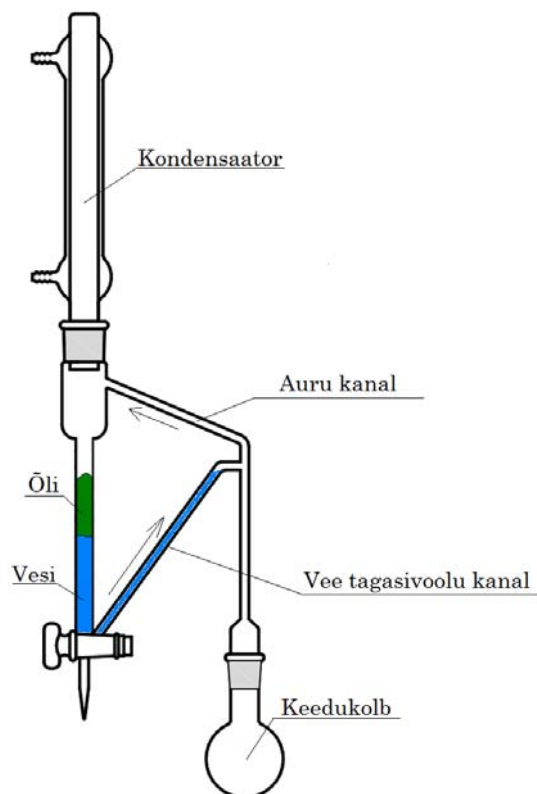
1.4.2 Hüdroadestillatsioon

Hüdroadestillatsioon on tööstuses kõige laialdasemalt kasutatav meetod essentsõlide taimematerjalidest eraldamiseks. Hüdroadestillatsiooni meetodit kasutades saadakse hea kvaliteediga essentsõli. Meetod on suhteliselt lihtne, turvaline ja keskkonnasõbralik. Selle heaks küljeks on veel see, et lenduvad ühendid kondenseeritakse vette, mis kaitseb neid atmosfääris leiduva hapnikuga kokku puutumisest ja oksüdeerimisest. Essentsõlid eraldatakse temperatuuridel, mis on nende koostisosade keemistemperatuuridest madalamad võimaldades termotundlike komponentide eraldamist. Meetodi puudusteks on suhteliselt suur energiakulu ja taimematerjali kuumutamine suhteliselt kõrgete temperatuurideni (100 °C) võrreldes näiteks superkriitilise süsinikdioksiidiga ekstraheerimisega ning madal saagikus (0,05 - 0,70%). [7]

Hüdroadestillatsiooni saab läbi viia clevenger - tüüpi destillatsiooniseadme abil (vt. joonis 2).

Hüdroadestillatsiooni protsessi kirjeldus clevenger - tüüpi seadme abil:

- vette sukeldatud, peenestatud taimematerjal kuumutatakse koos veega keemiseni;
- keetmisel difundeeruvad taimematerjali koostises olevad ekstraktiivained vette;
- keemisel eralduv aur, mis sisaldab vähesel määral ka vees mittelahustuvaid komponente (õlid) juhatakse läbi jahuti, kus toimub veeauru kondenseerumine. Kondenseerunud vesi koos vähese koguse essentsõlidega koguneb kraani kohal olevasse kogumissilindrisse, kuna õli on kergem kui vesi, siis moodustab see pindmise kihi;
- silindri täitumisel hakkab üleliigne vesi tagasivoolukanali kaudu keedunõusse tagasi voolama, aga kuna õli moodustab pindmise kihi, siis tagasivoolukanali kaudu see tagasi ei voola;
- silindrisse kogunenud õli eemaldatakse sealt kraani kaudu ning kaasa tulnud vesi dekanteeritakse.



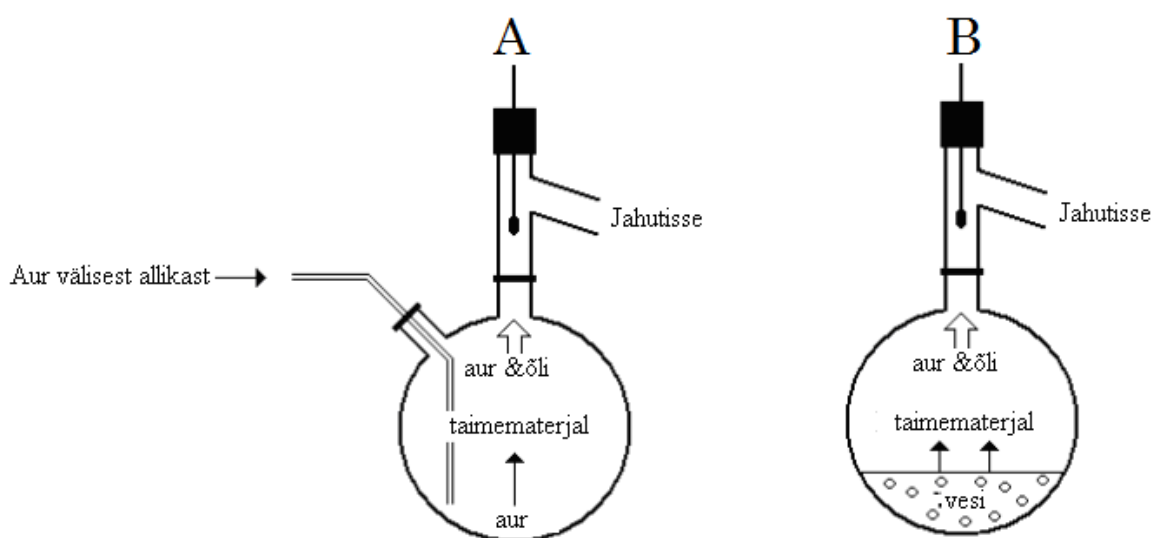
Joonis 2. Clevenger – tüüpi destillatsiooniseade

1.4.3 Aurdestillatsioon

Aurdestillatsiooni meetodit saab kasutada enamike essentsõlide eraldamiseks ülejäänud taimematerjalist. Aurdestillatsiooni põhiolemus seisneb selles, et see meetod võimaldab aine või segu destilleerimist temperatuuril, mis on tunduvalt madalam aine või segu komponentide keemistemperatuuridest. Essentsõlid koosnevad ainetest keemistemperatuuridega kuni 200 °C või rohkem, sealhulgas ka ainetest mis on tavatemperatuuril tahked. Kuna sellistel temperatuuridel hakkab ka taimematerjal juba lagunema, siis ei ole otsene destillatsioon võimalik. Aurdestillatsiooni kasutades muudetakse need ained keeva vee või auru abil lenduvateks juba 100 °C juures atmosfääri rõhul. Kuumade aurude segu juhitakse läbi jahutussüsteemi, kus aurud kondenseeruvad veeks ja sellega mitte segunevaks õliks, moodustades kaks selgepiirilist kihti. Enamik kuid mitte kõik essentsõlid on kergemad kui vesi ning moodustavad ülemise kihi. Destillatsiooniks kasutatav aur genereeritakse kas anumal, millesse on asetatud ka taimematerjal keetes vett anuma põhjal (vt. joonis 3B) või genereeritakse aur eraldiseisvas anumal ja juhitakse taimematerjali sisaldavasse anumasse toru abil (vt. joonis 3A).

Kui aur genereeritakse anumus kus asub ka taimematerjal, siis tuleb taimematerjal toetada võrgule, et see ei puutuks kokku veega, samas lubades aurul pääseda vabalt läbi. Meetodi lihtsus teeb selle sobivaks ka väikeste mahtude korral.

Auru eraldiseisvas anumus genereerimise eelisteks on protsessi suurem kiirus, kuna võimaldab auru hulka ja selle jaotumist paremini kontrollida, taimematerjali sisaldavat kambrit on võimalik kiiremini tühjendada ja pärast tühjendamist ja taastäitmist on võimalik kohene auru taassisestamine anumasse ilma igasuguse viiteta. [10]



Joonis 3. Auru välisest allikast saav destillatsiooninõu (A) ja auru destillatsiooninõus genereeriv destillatsiooninõu (B). [9]

Aurdestillatsioon toimib kuna vesi ja õli ei segune ja nad ka keevad üksteisest eraldiseisvalt. Keemine leiab aset kui puhas aururõhk saab võrdseks atmosfäärirõhuga

$$P_{am} = P_{H_2O} + P_{\text{õli}} \quad (1)$$

Kaks segunematut vedelikku keeb temperatuuril, mis on madalam kui kummagi komponendi keemistemperatuur. Kuna vee aururõhk on palju väiksem kui õli aururõhk, siis nende segu keeb temperatuuril, mis on veidi väiksem vee keemistemperatuurist ning õli aurustub väga pehmetel tingimustel.

Destillaat on segu õlist ja veest ning destillaadis sisalduvate komponentide moolide arvu on võimalik saada :

$$n_{\text{õli}} / n_{H_2O} = P_{\text{õli}} / P_{H_2O} \quad (2)$$

Kui on teada õli keskmine molaarmass, siis on võimalik järgmise avaldise abil välja arvutada õli hulk, mis destillaadis antud hulga veega võimalik sisalduda. [11]

$$m_{\text{õli}} / m_{\text{H}_2\text{O}} = (P_{\text{õli}} * M_{\text{õli}}) / (P_{\text{H}_2\text{O}} * M_{\text{H}_2\text{O}}) \quad (3)$$

1.4.4 Ekstraheerimine orgaanilise lahustiga

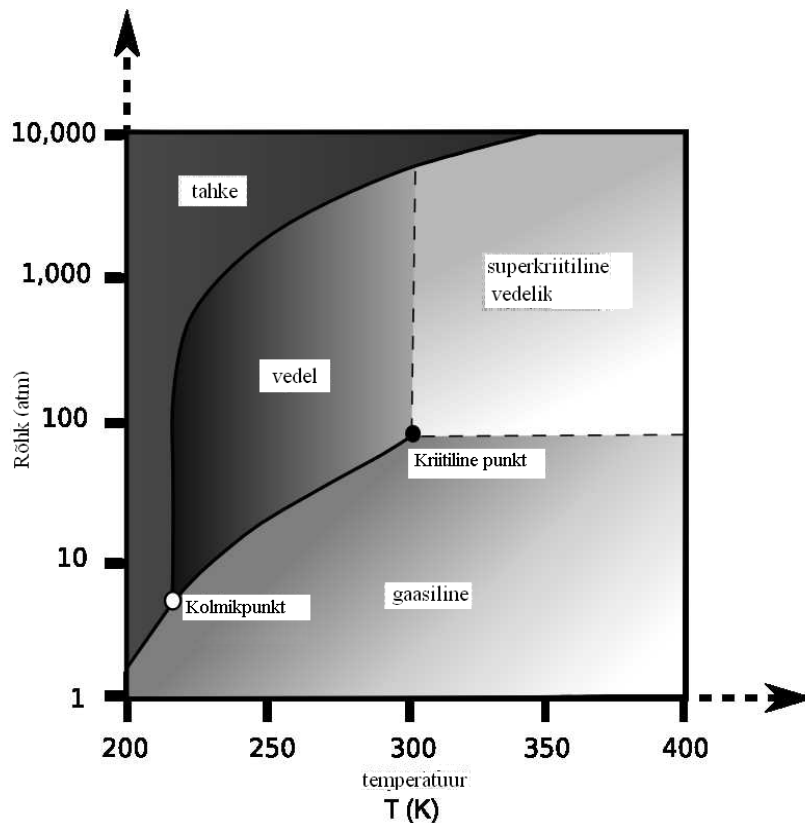
Orgaanilise lahustiga ekstraheerimisel lahustatakse lähtematerjalist välja antud lahustis lahustuvad ekstraktiivained. Lahustumise protsessi kiiremaks toimimiseks võib segu protsessi vältel hoida kõrgemal temperatuuril. keedunõusse asetatakse ekstraheeritav materjal ning lisatakse nii palju lahust, et kogu lähtematerjal oleks kokku puutes lahusega. Segu segatakse nii ühtlaseks kui võimalik ning kuumutatakse keemiseni. Ekstraheeritava materjali ja lahuse segu keedetakse niikaua kuni lähtematerjalist on kõik lahuses lahustuv välja lahustatud. Keemisel eralduv aur tuleks kondenseerida ja viia tagasi keedunõusse, selleks, et see sisaldab kadaka essentsõlisisid. Segu kuumutatakse niikaua kuni selle koostises olevad lahustuvad komponendid on üle lahusesse üle kandunud. Lahustamise lõppedes lahus dekanteeritakse ning destilleeritakse sellest välja üleliigne lahusti.

Orgaaniliste lahustite kasutamine on tööstuses suhteliselt vähe levinud seetõttu, et orgaanilised lahustid on kallid, ei ole keskkonnasõbralikud ja nendest võib ekstrakti sisse jääda soovimatuid jääkaineid.

Orgaaniliste lahustitega ekstraheerimise eeliseks on see, et protsess toimub madalamal temperatuuril kui veega ekstraheerimise, hüdrodestillatsiooni ja aurdestillatsiooni korral, mistõttu esineb vähem ekstrakti termilist degradeerumist. Ekstraheerimisel kasutatavatest orgaanilistest lahustitest on kõige enam levinud on etanool, heksaan ja pentaan.

1.4.5 Ekstraheerimine superkriitilise ja veeldatud süsihappegaasiga

Veeldatud süsihappegaasi ja superkriitilist süsihappegaasi saab mõlemat kasutada kui orgaanilist, mitte-polaarset lahustit taimematerjalist ekstraktiivainete välja lahustamiseks. Peamiseks erinevuseks nende vahel on superkriitilise süsihappegaasi madalam tihedus ja väiksem viskoossus, tänu millele on võimalik saavutada kiirem ja täielikum ekstraheerimise protsess. Veeldatud ja superkriitilise süsinikdioksiidi erinevuste illustreerimiseks sai lisatud süsinikdioksiidi faasidiagramm (vt. joonis 4).



Joonis 4. Süsinikdioksiidi faasidiagramm [13]

Kuna enamus organoleptilisi ühendeid ehk ühendeid, mille molekulmass jääb tavaliselt alla 250 g/mol ning mis on tajutavad lõhna või maitsmismeele abil on lahustuvad veeldatud süsinikdioksiidis. Neist peaaegu kõik on lahustuvad superkriitilises süsihappegaasis, mis lahustab ka mõningaid soovimatuid komponente ja hõlmab endas kõrgemate temperatuuride kasutamist. Veeldatud süsihappegaasi kasutatakse kommertskasutuses mitmete parfüümide ja maitseainete komponentide ettevalmistamiseks.

Süsinikdioksiid on turvaline, mittepõlev, lõhnatu, maitsetu, odav ja laialdaselt kättesaadav lahusti. Tänu oma madalale viskoossusele saab see kergesti sisse tungida ekstraheeritavasse materjalisse ja tänu oma kergele lenduvusele on seda võimalik hiljem ekstrakti koostisest kergesti eraldada ilma lahusti jääke jätmata. Veel enam varieerides ekstraheerimise ajal süsinikdioksiidi temperatuuri ja kasutatavat survet on võimalik ekstraheerida selektiivselt väljavalitud lõhna ja maitse komponente, mistõttu on võimalik saadava ekstrakti koostist varieerida vastavalt sellest hiljem valmistatava kauba vajadustest lähtuvalt.

Kuna superkriitilise süsihappegaasiga ekstraheerimisel ei jää pärast lahusti eraldamist ekstrakti koostisesse lahusti jääke ja ka ekstraheerimisel kasutatav temperatuur on võrdlemisi

madal siis on ka saadav ekstrakt teiste vahenditega võrreldes kõige naturaalsema koostisega.[12]

Kõrgetel survetel ja temperatuuridel käitub superkriitiline süsihappegaas sarnaselt orgaaniliste lahustega. Enamjaolt kogu tüüpiline taimematerjali ekstraheerimine toimub 200 - 400 atm ja 40 – 80 °C juures. Rõhu ja/või temperatuuri vähendamisel täpselt alla või üle kriitilise punkti (73 Atm, 31,1 °C) on võimalik seda süsinikdioksiidi ekstrakti fraktsioneerida astmete kaupa andes essentsõlide tüüpi ühendeid molekulmassiga kuni 400 g/mol ja vaigu tüüpi ühendeid molekulmassiga üle 400 g/mol. Superkriitilise süsihappegaasiga ekstraheerimisele oleks vähem kulukaks alternatiiviks ekstraheerida allakriitilise veeldatud süsihappegaasiga 50 - 80 atm ja 0 – 10 °C juures. Süsihappegaasiga ekstraheerimisel saadud ekstrakti saagis on sarnane teistel enamlevinud meetoditel saadava ekstrakti saagistega. [12]

Veeldatud süsihappegaasiga ekstraheerimisel saadakse sama saagis kui hüdrodestillatsioonil ja superkriitilise süsihappegaasiga ekstraheerimisel jäävad saagised samasse suurusjärku kui vähem selektiivsete orgaaniliste kasutamiseega ekstraheerimises. Põhiline vahe veeldatud ja superkriitilise süsihappegaasiga ekstraheerimisel on selles, et veeldatud süsihappegaasiga ekstraheerimisel ei puutu materjal mitte üheski ekstraheerimise faasis kokku kuumusega ja saadav ekstrakt on seeläbi oma ekstraheeritava taimega kõige lähedasema aroomiga.[12]

1.5 Kadaka ekstrakti kasutusala

Rahvusvahelises toksikoloogiaajakirjas ilmunud kadaka ekstrakti ja õli toksikoloogiliste uuringute lõpliku raporti [18] kohaselt kasutatakse kosmeetikatööstuses kadaka ekstrakti ja õli kreemide, huulepulkade, palsamite, vannioõlide, ja paljude muude toodete koostises aroomiainena kui ka naha metabolismi stimuleerivatel eesmärkidel. [6] USA kosmeetikatööstuses toodetavate toodete koguarvu ja toodete, milles on kasutatud kadaka produkte arvude võrdlus on toodud tabelis. (vt. tabel 1).

Tabel 1. Kadaka ekstrakti kasutamine USA kosmeetikatööstuses [18]

tootekategooriad	tooteid antud kategoorias	toodete arv, milles on kasutatud kadaka ekstrakti
vannioõlid, -tabletid, ja -soolad	124	1
vannivahud	200	2
kulmupliiatsid	91	1

silmapliiatsid	514	1
lauvärvid	506	2
ripsmetušid	167	4
juuksepalsamid	636	2
juukselakid	261	1
šampoonid	860	1
põsepunad	238	3
näopuudrid	250	3
aluskreemid	287	4
huulepulgad	790	10
muu kosmeetika	135	1
puhastavad nahahooldusvahendid	653	1
näo ja kaela naha hooldusvahendid	263	1
keha ja käte nahahooldusvahendid	796	1
öökreemid	188	2
pasta maskid	255	1
muud nahahooldusvahendid	692	5
nimetusi kokku	7906	47

Toiduainete tööstuses kasutatakse kadakast peamiselt kadakamarju eesmärgiga täiendada toidu maitset ja aroomi. Kadakamarju on kasutatud liha maitsestamiseks, sarnaselt marjadele oleks ka nendest valmistatud ekstraktil sarnased maitseomadused ja võimalik sama kasutus. Tuntuimaks toiduaineks, mille valmistamiseks kadakat kasutatakse on džinn. Kadaka ekstraktist saab valmistada ka kadakasiirupit lisades sellele suhkrut.

USA toidu ja raviamet (FDA) on kadaka õli ära toonud nende essentsõlide nimistus, mis on üldiselt tunnustatud olema turvalised toiduainete koostises. [14] Vene raviamet soovib kasutada kadakamarju diureetikuna, diureetilised omadused on ka kadakaõlil. [15]

USA käsimüügiravimite hindamiskomisjon klassifitseeris kadaka õli kategooriasse IISE tema kasutamisel diureetikuna ja söögiisuparandajana [16]. II kategooria defineeritakse kui käsimüügiravimid, mida ei peeta üldtuntult turvaliseks või efektiivseks või mille kirjeldus on eksitav, S - valitud kategooria baseerub turvalisuse hindamisel ja E - efektiivsuse hindamisel.

Kadakatooted võivad olla ohtlikud rasedatele ja põhjustada nurisünnitust. Parem on kadakatooteid vältida ka rinnaga toitmise ajal kuna ei ole piisavalt uuritud selle mõju imikutele. [17]

2. KATSELINE OSA

Kõik katsed viidi läbi Tallinna Tehnikaülikooli Polümeermaterjalide instituudi Puidutöötlemise õppetooli laboris. Katsetatavaks tooraineks olid Saaremaal kasvanud harilikud kadakad (*Juniperus communis*). Kasutati kolme erinevat taime osa:

- 1) värsked okkad koos käbide ja peente okstega ($\varnothing \leq 3$ mm)
- 2) värske saepuru
- 3) kuivad okkad ja oksad ($\varnothing \leq 10$ mm)

Korjamise aeg: aprill 2014.

Katsete eesmärkideks olid:

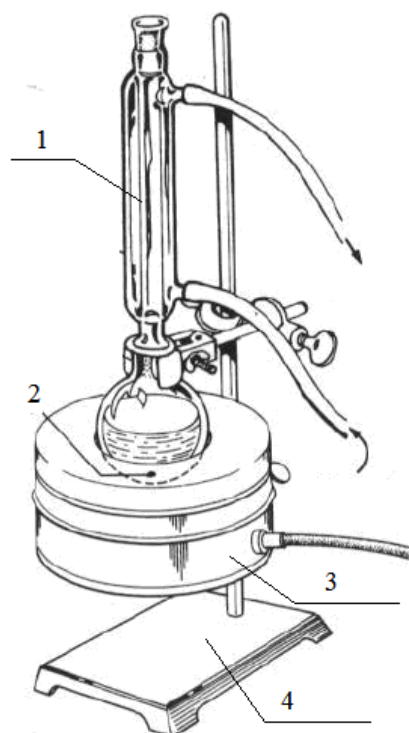
- 1) ekstraheerida kadakast ekstraktiivained veega;
- 2) ekstraheerida kadakast ekstraktiivained etanooliga;
- 3) määrata ekstraktiivainete sisaldus kõikides erinevates toorainetes;
- 4) määrata ära ekstrahatsiooniprotsessi kineetika;
- 5) viia läbi katsed hüdrodestillatsiooniga;
- 6) võimaluste piires ka üritada läbi viia aurdestillatsiooni kadaka õli ekstraheerimiseks.

2.1 Ekstraheerimine veega

Veega viidi läbi 3 ekstraheerimiskatset 3 erinevast toormest:

- 1) värsked okkad koos käbide ja peente okstega ($\varnothing \leq 3$ mm);
- 2) värske saepuru;
- 3) kuivad okkad ja oksad ($\varnothing \leq 5$ mm).

Keetmiseks sai kasutatud klaaskolb ruumalaga 2 l. Selleks, et vee nivoo keetmise ajal aurustumise tõttu ei väheneks kasutati kolvi kaelale kinnitatud tagasivoolu – kondensatsiooniseadet (vt. joonis 5). Kuumutamiseks sai kasutatud nii elektripliiti, mille peale oli asetatud asbestvõrk soojuste ühtlaseks jaotamiseks ja vältimaks seeläbi sisepingete tekkimist klaasis ning nende toimel kolvi purunemist kui ka kuumutuspesa.



Joonis 5. Statiivi (4) külge kinnitatud ümarkolb (2), mis on varustatud kuumutuspesa (3) ja jahutiga (1).

2.1.1 Värsked okkad koos käbide ja peenikeste okstega ($\varnothing \leq 3 \text{ mm}$)

200 g okkaid kuivaine sisaldusega 52% valati 1,5 l keevasse vette, kus neid keedeti 2 tunni vältel. Pärast keetmist dekanteeriti vesi koos sellesse lahustunud ekstraktiga kolvist keeduklaasi. 1,5 l veest saadi 1,3 l pruunikat lahust, mis kuivatati. Pärast kuivatamist jäi alles 16,6 g kuivjääki, mis moodustab algse materjali kuivainest 15,9%.

Kuivjäägiks oli kõva pruunika värviga, kergelt magusa lõhnaga vaigutaoline materjal.

2.1.2 Värske saepuru

200 g saepuru, kuivaine sisaldusega 79% valati 1,5 l keevasse vette, kus seda keedeti 2 tunni vältel. Pärast keetmist dekanteeriti vesi koos sellesse lahustunud ekstraktiga kolvist keeduklaasi. 1,5 l veest saadi 0,8 l pruunikat lahust, mis kuivatati. Pärast kuivatamist jäi alles 2,7 g kuivjääki, mis moodustab algse materjali kuivainest 1,7%.

Kuivjäägiks oli kõva pruunika värviga, kergelt magusa lõhnaga vaigutaoline materjal.

2.1.3 Kuivad okkad ja oksad ($\varnothing \leq 10$ mm)

104,2 g okkaid ja peeneid oksi kuivaine sisaldusega 88% valati 1,5 l keevasse vette, kus neid keedeti 2 tunni vältel. Pärast keetmist dekanteeriti vesi koos sellesse lahustunud ekstraktiga kolvist keeduklaasi. 1,5 l veest saadi 1,3 l pruunikat lahust, mis kuivatati. Pärast kuivatamist jäi alles 9,49 g kuivjääki, mis moodustab algse materjali kuivainest 10,3%.

Kuivjäägiks oli kõva pruunika värviga, kergelt magusa lõhnaga vaigutaoline materjal.

2.2 Ekstraheerimine etanooliga

2.2.1 Värsked okkad ja marjad

100 g okkaid kuivaine sisaldusega 57,5% segati 0,4 l etanooliga, segu kuumutati keemiseni ja keedeti 90 minuti vältel.

Keetmise käigus muutus lahus tumeroheliseks või peaaegu mustaks ning seda seetõttu, et taimematerjalis sisalduv klorofüll lahustub hästi etanoolis.

Keedukolvist õnnestus peale keetmist eraldada 260 ml vedelikku, millest järeldub, et 190 ml etanooli jäi veel taime massi sisse.

Saadud 260 ml lahuses oli kuivainet 11,7 g, millest järeldub, et algsest 100 g materjalist lahustus 11,7% mis vastab 30,8%-le algse materjali kuivainest.

Saadud lahusest eraldati üleliigne etanool destilleerimise teel.

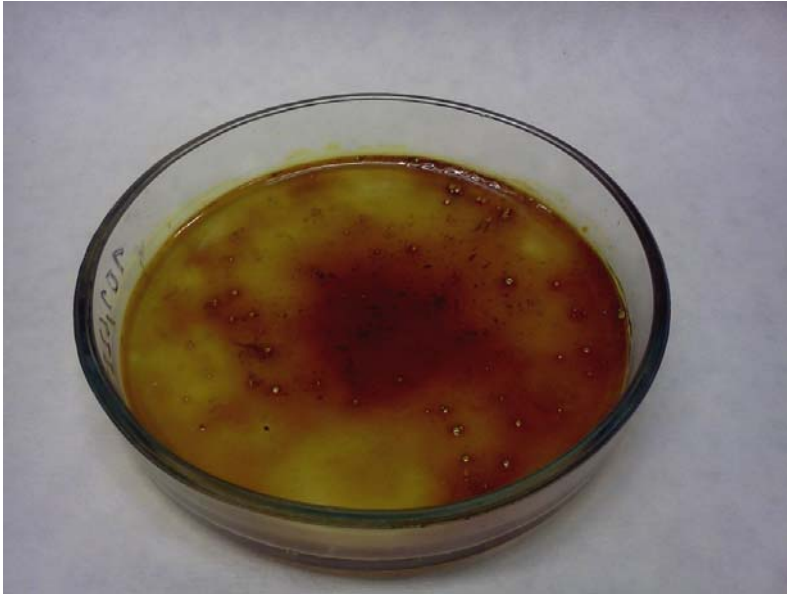
Destilleerimisel järele jäänud 35 ml lahust kihistus kahte kihti. Pealmine - läbipaistmatu klorofüllkiht (15 ml) ja alumine tume-pruun kiht (20 ml). Alumises kihis oli kuivainet 23% ning see sarnanes oma omadustelt vesiekstrakti saadud kuivainega.

2.2.2 Saepuru

50 g saepuru kuivaine sisaldusega 79% segati 0,4 l etanooliga, segu kuumutati keemiseni ja keedeti 90 minuti vältel. Keetmise käigus omandas lahus ekstraktiivainete lahustumise tõttu punase värvi. Keedukolvist õnnestus peale keetmist eraldada 300 ml vedelikku millest järeldub, et 100 ml etanooli jäi veel taime massi sisse. Saadud lahuses oli kuivainet 4,4 massi protsenti, mis moodustab algsest 50 g materjalist 2,9%, mis vastab 3,6% algse materjali kuivainest. Saadud lahusest eraldati üleliigne etanool destilleerimise teel, jättes järele pruuni värvi kontsentreeritud ekstrakti.

2.2.2 Kokkuvõte ekstraheerimisest vee ja etanooliga

Vee ja etanooliga läbi viidud ekstraheerimiskatsete tulemustest järeldub, et kadaka rohelistest osadest ekstraheerimisel on ekstrakti saagis väga palju (kuni 10x) suurem kui puidust ekstraheerimisel ning värskel materjalil kasutamisel ekstraheerimise protsessis oli saagis umbes 3x suurem kui kuivanud materjali kasutamise korral. Vesiekstrakti omadustel, mida selle töö raames määrati, ei olnud puidust ja võrsetest saadav ekstrakt märgatavalt erinevad. Küll aga erinesid produktid etanooliga ekstraheerimise korral.



Joonis 6. Kadaka vesiekstrakt - pruunikas vaigu taoline aine.

Ekstraheerimise protsessi läbiviimisel etanooli kasutamisega lahustina oli saagis tunduvalt suurem kui vee kasutamisel, keskmiselt 50 %. Seda eelkõige seetõttu, et etanool lahustab ka taime rohelistes osades sisalduvat klorofüllit, mida vesi ei suuda lahustada.

Ekstraheerimiskatsete tulemused on välja toodud tabelis 2.

Tabel 2. Kokkuvõte ekstraheerimisest vee ja etanooliga

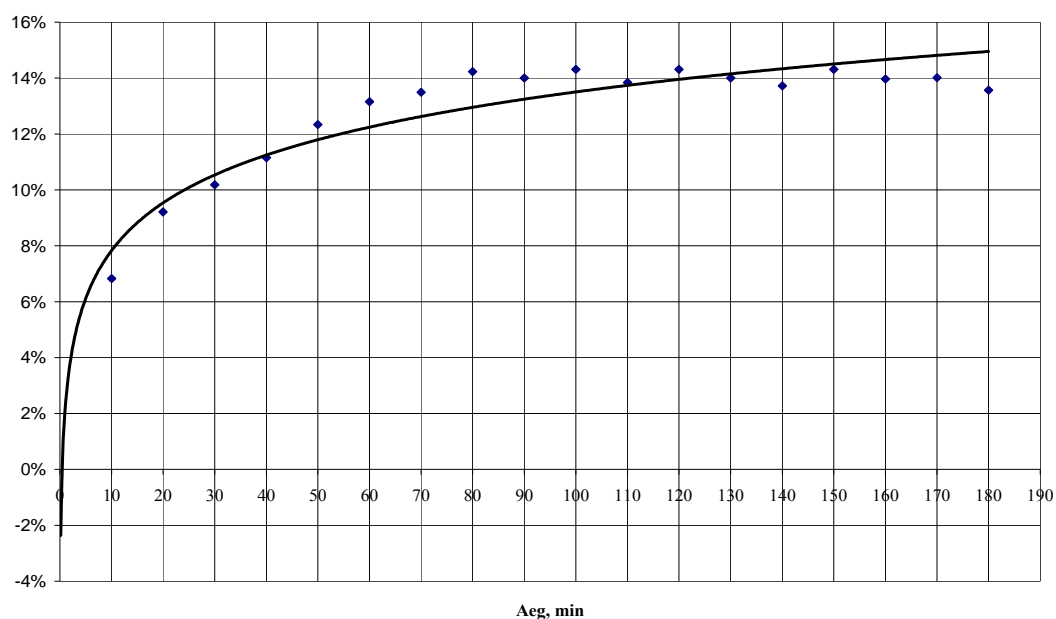
	lähtematerjali kuivaine sisaldus, %	lahusti	keetmisaeg, min	saagis algse materjali kuivainest, %
värsked okkad	52	vesi	120	15,9
värsk saepuru	79	vesi	120	1,7
kuivad okkad ja oksad	88	vesi	120	10,3
värsked okkad ja marjad	58	etanool	90	30,8
saepuru	79	etanool	90	3,6

2.3 Ekstrakti kuivaine sisalduse sõltuvus ekstraheerimisaja pikkusest

50 g värsked okkaid keedeti 3 tunni vältel 500 ml vees. Keetmise käigus võeti ekstrakti kontsentratsiooni määramiseks keedulahusest 10 ml proov iga 10 minuti järel. Kuna proovi kogused olid väikesed ja lahus sisaldas mõningal määral tahkeid heljuvaid osakesi, siis katse suurema täpsuse huvides see ka filtreeriti läbi filterpaberi. Proov asetati eelnevalt kaalutud petri tassile ja kuivatati kuni kogu vesi oli sealt eraldunud. Pärast kuivatamist kaaluti petri tass uuesti üle ning arvutati kaalude vahe kaudu 10 ml lahuses sisalduv ekstrakti kogus. Kuivaine lahustuvuse sõltuvus ekstraheerimise ajast on välja toodud tabelis 3 ja graafiliselt on lahustuvuse sõltuvus kujutatud joonisel 7.

Tabel 3. Lahuses lahustunud kuivaine sisalduse sõltuvus ajast

aeg, min	kuivaine sisaldus lahuses, %
10	6,8
20	9,2
30	10,2
40	11,2
50	12,3
60	13,2
70	13,5
80	14,2
90	14,0
100	14,3
110	13,8
120	14,3
130	14,0
140	13,7
150	14,3
160	14,0
170	14,0
180	13,6



Joonis 7. Kuivaine lahustuvuse sõltuvus ajast

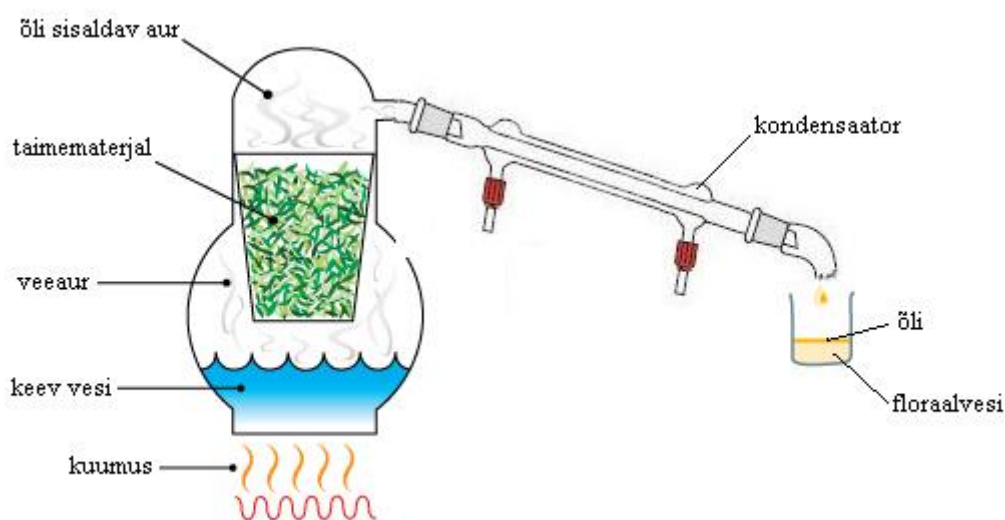
Tulemustest võib järeldada, et optimaalne keetmisaeg jääb umbes 90 minuti juurde, pärast mida enam lahuse kontsentratsiooni tõusu märgata ei ole.

Antud värskete okaste näol on tegu sama toorainega, mida juba varem sai katsetatud ja milles sisalduvast kuivainest sai 15,9% keetmise teel lahustatud. Madalam saagis on seletatav antud katses lisandunud filtreerimisetapiga, mida esimesel keetmiskatsel ei kasutatud.

2.4 Aurdestillatsioon

100 g okkaid asetati sõelale kinnises nõus 1,5 l keeva vee kohale aurutati 1,5 tunni vältel kuni kogu vesi oli aurustunud ja uuesti kondenseeritud kogumisnõusse.

Kogutud vee pinnal oli märgata väga väikseid ($\varnothing < 1$ mm) õli piisku, mida oli liiga vähe, et seda õli oleks olnud võimalik kokku koguda ja selle kogust mõõta. Õli väljatulek oleks ilmselt olnud suurem kui oleks kasutanud pikemat destilleerimise aega, mille jaoks oleks olnud vaja süsteemi destillaadi keedunõusse tagasi juhtimiseks. Õli väljatulek oleks olnud suurem juhul kui materjal oleks enne destilleerimist purustatud, seda auruga suurema kokkupuutepinna tõttu.



Joonis 8. Katseseadme põhimõtteline skeem

2.5 Hüdrodestillatsioon

Kokku viidi läbi 5 katset essentsõli (vt. joonis 9) ekstraheerimiseks ja destillatsiooniks. Katseseadmeks kasutati ilma tagasivooluta clevenger - tüüpi seadet. Taimematerjali keedeti vees 60 - 90 minuti jooksul samaaegselt destilleerides.

Keskmine saagis purustamata okaste korral oli 0,25% ning purustatud okaste korral 0,98%. Õli destilleerus peamiselt esimese 60 minuti jooksul, pärast mida enam õli koguse märkimisväärset suurenemist märgata ei olnud.

Saadud õli oli läbipaistev, kergelt roheka tooniga ning värskelt aroomiga.

Kuna saadud õli kogus oli väga väike, siis ei olnud võimalik määrata õli destilleerimise täpset kineetikat.

Tabel 4. Hüdrodestillatsiooni katsete tulemused

materjal	Niiskus, %	kolvi maht, l	materjali mass, g	vee kogus, ml	aeg, min	destilleerimise kiirus, ml/h	saagis, ml	saagis, %
purustamata okkad	67,5	2	400	1200	60	282	0,8	0,2
purustamata okkad	67,5	2	350	1500	60	282	1,1	0,3
purustatud okkad	67,5	0,5	100	350	90	88	1	1,0
purustatud okkad	67,5	2	400	1400	60	282	3,4	0,9
purustatud okkad	67,5	2	400	1200	60	282	4	1,0



Joonis 9. Kadaka õli

2.6 Ekstrakti ja õli katsetamine võimalikes rakendustes

2.6.1 Lõhnaküünlad

Lõhnaküünalde valmistamiseks kasutati valgeid 15 ml alumiinium kausiga küünlaid. Parafiin kuumutati pliidi peal vedeldumiseni ning siis segati selles sisse ette nähtud koguses kadaka õli. Kuna kadaka õli koosneb peamiselt mitte - polaarsete struktuuridega ühenditest, siis seguneb see mitte - polaarsete süsivesinikega, milledest koosneb ka parafiin piiramatult. Kuna parafiin hakkab sulama umbes 37 °C juures, siis ei põhjusta see ka kergesti lenduvate eeterlike õlidega segamisel olulisi eeterlike õlide kadusid aurustumise tõttu.

Kadaka õli kasutades valmistati viie erineva kontsentratsiooniga lõhnaküünlaid - 2%, 4%, 6%, 8% ja 10% (vt. joonis 10). Küünla põlemisel oli kadaka õli aroomi tunda juba 2% juures. Küünla värvusele õli kontsentratsiooni suurendamine mõju ei paistnud avaldavat.

Kadaka vesiekstrakti sai koos parafiiniga keedetud nii kaua kuni ekstrakti koostises olev vesi oli aurustunud, eeldades, et pärast vee eraldamist arvestatav osa ekstraktist moodustab lahuse parafiiniga. Eeldus ei pidanud aga paika ja vesiekstrakti parafiiniga segada praktiliselt ei õnnestunud. Pärast keetmist oli parafiini koostisesse läinud ainult väike osa ekstraktist, mis andis parafiinile vaid kerge roheka tooni ja õrnalt aimatava männilise lõhna.



Joonis 10. Kadaka õliga valmistatud küünlad. Õli sisaldus vasakult: 2%, 4%, 6%, 8%, 10%.



Joonis 11. Kadaka vesiekstraktiga valmistatud küünlad. Iseloomulikuks omaduseks, võrreldes nende valmistamisel kasutatud valge toormaterjaliga, kergelt rohekas toon.

Ekstraktiga valmistatud küünaldele oli iseloomulik ka pisut männilik lõhn, kuid põlemisel selle eraldumine oli nii väike, et lõhnaküünalde valmistamiseks sellel potentsiaali ei ole.

2.6.2 Kadaka ekstraktiga rikastatud seebi valmistamine

Sai läbi viidud katsed lõhnaseebi valmistamiseks. Toormaterjalina sai kasutatud valget, tahket ilma lõhnata seepi ja kadaka ekstrakti ja hüdrodestillatsiooni käigus saadud vähesel määral kadaka õli sisaldavat floraalvett.

Segamine toimus köögikombaini abil, millesse asetati juba eelnevalt peenestatud seep ja sellesse segatavad komponendid. Pärast segamist saadud saadused kuivatati.

Kadaka ekstrakti segamisel seebi hulka oli saaduseks pruun ning kergelt männiliku lõhnaga seep. Kuna lõhn kaubanduslik väärtus on kaheldav isegi kui kasutada loodusliku toote argumenti.



Joonis 12. Kadaka ekstraktiga rikastatud seep



Joonis 13. Flóraalveega rikastatud seep

Flóraalvee seebiga segamisel jäi seebi värvus valgeks kuid seebi lõhn koos flóraalvee lõhnaga ei tundunud olevat midagi millega potentsiaalset ostjat oleks võimalik sellist seepi ostma meelitada.

3. OLUKORD MAAILMATURUL JA EESTIS TOODETAVAD TOOTED

Interneti otsingumootoreid kasutades otsiti välja erinevaid internetipoode, kust on võimalik osta kadakaekstrakti ja õli. Saadud tulemused on koondatud tabelitesse 5 ja 6. Tootekirjeldusi analüüsid ei olnud harv juhus, et kirjeldused on tihtipeale umbmäärased ja mitmetel kordadel tuli ette, et ei ole üheselt mõistetav, kas toode, mida nimetatakse kadakaekstraktiks on üldse kadakaekstrakt, või on tegemist hoopis kadakast ekstraheeritud õliga. Hindasid võrreldes on selge, et ekstrakti ja õli hind jääb samasse suurusjärku, mis on imekspandav, kuna kadaka õli valmistamiseks kulub rohkem energiat ja on tehnoloogiliselt keerukam kui kadaka ekstrakti valmistamine. Lisaks on veel kadaka ekstrakti võimalik samast taime massist saada umbes 7 korda rohkem, kui kadaka õli.

Tabel 5. Internetikauplustes müügil olev kadaka ekstrakt koos hindadega.

kauplus	kogus, ml	hind, €	hind, €/ml
yeswellness.com	100,0	14,36	0,14
vitalitymedical.com	29,5	5,61	0,19
amazon.co.uk	59,0	11,33	0,19
enerhealthbotanicals.com	59,0	11,67	0,20
wghtlssdiet.com	100,0	20,77	0,21
choosenaturalhealth.net	29,5	6,21	0,21
walmart.com	59,0	13,15	0,22
mountainroseherbs.com	29,5	6,75	0,23
amazon.com	29,5	7,30	0,25
newwayherbs.com	29,5	7,85	0,27
vitaspings.com	29,5	8,54	0,29
vitacart.com	29,5	8,75	0,30
nuvalife.com	29,5	9,12	0,31
gnc.com	29,5	10,93	0,37
floridaerbhouse.com	59,0	21,89	0,37
santi-shop.com	50,0	23,48	0,47
keskmine hind, €/ml			0,26

Tabel 6. Internetikauplustes müügil olev kadaka õli koos hindadega.

kauplus	kogus, ml	hind, €	hind, €/ml
onlynaturalessentialoil.com	50,0	8,03	0,16
lalaessentialoils.com	50,0	8,76	0,18
bulkapothecary.com	59,0	12,96	0,22
puritan.com	20,0	14,59	0,73
essentialoils.co.za	11,0	13,87	1,26
florapathics.com	5,0	10,94	2,19
balscand.ee	10	4,6	0,46
nurmeseep.ee	10	5,7	0,57
apotheka.ee	10	7,08	0,71
bioshop.ee	10	5,7	0,57
keskmine hind, €/ml			0,72

Eestis toodetakse kadakast siirupit Saaremaal Leedri külas ettevõttes A-ORBU OÜ. Ettevõtte alustas tegevust aastal 2011. Kadakasiirup kujutab endast kadaka võrsetest valmistatud vesiekstrakti, millele on lisatud sobivas koguses suhkrut. Siirupit turustatakse hinnaga 7 € - 0,33 l. Kadakasiirup sobib kasutamiseks toidus mee ja vahtrasiirupi asemel ning seda võib panna tee või kohvi sisse. Toode iseloomustab veel pilkupüüdev vanaaegne kujundus.



Joonis 11. A-ORBU OÜ valmistatud kadakasiirup

Tootja võidab, et kadakasiirupi kohta on viidud läbi ka laboratoorsed uuringud ning selles on palju kasulikke aineid, see annab energiat ja tugevdab immuunsüsteemi. Sobib inimestele ja sobib lemmikloomadele. [23]

Tootja iseloomustus tootele: soodustab ainevahetust, kehakaalu alanemist, tselluliidi vähenemist. Tugevdab veresoonte seinu, närvisüsteemi ja taastab jõu pärast rasket haigust. Alandab kolesteroolitaset veres, aitab kiiremini üle saada külmetushaigustest ja köhast, on kudedest jääkainete eemaldamise stimuleerija. On antiseptiliste omadustega. Kadakasiirupit kasutatakse toidus mee ja vahtrasiirupi asemel, seda võib panna kohvi või tee sisse.[24]

KOKKUVÕTE

Kadakest ekstraheeritud tooteid on inimkond kasutanud juba iidsetest aegadest saadik ning nende kasutamine ei ole unustusehõlma vajunud ka tänapäeval. Kadakest ekstraheeritakse peamiselt kahte tüüpi ekstrakti – kadaka ekstrakt, mida saadakse taimeosade keetmisel kas vees või etanoolis või siis kadaka õli, mille peamiseks saamise meetoditeks on hüdrodestillatsioon, aurdestillatsioon ning viimasel ajal ka veeldatud või süsihappegaasiga ekstraheerimine. Kadakaekstrakt ja õli on võrdlemisi sarnase koostisega. Peamiseks vaheks on vaikude, nagu näiteks kampol, suurem sisaldus ekstraktis ja sellest tulenevalt ka pruunikas värv ning vee või etanooli täielikul aurustamisel jääb sellest alles pruun vaiguraoline kuiv ja kõva ainete segu. Kadakaõli on rohekas läbipaistev vedelik.

Antud töö käigus uuriti teaduslikest allikatest, mida varasemalt kadaka kohta on uuritud, sealhulgas kadaka ekstrakti koostist, ekstraheerimise meetodeid ja ekstraktide omadusi.

Valiti välja kõige perspektiivikamad ekstraheerimismeetodid ning viidi läbi katsed kadaka vesiekstrakti ja kadaka õli saamiseks aurdestillatsiooni ja hüdrodestillatsiooni meetodite abil. Aurdestillatsioon positiivset tulemust ei andnud ja õli saadi liiga väikeses koguses, et seda olemasolevate vahenditega mõõta ning praktilistes rakendustes kasutada. Aurdestillatsiooni madal saagikus võis olla põhjustatud tooraine iseärasustest või tingitud kohapeal valmistatud katseseadme madalast efektiivsusest. Hüdrodestillatsioonil saadi kadaka õli niisketest kadaka okastest ja marjadest keskmiselt 1 ml/100 g purustatud ja 0,25 ml/100 g purustamata materjali korral.

Kadaka vesiekstraheerimise katsete käigus õnnestus lahustada vees 15,9% värskes kadakamarjade ja -okaste segus sisaldunud kuivainest. Kuivadest okastest ja peenetest okstest koosneva segu kuivainest õnnestus lahustada 10,3% ning kadaka saepurus sisalduvast kuivainest 1,7%.

Lisaks ekstrakti koostises oleva kuivaine protsentuaalsele määramisele viidi läbi katse lahustumise kineetika välja selgitamiseks. Katse tulemustest järeldus, et pärast 90 minutit keevas vees leotamist märgatavat kuivainesisalduse kasvu lahuses ei toimunud.

Viidi läbi ka katsetused selgitamaks välja kas kadaka ekstrakti ja õli on võimalik kasutada aroomi andva lisandina seepidele ja küünaldele. Kadaka õli sobis küünalde aroomiaineks, kadaka ekstrakt parafiiniga ei segunenud. Seebi sisse segatuna värvis ekstrakt seebi pruuniks

ning ei andnud tootele piisavalt aroomi, et kasutada kadaka ekstrakti sisaldust toote müügiargumendina.

Lisaks uuriti kadaka ekstrakti ja õli pakkumise hetkeseisu maailmaturul. Kadaka ekstrakti hind jääb vahemikku 0,14 - 0,47 €/ml, keskmine hind on 0,26 €/ml ja kadaka õli hind jääb vahemikku 0,16 - 2,19 €/ml, keskmine hind on 0,79 €/ml.

SUMMARY

Since ancient times mankind has been using products extracted from juniper. This practice continues even today. There are two main types of extractives from juniper:

1) juniper extract - brownish liquid extracted by boiling parts of juniper in hot water or some other solvent.

2) juniper oil - clear slightly greenish liquid that is extracted by hydro distillation or steam distillation of juniper plant matter or carbon dioxide extraction.

Juniper oil and extract have relatively similar content. The main difference is the presence of resins such as camphol in extract and therefore brownish color.

This paper comprises of two main parts: literature analysis and experimental part which involves extraction and distillation of essential oil using some of the more applicable methods described in literature analysis and of experiments with essential oil as fragrance additive for scented candles and extract and floral water for soap.

Steam distillation did not give good results, the oil obtained by using this process was of so minimum volume that it was not measurable with available means. The reasons for this might be the inefficiency of the improvised distillation apparatus used or due to the variations in the properties of plant matter. Hydro distillation gave an average result of 0.25 ml/100 g for untreated needles and berries and 1 ml/100 g for fine hacked needles and berries. Juniper water extract of fresh needles proved to contain a maximum of 15.9% of dry matter out of the original dry plant matter. Water extract using dry needles yielded 10.3% of dry matter out of the original dry plant matter. Water extract from juniper wood had a yield of 1.7%. In addition to extraction there were experiments for determining the kinetics of the extraction process. The results show that after soaking juniper plant matter in boiling water that most of the dry matter that can be solved in water had solved by 90 minutes.

KASUTATUD KIRJANDUS

- 1) Kadakasiirup [WWW] <http://tervisloodusest.weebly.com/kadaka-siirup.html> (04.12.2014)
- 2) Gli, S.B., Milojevi, S., Dimitrijevi, S.I., Oorlovi, A.M., Skala, D.U., Antimicrobial activity of the essential oil and different fractions of *Juniperus communis* and a comparison with some commercial antibiotics J. Serb. Chem. Soc. 2007, 72 (4) 311–320
- 3) Eeterlikud õlid [WWW] http://et.wikipedia.org/wiki/Eeterlikud_õlid (11.01.2015)
- 4) Eeterlikud õlid [WWW] <http://www.16662.ee/mrgistusriskid/ravimid.html> (11.01.2015)
- 5) Raal, A., Kanut, M. and Orav, A. Annual Variation of Yield and Composition of the Essential Oil of Common Juniper (*Juniperus communis*) Branches from Estonia - Baltic Forestry, 2010, 16, (1), 50-56.
- 6) Final Report on the Safety Assessment of *Juniperus Communis* Extract, Juniperus Oxycedrus Extract, Juniperus Oxycedrus Tar, Juniperus Phoenicea Extract, and Juniperus Virginiana Extract, International Journal of Toxicology, 2001, 20
- 7) Gonny, M., Cavaleiro C., Salgueiro L., Casanova, J. Analysis of *Juniperus communis* subsp. alpina needle, berry, wood and root oils by combination of GC, GC/MS and ¹³C-NMR - FLAVOUR AND FRAGRANCE JOURNAL, 2006, 21, 99–106
- 8) Raal, A., Kanut, M. and Orav, A. Annual Variation of Yield and Composition of the Essential Oil of Common Juniper (*Juniperus communis L.*) Branches from Estonia. Baltic Forestry, 2010, 16, (1), 50-56.
- 9) Milojević, S.Ž., Radosavljević, D.B., Pavićević, V.P., Pejanović, S., Veljković, V.B. Modeling the kinetics of essential oil hydrodistillation from plant materials - Hemiskaja. Industria 2013, 67, (5), 843–859
- 10) Basic Principles of Steam Distillation [WWW] <http://www.fao.org/docrep/V5350e/V5350e13.htm> (06.06.2014)
- 11) Steam Distillation of an Essential Oil [WWW] <http://www.infohost.nmt.edu/~jaltig/SteamDistill.pdf> (06.06.2014)
- 12) Extraction of Natural Products Using Near-Critical Solvents /ed. M.B. King, T.R Bott. London: Chapman & Hall 1993

- 13) http://www.teamonslaught.fsnet.co.uk/co2_info.htm (04.06.14)
- 14) Essential oils, oleoresins (solventfree), and natural extractives (including distillates) that are generally recognized as safe for their intended use, within the meaning of section 409 of the Act. 2008, 21 CFR Ch. I, FDA
- 15) Mambetsadykov, M.B., Matyev, E. S., Orozov, M.A., Varvashtyan, V.M., Dzhumagulova, Z.S., Sushanlo, K.M. Chemical composition and pharmacologic properties of common juniper essential oil. *Khim. Farm. Zh.*, 1990, 24, 59–60.
- 16) FDA. 1994. OTC Drug Review Ingredient Status Report. Washington, DC: FDA.
- 17) Juniper Overview Information [WWW] <http://www.webmd.com/vitamins-supplements/ingredientmono-724-JUNIPER.aspx?activeIngredientId=724&activeIngredientName=JUNIPER> (06.06.2014)
- 18) FDA. 1998. Frequency of use of cosmetic ingredients. FDA database. Washington, DC: FDA.
- 19) BARJAKTAROVIC, B., SOVILJ, M., KNEZ, Z. Chemical Composition of *Juniperus communis* Fruits Supercritical CO₂ Extracts: Dependence on Pressure and Extraction Time, *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 2005, 53, 2630-2636
- 20) Density of Ethanol-Water mixture [WWW] <http://ethanolpro.tripod.com/id170.html> (16.06.2014)
- 21) Boiling point Diagram for Ethanol [WWW] http://www.ethanol-still-plans.com/boiling_point_ethanol.htm (16.06.2014)
- 22) [WWW] <http://www.ethanolator.com/ae117.htm> (16.06.2014)
- 23) Saaremaa kadakasiirupi infovoldik
- 24) Saaremaa kadaka siirupi proovipartii jõuab turule [WWW] <http://www.saartemaal.ee/2011/06/04/kadakasiirupi-proovipartii-jouab-turule/> (06.06.2014)

Lisa 1 Kadaka õli ja ekstraktis sisalduvate keemiliste ühendite kvantitatiivne ja kvalitatiivne koostis [6]

	Keemiline ühend	Kadaka õli	Kadaka ekstrakt
1	α -pineen	20,0%	11,0%
2	δ -kadineen	10,4%	12,8%
3	limoneen	8,7%	5,5%
4	mürtseen	8,5%	5,4%
5	borneool	8,0%	8,6%
6	β -karüofülleen	7,2%	9,8%
7	germakreen D	7,0%	9,3%
8	α -humuleen	3,9%	5,3%
9	sabineen	1,7%	1,1%
10	α -kadinool	1,3%	1,5%
11	karüofülleen oksiid	1,1%	1,4%
12	β -pineen	1,1%	0,7%
13	α -terpineool	0,8%	1,1%
14	terpineen-4-ool	0,6%	0,7%
15	α -kubebteen	0,5%	0,1%
16	terpinoleen	0,4%	0,3%
17	β -felandreen	0,3%	0,1%
18	α -kopaeen	0,2%	0,6%
19	<i>t</i> -terpineen	0,2%	0,2%
20	kampol	0,2%	0,2%
21	kampeen	0,2%	0,1%
22	α -terpineen	0,2%	0,1%
23	<i>p</i> -tsümeen	0,2%	0,1%

Lisa 2 Peamised keemilised ühendid ja nende sisaldus kadaka erinevates osadest saadud essentsõlides. [7]

	Keemiline ühend	Sisaldus,%			
		Okkad	Marjad	Puit	Juured
1	limoneen	30,90	49,30	19,00	0,20
2	α - pineen	24,4	22,1	7,5	1,4
3	β - fellandreen	12,60	1,20	8,90	0,10
4	α - terpinüül atsetaat	6,00	1,60	9,10	0,00
5	mürtseen	3,6	6,3	1,4	0
6	α - fellandreen	3,6	0,00	1,2	0
7	α - terpineool	2,40	0,40	8,40	0,30
8	terpinoleen	1,20	0,90	0,00	0,20
9	p—tsümeen	0,80	0,20	2,40	0,00
10	β - Elemool	0,80	0,50	1,30	0,00
11	β - pineen	0,8	1,5	0,7	0
12	α - kadinool	0,50	0,60	1,90	0,00
13	β - eudesmool	0,50	0,60	1,10	0,00
14	(2E,6E)—farnesool	0,40	0,00	2,20	0,00
15	terpineen—4—ool	0,40	0,40	2,40	0,20
16	δ - kadineen	0,40	1,20	1,80	0,20
17	β - elemeen	0,20	1,10	1,10	0,00
18	mürtenool	0,20	0,20	1,10	0,30
19	α - eudesmool	0,20	0,10	1,00	0,20
20	α - selineen	0,1	0,60	0,80	0,00
21	δ - kareen	0,1	0,00	0,7	1,3
22	germatseen D	0,00	2,00	0,50	0,00
23	Sedrool	0,00	0,00	0,00	37,70
24	longifoleen	0,00	0,00	0,00	11,50
25	longiborneool	0,00	0,00	0,00	8,20
26	α - sedreen	0,00	0,00	0,00	6,70
27	nootkatoon	0,00	0,00	0,00	3,30
28	β - sedreen	0,00	0,00	0,00	1,40
29	thujopseen	0,00	0,00	0,00	1,10
	kokku	90,10	90,80	74,50	74,30

Lisa 3 Kadaka võrsetest saadud õli koostise sõltuvus kogumise ajast [6]

keemiline ühend	kogumise aeg											
	jan.	veeb.	märts	aprill	mai	jun.	jul.	aug.	sept.	okt.	nov.	dets.
α - pineen	50,7	62,0	60,6	64,8	45,4	56,2	40,4	54,6	55,9	59,4	62,1	61,7
β - pineen	10,0	2,2	2,2	2,1	1,8	1,6	1,6	1,4	2,2	2,2	2,2	1,9
mürtseen	3,0	2,6	2,7	3,0	2,9	3,0	2,6	2,9	3,0	3,1	2,9	2,6
limoneen	2,8	6,7	4,2	5,7	6,6	6,8	6,6	8,1	7,9	7,6	8,0	9,6
β -fellandreen	2,7	0,6	0,5	0,6	1,4	1,9	1,0	0,8	0,7	2,0	0,7	0,9
karüofülleen oksiid	2,6	1,3	1,2	0,8	1,6	1,0	1,8	1,4	1,3	0,8	0,7	0,7
α - humuleen	2,0	1,0	1,0	0,7	1,3	0,8	1,5	1,0	1,1	0,7	0,6	0,6
germakreen D	1,9	3,1	3,6	2,3	4,3	3,5	4,4	3,0	2,7	2,1	1,6	1,7
δ - muurolene	1,7	0,7	0,9	0,6	0,9	0,7	1,3	0,9	0,7	0,6	0,4	0,6
selineen	1,1	1,6	2,7	1,5	2,8	1,6	3,1	2,2	1,8	1,4	1,2	0,9
kadineen	1,0	2,1	2,9	2,4	4,8	3,1	4,8	3,4	2,9	2,4	2,4	2,1
Germakreen B	0,9	1,4	1,3	0,9	1,7	1,3	1,5	1,1	1,2	0,7	0,5	0,5
germakreen D-4- ool	0,9	0,8	1,4	0,8	3,0	1,3	3,0	1,8	2,1	1,5	1,2	1,5
α - kadinool	0,8	0,6	1,3	0,7	1,6	1,0	2,1	1,2	1,0	0,9	1,0	0,8
β - kadinool	0,8	1,9	3,3	2,3	4,8	2,6	6,3	3,2	2,9	2,6	2,3	2,0
kokku, %	82,9	88,6	89,8	89,2	84,8	86,4	82,0	87,0	87,4	88,0	87,8	88,1
saagis, %	0,4	0,3	0,7	0,4	0,2	0,4	0,2	0,5	0,1	0,1	0,5	0,2