

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA



UNIVERSITAT  
POLITÈCNICA  
DE VALÈNCIA

ESCOLA TÈCNICA SUPERIOR D'ENGINYERIA AGRONÒMICA I DEL  
MEDI NATURAL

**INFLUÈNCIA DEL MÈTODE D'ASSECAT EN EL  
RENDIMENT I COMPOSICIÓ D'OLIS  
ESSENCIALS**

**Treball de Fi de Grau en Ciència i Tecnologia dels Aliments**

**Curs 2016/2017**

Autor: D. Guillem Cebrián I Ortega

Tutor acadèmic: Professor Dr. D. Juan Antonio Llorens Molina

Primer cotutor: Professor Dr. D. Jose Vicente García Pérez

Directora experimental: Dra. D<sup>a</sup> Sandra Vacas González

**València, a 16 de Juny de 2017**

Autor: Alumne D. Guillem Cebrián I Ortega

València, a 16 de Juny de 2017

Tutor acadèmic: Professor Dr. D. Juan A. Llorens Molina

## RESUM

### **Influència del mètode d'assecat en el rendiment i composició d'olis essencials.**

L'obtenció d'olis essencials de plantes aromàtiques pot realitzar-se a partir de material fresc, immediatament després de la seua recol·lecció, o després d'un procés d'assecat que pot dur-se a terme mitjançant diferents mètodes. Tant l'assecat a l'aire, a temperatura ambient, com en instal·lacions amb ventilació forçada a diferents temperatures, permeten reduir notablement el contingut en humitat, donant lloc, conseqüentment, a un major rendiment d'oli essencial en relació a la massa de material vegetal destil·lat.

No obstant açò, d'acord amb els resultats de nombrosos estudis a aquest efecte, tant el rendiment (referit a material vegetal exempt d'humitat) com la composició de l'oli essencial obtingut, poden veure's notablement alterats en funció de l'assecat previ i del mètode utilitzat per a dur-ho a terme. La seua elecció vindrà determinada pel tipus d'aplicació que se li done a l'oli essencial. En la seua utilització com a additius alimentaris el tractament previ al que se sotmet la planta prèviament a l'extracció de l'oli essencial pot limitar la presència de components potencialment tòxics o incrementar la d'aquells que per la seua activitat biològica o les seues característiques organolèptiques són particularment efectius.

L'objectiu d'aquest treball és estudiar la influència de diversos tractaments previs a l'extracció de l'oli essencial de tres plantes aromàtiques representatives: *Salvia officinalis* L (sàlvia), *Rosmarinus officinalis* L (romer) i *Ocimum basilicum* L (alfàbega).

Els tractaments que s'aplicaran són els següents:

1. Assecat a l'aire fins a pes constant.
2. Assecat en estufa amb ventilació forçada a 40°C.
3. Liofilització i destil·lació immediata.
4. Destil·lació de material fresc.

L'anàlisi qualitatiu de referència s'ha dut a terme mitjançant cromatografia de gasos amb detector de espectroscopia de masses (GC/MS) i per a la quantificació s'ha empleat la cromatografia de gasos amb detector d'ionització de flama (GC/\*FID). Les dades quantitatives obtingudes han sigut sotmeses a un anàlisi ordinari de variància per a avaluar la significació de les diferències entre els diferents tractaments.

Després d'aquests anàlisis, pel que fa a la composició dels olis, s'han observat algunes diferències significatives entre els diferents tipus de tractaments, encara que sense afectar molt al seu perfil característic, ja que en la seua majoria eren compostos de petita proporció. Pel que fa als rendiments d'oli, aquests són molt pareguts quan es refereixen a matèria seca de producte però no quan parlem de material processat, on les mostres fresques decreixen considerablement el seu rendiment.

**Paraules clau:** *Salvia officinalis* L., *Rosmarinus officinalis* L., *Ocimum basilicum* L., oli essencial, composició química, rendiment, mètode d'assecat.

Autor: Alumno D. Guillem Cebrián I Ortega

Valencia, a 16 de Junio de 2017

Tutor académico: Profesor Dr. D. Juan A. Llorens Molina

## RESUMEN

### **Influencia del método de secado en el rendimiento y composición de aceites esenciales.**

La obtención de aceites esenciales de plantas aromáticas puede realizarse a partir de material fresco, inmediatamente después de su recolección, o tras un proceso de secado que puede llevarse a cabo mediante diferentes métodos. Tanto el secado al aire, a temperatura ambiente, como en instalaciones con ventilación forzada a diferentes temperaturas, permiten reducir notablemente el contenido en humedad, dando lugar, consecuentemente, a un mayor rendimiento de aceite esencial en relación a la masa de material vegetal destilado.

No obstante, de acuerdo con los resultados de numerosos estudios al efecto, tanto el rendimiento (referido a material vegetal exento de humedad) como la composición del aceite esencial obtenido, pueden verse notablemente alterados en función del secado previo y del método utilizado para llevarlo a cabo. Su elección vendrá determinada por el tipo de aplicación que se le dé al aceite esencial. En su utilización como aditivos alimentarios el tratamiento previo a que se somete la planta previamente a la extracción del aceite esencial puede limitar la presencia de componentes potencialmente tóxicos o incrementar la de aquellos que por su actividad biológica o características organolépticas son particularmente efectivos.

El objetivo de este trabajo es entonces estudiar la influencia de diversos tratamientos previos a la extracción del aceite esencial de tres plantas aromáticas representativas: *Salvia officinalis* L (salvia), *Rosmarinus officinalis* L (romero) y *Ocimum basilicum* L (albahaca).

Los tratamientos que se aplicarán son los siguientes:

1. Secado al aire hasta peso constante.
2. Secado en estufa con ventilación forzada a 40°C.
3. Liofilización y destilación inmediata.
4. Destilación de material fresco.

El análisis cualitativo de referencia se ha llevado a cabo mediante cromatografía de gases con detector de espectroscopía de masas (GC/MS) y la cuantificación empleando cromatografía de gases con detector de ionización de llama (GC/FID). Los datos cuantitativos obtenidos han sido sometidos a un análisis ordinario de varianza para evaluar la significación de las diferencias entre los distintos tratamientos.

Después de estos análisis, por lo que respecta a la composición de los aceites, se han observado algunas diferencias significativas entre los diferentes tratamientos, aunque sin afectar mucho a su perfil característico ya que en su mayoría eran compuestos de pequeña proporción. En el tema de los rendimientos, estos son muy parecidos cuando se refieren a materia seca de producto pero no cuando hablamos de material procesado, donde las muestras secas decrecen considerablemente su rendimiento.

**Palabras clave:** *Salvia officinalis* L., *Rosmarinus officinalis* L., *Ocimum basilicum* L., aceite esencial, composición química, rendimiento, método de secado.

Author: Alumn D. Guillem Cebrián I Ortega

Valencia, 16th of June, 2017

Academic tutor: Profesor Dr. D. Juan A. Llorens Molina

## ABSTRACT

### **Influence of the drying method on the yield and composition of essential oils.**

The production of essential oils from aromatic plants can be made from fresh material immediately after collection or after a drying process which can be carried out by different methods. Both, air drying at room temperature and in installations with forced ventilation at different temperatures can significantly reduce the moisture content, resulting in a higher yield of essential oil in relation to the mass of distilled vegetable material.

However, according to the results of numerous studies in this respect, both the yield (based on moisture-free vegetable material) and the composition of the essential oil obtained can be significantly altered depending on the previous drying and the method used to carry it out. The choice will be determined by the type of application given to the essential oil. In its use as food additives the pre-treatment applied to the plant is subjected prior to the extraction of the essential oil may limit the presence of potentially toxic components or increase those which by their biological activity or organoleptic characteristics are particularly effective.

The objective of this study is to know the influence of various treatments prior to extracting the essential oil from three representative aromatic plants: *Salvia officinalis* L (sage), *Rosmarinus officinalis* L (rosemary) and *Ocimum basilicum* L (basil).

The treatments that will be applied are the following ones:

1. Air drying until reach constant weight.
2. Drying in convective oven with forced ventilation at 40°C.
3. Lyophilization and immediate distillation.
4. Distillation of fresh material.

The qualitative reference analysis has been carried out by gas chromatography with mass spectrometry detector (GC / MS) and quantization was carried out by gas chromatography with flame ionization detector (GC / FID). The quantitative data obtained has been subjected to an ordinary analysis of variance to evaluate the significance of the differences between the different treatments.

After these analyses, with respect to the composition of the oils, some significant differences between the different treatments have been observed, although without much affecting to their characteristic profile because they were mostly small proportion compounds. In the matter of yields, these are very similar when referring to dry matter of product but not when we speak of processed material, where dry samples decrease their yield considerably.

**Keywords:** *Salvia officinalis* L., *Rosmarinus officinalis* L., *Ocimum basilicum* L., essential oil, chemical composition, yield, drying method.

## **AGRAÏMENTS**

Vull expressar el meu agraïment al director d'aquest treball D. Juan Antonio Llorens Molina, per haver-me donat a conèixer el món de la investigació dels olis essencials, per ensenyar-me i ajudar-me tant en el procés d'extracció de l'oli com a la seua interpretació amb la cromatografia de gasos. També agrair la seua plena disposició a resoldre els meus dubtes i curiositats al llarg de la realització del treball i per la seua supervisió i seguiment continu. Però el més important, gràcies per haver-me fet sentir a gust, tractar-me com m'has tractat i tindre tantes xarrades enriquidores per als meus coneixements i la meua vida.

A D. Jose Vicente García Pérez per la seua ajuda i els seus coneixements en el tema dels tractaments d'assecat i a tot el Departament de Tecnologia d'Aliments de l'UPV per l'ajuda i el préstec dels instruments necessaris per a dur a terme les operacions.

A Amparo Martínez Fuentes pel temps dedicat per a la liofilització de les mostres necessàries per a efectuar el treball.

A Sandra Vacas González per l'ajuda proporcionada en la part cromatogràfica.

A l'Institut Agroforestal Mediterrani de l'UPV per posar a la meua disposició els seus laboratoris i material necessari per a realitzar el treball.

Per últim, gràcies als meus familiars i amics que sempre han estat quan i on els demanat que estigueren en aquest curs acadèmic costós i dur, tant en la realització del treball com en la meua vida privada. Gràcies a vosaltres soc la persona que soc i sempre us estaré agraït.

Gràcies a tots.

## ÍNDIX GENERAL

|  |    |
|--|----|
| 1. INTRODUCCIÓ.....  | 1  |
| 1.1 ESPÈCIES ESTUDIADAES .....   | 1  |
| 1.1.1 <i>Salvia officinalis</i> L. ....  | 1  |
| 1.1.1.1 MORFOLOGIA .....   | 1  |
| 1.1.1.2 LOCALITZACIÓ GEOGRÀFICA I CLIMA.....   | 2  |
| 1.1.1.3 USOS DESDE EL PUNT DE VISTA AGROALIMENTARI .....                                     | 2  |
| 1.1.1.4 COMPOSICIÓ OLI ESSENCIAL .....   | 2  |
| 1.1.2 <i>Rosemarinus officinalis</i> L. ....   | 3  |
| 1.1.2.1 MORFOLOGIA .....   | 3  |
| 1.1.2.2 LOCALITZACIÓ GEOGRÀFICA I CLIMA.....   | 4  |
| 1.1.2.3 USOS DESDE EL PUNT DE VISTA AGROALIMENTARI .....                                     | 4  |
| 1.1.2.4 COMPOSICIÓ OLI ESSENCIAL .....   | 4  |
| 1.1.3 <i>Ocimum basilicum</i> L. ....  | 5  |
| 1.1.3.1 MORFOLOGIA .....   | 5  |
| 1.1.3.2 LOCALITZACIÓ GEOGRÀFICA I CLIMA.....   | 5  |
| 1.1.3.3 USOS DESDE EL PUNT DE VISTA AGROALIMENTARI .....                                     | 6  |
| 1.1.3.4 COMPOSICIÓ OLI ESSENCIAL .....   | 6  |
| 1.2 TÈCNIQUES D'ASSECAT .....  | 7  |
| 1.2.1 GENERALITATS .....   | 7  |
| 1.2.2 ASSECAT A L'AIRE (A L'OMBRA).....  | 7  |
| 1.2.3 ASSECAT AMB AIRE CALENT .....  | 7  |
| 1.2.4 LIOFILITZACIÓ .....  | 8  |
| 1.3 IMPACTE DE LES TÈCNIQUES DE DESHIDRATACIÓ EN LA<br>COMPOSICIÓ DELS OLIS ESSENCIALS ..... | 8  |
| 2. OBJECTIUS I PLA DE TREBALL.....   | 10 |
| 2.1 OBJECTIUS .....  | 10 |
| 2.2 PLA DE TREBALL.....  | 10 |
| 3. MATERIALS I MÈTODES .....   | 11 |
| 3.1 MATERIAL VEGETAL .....   | 11 |
| 3.2 ASSECAT DEL MATERIAL VEGETAL.....  | 11 |
| 3.2.1 ASSECAT A L'AIRE .....   | 11 |
| 3.2.2 ASSECAT PER CIRCULACIÓ FORÇADA D'AIRE.....   | 11 |
| 3.2.3 LIOFILITZACIÓ .....  | 11 |
| 3.2.4 DETERMINACIÓ DEL CONTINGUT EN HUMITAT.....   | 11 |

|   |    |
|---|----|
| 3.3 EXTRACCIÓ DE L'OLI ESSENCIAL .....    | 12 |
| 3.3.1 MATERIALS .....                     | 12 |
| 3.3.2 FONAMENT.....                       | 12 |
| 3.3.3 METODOLOGIA .....                   | 13 |
| 3.4 COMPOSICIÓ DELS OLIS ESSENCIALS ..... | 13 |
| 3.4.1 MATERIALS .....                     | 13 |
| 3.4.2 FONAMENT.....                       | 14 |
| 3.4.3 METODOLOGIA .....                   | 16 |
| 3.5 ANÀLISI ESTADÍSTIC.....               | 17 |
| 4. RESULTATS .....                        | 18 |
| 4.1 COMPOSICIÓ DE L'OLI ESSENCIAL .....   | 18 |
| 4.1.1 SÀLVIA .....                        | 18 |
| 4.1.2 ROMER.....                          | 21 |
| 4.1.2 ALFÀBEGA.....                       | 23 |
| 4.2 EXTRACCIÓ DE L'OLI ESSENCIAL .....    | 27 |
| 5. CONCLUSIONS .....                      | 30 |
| 6. BIBLIOGRAFIA .....                     | 31 |

## ÍNDIX DE TAULES

|   |    |
|---|----|
| Taula 1. Taula bibliogràfica dels components majoritaris (>5%) de les parts aèries de <i>S. officinalis</i> L. .... | 3  |
| Taula 2. Taula bibliogràfica dels components majoritaris (>5%) de les parts aèries de <i>R. officinalis</i> L. .... | 5  |
| Taula 3. Taula bibliogràfica dels components majoritaris (>5%) de les parts aèries d' <i>O. basilicum</i> L. ....   | 6  |
| Taula 4. Composició química de l'oli essencial de <i>Salvia officinalis</i> L.....                                  | 19 |
| Taula 5. Composició química de l'oli essencial de <i>Rosmarinus officinalis</i> L.....                              | 22 |
| Taula 6. Composició química de l'oli essencial d' <i>Ocimum basilicum</i> L. ....                                   | 24 |
| Taula 7. Rendiments per a l'oli essencial de <i>Salvia officinalis</i> L.....                                       | 27 |
| Taula 8. Rendiments per a l'oli essencial de <i>Rosmarinus officinalis</i> L.....                                   | 27 |
| Taula 9. Rendiments per a l'oli essencial d' <i>Ocimum basilicum</i> L. ....  | 28 |

## ÍNDIX DE FIGURES

|  |    |
|--|----|
| Figura 1. Funcionament del procés d'extracció Likens-Nickerson. .... | 13 |
|--|----|

|   |    |
|---|----|
| Figura 2. Detector de ionització de flama. ....   | 15 |
| Figura 3. Detector d'espectrometria de masses. ....   | 16 |
| Figura 4. GC/MS cromatograma complet corresponent a la sàlvia amb la identificació dels components majoritaris. ....  | 18 |
| Figura 5. Interval basat en el procediment de les menors diferències significatives de Fisher (LSD) per al compost Mircé en l'oli essencial de sàlvia. ....   | 19 |
| Figura 6. Interval basat en el procediment de les menors diferències significatives de Fisher (LSD) per al compost Càmfora en l'oli essencial de sàlvia. ....                                       | 20 |
| Figura 7. Interval basat en el procediment de les menors diferències significatives de Fisher (LSD) per al compost $\alpha$ -humulé en l'oli essencial de sàlvia. ....                              | 20 |
| Figura 8. Interval basat en el procediment de les menors diferències significatives de Fisher (LSD) per al compost Viridiflorol en l'oli essencial de sàlvia. ....                                  | 21 |
| Figura 9. Interval basat en el procediment de les menors diferències significatives de Fisher (LSD) per al compost Manool en l'oli essencial de sàlvia. ....  | 21 |
| Figura 10. GC/MS cromatograma complet corresponent al romer amb la identificació dels components majoritaris. ....  | 22 |
| Figura 11. Interval basat en el procediment de les menors diferències significatives de Fisher (LSD) per al compost Borneol en l'oli essencial de romer. ....                                       | 23 |
| Figura 12. GC/MS cromatograma complet corresponent a l'alfàbega amb la identificació dels components majoritaris. ....  | 23 |
| Figura 13. Interval basat en el procediment de les menors diferències significatives de Fisher (LSD) per al compost $\alpha$ -piné en l'oli essencial d'alfàbega. ....                              | 24 |
| Figura 14. Interval basat en el procediment de les menors diferències significatives de Fisher (LSD) per al compost Eugenol en l'oli essencial d'alfàbega. ....                                     | 25 |
| Figura 15. Interval basat en el procediment de les menors diferències significatives de Fisher (LSD) per al compost Metil eugenol en l'oli essencial d'alfàbega. ....                               | 25 |
| Figura 16. Interval basat en el procediment de les menors diferències significatives de Fisher (LSD) per al compost Bergamoteno en l'oli essencial d'alfàbega. ....                                 | 26 |
| Figura 17. Interval basat en el procediment de les menors diferències significatives de Fisher (LSD) per al compost Heptacosà en l'oli essencial d'alfàbega. ....                                   | 26 |
| Figura 18. Interval basat en el procediment de les menors diferències significatives de Fisher (LSD) per a rendiment d'oli essencial de sàlvia respecte a la quantitat de material processat. ....  | 28 |
| Figura 19. Interval basat en el procediment de les menors diferències significatives de Fisher (LSD) per a rendiment d'oli essencial de romer respecte a la quantitat de material processat. ....   | 29 |
| Figura 20. Interval basat en el procediment de les menors diferències significatives de Fisher (LSD) per a rendiment d'oli essencial d'alfàbega respecte a la quantitat de material processat. .... | 29 |



# 1. INTRODUCCIÓ

Una de les principals aplicacions de les plantes aromàtiques i medicinals és l'obtenció dels olis essencials, els quals constitueixen la fracció volàtil i semivolàtil dels productes del metabolisme secundari de les esmentades plantes. D'una banda, els olis essencials són àmpliament utilitzats com additius i conservadors en la tecnologia d'aliments, en la formulació de productes farmacèutics, etc., a més dels molt coneguts usos en la indústria cosmètica. D'altra banda, des d'un punt de vista més lligat a la investigació bàsica, la composició dels olis essencials és també important pel que fa a aspectes taxonòmics i de l'estudi dels factors ambientals en la fisiologia de les plantes.

L'anàlisi químic qualitatiu i quantitatiu dels olis essencials requereix habitualment un tractament previ de les mostres consistent en el seu assecat. Aquest tractament és dut a terme per diferents raons: perquè el rendiment d'oli essencial per massa de material vegetal és molt més gran quan la matèria primera és assecada, quan no és possible o desitjable per raons econòmiques dur a terme la destil·lació a peu de camp (amb producte fresc), per la impossibilitat de processar en un curt termini de temps una gran nombre de mostres fresques en certs estudis de caràcter bàsic, etc. Així doncs, la necessitat d'emmagatzemar el material vegetal prèviament a la seua destil·lació requereix un control dels possibles canvis en la composició i rendiment de l'oli essencial deguts al tipus de tractament d'assecat. En aquest treball es comparen els resultats de diferents mètodes d'assecat en tres plantes representatives per la seua importància en l'àmbit de la indústria alimentària: la sàlvia, el romer i l'alfàbega.

## 1.1 ESPÈCIES ESTUDIADAES

### 1.1.1 *Salvia officinalis* L.

#### 1.1.1.1 MORFOLOGIA

La primera espècie estudiada rep el nom científic de *Salvia officinalis* L., pertany a la família Labiades i el seu nom col·loquial és Sàlvia. És una mata o arbust espès, vivaç, rústic de 30-90 cm d'altura, i fins a 150 cm, de tija llenyosa a la base, erecte i molt ramificat (amplària d'uns 60 cm). Les fulles són oposades, lanceolades-el·líptiques, rugoses, amb moltes nervadures, les vores dentades i amb berrissol; essent les inferiors peciolades i les superiors sèssils; de color verd grisenc pel feix i blanquinoses pel revés. Les seves flors són de color violeta o blau, de vegades blanques o rosades, bastant grans, disposades en verticils que constitueixen espigues terminals de 3-6 flors; només apareixen en els brots de 2 anys, el seu fruit està en tetraqueni, i la seva arrel és fusiforme, robusta i fibrosa. (Cañigual, 1998)

### **1.1.1.2 LOCALITZACIÓ GEOGRÀFICA I CLIMA**

L'espècie té una distribució molt ampla per tot del sud i sud-est d'Europa. Es coneix que el seu origen va tenir lloc a la Península Balcànica i després es va aclimatar àmpliament pertot arreu del sud d'Europa, com a la Península Ibèrica (Allen, 2014). La Sàlvia creix en pastures, gespes, penyals, penya-segats, muralles, landes, muntanya baixa, planes, serrals de les muntanyes ben assolellats, muntanyes calcàries de certa elevació amb orientació est i plans abandonats, entre d'altres llocs.

El seu clima òptim és temperat i temperat-càlid, sense variacions brusques de temperatura. Ple sol, semi-ombra o ombra amb exposició al migdia. No tolera els terrenys xopats ni l'excés d'aigua. Li perjudiquen hiverns molt rigorosos encara que és relativament resistent a les gelades (tolera fins a -5 graus centígrads). A més és una planta termòfila i xeròfila que resisteix bé a la sequera, però es pot malmetre el cultiu si aquesta és perllongada (Fernández-Pola, 1996).

### **1.1.1.3 USOS DESDE EL PUNT DE VISTA AGROALIMENTARI**

La indústria alimentària fa diversos usos de la sàlvia en la seua activitat. Es pot utilitzar com a condiment en carns, formatges, peixos i plats de pasta ja siga en forma de fulla sencera (fresca o seca) o d'espècia una vegada triturada o molta. També la seva essència és molt empleada ja que s'utilitza tant a embotits com a conservant i antioxidant com per a realitzar preparacions aromàtiques. Altre us de la fulla seca és a infusions junt a altres espècies o gargarismes aprofitant tant el seu sabor com les seves propietats medicinals.

### **1.1.1.4 COMPOSICIÓ OLI ESSENCIAL**

S'han realitzat diversos estudis sobre la composició de l'oli essencial de *Salvia officinalis* L. de plantes procedents de diferents zones geogràfiques o de diferents individus d'origen comú, que mostren gran variabilitat a la composició tal i com mostra la taula 1.

**Taula 1.** Taula bibliogràfica dels components majoritaris (>5%) de les parts aèries de *S. officinalis* L.

| Referències                          | Localització              | Components (>5%)  |
|--------------------------------------|---------------------------|---|
| Damyanova <i>et al.</i> , 2016       | Bulgària                  | $\alpha$ -tujona (26.68%), $\beta$ -cariofilé (7.47%), 1,8-cineol (7.19%), $\alpha$ -humulé (6.11%), $\beta$ -piné (5.44%), $\beta$ -tujona (5.35%)                                   |
| Ben Farhat <i>et al.</i> , 2009      | Kelibia<br>(Tunísia)      | Viridiflorol (19,46%), Manool (13,06%), $\alpha$ -tujona (11,55%), $\beta$ -cariofilé (9,24%), $\alpha$ -humulé (8,94%), 1,8-cineol (8,85%), $\beta$ -tujona (5,45%), Càmfora (5,08%) |
| J. C. Chalchat, <i>et al.</i> , 1997 | Angers<br>(França)        | Càmfora (22,00%), $\alpha$ -tujona (20,90%), 1,8-cineol (13,43%), Umbellulol (7,26%), Ledol (6,19%)   |
| J. C. Chalchat, <i>et al.</i> , 1997 | Coïmbra<br>(Portugal)     | Càmfora (30,79%), $\beta$ -tujona (17,60%), 1,8-cineol (17,04%)   |
| J. C. Chalchat, <i>et al.</i> , 1997 | Budakalasz<br>(Hongria)   | $\alpha$ -tujona (25,10%), Càmfora (24,17%), 1,8-cineol (11,93%), $\alpha$ -humulé (6,83%), $\beta$ -cariofilé (6,01%)  |
| J. C. Chalchat, <i>et al.</i> , 1997 | Iasi<br>(Romania)         | Càmfora (32,90%), $\alpha$ -tujona (22,80%), $\beta$ -tujona (9,24%)  |
| J. C. Chalchat, <i>et al.</i> , 1997 | Brno<br>(República Txeca) | Càmfora (31,79%), $\beta$ -tujona (20,57%), 1,8-cineol (11,69%), Ledol (6,80%), Umbellol isòmer (6,10%)   |

### 1.1.2 *Rosmarinus officinalis* L.

#### 1.1.2.1 MORFOLOGIA

La segona espècie estudiada rep el nom científic de *Rosmarinus officinalis* L., pertany a la família Labiades i el seu nom col·loquial és romer. És un arbust perennifoli, de fins a 2 m d'altura, molt ramificat des de la seua base, amb branques ortòtropes i fulles oposades, linears (15-40 x 1,5-3,5 mm) i coriàcies. El feix de la fulla és pràcticament glabre, verd fosc, i revés blanquinós.

Les inflorescències estan disposades en verticilastres laxos i situades en l'aixella de les fulles situades cap a l'extrem de les branques. Tenen el calze bilaviat i la corol·la blava pàl·lid, fusionada en tub i bilabiada, amb el llavi superior plànel (no convex) i format per dos lòbuls ben visibles. L'androceu està format per 2 estams amb filaments prou més llargs que el tub de la corol·la (Renobales *et al.*, 2001)

### **1.1.2.2 LOCALITZACIÓ GEOGRÀFICA I CLIMA**

El romer habita a l'entorn de la conca mediterrània. En la Península Ibèrica està àmpliament distribuït però falta d'alguns enclavaments del nord i nord-oest. També es desenvolupa en l'arxipèlag Balear. Creix sobretot tipus de sòls, encara que prefereix els calcaris, des del nivell del mar fins als 1500 metres en les muntanyes més càlides, on forma part de matolls sobre terrenys secs i assolellats o com a part de les etapes de substitució de carrascals, després d'un incendi o una tala. És una espècie termòfila, pel que creix en climes temperats i temperats-càlids amb exposició al migdia (Muñoz, 1996).

### **1.1.2.3 USOS DESDE EL PUNT DE VISTA AGROALIMENTARI**

S'utilitza majoritàriament com a condiment en carns, formatges, peixos i guisats, entre d'altres plats preparats, ja siga en forma de fulla sencera (fresca o seca) o d'espècia una vegada triturada o molta. La fulla sencera fresca es pot fer servir també per a aromatitzar olis, vinagres i almívars. Altre ús important del romer és servir de substrat per a la fabricació natural de mel, en aquest cas la part funcional són les inflorescències. La seva essència també es molt utilitzada a la indústria tant per les seves propietats organolèptiques com per la seua activitat antioxidant, essent una matèria primera molt demandada per a les preparacions aromàtiques per a adobs de carns, embotits o salses.

### **1.1.2.4 COMPOSICIÓ OLI ESSENCIAL**

S'han realitzat diversos estudis sobre la composició de l'oli essencial de *Rosmarinus officinalis* L. de plantes procedents de diferents zones geogràfiques o de diferents individus d'origen comú, que mostren gran variabilitat a la composició tal i com mostra la taula 2.

**Taula 2.** Taula bibliogràfica dels components majoritaris (>5%) de les parts aèries de *R. officinalis* L.

| Referències                                     | Localització               | Components (>5%)   |
|---|----------------------------|--|
| G. Sacchetti <i>et al.</i> , 2005               | Sardenia<br>(Itàlia)       | Verbenona (21,76%), Càmfora (14,6), Acetat de Bornil (12,30%), Borneol (10,4%), 1,8-cineol (7,26%), $\alpha$ -piné (6,65%), Geraniol (5,75%) |
| Salido <i>et al.</i> , 2003                     | Las Chozuelas<br>(Espanya) | Càmfora (27,4%), 1,8-cineol (13,1%), $\alpha$ -piné (12,9%), Camfè (7,5%), Borneol (5,0%)  |
| Rašković <i>et al.</i> , 2014                   | Belgrad<br>(Sèrbia)        | 1,8-cineol (43,77%), Càmfora (12,53%), $\alpha$ -piné (11,51%), $\beta$ -piné (8,16%)  |
| S. Zoubiri, A. Baaliouamer <i>et al.</i> , 2011 | Alger<br>(Argèlia)         | 1,8-cineol (13,46%), $\alpha$ -piné (12,59%), Càmfora (11,75%), Borneol (9,41%), Verbenona (8,29%)   |
| Napoli <i>et al.</i> , 2010                     | Sicília<br>(Itàlia)        | 1,8-cineol (50,9%), $\alpha$ -piné (14,5%), Càmfora (12,1%)  |
| Okoh <i>et al.</i> , 2010                       | Alice<br>(Sudàfrica)       | Verbenona (17,43%), Càmfora (16,57%), 1,8-cineol (11,91%), $\alpha$ -piné (11,47%), Acetat de Bornil (9,19%), Borneol (5,74%), Camfè (5,7%)  |
| Gachkar <i>et al.</i> , 2007                    | Teheran<br>(Iran)          | $\alpha$ -piné (14,9%), Linalol (14,9%), 1,8-cineol (7,43%)  |

### 1.1.3 *Ocimum basilicum* L.

#### 1.1.3.1 MORFOLOGIA

La tercera espècie estudiada rep el nom científic d'*Ocimum basilicum* L., pertany a la família Labiades i el seu nom col·loquial és Alfàbega. És una planta herbàcia, anual, de tiges erectes i ramificades que arriben fins al 30-50 cm d'altura. Les fulles, de 2 a 5 cm són oposades, peciolades, lanceolades i lleugerament dentades. Les flors són blanques o lleugerament púrpures, disposades en espigues allargades, axil·lars, en la part superior de la tija o als extrems de les branques. El fruit està format per quatre aquenis menuts i llisos (Muñoz, 1996).

#### 1.1.3.2 LOCALITZACIÓ GEOGRÀFICA I CLIMA

L'alfàbega és originària de Pèrsia i Àsia Menor i el seu cultiu s'ha estès per regions temperades, sobretot pels països de la conca mediterrània. Creix de 0 a 1000 m d'altitud i en climes temperats i temperats-càlids, vegetant bé entre els 15 i 25°C i a mitja ombra, però no resisteix les gelades ni temperatures inferiors a -2°C. Requereix un

sòl abundant en microorganismes de mitjana fertilitat, lleuger, silici-argilós, humífer, permeable i fresc (Muñoz, 1996).

### 1.1.3.3 USOS DESDE EL PUNT DE VISTA AGROALIMENTARI

S'utilitza majoritàriament com a condiment o un ingredient més en forma de fulla sencera i fresca a amanides, plats de pasta i altres plats tradicionals de la cuina mediterrània, especialment a la italiana. La fulla seca, sencera o molta, s'utilitza en canvi per a aromatitzar salses, sopes o guisats ja que ha perdut el seu aroma característic per a ser consumida íntegrament. Per altra banda, la seva essència es molt utilitzada a la indústria per les seves propietats organolèptiques, essent una matèria primera molt demandada per a les preparacions aromàtiques per a snacks, adobs de carns o salses.

### 1.1.3.4 COMPOSICIÓ OLI ESSENCIAL

S'han realitzat diversos estudis sobre la composició de l'oli essencial d'*Ocimum basilicum* L. de plantes procedents de diferents zones geogràfiques o de diferents individus d'origen comú, que mostren gran variabilitat a la composició tal i com mostra la taula 3.

**Taula 3.** Taula bibliogràfica dels components majoritaris (>5%) de les parts aèries d'*O. basilicum* L.

| Referències                                    | Localització         | Components (>5%)  |
|--|----------------------|---|
| Sajjadi, 2006                                  | Isfahan<br>(Iran)    | Metil chavicol (40,5%), Geranial (27,6%), Neral (18,5%), Òxid de cariafilé (5,4%)                       |
| Abou El-Soud <i>et al.</i> , 2015              | El Caire<br>(Egipte) | Linalol (48,4%), 1,8-cineol (12,2%), Eugenol (6,6%), Cinamat de metil (6,2%), $\alpha$ -cubebeno (5,7%) |
| Telci <i>et al.</i> , 2006                     | Turquia              | Citral (61%)  |
| Telci <i>et al.</i> , 2006                     | Turquia              | Metil chavicol (68,3%), Linalol (5,1%)  |
| R. Bruni, M. G. Bellardi and G. Parrella, 2015 | Campania<br>(Itàlia) | Metil chavicol (39,36%), Linalol (31,52%), Eugenol (5,21%)  |
| Joshi, 2014                                    | Belgaum<br>(India)   | Metil eugenol (39,3%), Metil chavicol (38,3%)   |

## **1.2 TÈCNiques D'ASSECAT**

### **1.2.1 GENERALITATS**

La deshidratació es defineix com el procés de reducció del contingut d'humitat d'un producte, mentre que l'assecat es considera l'operació de deshidratació en la qual l'aigua es transformada a fase gas per mitjà d'una evaporació o una sublimació.

S'han aplicat moltes tècniques d'assecat per a tractar plantes aromàtiques. Entre els mètodes tradicionals cal destacar l'assecat a l'aire lliure tant al sol com solar, amb ús directe i indirecte d'energia solar respectivament, i l'assecat a l'ombra. Actualment, l'assecat convectiu amb aire calent i la liofilització, entre altres tècniques, s'han desenvolupat per a millorar aquesta operació (Gekas *et al.*, 2014). Degut al seu baix cost, l'assecat a l'ombra i l'assecat amb aire calent són els més utilitzats, però no sempre produeixen les herbes de major qualitat (Soysal, 2004). Per això és necessari optimitzar el procés d'assecat per a cadascuna de les herbes ja que hi ha diferències en el contingut d'aigua, la composició química i les característiques morfològiques.

A continuació s'expliquen els mètodes més utilitzats.

### **1.2.2 ASSECAT A L'AIRE (A L'OMBRA)**

L'assecat a l'aire (a l'ombra) és una de les tècniques d'assecat tradicional més utilitzades al llarg de la història. D'entre les tradicionals, aquesta està associada a una major qualitat del producte final que les relacionades amb l'ús de l'energia solar (Ghasemi Pirbalouti *et al.*, 2013) (Omidbaigi *et al.*, 2004). S'ha mostrat que l'assecat a l'ombra permet retenir compostos utilitzats per a fins farmacèutics i alimentaris quan altres mètodes d'assecat com la liofilització o l'assecat amb aire calent tendeixen a reduir-los (Ferreira *et al.*, 2010). Actualment, aquesta tècnica s'utilitza pel seu baix cost (Soysal, 2004), però presenta alguns desavantatges experimentals com una incapacitat tant per manejar quantitats grans del producte com per aconseguir estàndards de qualitat compatibles (Soysal & Öztekin, 2001).

Per a condicions de laboratori, l'assecat a l'aire és una tècnica molt comuna. Les herbes es col·loquen en una habitació obscura i ventilada i la temperatura i la humitat de l'ambient són registrades (Gekas *et al.*, 2014).

### **1.2.3 ASSECAT AMB AIRE CALENT**

L'assecat amb aire calent en condicions de convecció intensa és una tècnica fonamental per a la preservació després de la collita de plantes aromàtiques i medicinals

a països no tropicals ja que permet un total control de l'operació d'assecat i l'obtenció del producte final desitjat. El principal paràmetre que més influeix en la qualitat del producte final és la temperatura utilitzada, però també s'han mostrat efectes significants amb la velocitat de l'aire empleat (Rodríguez *et al.*, 2013). En general, l'assecat amb aire calent pot derivar en una dràstica reducció en la qualitat del producte final en comparació amb el original; les altes temperatures poden provocar la descomposició de compostos bioactius i canvis als components implicats en el color de la planta (Ratti, 2001). Encara que l'aplicació d'altres temperatures ajuda a reduir la concentració de compostos tòxics i minimitzar sabors desfavorables en les herbes assecades (Asekun *et al.*, 2007). Per altra banda, un assecat a 35-50 °C permet la preservació dels components més sensibles a les altes temperatures (Antal *et al.*, 2011).

#### **1.2.4 LIOFILITZACIÓ**

La liofilització consisteix en la nucleació i propagació de cristalls de gel de l'aigua del producte (congelació) seguida d'un procés de sublimació. Aquesta tècnica s'utilitza a la indústria majoritàriament per a l'obtenció de fruites i vegetals deshidratats amb un alt valor afegit (Huang *et al.*, 2009a). Permet la producció d'aliments amb una mínima pèrdua de volum, canvis en el color i pèrdua de compostos termosensibles (Pisano *et al.*, 2011). La liofilització pot també ajudar al manteniment de nutrients naturals, sabor i textura amb canvis insignificants respecte al producte inicial (Deng *et al.*, 2014). Per contra, la tècnica és molt cara a causa de la baixa velocitat d'assecat, que provoca uns rendiments relativament baixos i el gran capital inicial i els costos energètics que necessiten els instruments de refrigeració i buit (Zhang *et al.*, 2006). És per això que l'aplicació del mètode depèn de la possible aplicació correcta del producte final en productes amb un alt valor afegit.

### **1.3 IMPACTE DE LES TÈCNiques DE DESHIDRATACIÓ EN LA COMPOSICIÓ DELS OLIS ESSENCIALS**

Els olis essencials són substàncies aromàtiques àmpliament utilitzades tant a farmacèutics i cosmètics com en la indústria alimentària. Són mesclades de més de 200 compostos, els quals poden dividir-se en dos fraccions. Primerament, una fracció volàtil que constitueix el 90-95% de l'oli i conté monoterpens, sesquiterpens, hidrocarburs i els seus derivats oxigenats, aldehids alifàtics, alcohols i èsters. Segonament, un residu no volàtil que conté hidrocarburs, àcids grassos, esterols, carotenoides, ceres, cumarines i flavonoides (Luque de Castro *et al.*, 1999).

Estudis previs ressalten que tant el contingut d'oli essencial i com la seva composició en plantes aromàtiques assecades, està molt relacionada amb el mètode d'assecat empleat. Aquesta influència s'ha estudiat minuciosament ja que l'aroma herbari es una de les característiques de qualitat més importants per a l'acceptació del consumidor. És per això que la minimització de les pèrdues d'oli és un paràmetre crític en l'assecat de les herbes. S'ha informat de molts canvis composicionals en olis



essencials al llarg de l'assecat com l'increment, la reducció o la formació de nous constituents químics. En general, els compostos de menor massa molecular s'eliminen més fàcilment del material vegetal, per exemple, els monoterpens són més volàtils que els sesquiterpens (Bartley *et al.*, 2000). La formació de nous volàtils està probablement associada amb reaccions d'oxidació, hidròlisi de formes glicosilades i alliberament de substàncies degut als danys en la paret cel·lular.

## **2. OBJECTIUS I PLA DE TREBALL**

### **2.1 OBJECTIUS**

Els objectius que es pretenen aconseguir amb la realització d'aquest treball són els següents:

- 1) Determinar la influència de diversos tractaments d'assecat (a l'aire fins a pes constant, en estufa amb ventilació forçada a 40° i liofilització) sobre la composició i rendiments dels olis essencials de *Salvia officinalis* L. (sàlvia), *Rosmarinus officinalis* L. (romer) i *Ocimum basilicum* L. (alfàbega).
- 2) Comparar la composició dels olis essencials extrets de mostres assecades prèviament amb la de la mostra fresca.
- 3) Identificar i quantificar aquells components més importants de l'oli essencial per a cadascuna de les mostres, determinant la influència dels mètodes d'assecat.

### **2.2 PLA DE TREBALL**

Per poder aconseguir els objectius planejats es va realitzar el següent pla de treball:

- Recol·lecció o compra dels material vegetal de plantes seleccionades al atzar i realització d'un mostreig homogeni per a cada planta. Aquest mostreig va consistir en 15 mostres per cada planta, 3 per a cada experiment.
- Assecat del material vegetal per assecat a l'aire, per circulació forçada d'aire a 40°C i per liofilització. Obtenció de la humitat inicial de les plantes amb un assecat a buit a 70°C.
- Control de la temperatura i la humitat de l'assecat a l'aire.
- Obtenció dels olis essencials de cada mostra per extracció-destil·lació simultànies amb un equip Likens-Nickerson.
- Anàlisis per cromatografia de gasos amb espectroscòpia de masses (GC/MS) com mètode de detecció per tal de determinar la composició dels olis essencials i comparar amb altres olis de les diferents plantes descrits en la bibliografia.
- Anàlisis per cromatografia de gasos amb detector d'ionització de flama (GC/FID) i utilització d'un estàndard intern (acetat d'octil) per tal d'obtenir resultats quantitius i calcular els rendiments d'oli essencial.
- Anàlisi estadístic dels resultats mitjançant la ferramenta estadística d'anàlisi de la variància (ANOVA) per analitzar les diferències entre les mitjanes de grups i els seus procediments associats i determinar si existeixen diferències significatives.

### **3. MATERIALS I MÈTODES**

#### **3.1 MATERIAL VEGETAL**

Les mostres de Sàlvia i de Romer van ser recol·lectades de parcel·les experimentals (Calamocha; Terol, i una parcel·la de la UPV, respectivament) al llarg de la seua etapa d'hivernació. Per altra banda, les d'alfàbega van ser comprades en un centre de jardineria, essent les plantes adquirides molt joves.

#### **3.2 ASSECAT DEL MATERIAL VEGETAL**

##### **3.2.1 ASSECAT A L'AIRE**

Es van deixar les 3 mostres de cada planta a un laboratori amb un control temporal de la temperatura i la humitat. Les mostres anaven deshidratant-se gradualment fins que adquiriren un pes constant.

##### **3.2.2 ASSECAT PER CIRCULACIÓ FORÇADA D'AIRE**

Es van assecar 3 mostres de cada planta en una estufa de convecció *Kowel*, del Departament de Tecnologia d'Aliments de la UPV, amb aire calent (40°C) fins que adquiriren un pes constant. No es va realitzar una monitorització del procés d'assecat, les mostres van ser deshidratades fins que adquiriren un pes constant.

##### **3.2.3 LIOFILITZACIÓ**

Es van liofilitzar 3 mostres de cada planta amb un liofilitzador *Coolvacuum Technologies*, de l'Institut Agroforestal Mediterrani de la UPV. Les mostres van ser congelades a -40°C de temperatura i es va arribar fins a un buit de 0.001 mbar quan estaven completament liofilitzades.

##### **3.2.4 DETERMINACIÓ DEL CONTINGUT EN HUMITAT**

Es van assecar 2 g de cadascuna de les plantes a una estufa de buit *J.P. SELECTA*, del Departament de Tecnologia d'Aliments de la UPV, a 70°C per tal de determinar la humitat inicial de cadascuna de les plantes. Les mostres es van deixar assecar al llarg de 48 hores a l'estufa per tal de garantir la pèrdua de tota l'aigua continguda a la mostra.

La humitat inicial de les mostres es va calcular de la següent forma:

$$xw_o = \frac{m_o - m}{m_o}$$

On:

$xw_o$  és la humitat inicial de la mostra.

$m_o$  és la massa de material vegetal inicial.

$m$  és la massa de material vegetal després del tractament d'assecat a buit.

### 3.3 EXTRACCIÓ DE L'OLI ESSENCIAL

#### 3.3.1 MATERIALS

- |  |                                      |
|--|--------------------------------------|
| -Equip Likens-Nickerson (vidraFOC)                 | -Embut                               |
| -Manta calefactora (Ibx-Instruments)               | -Vasos de precipitats (PYREX)        |
| -Balança analítica (Instrumentos científicos S.A.) | -Tefló                               |
| -Matrassos de baló (vidraFOC)                      | -Placa calefactora (Ibx-Instruments) |
| -Vials (20 mL)                                     | -Pipetes Pasteur                     |
| -Parafilm (PARAFILM)                               | -Cotó-en-pèl                         |
| -Rotavapor (Laborota 4001 HEIDOLPH)                | -Guants (Semperguard)                |
| -Equipo de refrigeración y vacío (SELECTA)         |                                      |

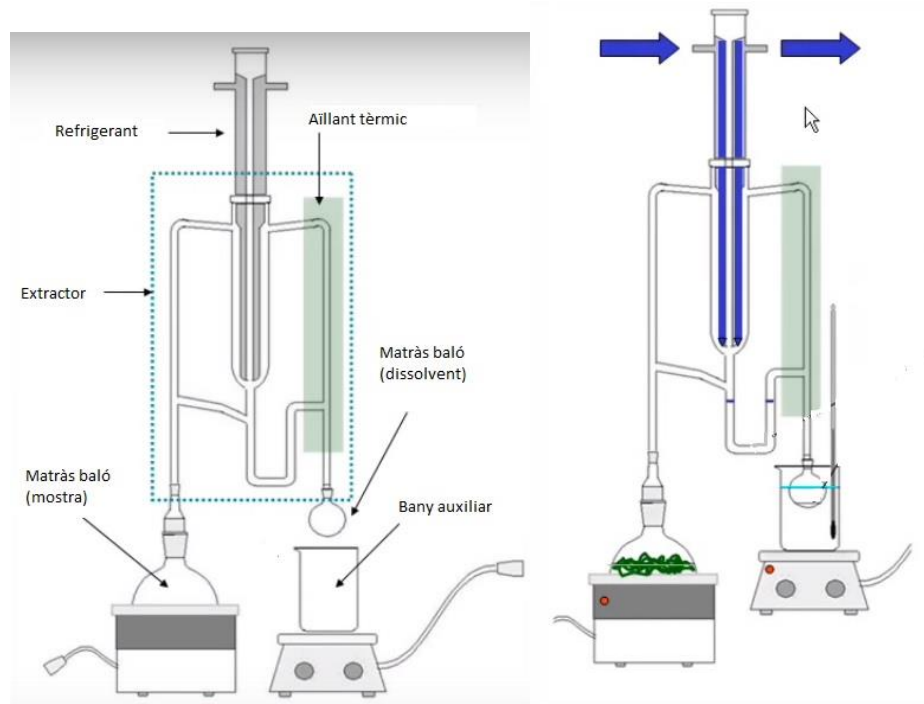
Reactius:

- Sulfat de sodi anhidre, puríssim (PANREAC).
- Diclorometà (Scharlau, n° CAS: 75-09-2)

#### 3.3.2 FONAMENT

L'extracció de l'oli essencial de totes les mostres de les tres plantes seleccionades es va realitzar per extracció-destil·lació simultànies amb un equip Likens-Nickerson. Aquesta tècnica de destil·lació-extracció es realitza en continu utilitzant un solvent orgànic, normalment, pentà o diclorometà. La duració de l'extracció pot ser de 1 hora fins a 4, depenent la quantitat de mostra inicial i de la localització de l'oli a la planta. La separació dels components més volàtils del material vegetal (que constitueixen l'oli essencial) es basa en la seva solubilitat en el solvent orgànic. Quan els dos fluids (aigua amb el material vegetal i diclorometà) comencen a evaporar-se (per aplicació de temperatura i igualació de la pressió de vapor global amb la pressió atmosfèrica), comencen a ascendir pels tubs corresponents. L'aigua i la mostra ho fan pel tub de l'esquerra (efecte d'arrossegament de vapor) i el diclorometà pel de la dreta (tèrmicament aïllat). Quan arriben al condensador, els components orgànics presents a l'aigua migraran al solvent, formant així una fase aquosa i altra orgànica (Figura 1).

El procés d'extracció és exponencial, és a dir, al principi de l'extracció el procés anirà relativament ràpid i s'extraurà molta quantitat de mostra, però a mesura que avança el temps, cada vegada s'extrauran menys components orgànics volàtils (Marín, 2014).



**Figura 1.** Funcionament del procés d'extracció Likens-Nickerson. (Il·lustració obtinguda de [www.media.upv.es](http://www.media.upv.es))

### 3.3.3 METODOLOGIA

Per a dur a terme l'extracció es va fer servir un matràs baló de 500 mL on es van introduir les mostres (variables en pes pel seu tractament previ) i aigua fins cobrir el buit de la manta calefactora.

Una vegada finalitzada l'extracció (2 hores) es va recollir la fase orgànica (oli essencial i diclorometà) al matràs de cor de l'equip i es va afegir sulfat de sodi per a deshidratar-la. Posteriorment es va introduir esta fase orgànica en altre matràs de baló i es va introduir a un rotovapor. Aquest instrument ens va permetre evaporar el diclorometà de la fase orgànica, separant-lo de l'oli essencial. Aquesta operació es va realitzar per buit a 35°C (bany d'aigua).

## 3.4 COMPOSICIÓ DELS OLIS ESSENCIALS

### 3.4.1 MATERIALS

- Equip CG/MS (columna apolar ZB-5) (PerkinElmer Inc. Wellesley, EEUU)
- Equip CG/FID (columna apolar ZB-5) (PerkinElmer Inc. Wellesley, EEUU)
- Filtre de xeringa (OlimPeak, teknokroma)
- Guants (Semperguard)
- Vials cromatogràfics de 2 mL (LABBOX)

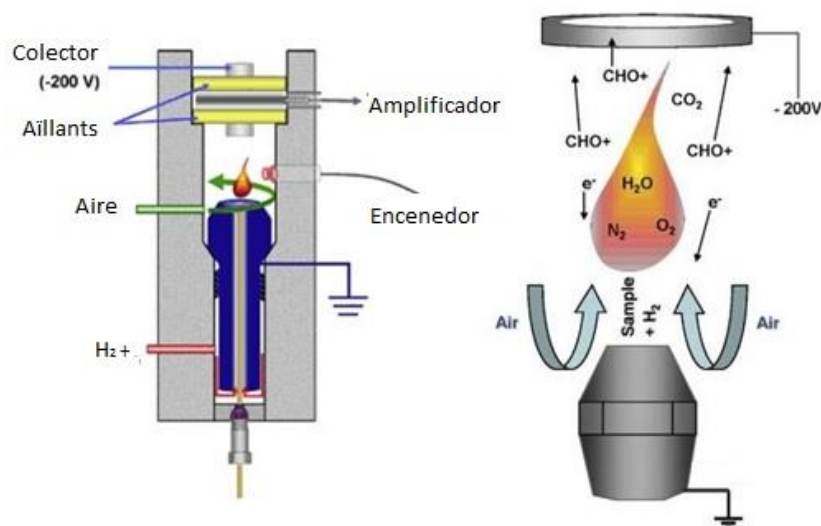
- Vials d'insert de 6 mm de secció y 350 microlitres de capacitat (LABBOX)
- Reactius:
- Diclorometà (Scharlau) para GC estabilitzat amb 50 ppm d'amilé.
  - Acetat d'octil, puresa igual o major del 99% (ALDRICH), estàndard intern.

### 3.4.2 FONAMENT

La cromatografia de gasos és un mètode físic de separació en el que els components d'una mescla, dissolts en una fase mòbil gasosa, es van desplaçant amb diferent velocitat a través d'una fase estacionària, produint-se una separació dels diferents components que ajuda a la seva identificació atenent a la capacitat de avanç, donant lloc a una diferència en els "temps de retenció". No sols la fase mòbil ha de ser gasosa, també ho deu ser la mescla a separar, per això es requereix la volatilització prèvia de la mostra (García-Segura et al., 1996). Segons la naturalesa de la fase estacionària i el programa de temperatura empleat, els diferents compostos de la mescla són retinguts en major o menor mesura per la fase estacionària, eixint de la columna i arribant al detector a diferents temps, com s'ha indicat anteriorment.

El detector utilitzat per ser de diferents tipus. En aquest treball s'han utilitzat tant el detector de ionització de flama (FID), amb el objectiu de quantificar els components, com el detector per espectroscòpia de masses, amb la finalitat de la identificació dels components.

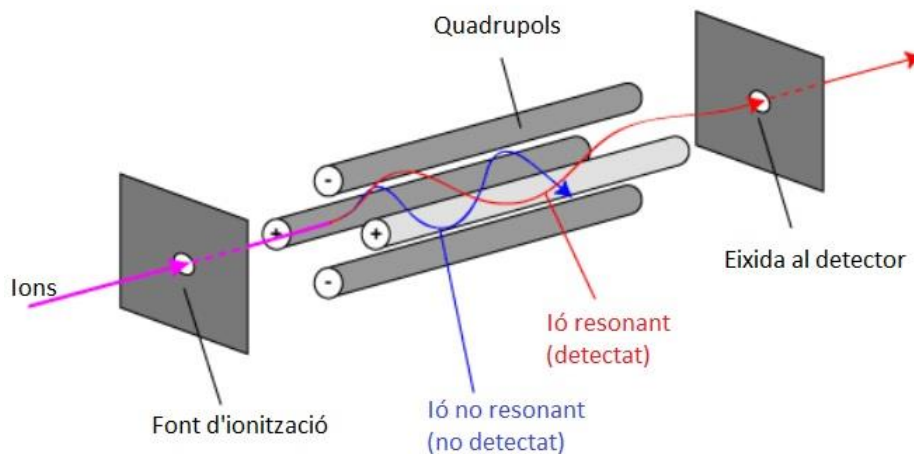
El detector de ionització de flama és un dels més utilitzats i versàtils. Bàsicament és un cremador d'hidrogen/oxigen on es mescla l'efluent de la columna (gas portador i analit) amb l'hidrogen (Figura 2). Un cop que s'ha produït la mescla, s'encén mitjançant una espurna elèctrica, produint-se una flama d'alta temperatura. La majoria de compostos orgànics produeixen ions i electrons quan es pirolitzen a la temperatura d'una flama d'hidrogen/aire. La detecció dels ions produïts consisteix en la monitorització de la corrent que es produeix al captar les càrregues. Aquesta recollida s'aconsegueix al aplicar centenars de volts entre la punta de l'encenedor i l'elèctrode col·lector, col·locat a sobre de la flama. La corrent resultant es mesura amb un pic amperímetre.



**Figura 2.** Detector de ionització de flama. (Il·lustracions obtingudes del material docent de les universitats de València i Politècnica de Catalunya, respectivament)

Aquest detector respon al nombre d'àtoms de carboni que entren per unitat de temps, de manera que és un dispositiu sensible a la massa, però no a la concentració. Com a conseqüència aquest detector té una avantatge important i és que els canvis de velocitat de flux de la fase mòbil no afecten en la resposta del detector (Marín, 2014). Per a procedir amb la quantificació, es va realitzar una adició d'un estàndard intern (acetat d'octil) a totes les mostres a analitzar. Aquest estàndard intern deu elegir-se de tal forma que el seu pic al cromatograma es localitze ben separat dels altres compostos de la mostra i que no estiga present a la mostra inicialment. La quantitat afegida a cada mostra ha de ser coneguda i la mateixa per a totes, això ajuda a relacionar l'àrea del pic d'interès i l'àrea del pic de l'estàndard intern i a la posterior quantificació del component estudiat, basant-nos en aquesta relació.

L'espectrometria de masses és una tècnica en la que els ions obtinguts d'una substància, generalment orgànica, es separen segons la seua relació massa-càrrega iònica per impacte electrònic amb un feix d'electrons a 70 eV, donant lloc a un espectre de masses característic d'eixa substància (Figura 3). En l'actualitat, la combinació directa de la cromatografia de gasos amb l'espectrometria de masses es reconeix com un dels sistemes més eficaços per a l'estudi de mescleres complexes de productes orgànics. Connectant l'eixida del cromatògraf de gasos a la càmera de ionització d'un espectròmetre de masses es pot obtenir informació estructural per a cadascun dels components de la mescla original, a mesura que aquests són eluïts en sèrie a la columna cromatogràfica (Dabrio et al., 1973).



**Figura 3.** Detector d'espectrometria de masses. (Il·lustració obtinguda del material docent de la Universitat de València)

### 3.4.3 METODOLOGIA

L'anàlisi de les mostres es va dur a terme per un equip GC-FID i altre GC-MS.

Concretament, un cromatògraf Clarus 500 GC (Perkin-Elmer Inc.) equipat amb un detector FID i una columna capil·lar ZB-5 (30 m x 0,25 mm i.d. x 0,25 µm) va ser utilitzat per a l'anàlisi quantitatiu. El volum d'injecció va ser 1µL. La temperatura del forn del GC va ser programada amb una rampa de calfament des de 50°C fins a 250°C amb una velocitat de 3°C/ min. La fase mòbil va ser el gas Heli amb un caudal de 1,2 mL/min. Les temperatures del detector i de l'injector es van establir a 250°C. Els percentatges a la composició de l'oli essencial van ser calculats a partir de les àrees dels pics del cromatograma sense factors de correcció pel software Total Chrom 6.2 (Perkin-Elmer Inc., Wellesley, PA, USA).

Pel que respecta a l'anàlisi qualitatiu, tant la naturalesa i condicions de les fases mòbil i estacionària com les temperatures emprades van ser les mateixes.

Una vegada obtinguts els cromatogrames, es va realitzar la determinació de la composició química dels olis essencials. L'operació va consistir en comparar els espectres de masses dels pics de cadascun dels cromatogrames corresponents a les tres plantes estudiades, amb els de les bases de dades Adams (2007) i NIST (2011). També es calcularen, per a cadascun dels programes de temperatura utilitzats, els índex de retenció de Kovats per a cada pic, comparant-se amb els referits a la bibliografia. Per a calcular els índex de Kovats (IK) de cada pic, és necessari determinar, en les mateixes condicions de treball, els temps de retenció de la sèrie homòloga dels *n*-alcans considerats, obtenint el cromatograma corresponent. A partir del mencionat cromatograma, es pot aplicar la fórmula de l'índex de Kovats com es mostra a continuació:



$$IK = 100 \times n + 100 \frac{(\log_{10} t_{Rx} - \log_{10} t_{Rn})}{(\log_{10} t_{RN} - \log_{10} t_{Rn})}$$

On:

n és el número d'àtoms de carboni del n-alcà que elueix abans del pic analitzat.

$t_{Rx}$  és el temps de retenció del pic analitzat.

$t_{Rn}$  és el temps de retenció del n-alcà anterior al pic analitzat.

$t_{RN}$  és el temps de retenció del n-alcà posterior al pic analitzat.

### 3.5 ANÀLISI ESTADÍSTIC

Una vegada obtinguts els resultats dels experiments (tant de composició com de rendiment dels olis essencials) es va realitzar un test estadístic consistent en una anàlisi de la variància (ANOVA) amb el programa Statgraphics Centurion, per analitzar les diferències entre les mitjanes i determinar si existeixen diferències significatives entre els diferents tipus de mètodes d'assecat. Aplicant aquest procediment es va poder conèixer les diferències de composició i rendiments dels olis essencials analitzats depenent del tractament previ empleat per a la seva conservació. Per a la interpretació dels resultats es va fer ús de les taules "Resum de l'Anàlisi", "Taula ANOVA", "Taula de Mitjanes", "Proves de Múltiples Rang" i "Verificació de la Variància" i dels gràfics "Gràfic de dispersió", "ANOVA Gràfic" i "Gràfic de mitjanes". Aquesta última representa els intervals basats en el procediment de les menors diferències significatives de Fisher (LSD) per al compost elegit en l'oli essencial corresponent i és la que s'ha utilitzat a l'hora d'expressar els resultats.

Per al seu anàlisi, les dades expressades com a percentatges van ser transformades mitjançant l'operador  $ASENO(RAIZ(x/100))$  (on la x és el resultat sobre el quan es vol garantir l'homocedasticitat) amb l'aplicació MS Excel per tal de garantir l'homogeneïtat de variàncies, pràctica habitual en els treballs sobre olis essencials.

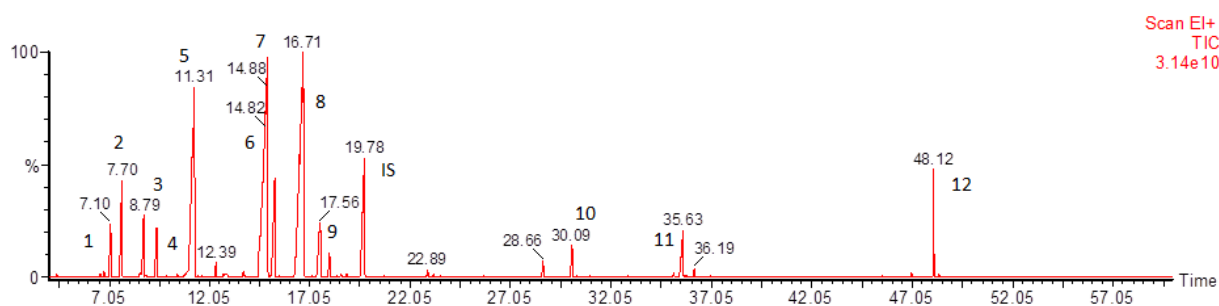
## 4. RESULTATS

### 4.1 COMPOSICIÓ DE L'OLI ESSENCIAL

Després d'analitzar els cromatogrames dels olis essencials de les tres plantes, es va aconseguir identificar els components majoritaris d'aquests.

#### 4.1.1 SÀLVIA

A continuació es mostra el cromatograma obtingut per a la sàlvia, on apareixen marcats els components que superaven el 2% del pes total són els següents (ordenats per temps de retenció):



**Figura 4.** GC/MS cromatograma complet corresponent a la sàlvia amb la identificació dels components majoritaris.

(1)  $\alpha$ -piné, (2) Camfé, (3)  $\beta$ -piné, (4) Mircé, (5) 1,8-cineol, (6) Cis-tujona, (7)  $\beta$ -tujona, (8) Càmfora, (9) Borneol, (10)  $\alpha$ -humulé, (11) Viridiflorol i (12) Manool.

Una vegada identificats els components, es va realitzar la interpretació quantitativa de les mostres amb els resultats proporcionats pel detector FID. Gràcies a aquesta informació, es van calcular les àrees corresponents a cadascun dels components en els diferents tractaments de les mostres. Abans, es va realitzar una correcció de les àrees per a descomptar el percentatge corresponent al estàndard intern:

$$Ac = \frac{100 \times Ac(IS)}{100 - A(IS)}$$

On:

Ac és l'àrea del component sense el percentatge referit a l'estàndard intern.

Ac (IS) és l'àrea del component amb el percentatge referit a l'estàndard intern.

A (IS) és l'àrea de l'estàndard intern.

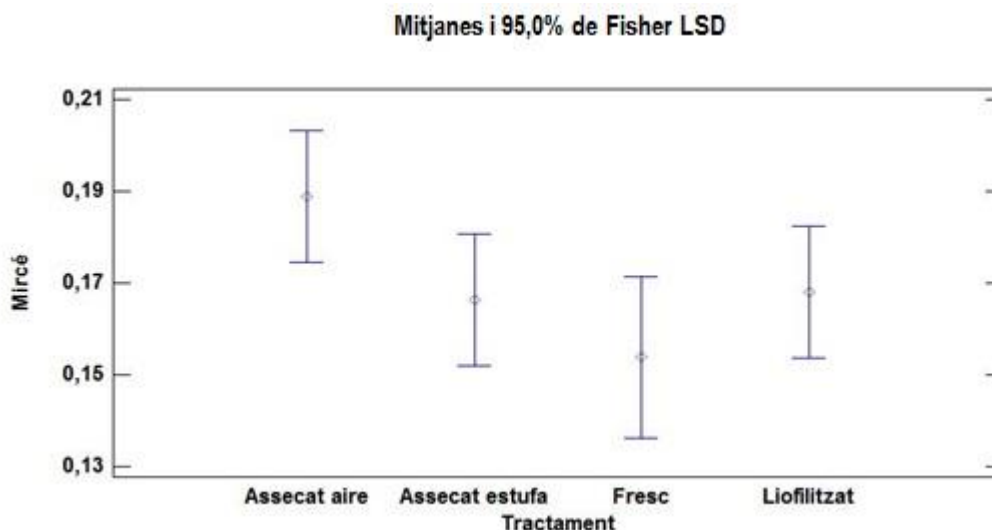
Una vegada fetes les correccions es va realitzar la taula on s'exposen els resultats obtinguts per a cadascun dels tractaments.

**Taula 4.** Composició química de l'oli essencial de *Salvia officinalis* L. Resultats expressats en el tant per cent amb respecte a l'àrea total dels pics del cromatograma obtingut mitjançant GC/FID.

| Compost          | RI   | Tractament                |                           |                           |                           |
|------------------|------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
|                  |      | Fresc                     | Liofilitzat               | Assecat Aire              | Assecat Estufa            |
|                  |      | $\bar{X} \pm DE$          | $\bar{X} \pm DE$          | $\bar{X} \pm DE$          | $\bar{X} \pm DE$          |
| $\alpha$ -piné   | 938  | <b>4,14</b> $\pm$ 1,10    | <b>2,61</b> $\pm$ 0,37    | <b>3,15</b> $\pm$ 0,18    | <b>3,54</b> $\pm$ 0,08    |
| Camfé            | 953  | <b>7,31</b> $\pm$ 1,67    | <b>4,85</b> $\pm$ 0,59    | <b>5,25</b> $\pm$ 0,14    | <b>6,31</b> $\pm$ 0,03    |
| $\beta$ -piné    | 979  | <b>3,99</b> $\pm$ 0,63    | <b>2,62</b> $\pm$ 0,52    | <b>2,92</b> $\pm$ 0,16    | <b>3,17</b> $\pm$ 0,19    |
| Mircé            | 992  | <b>2,62 a</b> $\pm$ 0,49  | <b>2,80 b</b> $\pm$ 0,30  | <b>3,54 a</b> $\pm$ 0,39  | <b>3,20 b</b> $\pm$ 0,22  |
| 1,8-cineol       | 1037 | <b>20,36</b> $\pm$ 0,53   | <b>17,82</b> $\pm$ 0,73   | <b>17,51</b> $\pm$ 1,21   | <b>18,67</b> $\pm$ 0,64   |
| Cis-tujona       | 1112 | <b>27,44</b> $\pm$ 1,92   | <b>27,59</b> $\pm$ 0,48   | <b>26,88</b> $\pm$ 0,64   | <b>25,78</b> $\pm$ 1,12   |
| $\beta$ -tujona  | 1120 | <b>4,45</b> $\pm$ 0,46    | <b>4,96</b> $\pm$ 0,24    | <b>4,98</b> $\pm$ 0,10    | <b>4,53</b> $\pm$ 0,09    |
| Càmfora          | 1151 | <b>18,42 b</b> $\pm$ 1,46 | <b>20,20 b</b> $\pm$ 1,49 | <b>17,40 a</b> $\pm$ 0,85 | <b>19,73 a</b> $\pm$ 1,48 |
| Borneol          | 1169 | <b>2,49</b> $\pm$ 0,32    | <b>2,65</b> $\pm$ 0,31    | <b>2,62</b> $\pm$ 0,10    | <b>2,55</b> $\pm$ 0,17    |
| $\alpha$ -humulé | 1452 | <b>1,21 a</b> $\pm$ 0,07  | <b>1,64 b</b> $\pm$ 0,30  | <b>2,29 a</b> $\pm$ 0,33  | <b>1,57 b</b> $\pm$ 0,12  |
| Viridiflorol     | 1590 | <b>1,83 a</b> $\pm$ 0,42  | <b>3,41 b</b> $\pm$ 0,02  | <b>3,57 b</b> $\pm$ 0,71  | <b>2,78 b</b> $\pm$ 0,41  |
| Manool           | 2062 | <b>1,56 a</b> $\pm$ 0,52  | <b>3,06 b</b> $\pm$ 0,23  | <b>2,80 b</b> $\pm$ 0,86  | <b>3,36 b</b> $\pm$ 0,57  |

$\bar{X}$ : mitjana de les repeticions. DE: Desviació estàndard. En els compostos on cal, valors amb lletres diferents (a, b) expressen diferències significatives.

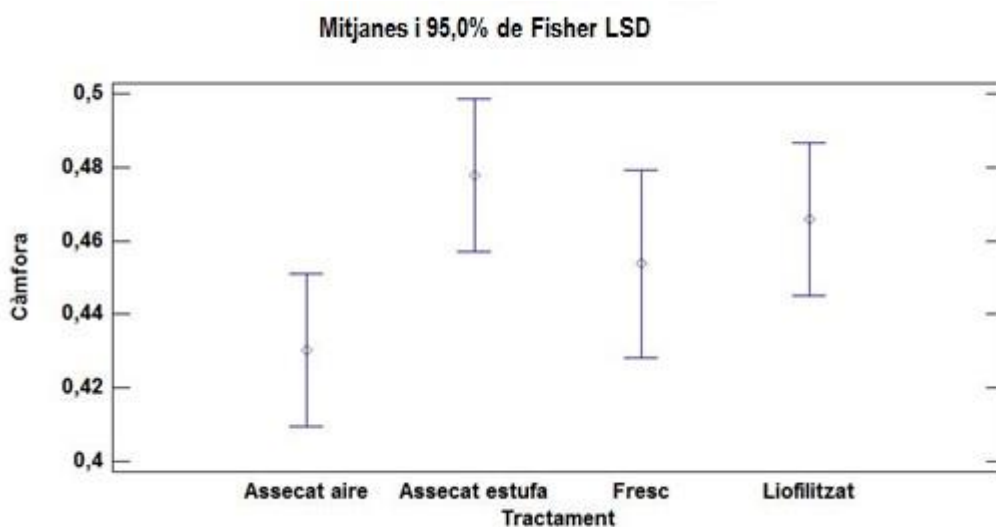
Existeixen diferències significatives en l'àrea dels composts al Mircé, Càmfora,  $\alpha$ -humulé, Viridiflorol i Manool (en totes les gràfiques, els resultats han sofert la transformació  $Asen\sqrt{x\% / 100}$  per tal de garantir l'homogeneïtat de variàncies):



**Figura 5.** Intervals basats en el procediment de les menors diferències significatives de Fisher (LSD) per al compost Mircé en l'oli essencial de sàlvia.

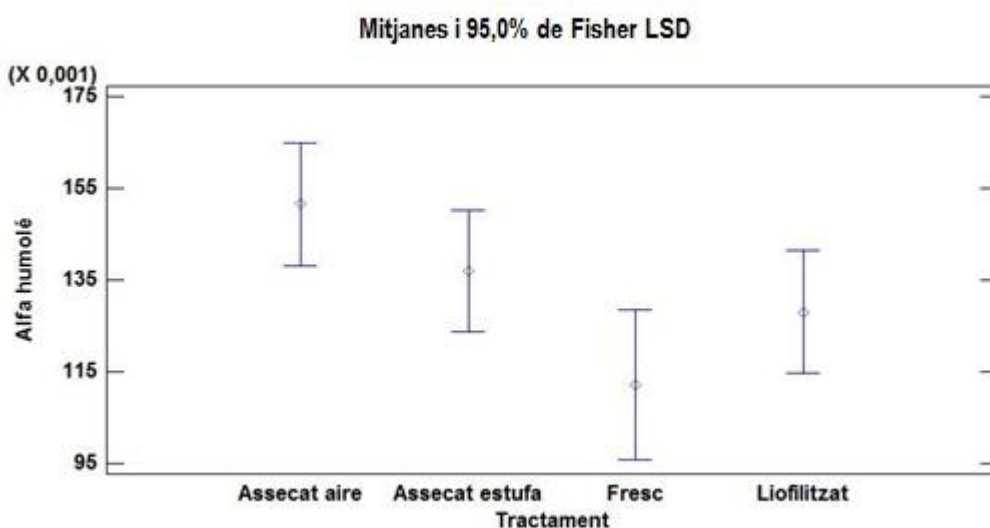
En el cas del Mircé es pot observar com tant al destil·lat en fresc com després d'un assecat a l'aire existeixen diferències significatives. El tractat d'assecat a l'aire,

menys dràstic que la liofilització i les estufes d'aire convectiu, permet que el mircè es mantinga a la planta i no es volatilitze abans d'hora.

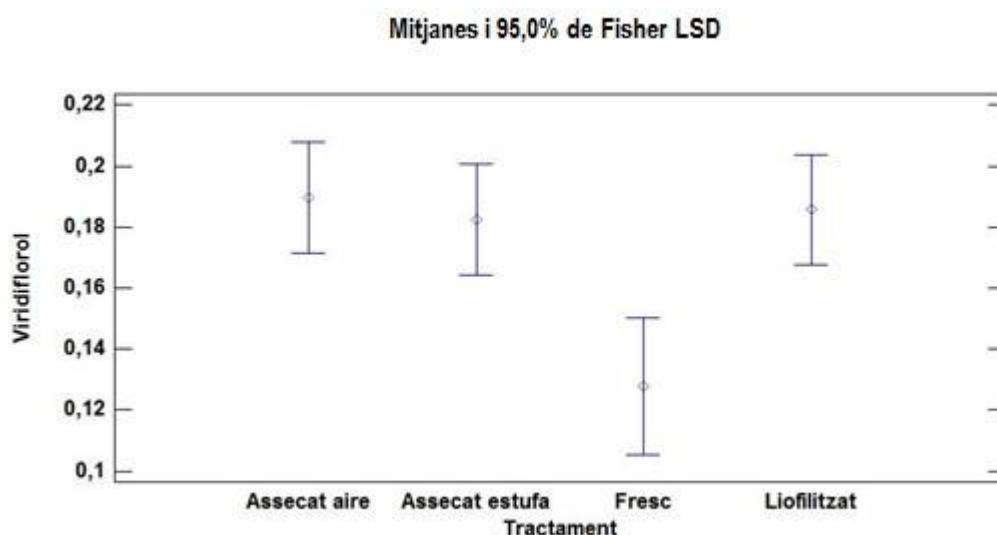


**Figura 6.** Intervalls basats en el procediment de les menors diferències significatives de Fisher (LSD) per al compost Càmfora en l'oli essencial de sàlvia.

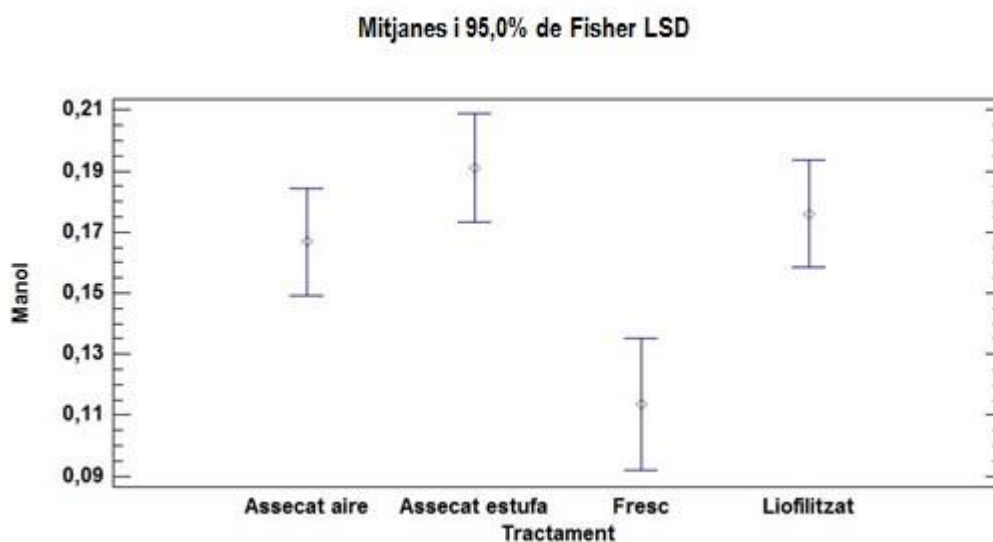
La càmfora és una cetona terpènica relativament volàtil, és per això que el tractament d'assecat a l'aire fa que es volatilitze més quantitat com a conseqüència de que el temps d'exposició és molt major que als altres dos.



**Figura 7.** Intervalls basats en el procediment de les menors diferències significatives de Fisher (LSD) per al compost  $\alpha$ -humolè en l'oli essencial de sàlvia.



**Figura 8.** Interval basat en el procediment de les menors diferències significatives de Fisher (LSD) per al compost Viridiflorol en l'oli essencial de sàlvia.

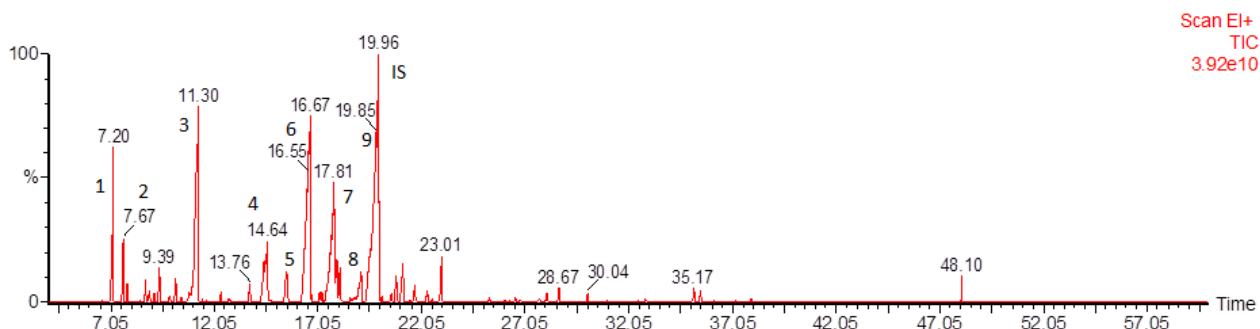


**Figura 9.** Interval basat en el procediment de les menors diferències significatives de Fisher (LSD) per al compost Manool en l'oli essencial de sàlvia.

Pel que fa a composts com ara l' $\alpha$ -humulé (hidrocarbur) i el viridiflorol (alcohol sesquiterpènic) i el manool (alcohol diterpènic), les seues proporcions no es veuen afectades pel tipus de tractament utilitzat. En canvi, s'observa un clar descens quan l'extracció és en fresc, la qual cosa pot interpretar-se considerant que si hi ha pèrdua de volàtils amb tractaments d'assecat, la proporció d'aquests composts augmenta en el material fresc i per tant disminueix la dels compostos menys volàtils.

#### 4.1.2 ROMER

A continuació es mostra el cromatograma obtingut per al romer, on apareixen marcats els components que superaven el 2% del pes total són els següents (ordenats per temps de retenció):



**Figura 10.** GC/MS cromatograma complet corresponent al romer amb la identificació dels components majoritaris.

(1)  $\alpha$ -piné, (2) Camfé, (3) 1,8-cineol, (4) Linalol, (5) Crisantenona, (6) Càmfora, (7) Borneol, (8) Pinocamfé-cis i (9) Verbenona.

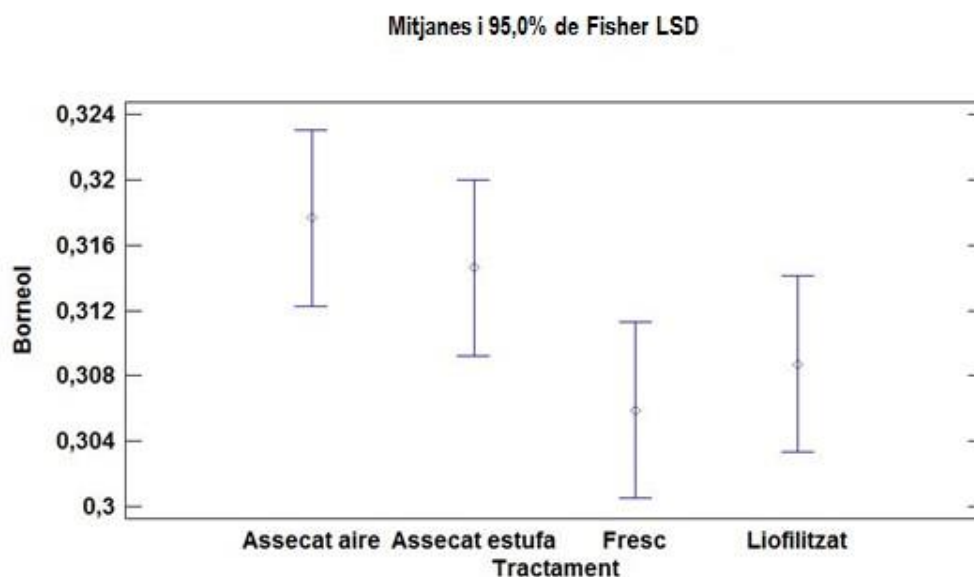
Una vegada fetes les correccions, ja explicades a l'apartat anterior, es va realitzar la taula on s'exposen els resultats obtinguts per a cadascun dels tractaments.

**Taula 5.** Composició química de l'oli essencial de *Rosmarinus officinalis* L. Resultats expressats en el tant per cent amb respecte a l'àrea total dels pics del cromatograma obtingut mitjançant GC/FID.

| Compost        | RI   | Tractament               |                          |                          |                          |
|----------------|------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
|                |      | Fresc                    | Liofilitzat              | Assecat Aire             | Assecat Estufa           |
|                |      | $\bar{X} \pm DE$         | $\bar{X} \pm DE$         | $\bar{X} \pm DE$         | $\bar{X} \pm DE$         |
| $\alpha$ -piné | 940  | <b>14,37</b> $\pm$ 1,29  | <b>13,08</b> $\pm$ 0,38  | <b>14,15</b> $\pm$ 0,63  | <b>13,52</b> $\pm$ 1,83  |
| Camfé          | 953  | <b>2,70</b> $\pm$ 0,27   | <b>2,46</b> $\pm$ 0,09   | <b>2,70</b> $\pm$ 0,14   | <b>2,51</b> $\pm$ 0,26   |
| 1,8-cineol     | 1036 | <b>13,33</b> $\pm$ 0,60  | <b>13,37</b> $\pm$ 0,37  | <b>12,18</b> $\pm$ 2,89  | <b>14,50</b> $\pm$ 1,02  |
| Linalol        | 1100 | <b>5,70</b> $\pm$ 0,47   | <b>5,60</b> $\pm$ 0,26   | <b>5,64</b> $\pm$ 0,52   | <b>5,71</b> $\pm$ 0,72   |
| Crisantenona   | 1126 | <b>2,05</b> $\pm$ 0,30   | <b>2,24</b> $\pm$ 0,08   | <b>2,11</b> $\pm$ 0,07   | <b>1,96</b> $\pm$ 0,18   |
| Càmfora        | 1151 | <b>15,83</b> $\pm$ 0,94  | <b>16,15</b> $\pm$ 0,68  | <b>16,31</b> $\pm$ 0,55  | <b>17,02</b> $\pm$ 1,76  |
| Borneol        | 1174 | <b>9,07 a</b> $\pm$ 0,22 | <b>9,23 b</b> $\pm$ 0,21 | <b>9,76 a</b> $\pm$ 0,27 | <b>9,58 b</b> $\pm$ 0,53 |
| Pinocamfé-cis  | 1177 | <b>1,52</b> $\pm$ 0,14   | <b>1,59</b> $\pm$ 0,22   | <b>1,70</b> $\pm$ 0,35   | <b>1,84</b> $\pm$ 0,17   |
| Verbenona      | 1219 | <b>17,52</b> $\pm$ 1,30  | <b>19,07</b> $\pm$ 1,29  | <b>18,50</b> $\pm$ 1,88  | <b>16,84</b> $\pm$ 2,60  |

$\bar{X}$ : mitjana de les repeticions. DE: Desviació estàndard. En els compostos on cal, valors amb lletres diferents (a, b) expressen diferències significatives.

En el cas del romer, sols es van trobar diferències significatives en el Borneol (en la gràfica, els resultats han sofert la transformació  $Asen\sqrt{x\% / 100}$  per tal de garantir l'homogeneïtat de variàncies):

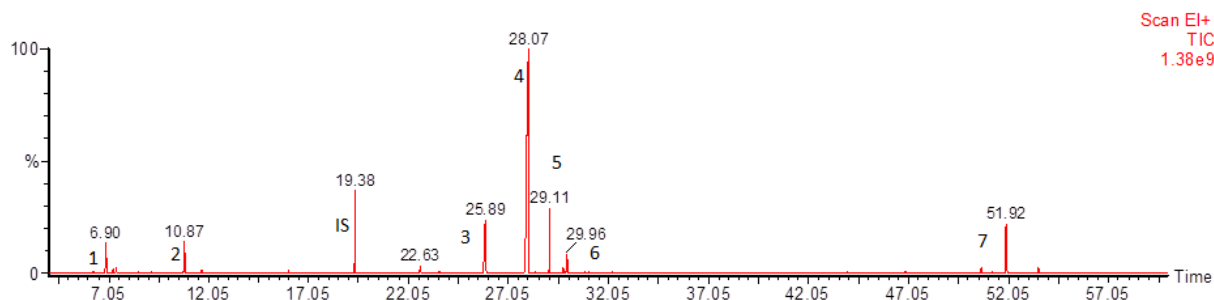


**Figura 11.** Interval basats en el procediment de les menors diferències significatives de Fisher (LSD) per al compost Borneol en l'oli essencial de romer.

El borneol és un compost relativament poc volàtil considerant com a criteri la seua temperatura d'ebullició (212°C). Es per això que s'observa un clar descens quan l'extracció és en fresc, ja que al no perdre tants volàtils, la proporció en borneol és menor en comparació en els tractaments d'assecat on la mostra té pèrdua de volàtils.

#### 4.1.2 ALFÀBEGA

A continuació es mostra el cromatograma obtingut per a l'alfàbega, on apareixen marcats els seus components majoritaris (ordenats per temps de retenció):



**Figura 12.** GC/MS cromatograma complet corresponent a l'alfàbega amb la identificació dels components majoritaris.

(1)  $\alpha$ -piné, (2) 1,8-cineol, (3) Eugenol, (4) Metil eugenol, (5) Bergamoteno, (6) Farnesé i (7) Heptacosà.

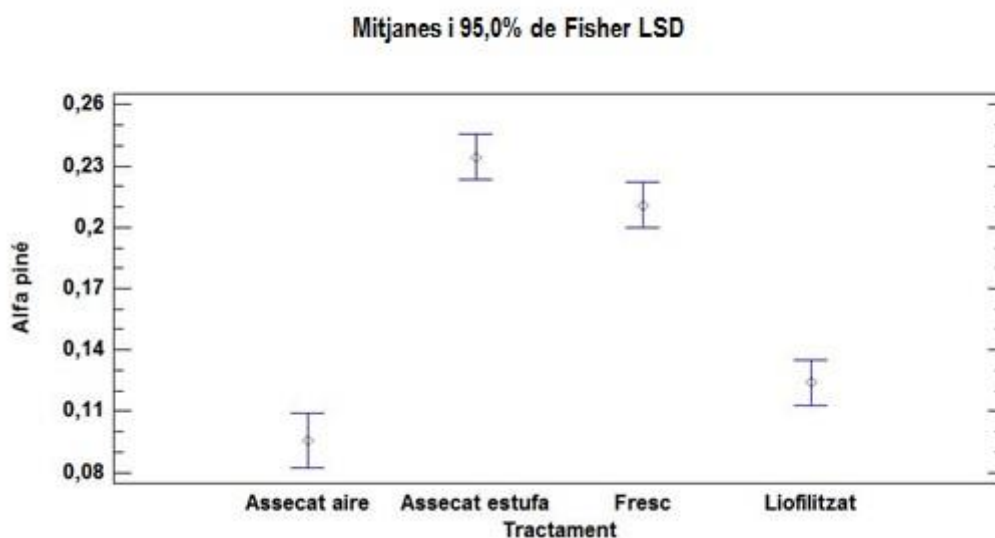
Una vegada fetes les correccions, ja explicades a l'apartat anterior, es va realitzar la taula on s'exposen els resultats obtinguts per a cadascun dels tractaments.

**Taula 6.** Composició química de l'oli essencial d'*Ocimum basilicum* L. Resultats expressats en el tant per cent amb respecte a l'àrea total dels pics del cromatograma obtingut mitjançant GC/FID.

| Compost        | RI   | Tractament                |                           |                           |                           |
|----------------|------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
|                |      | Fresc                     | Liofilitzat               | Assecat Aire              | Assecat Estufa            |
|                |      | $\bar{X} \pm DE$          | $\bar{X} \pm DE$          | $\bar{X} \pm DE$          | $\bar{X} \pm DE$          |
| $\alpha$ -piné | 940  | <b>4,41 a</b> $\pm 0,78$  | <b>1,54 a</b> $\pm 0,24$  | <b>0,92 a</b> $\pm 0,08$  | <b>5,39 a</b> $\pm 0,06$  |
| 1,8-cineol     | 1036 | <b>5,37</b> $\pm 1,03$    | <b>5,38</b> $\pm 1,80$    | <b>6,20</b> $\pm 0,62$    | <b>7,34</b> $\pm 0,69$    |
| Eugenol        | 1356 | <b>9,39 b</b> $\pm 2,57$  | <b>7,67 b</b> $\pm 1,39$  | <b>2,32 a</b> $\pm 0,17$  | <b>1,09 a</b> $\pm 0,83$  |
| Metil eugenol  | 1405 | <b>38,23 b</b> $\pm 7,31$ | <b>45,70 b</b> $\pm 1,67$ | <b>51,22 a</b> $\pm 5,56$ | <b>35,24 a</b> $\pm 9,25$ |
| Bergamoteno    | 1432 | <b>5,66 b</b> $\pm 1,01$  | <b>5,60 b</b> $\pm 0,52$  | <b>8,31 a</b> $\pm 0,45$  | <b>8,79 a</b> $\pm 1,24$  |
| Farnesé        | 1453 | <b>2,41</b> $\pm 0,74$    | <b>2,56</b> $\pm 1,07$    | <b>2,53</b> $\pm 0,05$    | <b>3,34</b> $\pm 1,42$    |
| Heptacosà      | 2680 | <b>3,37 a</b> $\pm 0,21$  | <b>1,98 a</b> $\pm 0,89$  | <b>3,05 b</b> $\pm 0,40$  | <b>2,40 b</b> $\pm 0,51$  |

$\bar{X}$ : mitjana de les repeticions. DE: Desviació estàndard. En els compostos on cal, valors amb lletres diferents (a, b) expressen diferències significatives.

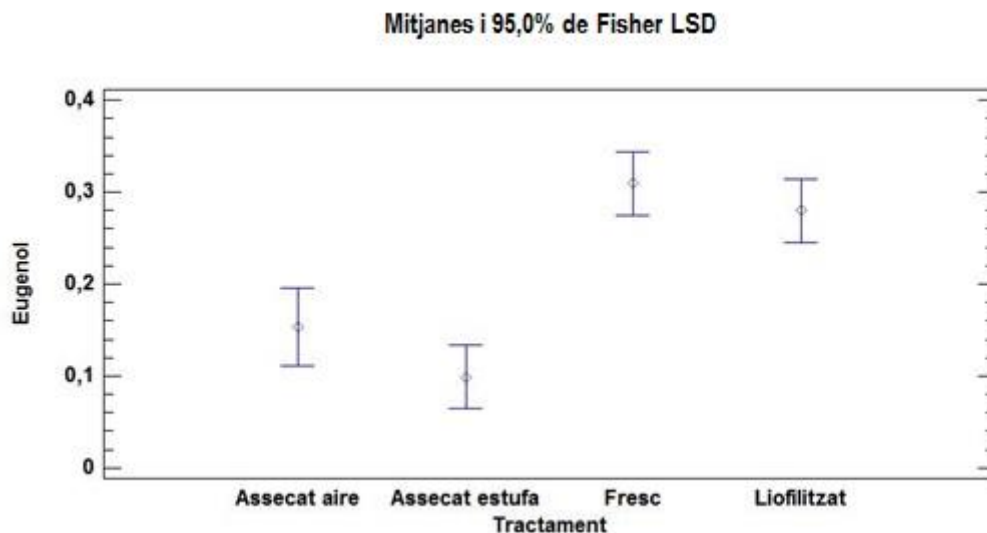
En aquesta planta, les diferències significatives es van trobar al composts  $\alpha$ -piné, Eugenol, Metil Eugenol, Bergamoteno i Heptacosà (en totes les gràfiques, els resultats han sofert la transformació  $Asen\sqrt{x\% / 100}$  per tal de garantir l'homogeneïtat de variàncies):



**Figura 13.** Intervals basats en el procediment de les menors diferències significatives de Fisher (LSD) per al compost  $\alpha$ -piné en l'oli essencial d'alfàbega.

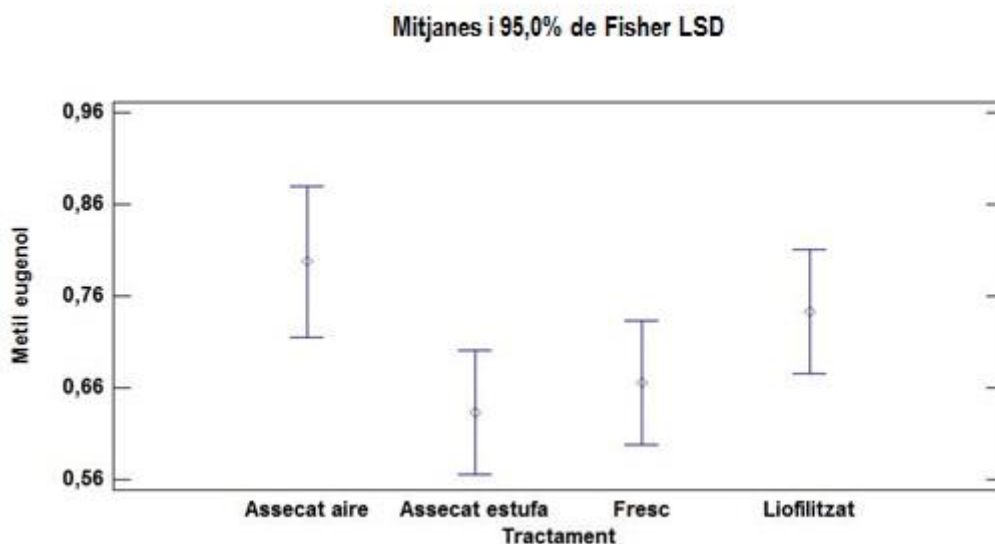
L' $\alpha$ -piné mostra un comportament estrany al llarg dels 4 procediments, ja que té un mínim de proporció quan l'assecat és a l'aire i un màxim quan és en estufa i a la mostra fresca.





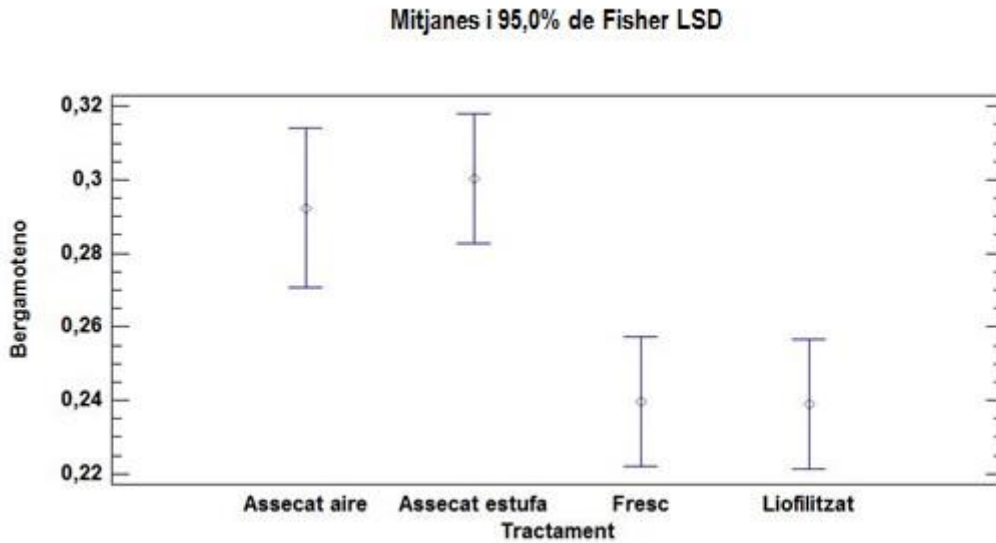
**Figura 14.** Interval basat en el procediment de les menors diferències significatives de Fisher (LSD) per al compost Eugenol en l'oli essencial d'alfàbega.

L'eugenol mostra un clar decreixement amb tractaments d'assecat a l'aire i amb estufa. Aquest comportament ja va ser detectat (Sellami et al., 2010) en l'assecat de fulles de *Laurus nobilis* L., on l'eugenol desapareix pràcticament quan la mostra és assecada a l'aire i en estufa.



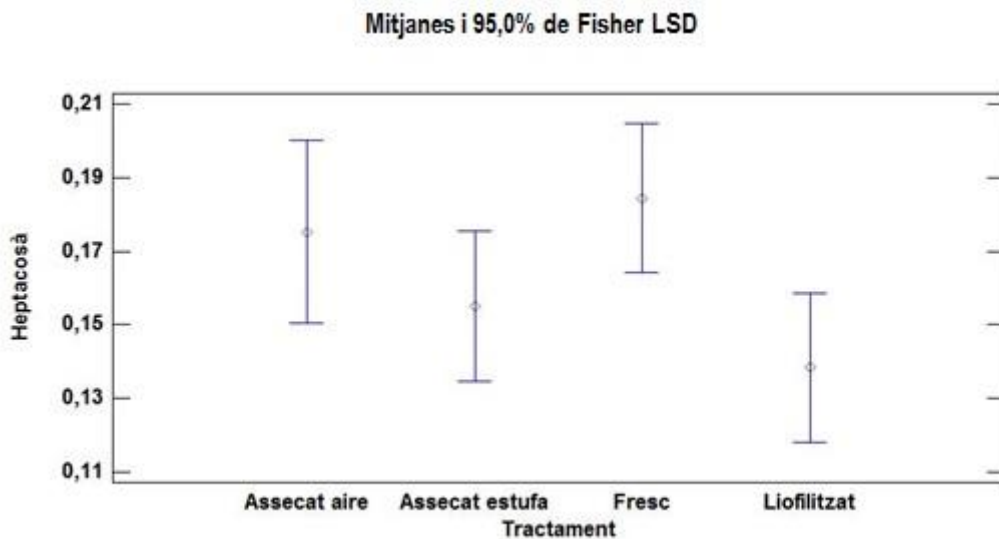
**Figura 15.** Interval basat en el procediment de les menors diferències significatives de Fisher (LSD) per al compost Metil eugenol en l'oli essencial d'alfàbega.

El metil eugenol decreix especialment amb un tractament d'assecat amb estufa, però encara decreixent, continua essent amb diferència el component majoritari en totes les mostres estudiades.



**Figura 16.** Intervals basats en el procediment de les menors diferències significatives de Fisher (LSD) per al compost Bergamoteno en l'oli essencial d'alfàbega.

El bergamoteno es comporta de igual manera que el eugenol en aquest oli essencial.



**Figura 17.** Intervals basats en el procediment de les menors diferències significatives de Fisher (LSD) per al compost Heptacosà en l'oli essencial d'alfàbega.

L'heptacosà té una proporció menor davant tractaments més dràstics com l'assecat a estufa i la liofilització però, malgrat que apareixen diferències significatives, està present en una quantitat prou menuda pel que no es pot considerar rellevant la diferència.

## 4.2 EXTRACCIÓ DE L'OLI ESSENCIAL

A part dels components principals de cadascun dels olis essencials, també es va considerar el rendiment obtingut en cada tractament. El rendiment es va expressar tant en grams d'oli essencial respecte als grams de material processat com respecte als grams de matèria seca de la mostra.

Per a calcular la quantitat d'oli essencial de la mostra, es va fer ús d'un estàndard intern (acetat d'octil) de massa i densitat conegudes. Sabent la quantitat d'estàndard intern utilitzada i la seva àrea als resultats proporcionats pel detector FID, es va fer una correlació per tal d'obtenir la quantitat de la resta de components, els quals tots junts formen l'oli essencial. L'equació empleada va ser la següent:

$$m_{EO} = m_{IS} \times \frac{100 - A(IS)}{A(IS)}$$

On:

$m_{EO}$  és la massa d'oli essencial de la mostra.

$m_{IS}$  és la massa de l'estàndard intern empleada.

$A(IS)$  és l'àrea de l'estàndard intern.

Tenint en compte tant la quantitat d'oli essencial com la quantitat de mostra utilitzada (la processada i la matèria seca de la inicial) es van calcular els rendiments:

**Taula 7.** Rendiments per a l'oli essencial de *Salvia officinalis* L.

| SÀLVIA                                     | Fresc               | Liofilitzat         | Assecat Aire        | Assecat Estufa      |
|--|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
|  | $\bar{X} \pm DE$    | $\bar{X} \pm DE$    | $\bar{X} \pm DE$    | $\bar{X} \pm DE$    |
| % (g oli essencial / g material processat) | 0,346 a $\pm 0,055$ | 1,953 b $\pm 0,621$ | 1,355 b $\pm 0,130$ | 1,401 b $\pm 0,299$ |
| % (g oli essencial / g matèria seca)       | 1,352 $\pm 0,215$   | 1,713 $\pm 0,196$   | 1,657 $\pm 0,212$   | 1,590 $\pm 0,312$   |

$\bar{X}$ : mitjana de les repeticions. DE: Desviació estàndard. En els compostos on cal, valors amb lletres diferents (a, b) expressen diferències significatives.

**Taula 8.** Rendiments per a l'oli essencial de *Rosmarinus officinalis* L.

| ROMER                                      | Fresc               | Liofilitzat         | Assecat Aire        | Assecat Estufa      |
|--|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
|  | $\bar{X} \pm DE$    | $\bar{X} \pm DE$    | $\bar{X} \pm DE$    | $\bar{X} \pm DE$    |
| % (g oli essencial / g material processat) | 0,279 a $\pm 0,038$ | 0,676 b $\pm 0,034$ | 0,511 a $\pm 0,132$ | 0,723 b $\pm 0,154$ |
| % (g oli essencial / g matèria seca)       | 0,909 $\pm 0,123$   | 0,839 $\pm 0,049$   | 0,692 $\pm 0,173$   | 0,956 $\pm 0,197$   |

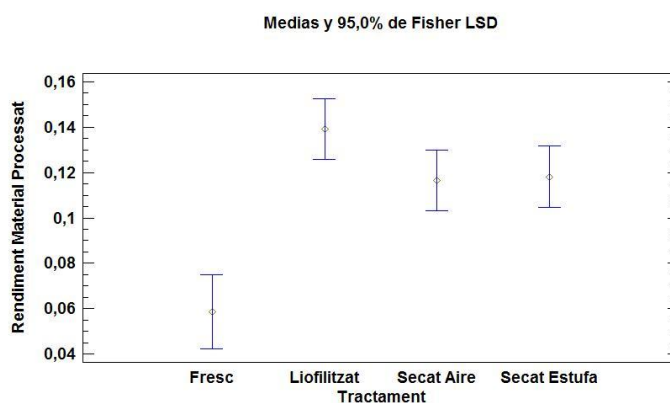
$\bar{X}$ : mitjana de les repeticions. DE: Desviació estàndard. En els compostos on cal, valors amb lletres diferents (a, b) expressen diferències significatives.

**Taula 9.** Rendiments per a l'oli essencial d'*Ocimum basilicum* L.

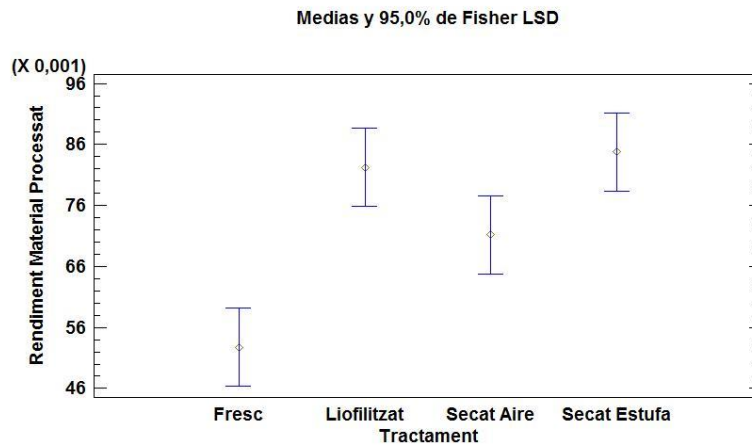
| ALFÀBEGA                                   | Fresc               | Liofilitzat         | Assecat Aire        | Assecat Estufa      |
|--|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
|  | $\bar{X} \pm DE$    | $\bar{X} \pm DE$    | $\bar{X} \pm DE$    | $\bar{X} \pm DE$    |
| % (g oli essencial / g material processat) | 0,010 a $\pm 0,003$ | 0,095 b $\pm 0,011$ | 0,104 b $\pm 0,004$ | 0,075 b $\pm 0,008$ |
| % (g oli essencial / g matèria seca)       | 0,113 $\pm 0,039$   | 0,090 $\pm 0,008$   | 0,111 $\pm 0,005$   | 0,075 $\pm 0,006$   |

$\bar{X}$ : mitjana de les repeticions. DE: Desviació estàndard. En els compostos on cal, valors amb lletres diferents (a, b) expressen diferències significatives.

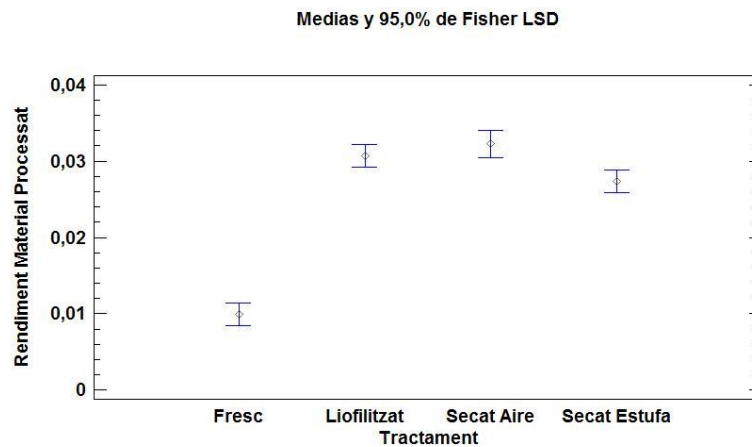
Per el que respecta als rendiments referits al tant per cent d'oli essencial respecte a la quantitat de matèria seca de la mostra, ningun resultat presenta diferències significatives respecte als demés, el que vol dir que s'extrau pràcticament la mateixa quantitat d'oli essencial independentment del tractament utilitzat per a la conservació de la planta. Però, com era d'esperar, sí que existeixen diferències significatives en els rendiments referits als tant per cent d'oli essencial respecte a la quantitat de material processat. En l'extracció en fresc, es destil·la una major quantitat de material ja que l'aigua de la mostra no s'ha eliminat com ocorre en els demés tractaments.



**Figura 18.** Intervals basats en el procediment de les menors diferències significatives de Fisher (LSD) per rendiment d'oli essencial de sàlvia respecte a la quantitat de material processat.



**Figura 19.** Intervals basats en el procediment de les menors diferències significatives de Fisher (LSD) per rendiment d'oli essencial de romer respecte a la quantitat de material processat.



**Figura 20.** Intervals basats en el procediment de les menors diferències significatives de Fisher (LSD) per rendiment d'oli essencial d'alfabega respecte a la quantitat de material processat.

## 5. CONCLUSIONS

- 1) Els olis essencials són substàncies molt demandades i valorades tant en la indústria alimentària com en la farmacèutica, per tant s'ha de respectar la conservació dels components majoritaris i característics de l'oli quan tractem la planta. En molts casos el valor comercial de l'oli es correspon amb el tant per cent d'algun dels composts existents.
  - a. En la sàlvia, no s'observen canvis en els compostos majoritaris, que caracteritzen i donen valor a l'oli essencial, però sí algunes pèrdues en components minoritaris quan la planta es tractada mitjançant els diferents tipus d'assecat. És per això que en aquest cas el tractament d'assecat es pot realitzar sense pèrdues en el valor comercial del seu oli essencial comparat amb la planta fresca.
  - b. En el romer existeix una alta homogeneïtat i estabilitat entre les quantitats i proporció dels diferents composts que formen els olis essencials al llarg de les mostres tractades pels diferents tractaments d'assecat. Per tant, s'arriba a la conclusió que el romer pot patir els tractaments pertinents si la extracció del seu oli essencial no pot ser en fresc, sense perill de canvis importants en rendiment i composició.
  - c. En l'alfàbega, el component majoritari continua essent el metil eugenol després dels tractaments d'assecat, però aquest decreix en algun tractament en comparació amb el producte fresc. Ocorre el mateix en el cas de l'eugenol, clarament deprimat després dels tractaments d'assecat a l'aire i en estufa. Aquests casos poden comportar una pèrdua del valor comercial de l'oli essencial ja que ambdues substàncies són característiques del perfil olfatiu de la planta.
- 2) Com s'ha observat als resultats, el rendiment d'oli essencial referit a la matèria seca de la mostra empleada, és pràcticament el mateix per a cadascun dels tractaments en cada planta, és a dir, s'extrau la mateixa quantitat d'oli essencial d'una mateixa mostra independentment del tractament utilitzat. Aleshores, el destil·lat del producte fresc, no és rentable quan es volen obtenir gran quantitat d'oli essencial (tant industrialment com a nivell de laboratori), ja que es deurien de realitzar moltes més operacions d'extracció degut al seu elevat pes. El tractament d'assecat tant a l'aire com a estufa, permet treballar amb quantitats de matèria primera més menudes, estalviant així tant en operacions d'extracció com en emmagatzemament i transport.
- 3) L'operació de liofilització no ha resultat diferencial respecte als altres tractaments d'assecat. En alguns casos els resultats obtinguts de les mostres liofilitzades s'han semblat més a les de les mostres seques, però no han existit diferències significatives i contundents com per a justificar l'ús de la tècnica, molt més costosa que les d'assecat convencional.

## 6. BIBLIOGRAFIA

- ABOU EL-SOUD N.H., DEABES M., EL-KASSEM L.A. AND KHALIL M. (2015). *Chemical Composition and Antifungal Activity of Ocimum basilicum L. Essential Oil*. OA Maced J Med Sci. 2015 Sep 15; 3(3):374-379.
- ALLEN, D.J. *Salvia officinalis*. *The IUCN Red List of Threatened Species 2014*.
- ANTAL, T., FIGIEL, A., KEREKES, B. AND SIKOLYA, L. (2011) *Effect of drying methods on the quality of the essential oil of spearmint leaves (Mentha spicata L.)*. Dry Technol 29(15):1836–1844
- ASEKUN, O.T., GRIERSON, D.S. AND AFOLAYAN, A.J. (2007). *Effects of drying methods on the quality and quantity of the essential oil of Mentha longifolia L. subsp. capensis*. Food Chem 101(3):995–998
- BARTLEY, J.P. AND JACOBS, A.L. (2000). *Effects of drying on flavour compounds in Australian-grown ginger (Zingiber officinale)*. J Sci Food Agric 80(2):209–215
- BEN FARHAT, M., JORDÁN, M., CHAOUECH-HAMADA, R., LANDOULSI, A. AND SOTOMAYOR, J. (2009). *Variations in Essential Oil, Phenolic Compounds, and Antioxidant Activity of Tunisian Cultivated Salvia officinalis L.* . J. Agric. Food Chem., Vol. 57, No. 21, 2009.
- BRUNI, R., BELLARDI, M. G. AND PARRELLA, G. (2015). *Change in Chemical Composition of Sweet Basil (Ocimum basilicum L.) Essential Oil Caused by Alfalfa mosaic virus*. Phytopathol 164 (2016) 202–206 2015 Blackwell Verlag GmbH.
- CAÑIGUERAL, S. *Plantas medicinales y drogas vegetales para infusión y tisana*, Milán 1998.
- CHALCHAT, J. C., MICHELET, A. AND PASQUIER, B (1997). *Study of Clones of Salvia officinalis L. Yields and Chemical Composition of Essential Oil*. Flavour and Fragrance Journal, Vol. 13, 68-70 (1998).
- DABRIO, M.V., ALBAIGUÉS, J., CLEMENTE, A.E., GASCÓ, L., GARCÍA, J.A., GELPÍ, E. y MARTÍNEZ R. (1973). *Cromatografía de gases* (vol. II) Ed. ALHAMBRA. 223 pp.
- DAMYANOVA. S., MOLLOVA, S., STOYANOVA, A. AND GUBENIA, O. (2016). *Chemical composition of Salvia officinalis essential oil from Bulgaria*. Ukrainian Food Journal. 2016. Volume 5. Issue .
- DENG, Y., LUO, Y., WANG, Y., YUE, J., LIU, Z., ZHONG, Y., ZHAO, Y., AND YANG, H. (2014). *Drying-induced protein and microstructure damages of squid fillets affected moisture distribution and rehydration ability during rehydration*. Journal of Food Engineering, 123, 23-31.
- FERNANDEZ-POLA, J. *Cultivo de plantas medicinales, aromáticas y condimenticias*, Barcelona 1996.

- FERREIRA, J.F.S. AND LUTHRIA, D.L. (2010). *Drying affects artemisinin, dihydroartemisinic acid, artemisinic acid, and the antioxidant capacity of Artemisia Annua L. leaves*. J Agric Food Chem 58(3):1691–1698
- GACHKAR, L., YADEGARI, D., REZAEI, M.B., TAGHIZADEH, M., ASTANEH, S.A. AND RASOOLI, I. (2006). *Chemical and biological characteristics of Cuminum cyminum and Rosmarinus officinalis essential oils*. Food Chemistry 102 (2007) 898–904.
- GARCÍA-SEGURA, J.M., GAVILANES, J.G., MARTÍNEZ DEL POZO, A., MONTERO, F., OÑADERRA, M. Y VIVANCO F. (1996). *Técnicas instrumentales de análisis en bioquímica*. Ed. SÍNTESIS, SA. Madrid. 398 pp.
- GEKAS, V., ORPHANIDES, A. AND GOULAS, V. (2014). *Drying Technologies: Vehicle to High-Quality Herbs*. Food Eng Rev (2016) 8:164–180 DOI 10.1007/s12393-015-9128-9.
- GHASEMI PIRBALOUTI, A., MAHDAD, E. AND CRAKER, L. (2013). *Effects of drying methods on qualitative and quantitative properties of essential oil of two basil landraces*. Food Chem 141(3): 2440–2449
- HUANG, L. L., ZHANG, M., YAN, W. Q., MUJUMDAR, A. S., AND SUN, D. F. (2009a). *Effect of coating on post-drying of freeze-dried strawberry pieces*. Journal of Food Engineering, 92, 107-111.
- JOSHI, R. (2014). *Chemical composition and antimicrobial activity of the essential oil of Ocimum basilicum L. (sweet basil) from Western Ghats of North West Karnataka, India*. Ancient Science of Life, July-Sept, 2014, Vol.33(3), p.151 [Revista Peer Reviewed].
- LUQUE DE CASTRO, M.D., JIMÉNEZ-CARMONA, M.M. AND FERNÁNDEZ-PÉREZ, V. (1999). *Towards more rational techniques for the isolation of valuable essential oils from plants*. TrAC Trend Anal Chem 18(11):708–716
- MARÍN, M. (2014). *Aplicació de la tècnica d'extracció Likens-Nickerson (SDE) a productes naturals: poma Fuji i poma Golden*. Tesis. Universitat Politècnica de Catalunya. 94 pp.
- MUÑOZ, F. *Plantas medicinales y aromáticas: estudio, cultivo y procesado*. 1996
- NAPOLI, E.M., CURCURUTO, G. AND RUBERTO, G (2010). *Screening of the essential oil composition of wild Sicilian rosemary*. Biochemical Systematics and Ecology 38 (2010) 659–670.
- OKOH, O.O., SADIMENKO A.P. AND AFOLAYAN A.J. (2009). *Comparative evaluation of the antibacterial activities of the essential oils of Rosmarinus officinalis L. obtained by hydrodistillation and solvent free microwave extraction methods*. Food Chemistry 120 (2010) 308–312.
- OMIDBAIGI, R., SEFIDKON, F. AND KAZEMI F. (2004). *Influence of drying methods on the essential oil content and composition of Roman chamomile*. Flavour Fragr J 19(3):196–198



- PISANO, R., BARRESI, A. A., AND FISSORE, D. (2011). *Innovation in monitoring food freeze drying*. *Drying Technology*, 29, 1920-1931.
- RAŠKOVIĆ et al. (2014): *Antioxidant activity of rosemary (Rosmarinus officinalis L.) essential oil and its hepatoprotective potential*. *BMC Complementary and Alternative Medicine* 2014 14:225.
- RATTI, C. (2001) *Hot air and freeze-drying of high-value foods: a review*. *J Food Eng* 49(4):311–319
- RENOBALES, G Y SALLÉS, J. *Plantas de interés farmacéutico*. © 2001.
- RODRIGUEZ, J., MELO, E.C., MULET, A. AND BON, J. (2013). *Optimization of the antioxidant capacity of thyme (Thymus vulgaris L.) extracts: management of the convective drying process assisted by power ultrasound*. *J Food Eng* 119(4):793–799
- SACCHETTI, G., MAIETTI, S., MUZZOLI, M., SCAGLIANTI, M., MANFREDINI, S., RADICE, M. AND BRUNI, R. (2005). *Comparative evaluation of 11 essential oils of different origin as functional antioxidants, antiradicals and antimicrobials in foods*. *Food Chemistry*, 2005, Vol.91(4), pp.621-632.
- SAJJADI, E.S. (2006). *Analysis of the essential oils of two cultivated basil (Ocimum basilicum L.) from Iran*. *DARU Volume* 14, No. 3, 2006.
- SALIDO, S., ALTAREJOS, J., NOGUERAS, M., SÁNCHEZ, A. AND LUQUE, P. (2003). *Chemical Composition and Seasonal Variations of Rosemary Oil from Southern Spain*. *Journal of Essential Oil Research*, 15:1, 10-14, DOI: 10.1080/10412905.2003.9712248.
- SANTACATALINA, J. V., RODRÍGUEZ, O., SIMAL, S., CÁRCEL, J. A., MULET, A., & GARCÍA-PÉREZ, J. V. (2014). *Ultrasonically enhanced low-temperature drying of apple: Influence on drying kinetics and antioxidant potential*. *Journal of Food Engineering*, 138, 35-44.
- SELLAMI, I.H., WANNES, W.A, BETTAIEB, I., BERRIMA, S., CHAHED, T., MARZOUK, B. AND LIMAM, F. (2010). *Qualitative and quantitative changes in the essential oil of Laurus nobilis L. leaves as affected by different drying methods*. *Food Chemistry* 126 (2011) 691-697.
- SOYSAL, Y. (2004). *Microwave drying characteristics of parsley*. *Biosyst Eng* 89(2):167–173
- SOYSAL, Y. AND ÖZTEKIN, S. (2001). *Technical and economic performance of a tray dryer for medicinal and aromatic plants*. *Journal of Agricultural Engineering Research*, 79, 73-79.
- TELCI, I., BAYRAM, E., YILMAZ, G. AND AVCI, B. (2006). *Variability in essential oil composition of Turkish basil (Ocimum basilicum L.)*. *Biochemical Systematics and Ecology* 34 (2006) 489e497.

ZHANG, M., TANG, J. M., MUJUMDAR, A. S., & WANG, S. (2006). *Trends in microwave related drying of fruits and vegetables*. Trends in Food Science and Technology, 17, 524-534.

ZOUBIRI, S. AND BAALIOUAMER, A. (2011). *Chemical composition and insecticidal properties of some aromatic herbs essential oils from Algeria*. Food Chemistry 129 (2011) 179–182.