

Opinnäytetyö (AMK)

Bio- ja elintarviketekniikka

Elintarviketekniikka

2016

Mika Parviainen

# VÄINÖNPUTKEN TUTKIMINEN JA VAIKUTTAVIEN AINEIDEN TISLAAMINEN

**TURKU AMK**   
TURKU UNIVERSITY OF  
APPLIED SCIENCES

OPINNÄYTETYÖ (AMK) | TIIVISTELMÄ

TURUN AMMATTIKORKEAKOULU

Bio- ja elintarviketekniikka | Elintarviketekniikka

Kevät 2016 | 41

Ohjaaja: Liisa Lehtinen, yliopettaja, Turun ammattikorkeakoulu

Mika Parviainen

# VÄINÖNPUTKEN TUTKIMINEN JA VAIKUTTAVIEN AINEIDEN TISLAAMINEN

Opinnäytetyön tavoitteena oli tutkia väinönputkea, *angelica archangelica*, yleisesti ja perehtyä sen sisältämän haihtuvan öljyn erottamiseen tislauksen avulla. Tislauksen avulla selvitettiin juurien ja siemenien öljyn saantoprosentit.

Väinönputki on luonnonvaraisesti Lapissa kasvava aromaattinen putkikasvi, joka voi kasvaa jopa 2,5-metriseksi. Se kuolee kukittuaan, mutta viljeltäessä sen ikää voidaan pidentää leikkaamalla kukkavarret. Sitä hyödynnetään niin teollisuudessa kuin myös yksityiskäytössä. Alkoholiteollisuus käyttää hyödyksi sen juurien ja siemenien sisältämää arvokasta öljyä liköörien ja ginien mausteena. Yksityiskäytössä käytetään myös varsia ja lehtiä.

Öljyn erottamiseen käytettiin vesitislausta, jossa väinönputken siemeniä tai juuria kiehutettiin veden kanssa. Määritetyt öljyn saantoprosentit täsmäsivät osittain kirjallisuusarvoihin. Tislattut öljynäytteet analysoitiin Luonnonvarakeskuksessa kaasukromatografilla, jolla selvitettiin kunkin näytteen runsaimmat komponentit.

Omaa tisluslaitteistoa rakennettaessa tislaukattilan kannattaa olla mahdollisimman suuri, koska öljyn saantoprosentti on erittäin pieni. Kertaalleen tislattu aromipitoinen vesi kannattaa myös kierrättää takaisin tislaukattilaan parantaakseen saantoa.

## ASIASANAT:

väinönputki, *Angelica archangelica*, tislauk, vesitislauk, öljy, haihtuva öljy, eteerinen öljy

BACHELOR'S THESIS | ABSTRACT

TURKU UNIVERSITY OF APPLIED SCIENCES

Biotechnology and Food Technology | Food Technology

Spring 2016 | 41

Instructor: Liisa Lehtinen, Principal Lecturer, Turku University of Applied Sciences

Mika Parviainen

## STUDY OF GARDEN ANGELICA AND DISTILLATION OF ITS ESSENTIAL OIL

The aim of this Bachelor's Thesis was to investigate garden angelica, *Angelica archangelica*, and specify the distillation process settings required to separate its essential oil. The yield percentages of root and seed oil were determined.

Garden angelica is an aromatic vascular plant which grows wild in Lapland and can reach a height of 2.5 meters. It dies after blooming, but can be cultivated longer by snipping off flowers. Garden angelica is utilized in industry and in personal use. The alcohol industry utilizes its essential oils to flavor gins and liqueurs. Stems and leaves are used by private persons.

Simple water distillation was used to separate essential oil from roots and seeds. The determined yields partly matched numbers found in the literature. The distilled samples were analyzed by gas chromatography which provided information about the composition of the essential oils. The analyses were conducted by Natural Resources Institute Finland.

When building a distillation apparatus for personal use, the distillation tank should be as large as possible because the yield is extremely low. Distilled aromatic water should be circulated back into the distillation tank to increase the yield of essential oil.

### KEYWORDS:

garden angelica, *Angelica archangelica*, distillation, water distillation, essential oil

# SISÄLTÖ

<b>1 JOHDANTO</b>	<b>6</b>
<b>2 VÄINÖNPUTKI, <i>ANGELICA ARCHANGELICA</i></b>	<b>7</b>
2.1 Sarjakukkaiskasvien heimo, <i>Apiaceae</i>	7
2.2 Väinönputken tuntomerkit	7
2.3 Kasvualusta	8
2.4 Viljely	8
2.5 Levinneisyys	10
2.6 Etymologia	10
2.7 Historia	11
<b>3 VÄINÖNPUTKEN SISÄLTÄMIEN YHDISTEIDEN KEMIAA</b>	<b>13</b>
3.1 Aromiyhdisteet	13
3.1.1 Eteeriset öljyt	13
3.1.2 Kumariinit	14
3.2 Muut aineet	17
<b>4 VÄINÖNPUTKEN HYÖDYNTÄMINEN</b>	<b>19</b>
4.1 Hyödyntäminen lääkeaineena	19
4.1.1 Lääkekäyttö ihmisillä	20
4.1.2 Lääkekäyttö eläimillä	21
4.2 Hyötykäyttö elintarvikkeena	21
4.3 Hyötykäyttö teollisuudessa	22
<b>5 HAIHTUVIEN ÖLJYJEN ERISTYSMENETELMÄT</b>	<b>23</b>
5.1 Tislaus	23
5.1.1 Vesitislaus	24
5.1.2 Höyrytislaus	24
5.2 Muut menetelmät	24
5.2.1 Absorptio	25
5.2.2 Uttaminen nesteellä	25
5.2.3 Uttaminen kaasulla	25
5.2.4 Ylikriittinen nesteuutto	26
<b>6 TISLAUSTEN TOTEUTUS JA ASETUKSET</b>	<b>27</b>

6.1 Tislauslaitteen kokoonpano	27
6.2 Juurten ja siemenien esikäsittely	28
6.3 Väinönputkiaineksen käyttäytyminen keittopullossa	29
6.4 Tisleen kerääminen	29
6.5 Tislauksen kesto	30
6.6 Öljyn erottaminen	30
6.7 Öljyjen analysointi	32
<b>7 TULOKSET</b>	<b>34</b>
7.1 Öljyn sisältämien komponenttien vertailu aiempaan tutkimukseen	35
<b>8 YHTEENVETO</b>	<b>38</b>
<b>9 LÄHTEET</b>	<b>39</b>

## LIITTEET

- Liite 1. Näytteistä määritetyt kokonaisionikromatogrammit  
 Liite 2. Taulukoidut tiedot kokonaisionikromatogrammeista

## KUVAT

Kuva 1. Bergapteenin ja ksantotoksiinin rakenneraakavat (19).....	16
Kuva 2. Yksinkertainen tislauslaitteisto (38).....	23
Kuva 3. Käytetty tislauslaitteisto.....	28
Kuva 4. Öljyn ja veden rajapinta erotusvaiheessa.....	30
Kuva 5. Öljyn ja veden rajapinta erotussuppilon varsiosassa.....	31
Kuva 6. Kokonaisionikromatogrammi yhdestä öljynäytteestä.....	32

## TAULUKOT

Taulukko 1. Vertailu väinönputken ja nokkosen kivennäisainepitoisuuksista, mg/kg kuiva-ainetta (3).	18
Taulukko 2. Siemen- ja juuritislauksen öljyn saantoprosentit.	34
Taulukko 3. Näytteistä tunnistettujen komponenttien osuudet kokonaisionikromatogrammeista.	36
Taulukko 4. Kirjallisuusarvoja väinönputken öljyn komponenteista (15) (40).	36

# 1 JOHDANTO

Tämän opinnäytetyön on tilannut yksityinen henkilö Turun ammattikorkeakoululta. Väinönputki on ollut jo useamman vuoden hänen intohimonsa ja hän kasvattaa sitä pihapiirissään. Perimmäisenä ajatuksena on rakentaa myöhemmin oma kotikäyttöinen tislaamo väinönputken sisältämän öljyn erottamiseksi.

Työn tarkoituksena oli kerätä tietoa väinönputkesta, *angelica archangelicasta*, yleisellä tasolla ja tutustua sen sisältämän haihtuvan öljyn tislaukseen juurista ja siemenistä.

Tislaukset suoritettiin Turun Ammattikorkeakoulun laboratoriotiloissa, joista löytyi tarvittavat laitteet ja tarvikkeet. Tislatut öljynäytteet analysoitiin Luonnonvarakeskuksessa (Luke) kaasukromatografilla, jolla selvitettiin kunkin näytteen prosentuaalisesti suurimmat komponentit. Tuloksia verrattiin kirjallisuusarvoihin.

Väinönputki on pitkän historian omaava aromaattinen perinnekasvi, jonka lääkinnällisestä käytöstä on merkkejä jo 1300-luvulta. Sen sisältämää öljyä käytetään muun muassa alkoholiteollisuudessa ginien ja liköörien mausteena. Yksityiskäytössä siitä hyödynnetään myös lehdet ja varret.

Tislausprosessi toteutettiin kokeiluperiaatteella, jolla pyrittiin aina parantamaan ja tehostamaan tislausta seuraavalla kerralla. Lopuksi parametrien selvittyä, tislattiin vielä siemeniä sekä vanhoja ja tuoreita juuria. Kustakin näytteestä tislattiin kaksi rinnakkaisnäytettä.

Teoriaosuudessa perehdyttiin muun muassa väinönputken tuntomerkkeihin, levinneisyyteen ja historiaan. Lisäksi selvitettiin haihtuvan öljyn ja muiden yhdisteiden kemialla. Käytiin myös läpi väinönputken hyötykäyttöä teollisuudessa, ihmisillä ja eläimillä.

## 2 VÄINÖNPUTKI, *ANGELICA ARCHANGELICA*

### 2.1 Sarjakukkaiskasvien heimo, *Apiaceae*

*Apiaceae*-heimoon lukeutuu jopa 400 eri kasvisukua sisältäen noin 3 000 lajia, joita löytyy ympäri maailmaa monista eri elinympäristöistä. Suurin osa kasvaa kuitenkin pohjoisen lauhkealla vyöhykkeellä. Suomessa voi törmätä luonnossa 50:een eri sarjakukkaiskasviin (1). Yhteistä kaikille heimon kasveille on sateenvarjomainen kukinto, joka koostuu useasta samasta varren kohtaa kasvavasta yksittäisestä kukasta. (2)

Sarjakukkaiskasvit tunnetaan parhaiten ruoanlaitossa käytetyistä tutuista kasveista, kuten esimerkiksi porkkanoista, persiljasta ja selleristä. Samaan heimoon luetaan myös useita erittäin myrkyllisiä kasveja, kuten myrkkukatko, *Conium maculatum* ja -keiso, *Cicuta virosa*. Esimerkkejä mauste- ja yrttikasveista ovat muun muassa kumina, *Carum carvi* ja Väinönputki, *Angelica Archangelica*. (1)

### 2.2 Väinönputken tuntomerkit

Väinönputki on suurikokoinen aromaattinen putkikasvi, jonka pituus vaihtelee täysikasvuisena 100 cm:n ja 250 cm:n välillä (3) (4) (5). Aromaattisuutensa johdosta koko kasvi tuoksuu, myös juuret. Luonnonvaraisena sen pituus jää lyhyeksi, mutta optimaalisissa oloissa kasvatetut yksilöt voivat yltää maksimipituuteensa. Väinönputkella on ontto varsi ja sen juurakko on lyhyt, mutta pääjuuresta erkanee useita ohuita ja pitkiä juuria. Sillä on suuret sahalaitaiset vaaleanvihreät lehdet, jotka ovat 2–3 kertaa parilehtiset ja päätölehdykkä on kolmiliuskainen. (3) (4) Kukinto on suuri, pallomainen muodostelma, joka koostuu 20–40:stä yksittäisestä kukasta. Väriltään tämä näyttävä muodostelma on kellertävänvihreä. (6) (7)

Väinönputki on monivuotinen kasvi, joka elää normaalisti kolme vuotta, mutta saattaa elää jopa viisivuotiaaksi (8). Ensimmäisen vuoden aikana sen taimien kasvu on vähäistä. Toisena vuotena vain kehittyneimmät yksilöt kukkivat ja sen myötä kuolevat pois. Tavallisesti väinönputken elinkaari kuitenkin päättyy kolmannen kasvukauden jälkeen. (9)

Karhunputki, *Angelica sylvestris*, on väinönputkelle samaa sukua, ja ne muistuttavat toisiaan erehdyttävän paljon. Niillä on kuitenkin muutamia selviä eroavaisuuksia liittyen rakenteeseen ja tuoksuun. Väinönputki on vankkarakenteisempi, ja kasvusto on rehevämpi. (10) Lehtien eroavaisuus näkyy päätölehdykässä, joka on väinönputkella kolmiliuskainen ja karhunputkella liuskaton (7) (11). Väinönputken kukinto on näyttävän pallomainen, kun taas karhunputkella se on puolipallo. Karhunputken mieto ja imelä tuoksu ovat selvästi tunnistettavissa verrattaessa väinönputken miellyttävän aromaattisen ryytimäiseen tuoksuun. (10)

### 2.3 Kasvualusta

Luonnonvaraisena väinönputken tavanomainen elinpaikka on kostea ja valoisa, ja se sijaitsee purojen ja jokien varsilla. Sitä voidaan tavata myös lähteiköissä, lehdoissa ja tuoreilla niityillä. (6) (10) Otollisin maaperä luonnossa on paksu humus, jonka vieressä on ravinteita jatkuvasti kuljettava vesistö. Tällaisissa paikoissa maaperän happamuus on pH-arvoltaan noin 5, joka indikoi erittäin runsasravinteisesta kasvualustasta. (3) Humuksella tarkoitetaan eloperäistä eli orgaanista ainetta, joka sisältää hiiltä. Se on osa luonnollista vesiekosysteemiä ja se on saanut alkunsa hajonneesta eläin- ja kasviaineksesta. (12)

### 2.4 Viljely

Väinönputken ulkoilmaviljelyssä olisi suotavaa käyttää optimaalista kasvualustaa, joka on humuspitoinen, rikkaruohoton ja kostea multamaa (3). Kasvihuoneoloissa viljely voidaan toteuttaa myös hiekka-alustalla, koska sen on

todettu antavan laadultaan paremman sadon verrattaessa turvealustaan. Hiekka on myös helposti erotettavissa juurista niiden pesuvaiheessa. (13)

Siemenet kylvetään syksyllä heti kypsymisen jälkeen. Siemenet peitetään ohuella, noin 3–5 mm:n paksuisella, kerroksella multaa. (3) (5) Kylvö voidaan toteuttaa avomaalla riviharjuihin tai kasvihuoneoloissa kennostoihin. Istutusvalmiit yksilöt ovat noin 7–10 cm korkeita ja ne istutetaan 30–40 cm:n välein riviharjuun harjujen välien ollen noin 80 cm. Harjuviljelyä suositellaan juurten noston helpottamisen vuoksi. (4) (5)

Ennen varsinaista viljelyä väinönputken tuleva kasvualusta tulisi lannoittaa käyttäen karjanlantaa, kompostia tai yleislannoitteita. Kompostin käytössä sen suositusmäärä on 4–5 kg/m<sup>2</sup>. (4) (14) Karjanlantaa käytettäessä muu lannoitustarve ei ole niin suuri. Yleislannoitteet, joita käytetään viljelyn aikana, sisältävät yleisesti typpeä, fosforia ja kaliumia. (3) Voimakkaan multapitoinen maa vähentää lannoitustarvetta merkittävästi (14).

Rikkaruohot eliminoidaan käyttämällä joko mekaanisia ja kemiallisia menetelmiä (3). Viljeltäessä on suositeltavaa käyttää kateaineita, sillä se lisää merkittävästi juurisatoa. Tehokkaimmaksi todetut kateaineet ovat Kittilässä teetetyn tutkimuksen mukaan musta muovi ja tuore ruoho. (14) Kukkavarret tulee katkoa heti niiden muodostumisen jälkeen, koska niiden kasvu heikentää juurten laatua ja päättää väinönputken elinkaaren. Muutamia yksilöitä kuitenkin jätetään kasvavamaan katkomatta kukkavarsia, jotta viljelyyn tarkoitettuja siemeniä saadaan tuotettua. (3)

Tuoreita lehtiä voi alkaa korjata jo 3–4 viikkoa lumen sulamisen jälkeen (4) (14). Lehdet ja varsi ovat maukkaimmillaan alkukesästä (3). Juuret voidaan nostaa maasta syyskuussa tai varhain keväällä ennen kasvukauden alkamista (4) (14). Juuret pitää pestä ja kuivattaa ennen kuljettamista jatkokäyttöön (3).

## 2.5 Levinneisyys

Väinönputki on ainoa hyötykasvi, joka kasvaa luonnonvaraisena pohjoisen napapiirin pohjoispuolella eli alueilla, joissa vietetään kaamosta ja yötöntä yötä (4). Euroopassa sitä tavataan Pohjoismaiden pohjoisosissa ja Venäjällä. Se on levinnyt myös Aasiaan, Pohjois-Amerikkaan ja Grönlantiin. (3) (6) Alunperin väinönputki on levinnyt munkkien mukana pohjoisesta etelään viljelykasviksi tarkoitettuna. Nykyään sen pääasialliset viljelymaat ovat Keski-Euroopan maat Unkari, Ranska, Hollanti ja Belgia. (14)

Suomessa väinönputki kasvaa luonnonvaraisena Lapissa Enontekiön ja Inarin alueilla. Oulun eteläpuolisilla alueilla väinönputki on rauhoitettu. (3) (6) Harvinaisempia esiintymiä löytyy Kemijoen ja Torniojoen varsilta. Etelä-Suomesta Somerniemen paikkakunnalta löydettiin vuonna 1957 paikallinen väinönputkiesiintymä. (6) Siellä se kasvaa lähteikköalueilla, mutta toistaiseksi ei ole tiedossa miten ja milloin se on sinne alunperin levinnyt (3). Väinönputkesta on myös muita villikantoja pitkin Eurooppaa, esim Liettuassa (15).

## 2.6 Etymologia

Väinönputken latinankielisen nimen, *Angelica Archangelican*, uskotaan olevan peräisin keskiajalta, jolloin rutto riehui Euroopassa. Kreikan kielen sana "angelos" tarkoittaa sanansaattajaa, ja tuolloin arkkienkeli Mikaelin uskottiin ilmestyneen muuan norjalaiselle munkille ja kertoneen tälle, että väinönputki on parannuskeino ruttoon. (16) Ei siis ihme, että väinönputkea kutsutaan enkelten yrtiksi. Nimi näkyy useissa käännöksissä, kuten esim. englanniksi holy ghost tai garden angelica, saksaksi engelwurz ja ranskaksi archangelique.

Toisen käsityksen mukaan nimen alkuperän uskotaan liittyvän väinönputken kukinta-aikaan, jolloin vietettiin vanhan kalenterin mukaan arkkienkeli Mikaelin juhlaa (8). Suomenkielen nimitys liittyy vankasti Kalevalan tarusankari Väinämöiseen, jonka nimen Lönnrot rinnasti väinönputkeen (6).

## 2.7 Historia

Väinönputken tehokkuuden rohtokasvina huomasivat viikingit jo yli tuhat vuotta sitten keskiajalla Norjassa. Sieltä luostarimunkit levittivät väinönputkitietoisuutta Keski-Euroopan luostareille (3) ja rupesivat viljelemään sitä lääkinnälliseen tarkoitukseen 1300-luvulla. Pohjois-Euroopassa saamelaisten, norjalaisten ja islantilaisten keskuudessa sillä on ollut vankka rooli vihannes-, mauste- ja rohdoskasvina. (6) Islannissa ja Färsearilla se oli useimmiten ainut viljelty kasvi. Grönlannissa väinönputki oli ainut vihannes, jota eskimot söivät. (3) Mikäli väinönputkea löytyi pihapiiristä, uskottiin sillä olevan noituutta ja pahoja voimia poissapitävä vaikutus (6).

Eri valtioissa väinönputken käyttötavat keittiöissä ovat vaihdelleet runsaasti. Islannissa on juuria käytetty siten, että ne on haudattu maahan ja syöty talvella kuivatun kalan, maidon ja voin kanssa. Färsearelaiset käyttivät väinönputkea kuivalihan ja kalan kanssa. Juurta käytettiin myös laajalti tupakkana ja siitä osattiin valmistaa viinaa. Norja oli väinönputken pääaluetta, jossa sitä käytettiin monipuolisesti. Paimenien keskuudessa se oli tärkeä ravinnonlähde. Sen varsia käytettiin maidon säilömiseen ja suurta herkkua olivat varret kastettuna kalanmaksajlyyn. Kun sokerin käytöstä tuli arkipäivää, ryhdyttiin väinönputkesta valmistamaan myös hilloa. Myös norjalaiset käyttivät väinönputkea tupakkana, jota he polttivat kvannepiipuilla. Väinönputki on norjaksi "kvann". (3)

Merkittävin käyttökohde väinönputkella on ollut erilaisten tautien ja ruttojen torjunnassa 1500- ja 1600-luvuilla. Norjassa viljeltyä väinönputkea rahdattiin suuria massoja Eurooppaan, minkä vuoksi se katosikin Norjasta paikoitellen kokonaan. (3) Vakavien sairauksien lisäksi väinönputken on uskottu auttavan moniin muihinkin terveydellisiin ongelmiin. Kuivattua juurta käytettiin saamelaisilla alueilla yleisesti matkusteltaessa ja muuten vain kylmien kelien aikaan, jottei ihmiset vilustuneet. Se oli myös lääke muun muassa heikotukseen, pyöräytykseen, vatsavaivoihin, reumaan, keripukkiin ja rintatautiin. (17) Universaalina lääkkeenä sen uskottiin pysäyttävän kulkutautien

leviämisen ja parantavan mieskuntoa. Yleisesti väinönputken käyttö auttoi ihmisiä pysymään terveenä ja selviämään helpommin päivittäisistä askareista. Venäjällä sitä käytettiin tuli- ja tuhkarokkoa vastaan ja vielä vuonna 1918 sen käyttöä suositeltiin espanjantautia vastaan. (3)

## 3 VÄINÖNPUTKEN SISÄLTÄMIEN YHDISTEIDEN KEMIAA

### 3.1 Aromiyhdisteet

*Apiaceae*-heimon kasveista suurin osa maistuu ja tuoksuu voimakkailta. Tämä johtuu pääosin kasvien sisältämistä eteerisistä öljyistä ja kumariineista. Erityisesti väinönputkella on voimakkaan aromaattinen tuoksu. Kasvuolosuhteet ovat optimaalisimmat Lapissa, koska siellä vallitsevat pitkät valoisat päivät ja lämpötila on sopivan alhainen. (3)

Viljeltynä väinönputkeen ei kerry yhtä voimakasta ja laadukasta aromia kuin luonnossa kasvavan, sillä olosuhteet poikkeavat yleensä huomattavasti. Lapissa kasvavan kannan sanotaan olevan parempaa viljelykäyttöön kuin Keski-Euroopassa viljelty kanta. Lapissa kasvavan kannan aromirikkaus ilmenee myös silloin kun täysin samaa kantaa viljellään Lapissa ja etelässä. Lapissa kasvavat yksilöt ovat aromipitoisempia. Öljyn määrässä ei silti ole havaittu eroja, vaan ero piilee nimenomaan vain aromikkuudessa. (3)

#### 3.1.1 Eteeriset öljyt

Eteerisiä öljyjä voidaan kutsua myös essentiaalisiksi tai haihtuviksi öljyiksi, ja ne ovat huoneenlämmössä helposti haihtuvia. Ne ovat monimutkaisia seoksia, jotka saattavat koostua useista sadoista eri ainesosista, mutta omaavat silti pienemmän tiheyden kuin vesi. Näin ollen öljy kerääntyy veden päälle ja on siten helposti erotettavissa. Eteerisillä öljyillä on hyvä liukoisuus kaikkiin rasvaliuottimiin, kuten esimerkiksi petrolieetteriin tai bentseeniin. Eteerisille öljyille on ominaista voimakas tuoksu ja maku, joiden vuoksi niiden käyttö on yleistä, esimerkiksi hajuvessiteollisuudessa. (18)

Eteeriset öljyt koostuvat yleisellä tasolla kolmesta eri pääaineryhmästä (18). Suurin osa eteerisestä öljystä koostuu monoterpeenihiihivedyistä, joiden osuus

kaikista aromaattisista yhdisteistä on 80 % (3). Terpeeneitä ovat erilaiset mono-, seskvi- ja diterpeenit. Suurimmat terpeenimäärät painottuvat väinönputkella  $\alpha$ -pineeniin,  $\beta$ -fellandreeniin ja sabineeniin, jotka kattavat kasvin sijainnista riippuen 30–50 % koko kasvin öljymäärästä. (14) Esimerkiksi pohjoisessa kasvatetun yksilön  $\beta$ -fellandreeniin määrä öljystä voi olla tutkimuksen mukaan 21,82 % ja etelässä kasvatetun yksilön 24,19 %.  $\beta$ -fellandreeni on eräs öljyn laatua parantava yhdiste, mikä korostuu vielä entisestään, jos öljyn  $\alpha$ -pineeni- ja  $\beta$ -pineenipitoisuudet ovat alhaiset. Toinen esimerkki aromin laatua parantavasta tekijästä on öljyn sisältämän limoneenin määrä. Limoneenin määrän on huomattu Oulun yliopiston teettämän tutkimuksen mukaan pienenevän, mitä pohjoisempana väinönputki kasvaa, ja tällöin myös laadun on huomattu muuttuvan paremmaksi. (3)

Haihtuvan öljyn koostumus vaihtelee paljon eri tekijöistä johtuen. Ulkoisista tekijöistä merkittävimmät ovat periodiset-, kasvupaikka- ja ilmastotekijät. Periodisilla tarkoitetaan normaalia vuorokausi- ja vuodenaikavaihteluita. Kasvupaikkatekijät ovat puolestaan maaperä ja sen ravinteikkaus, kosteus ja ympärillä olevat muut kasvit. Ilmastotekijöitä, kuten valoa, lämpötilaa, sadetta ja tuulisuutta, määräävät pääosin maantieteellinen sijainti ja kasvin korkeus merenpinnasta. (18)

Väinönputken öljyntuotanto alkaa jo kasvun alkuvaiheessa taimena (3). Prosentuaalisesti eniten öljyä löytyy siemenistä (0,6–1,5 %), sitten juurista (0,5–1,0 %) ja hieman myös lehdistä (0,2–0,3 %) (14). Öljyn määrä vaihtelee runsaasti myös vuodenaikojen mukaan. Keväisin voidaan mitata suurimmat pitoisuudet, kesällä öljyn määrä laskee ja nousee jälleen syksyllä, jolloin kasvit kerätään talteen. (3)

### 3.1.2 Kumariinit

Sarjakukkaiskasvien heimon kasveille on yleistä, että ne sisältävät kumariiniyhdisteitä. Runsaimmat pitoisuudet löytyy siemenistä ja juurista. Runsauteen vaikuttavat useat tekijät, kuten vuodenaika, maantieteellinen sijainti

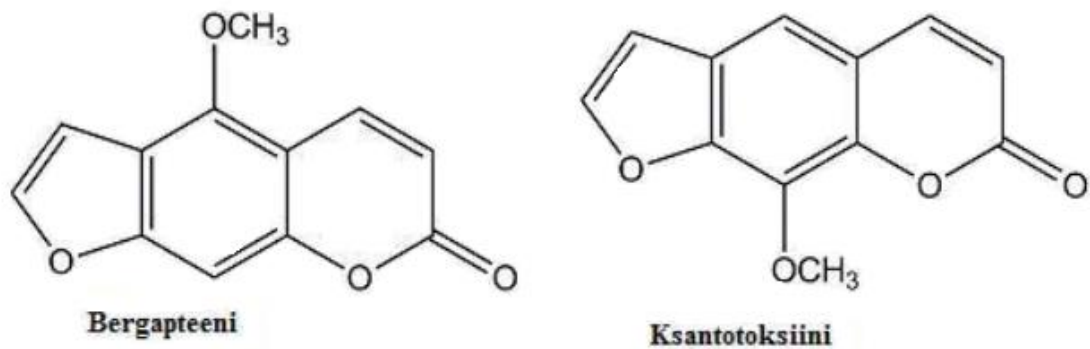
ja kasvualusta. (19) Kumariineja ei saada talteen tislauksen avulla, vaan uuttamalla juuria tai siemeniä käyttäen liuotinta, esimerkiksi bentseeniä tai asetonia (20).

Kumariinit kuuluvat kaikki (1,2-)bentsopyronien ryhmään (21), joille on yhteistä bentseenirengas yhdistyneenä pyroniin. Niitä löytyy luonnosta myös glykosideina, eli sokerin kanssa muodostuneina yhdisteinä. (22) Kumariinit voidaan luokitella neljään eri ryhmään, jotka ovat yksinkertaiset kumariinit, furanokumariinit, pyranokumariinit ja kumariinit, joihin on substioituneena pyroni (19) (22).

Kasvit käyttävät kumariineja antimikrobisina yhdisteinä, joita muodostuu erityisesti silloin lehtien ja siementen pinnalle, kun kasvi kokee fyysisen vaurion, kuihtuu tai menehtyy (22). Puolustautuessaan fytopatogeeneja, eli kasville haitallisia organismeja vastaan, kasvi syntetisoi kumariiniyhdisteitä (20) (21) ja siten kykenee hillitsemään sienimäisten patogeenien solujen jakautumista ja kasvua. Lisäksi kumariinit toimivat karkottavina ainesosina kovakuoriaisia ja muita selkärangattomia hyönteisiä vastaan. (20)

Kumariinit vaikuttavat myös kasvin aineenvaihduntaan ottaen osaa kasvun säätelyyn (22). Furanokumariinit luokitellaan niiden furaanirenkaan sitoutumiskohdan perusteella joko angulaarisiin tai lineaarisiin furanokumariineihin. Angulaarisia furanokumariineja yhdistää furaanirenkaan sitoutuminen yhdisteen 7:een ja 8:een hiileen. Lineaarisisissa furaanirengas puolestaan yhdistyy järjestyksessä 5:een ja 6:een hiileen. (19) (21) Psoraleeneilla, eli lineaarisilla furanokumariineilla, on angulaarisia furanokumariineja voimakkaampi valolle herkistävä vaikutus (21).

Väinönputken siemenistä valmistetuista uutteista on kyetty tunnistamaan furanokumariinit imperatoriini, ksantotoksiini, isoimperatoriini, oksipeusedaniini ja bergapteeni (23). Ksantotoksiinia ja bergapteenia on onnistuneesti käytetty muun muassa psoriasiksen hoidossa. Hoidon tehokkuus perustuu niiden valoreaktiivisuuteen. (19) Näiden yhdisteiden rakennekaavat esitettyinä kuvassa 1.



Kuva 1. Bergapteenin ja ksantotoksiinin rakenneraakavat (19).

Näiden yhdisteiden sisältämien kasvien, kuten myös väinönputken, käytössä tulee olla varovainen, sillä ne aiheuttavat vakavia iho-oireita auringonvalon yhteisvaikutuksesta. Valoherkkyyden aiheuttamaa iho-oiretta kutsutaan myös nimellä fytofotodermatiitti, joka on fototoksinen reaktio. Siinä kasvin sisältämät psoraleenit, kuten väinönputken tapauksessa bergapteeni ja ksantotoksiini, aiheuttavat kemiallisen reaktion UV-säteilyn vaikutuksesta aiheuttaen ihopunoitusta ja rakkuloita jopa neljäksi viikoksi. Iholle voi jäädä reaktion vuoksi tummahko pigmentti jopa muutamaksi vuodeksi. Pigmenttihäiriö vaalenee vuosien kuluessa. (24)

Reaktiossa psolareenien tarttuminen DNA:han tapahtuu kovalenttisilla siltasidoksilla tymidiinin kanssa, mikä kykenee estämään DNA:n replikaation, eli DNA:n kahdentumisen, ja transkription, eli DNA:n emäsjärjestyksen kopioimisen lähetti-RNA:ksi. Psoraleenit ovat voimakkaasti genotoksisia eläviä organismeja vastaan. Genotoksisuudella tarkoitetaan alttiutta DNA:n vahingoitukseen tai mutaatioiden aiheuttamiseen. Angulaariset yhdisteet kykenevät muodostamaan vain heikkoja yksinkertaisia sidoksia DNA:n kanssa, joten ne eivät ole niin hyviä puolustamaan isäntäkasviaan kuin lineaariset furanokumariinit. (21) Ilman suoraa auringonvaloa kumariinit eivät aiheuta minkäänlaista reaktiota (24).

### 3.2 Muut aineet

Eteeristen öljyjen ja kumariinijohdannaisten lisäksi väinönputkessa on muitakin hyödyllisiä aineita. Siitä löytyy muun muassa askorbiinihappoa, eli C-vitamiinia, flavonoideja, kivennäisaineita (13) ja rasva- ja valkuaisaineita. (3) Väinönputki on kokonaisuudessaan käytettävä hyötykasvi, ja sen vaikuttavat aineet ovat jakautuneet sen eri osiin (6).

Pohjois-Skandinaviassa asuvilla saamelaisilla on pitkät käyttöperinteet väinönputken käytössä niin ihmisten kuin myös eläinten parissa. Pitkän talven jälkeen väinönputki on ollut merkittävä osa ruokavaliota, koska talven jälkeen ei ollut saatavilla mitään muuta tuoretta ja vihreää. C-vitamiinia sisältämät osat ovat kasvin maanpäälliset vihreät osat, eli varsi ja lehdet. Aiemmin väinönputken uskottiin sisältävän poikkeuksellisen paljon C-vitamiinia, mutta nykyään tutkimuksissa on todettu, että sen määrä ei ole suuri. (13)

Flavonoidit ovat yleisiä sarjakukkaiskasvien heimon kasveissa, ja ne kuuluvat polyfenolien ryhmään, jossa kussakin yhdisteessä on useampi kuin yksi fenoliryhmä. Fenoliryhmällä tarkoitetaan bentseenirengasta, johon on sitoutuneena yksi tai useampi hydroksyyli- eli OH-ryhmä. (25) Flavonoidit jaetaan kuuteen alatyyppiin, joista yleisimmät sarjakukkaisten keskuudessa ovat flavonit ja flavonolit. Flavonoideilla on paljon merkittäviä ominaisuuksia. (25) (26) Ne vaikuttavat muun muassa kasvin väripigmenttiin, suojaavat kasvin solukkoa UV-valolta ja ennen kaikkea niiden terveydellinen hyöty ihmiselle on tärkeä (26).

Tutkimuksissa on todettu flavonoidien omaavan jossain määrin antikarsinogeenisia (syövän vastaisia), anti-inflammatorisia (tulehduksia estäviä), antiviraalisia (viruksia tuhoavia) ja antihistamiinisia (histamiiniin vaikutusta vähentäviä) vaikutuksia. (26)

Väinönputken kivennäisainepitoisuuksiin vaikuttaa olennaisesti maaperän koostumus. Esimerkiksi kalsium- ja magnesiumpitoisuudet ovat suoraan verrannolliset maaperän koostumuksen kanssa. Mitä enemmän kasvualustasta

löytyy ko. mineraaleja, sitä enemmän niitä löytyy kasvaneesta väinönputkiyksilöstä. Väinönputki sisältää poikkeuksellisen runsaasti kalsiumia ja kromia, mikä on havaittavissa taulukosta 1, jossa vertaillaan väinönputkea ja toista yrttikasvia – nokkosta. (3)

Taulukko 1. Vertailu väinönputken ja nokkosen kivennäisainepitoisuuksista, mg/kg kuiva-ainetta (3).

Kivennäisaine	Väinönputki	Nokkonen
<b>Rauta, Fe</b>	165	245
	250 (juuri)	
<b>Mangaani, Mn</b>	60	170
<b>Sinkki, Zn</b>	70	94
<b>Kupari, Cu</b>	10	15
<b>Kromi, Cr</b>	29 (siemenet)	1,0
<b>Kalsium, Ca</b>	29 000	33 000
<b>Magnesium, Mg</b>	5000	4800

Kivennäisaineet levittäytyvät väinönputken eri osiin siten, että esimerkiksi kalsium painottuu suurimmaksi osaksi lehtiin, joissa pitoisuus voi olla peräti 3,0 % ja koko kasvin pitoisuus on arvioitu olevan heti kukkimisen jälkeen 1,0 %. Kromia kertyy ainoastaan siemeniin, joissa sen määrä voi olla 29 mg/kg. Rautaa löytyy todella paljon juurista, mutta erittäin vähän varresta. Juurissa pitoisuus on 250 mg/kg ja varressa 30 mg/kg.

Valkuaisaineiden määrä väinönputkessa vaihtelee vuodenajan mukaan, sillä mentäessä kohti syksyä sen määrä alkaa pienentyä. Vastaavasti taas kuitupitoisuus kasvaa. Väinönputken proteiinien, eli valkuaisaineiden, määrä on verrattain suuri, sillä keskikesällä pitoisuuden ollessa huipussaan pitoisuuden on todettu olevan jopa 13,4 %. Raakarasvaa on mitattu väinönputkessa olevan noin 5 %. (3) Raakarasvoihin sisältyy tavallisten rasva-aineiden, eli triglyseridien, lisäksi muita samankaltaisia aineita, kuten esimerkiksi hormoneja tai rasvaliuokoisia vitamiineja (27).

## 4 VÄINÖNPUTKEN HYÖDYNTÄMINEN

Väinönputkea hyödynnetään laajalla rintamalla. Sitä on käytetty satoja vuosia lääkinnällisesti sen uskottujen terveysvaikutustensa ansiosta. Nykyään merkittävin käyttökohde on teollisuus ja sitä viljellään Euroopassa eri käyttötarkoituksiin. Ihmiset hyödyntävät sitä yksityiskäytössä terveysvaikutteisena yrttikasvina.

### 4.1 Hyödyntäminen lääkeaineena

Väinönputki kuuluu nykyään virallisesti lääkeluettelon kasveihin, mikä tarkoittaa sitä, että jos siitä kehitetylle valmisteelle ilmoitetaan lääkkeenomaisia ominaisuuksia, se kuuluu lääkelain piiriin. (28) ”Läkelain 3 §:n mukaan Lääkkeellä tarkoitetaan valmistetta tai ainetta, jonka tarkoituksena on sisäisesti tai ulkoisesti käytettynä parantaa, lievittää tai ehkäistä sairautta tai sen oireita ihmisessä tai eläimessä.” (29) (30) Tämä tarkoittaa sitä, että väinönputkesta kehitetyn rohdostuotteen valmistukseen ja myyntiin vaaditaan aina lääkealan turvallisuus- ja kehittämiskeskuksen, Fimean, lupa. Lainalaisia tuotteita ei saa myydä elintarvikkeena. Elintarvikkeeksi tarkoitettuihin tuotteisiin ei saa siis ilmoittaa lääkkeenomaisia ominaisuuksia ilman lupaa. (28)

Väinönputkella on monia uskottuja parannusominaisuuksia, jotka vaihtelevat hieman lähteittäin, mutta se on kuitenkin selvää, että siitä on vuosien saatossa ollut paljon hyötyä ihmisille. Sitä voidaan käyttää hyödyksi esimerkiksi niin sisäisesti kuin ulkoisestikin aromaterapian muodossa.

Rohdoksena väinönputki luokitellaan adaptogeeniseksi kasviksi (6) (10), joka määritelmän mukaan ”on aikatestauksessa ja tutkimuksissa havaittu turvalliseksi, tasapainottavaksi, stressiä poistavaksi ja stressinsietokykyä parantavaksi. Ne vaikuttavat neuroendokriiniseen järjestelmään ja erilaisiin stressin välittäjäaineisiin.” (31) Neuroendokriinisella järjestelmällä tarkoitetaan kehon hermo- ja endokriinista järjestelmää, jotka välittävät signaaleja ja erittävät rauhashormoneja. (32)

#### 4.1.1 Lääkekäyttö ihmisillä

Väinönputkea käytetään monipuolisesti hyväksi kasvilääkinnässä riippuen siitä mitä osaa kasvista käytetään. Lehdistä valmistetulla teellä pyritään parantamaan ruoansulatukseen liittyviä ongelmia, poistamaan ilmavaivoja ja vahvistamaan yleiskuntoa. Juuresta voidaan valmistaa teetä, tinktuuraa, eli rohdosuutetta tai puhdasta juuriöljyä, joiden avulla on ollut tapana hoitaa muun muassa heikkoa ruoansulatusta, hengitystieongelmia ja ilmavaivoja. Siemenien käytöllä on pyritty vaikuttamaan sisäisesti munuais-, virtsatie-, suolisto ja hengitysvaivoihin. (6)

Väinönputken käytön uskotaan auttavan lihaskouristuksiin ja sen sisältämät karvasaineet ja haihtuvat öljyt lisäävät mahanesteiden ja haiman muodostamien entsyymien eritystä (8). Yleisesti listattuna väinönputken vaikuttavia aineita käytetään antioksidatiivisina, antiseptisinä, diureettisina, antimikrobisina, tulehduksia estävänä ja hillitsevänä sekä ruoansulatus- ja kuukautisvaivoja hoitavana. Vaikutuksia voidaan pitää jossain määrin verrattavina antibiootteihin. (18)

Väinönputkesta tislattulla angelica-öljyllä on puhdistava ja desinfioiva vaikutus, ja sitä käytetään ulkoisesti aromaterapiassa erilaisiin vaivoihin. Näihin lukeutuvat muun muassa stressin aiheuttama uupumus, niveltulehdukset, kihti, migreeni ja ruokahaluttomuus. (6) Aromaterapiassa tavanomaisimmat hoitometodit ovat hieronta, höyryhengitys, kääreet ja kylvyt. Näiden metodien avulla haihtuvaa öljyä hengitetään, jotta ne kykenevät vaikuttamaan elimistöön parantaen henkistä tasapainoa. Aromaterapian avulla pyritään siis saavuttamaan eri metodien kautta hyvä henkinen tasapaino, jolla on paljon terveydellisiä etuja. Parannus voi löytyä esimerkiksi unettomuuteen tai hormonaalisiin häiriöihin. (18)

#### 4.1.2 Lääkekäyttö eläimillä

Eläimillä käytettäessä väinönputken virkistävyys perustuu sen tehoon ruoansulatuksen tehostajana. On olemassa näyttöä, että kun väinönputkea syötetään eläimelle ruokailun yhteydessä, ravintoaineet imeytyvät tehokkaammin sekä vitamiinit ja hivenaineet tulevat paremmin käytetyiksi. Väinönputken juuresta ja lehdistä valmistettua hauduketta voidaan käyttää sisäisesti rohtona apuna etenkin nuorten eläinten vatsa- ja suolistovaivoihin. Tulehduksellisissa hengitystievaivoissa sen uskotaan toimivan aukaisevasti ja irroittavan limaa, ja toimivan myös esimerkiksi yskää, kroonista katarria tai räkätautia vastaan. Väinönputken on uskottu auttavan useisiin eri tauteihin, kuten esimerkiksi virtsatietulehdukset, mahahaava, erilaiset kouristukset, stressi, liikaräjähdys ja reumaattiset oireet. Lisäksi sitä voidaan käyttää hyödyksi eläinten hormonihäiriöihin ja kiiman tehostamiseen. Astutukseen käytetyt urokset pysyvät väinönputken ansiosta terävämpinä ja virkeinä. (10)

Sisäisessä hoidossa väinönputken juuret tai lehdet jauhetaan ja sekoitetaan muun ravinnon sekaan. Eläimet vierastavat väinönputkea sellaisenaan, koska se on voimakkaan hajuisen ja makuinen. Väinönputkea voidaan käyttää myös ulkoisesti yrttiöljyinä ja –voiteina ihon kovettumien ja polkuanturoiden hoitoon. Liikakäyttöä tulee välttää, koska liiallisina annoksina eläimillä saattaa esiintyä ylivireyttä ja valoherkkyyttä. Etenkin ulkoista käyttöä kannattaa välttää aurinkoisina vuodenaikoina, jos on kyseessä ulkoeläin. Kaikissa tilanteissa kuitenkin eläimen reagoitua väinönputken vaikutuksiin tulee valvoa. (10)

#### 4.2 Hyötykäyttö elintarvikkeena

Väinönputken eri osia voidaan hyödyntää monin eri tavoin elintarvikkeena. Tuoreita lehtiä voidaan hyödyntää niin kuivattuna kuin tuoreena salaateissa, keitoissa ja teeaineksena. (3) (6) (33) Ne sopivat myös poronliha- (14) ja kalaruokiin. Jälkiruokakäytössä lehtiä voidaan käyttää esimerkiksi raparperikiisselin valmistuksessa (33). Syksyllä kerätyt vanhat lehdet omaavat

voimakkaamman maun kuin nuoret lehdet, ja silloin ne sopivat pieninä määrinä keittoihin ja kastikkeisiin (3).

Ennen kukintaa kerättyjä varsia voidaan käyttää useissa eri tarkoituksissa tai ne voi syödä sellaisenaan (33). Niitä voidaan käyttää muun muassa keitoissa, hilloissa, hyytelöissä, piirakoissa tai kiisseleissä (3) (6). Karamellisoituneella sokeriliemellä kuorutettuja varsia voidaan käyttää makeina elementteinä leivonnaisissa tai muissa jälkiruuissa (34). Ne sopivat samalla tavalla valmistettuna myös kakkujen koristekäyttöön (16). Ryöppäyksen jälkeen ne voidaan myös pakastaa myöhempää käyttöä varten (3).

Siemenien käyttö on hieman rajoittunutta. Niitä käytetään kuitenkin yleisesti mausteena (3) (6) ja teeaineksena (3). Kondiittorit käyttävät niitä esimerkiksi mausteena murotaikinoiden valmistuksessa (16).

#### 4.3 Hyötykäyttö teollisuudessa

Väinönputken hyötykäyttö teollisuudessa on mahdollista sen sisältämän arvokkaan öljyn vuoksi. Sitä sovelletaan teollisuuden eri haaroissa, kuten lääke-, alkoholi-, hajuvesi-, (20) (23) kosmetiikka- (20) ja makeisteollisuudessa. (6) (23) Lääketeollisuus on käyttänyt sitä hyödyksi terveyttä edistävien tekijöiden, ja erityisesti kehitettyjen yskän- ja vatsalääkkeiden muodossa. Kosmetiikkapuoli on kiinnostunut pääasiassa öljystä ja sen sisältämästä pentadekanolidista, joka saa aikaan väinönputken myskimäisen tuoksun. (3) Alkoholiteollisuus käyttää väinönputkea erityisesti liköörien, katkeroiden, vermuttien, ginien (34) ja absintin valmistuksessa. (23)

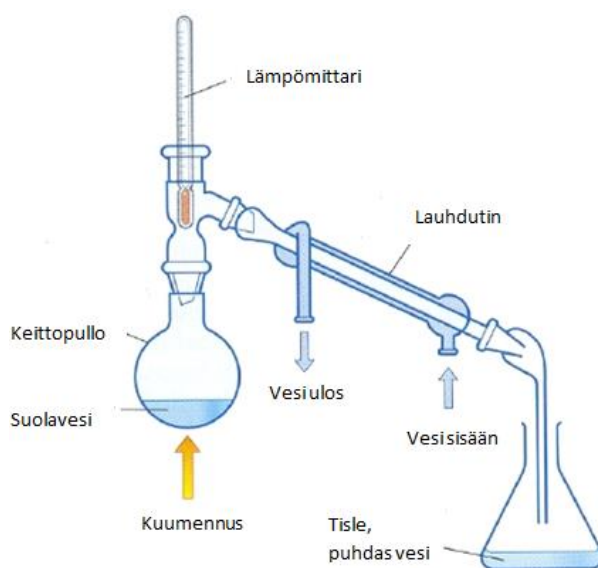
Suomessa väinönputkea on hyödyntänyt mainetta niittävä Kyrö Distillery, jonka lanseeraama Napue-gin voitti vuonna 2015 maailman parhaan ginin tittelin arvostetussa International Wine & Spirit Competitionissa. Voitto tuli Gin & Tonic –luokassa, joka järjestettiin tuona vuonna ensimmäisen kerran. (35) Suomessa on vain muutamia yrityksiä, jotka pitävät väinönputkituotteita valikoimissaan. Annelin Yrtit & Karkit ja Angelikan Yrttitila ovat yrityksiä, jotka kauppaavat yrttituotteita, joiden valmistukseen on käytetty väinönputkea (36) (37).

## 5 HAIHTUVIEN ÖLJYJEN ERISTYSMENETELMÄT

Haihtuvien öljyjen erottamiseksi rohdosaineksesta on muutamia menetelmiä, joita on käsitelty tässä osiossa. Päämenetelmiä ovat tislauksen ja uuttamisen eri variaatiot sekä absorptio.

### 5.1 Tislaus

Tislauksella tarkoitetaan yleisesti erotusmenetelmää, jossa esimerkiksi kaksi eri nestettä voidaan erottaa toisistaan, koska niillä on eri kiehumispisteet. Nesteeseen liuennut aine voidaan myös erottaa tislaamalla, esimerkiksi suolavedestä voidaan erottaa suola. Kuvassa 2 havainnollistettu yksinkertainen tisluslaitteisto.



Kuva 2. Yksinkertainen tisluslaitteisto (38).

Nesteiden seosta kuumennetaan ja muodostunut höyry johdetaan lauhduttimeen, jossa höyry tiivistyy uudelleen nesteeksi. Yksinkertaisessa tislauksessa ero kiehumispisteiden välillä tulee olla vähintään + 50 °C, jotta tisleet ovat puhtaita. Neste, jolla on alempi kiehumispiste, alkaa höyrystymään ensin. Kun kaikki tämän nesteen komponentit ovat höyrystyneet, alkaa

lämpötila nousemaan, kunnes se saavuttaa jäljelle jääneen nesteen kiehumispisteen ja tämä neste alkaa siten höyrystymään. (39)

#### 5.1.1 Vesitislauus

Tässäkin työssä käytetyssä vesitislauksessa haihtuva öljy haihtuu veden mukana. Rohdosaineen ja veden muodostama seos kuumennetaan ensin kiehuvaaksi, jolloin rohdosaineen haihtuvat ainesosat alkavat siirtyä veteen ja höyrystyvät pieninä määrinä vesihöyryn mukana. Muodostunut höyry kulkeutuu jäähdyttimeen, joka palauttaa haihtuvan öljyn ja veden nesteeksi. Öljy kerääntyy veden pinnalle, ja on siten erotettavissa esimerkiksi erotussuppilolla. Erotus voi tapahtua myös esimerkiksi jäädyttämällä pohjalla oleva vesi, jolloin öljy on vielä kerättävissä pois jään pinnalta. (18)

#### 5.1.2 Höyrytislauus

Höyrytislauus on lähes samanlainen prosessi kuin vesitislauus, mutta siinä rohdosaine ei ole suorassa kosketuksessa veden kanssa. Höyry johdetaan rohdosaineeseen ja sen läpi. Vesi siis kuumennetaan erillisessä astiassa tai rohdosaineen alapuolella, ja höyry kulkeutuu sieltä eteenpäin. Höyrytislauksen voi suorittaa normaali- tai alipaineessa. Alipaineesta on se hyöty, että hajoamis- ja toisiintumistuotteiden määrä on vähäisempi. Näitä tuotteita muodostuu yleensä kuumentamisen seurauksena, eli alipaineisena kuumennusvaikutus ei ole niin voimakas, koska kiehumispiste alenee. Öljy kerääntyy samalla tavalla tisleveden päälle kuin vesitislauksessakin, joten se on helppo kerätä talteen. (18)

### 5.2 Muut menetelmät

Vaihtoehtoisesti haihtuvien öljyjen eristämiseen kasveista on monia muitakin vaihtoehtoja, mutta vaativat erityisiä laitteita ja siten ovat hintavampia, kuin

tislaus. Näistä esimerkkeinä absorptio ja uuttaminen nesteellä, kaasulla tai ylikriittisellä fluidilla.

### 5.2.1 Absorptio

Absorptiossa olennaisena asiana on haihtuvan öljyn imeytys alustana olevaan rasvaan tai vahaan. Alustasta lopullinen öljyn eristys tapahtuu uuttamalla. Parfyymien valmistuksessa käytetään absorptiota, vaikka se on pitkäkestoinen ja heikkosaantoinen prosessi. (18)

### 5.2.2 Uuttaminen nesteellä

Uuttoon perustuva haihtuvan öljyn eristys voidaan tehdä nesteellä suoraan rohdosaineksesta tai tislevedestä. Se perustuu haihtuvan öljyn herkkien komponenttien jakautumiseen rohdosaineksen ja orgaanisen faasin välillä. Uuttamisessa voidaan käyttää useita eri liuottimia, esimerkiksi bentseeniä, metanolia tai asetonia (20). Lopullinen valinta tehdään tapauskohtaisesti liuottimen selektiivisyyden ja kiehumispisteen perusteella. Jos käytetään matalissa lämpötiloissa kiehuvia liuottimia, prosessi on helppo, koska ne haihtuvat öljyn seasta nopeasti pois. Mikäli öljyn ja liuottimen höyrynpaineet ovat samalla alueella, saattaa öljyäkin haihtua vahingossa. (18)

### 5.2.3 Uuttaminen kaasulla

Kaasulla uuttaminen tapahtuu kaksivaiheisesti. Ensin rohdosaineksen läpi johdetaan höyrytislauksen tavoin kaasua, joka johdetaan sitten adsorbenttiin tai vaihtoehtoisesti oikeanlaiseen liuottimeen tai kylmäloukkuun, jossa kaasut adsorboituvat. Sitten öljy uutetaan pois adsorbentista jonkin nesteen avulla.

#### 5.2.4 Ylikriittinen nesteuutto

Ylikriittinen nesteuutto on tehokas keino öljyn erottamiseen. Siinä käytetään yleisimmin hyväksi hiilidioksidia, joka paineen ja lämpötilan kohotessa riittävän korkealle alkaa käyttäytyä kaasusta ja nesteestä poikkeavalla tavalla. Sen alhainen viskositeetti ja hyvä liotuskyky ovat optimaaliset ominaisuudet ylikriittiselle fluidille. Säädeltävän paineen ja lämpötilan avulla uuton selektiivisyyttä voidaan säädellä tehokkaasti. Menetelmän ehdottomana etuna on hiilidioksidin haihtuvuus pois öljystä välittömästi normaalipaineeseen ja huoneenlämpötilaan saavuttaessa. (18)

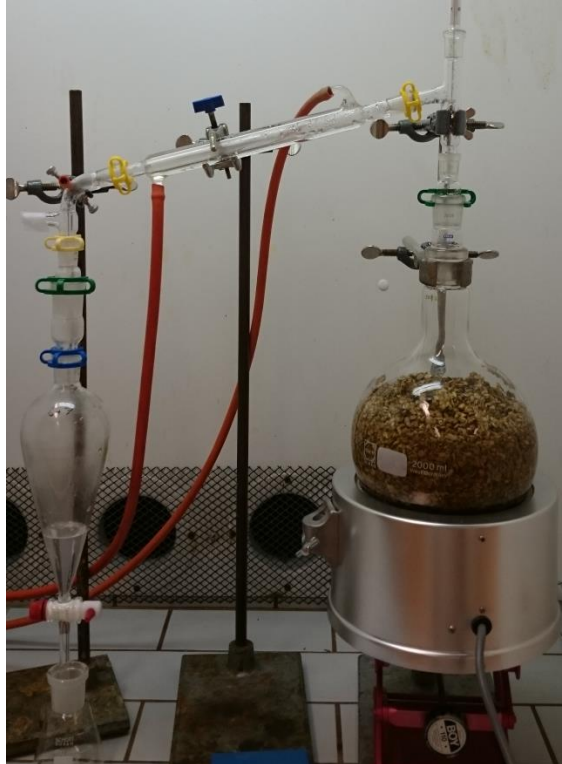
## 6 TISLAUSTEN TOTEUTUS JA ASETUKSET

Projektin käytännön osuutta alettiin toteuttamaan vuoden 2016 alussa. Turun ammattikorkeakoulu tarjosi laboratoriotilat tislauksille, jotka varasivat kahden vetokaapin verran tilaa. Käytännön osuus saatiin loppuun helmikuun puolivälissä.

Tislausprosessiin ryhdyttiin täysin kokeiluperiaatteella. Tarkoituksena alkuun oli saada onnistuneita tislauksia aikaan pienellä kokoonpanolla ja loppua kohden pyrittiin nostamaan mittakaavaa. Alussa tislausten jälkeen tiedettiin aina mitä asioita pitää muuttaa, jotta tislauksesta saatiin tehokkaampaa. Lopulta optimaalisten tislausparametrien selvittyä, tislaukset päätettiin suorittaa vielä siemenillä sekä vanhoilla ja tuoreilla juurilla. Kullekin tehtiin kaksi tislausta, eli yhteensä kuusi tislausta. Koska kaikki tislaukset tehtiin lopuksi samalla tavalla, saatiin suuntaa antavia tuloksia. Luotettavampia tuloksia saataisiin, jos testi toistettaisiin useammilla rinnakkaisnäytteillä.

### 6.1 Tislauslaitteen kokoonpano

Yksinkertaisen tislauslaitteiston kokoonpanoa optimoitiin projektin kuluessa useaan kertaan. Loppujen lopuksi käyttöön vakiintui kahden litran keittopullo, jonka ympärille muut osat, kuten jäähdytin, adapterit ja erotussuppilo, rakennettiin. Työssä käytetty tislauslaitteisto on esillä kuvassa 3.



Kuva 3. Käytetty tisluslaitteisto.

Todettiin, että mitä suurempi keittopullo sitä parempi. Öljyn saantoprosentti on pieni, joten väinönputken juuria ja siemeniä haluttiin käsitellä kerralla mahdollisimman paljon. Osien kasaukseen käytettiin apuna muun muassa kouria, statiiveja ja lukitusaloja.

## 6.2 Juurten ja siemenien esikäsittely

Toimeksiantaja toimitti projektia varten juuressilppurin, jolla saatiin aikaan nopeasti muutaman millimetrin paksuisia suikaleita ja paloja. Laite todettiin hyväksi keinoksi juurten käsittelyyn, ja tislauksetkin sujuivat ongelmitta laitteen aikaansaamalla suikale- ja palakoolla.

Tehosekoittimella pystyttiin myös käsittelemään juuret. Ongelmana pidettiin kuitenkin öljyn herkkää haihtuvuutta, joka korostui erittäin hienoksi hienonnetun massan vuoksi. Massa tuoksui epäilyttävän voimakkaalta, minkä vuoksi kyseessä olevalla keinolla ei jatkettu tislauksia.

Siemenet tislattiin kokonaisina tai jauhettuina, jolloin siemenien kuori saatiin irroitettua siemenestä. Jauhamisella huomattiin olevan vaikutus saantoprosenttiin ja lisäksi öljystä tunnistettujen ainesosien määrään.

### 6.3 Väinönputkiaineksen käyttäytyminen keittopullossa

Keittopulloon voitiin laittaa kerralla rajallinen määrä tislattavaa materiaalia. Nyrkkisääntönä oli hyvä pitää lähtötilanteessa tislattavan seoksen rajapinta noin puolivälissä. Esikäsittelymetodista riippuen seoksen hienoimmat partikkelit nousivat kiehumisen myötä ylemmäs kohti laitteiston kaulaosaa vaarantaen koko tislauksen onnistumisen. Kiehuessaan juuret ja siemenet liikehtivät vedessä ylös ja alas. Kiehumisen pitäminen maltillisena takasi turvallisen ja onnistuneen tislauksen. Tislauksissa käytettiin myös hyödyksi kiehumakiviä, jolla liiallista kuplimista pystyttiin hillitsemään.

### 6.4 Tisleen kerääminen

Tislettä kerättiin alussa erlenmeyereihin, mutta myöhemmin todettiin tehokkaammaksi keinoksi kerätä tisle suoraan erotussuppiloon. Erotussuppilon käyttöönoton myötä oli vain yksi astia, johon öljy on kosketuksissa ennen varsinaista erottamista. Tislauksen aikana oli mahdollista päästää erotussuppilosta pois tisleveettä ja näin vältettiin öljyn turhaa altistumista avonaiselle ympäristölle.

Projektin aikana oivallettiin tisleveden kierrätys takaisin keittopulloon. Pelkkä erotussuppilon pohjasta vapautettu vesi tuoksui voimakkaasti aromaattiselle, joten se koettiin parhaaksi palauttaa keittopulloon uudelleen tislattavaksi. Pitkän tislauksen aikana keittopullostsa poistuu paljon vettä, joten korvaavaa vettä on lisättävä. Alkuun keittopulloon lisättiin uutta puhdasta vettä ja kertaalleen tislattu vesi kaadettiin viemäriin. Tisleveden kierrätyksellä toivottiin olevan myönteinen vaikutus öljyn saantoon ja sen aromikkuuteen. Veteen arveltiin olevan liuenneina joitain määriä öljyn sisältämiä aromiyhdisteitä.

## 6.5 Tislauksen kesto

Alkuun oli hankala arvioida millaiseen tislauksaikaan piti pyrkiä. Ensimmäinen tislauksen kesto vajaaat kaksi tuntia, jolloin 250 ml:n erlenmeyer saavutti merkkiviivansa. Jatkossa tislauksaika pidennettiin, kun erlenmeyereitä ryhdyttiin vaihtamaan uuteen niiden täytyttyä. Viides tislauksen kesto yli kolme tuntia, jonka lopuksi huomattiin uuden puhtaan erlenmeyerin pintaan kertyvän vieläkin pieniä öljypisaroita. Seuraava, eli kuudes tislauksen kesto viiden tunnin kesto. Senkin jälkeen vielä havaittiin öljyä kertyvän puhtaan astian pintaan. Todettiin, että yli viisi tuntia kestävä tislauksaika on liian pitkä aika toteutettavaksi laboratoriotyöpäivän puitteissa, kun otetaan huomioon siivoamiset ja muut järjestelyt. Kaikki seuraavat tislaukset suoritettiin viidessä tunnissa ensimmäisen tislepisaran muodostuttua.

## 6.6 Öljyn erottaminen

Haihtuva öljy kerrostuu veden päälle sen vettä pienemmän tiheyden takia. Erlenmeyereitä käytettäessä selvää öljykerrosta ei kuitenkaan muodostunut, koska kunkin erlenmeyerin sisäpinnalle jäi hieman öljyä. Mittakaavan nosto ja erotussuppilon käyttöönotto tisleastiaksi sai aikaan selvän öljykerroksen muodostumisen erotusvaiheeseen, joka näkyy kuvassa 4.



Kuva 4. Öljyn ja veden rajapinta erotusvaiheessa.

Tisleveden vapauttaminen öljyn alapuolelta tapahtuu käyttäen erotussuppilon hanaa, jolla voidaan päästää tarvittaessa hitaasti tippa kerrallaan tai tarpeen tullen yhtenäisenä norona. Nopeasti vettä ei kuitenkaan kannattanut päästää, sillä kun veden määrä oli pieni, sen huomattiin imevän pinnasta öljyainesta mukanaan vorteksin tavoin.

Erotussuppilon pitkä varsiosa hanan alapuolella todettiin ongelmia aiheuttavaksi tekijäksi. Öljyä muodostui niin vähän käytetyillä mittakaavoilla, että se mahtui osittain tai jopa kokonaan hanan alapuoleiseen osaan kuvan 5 tavalla.



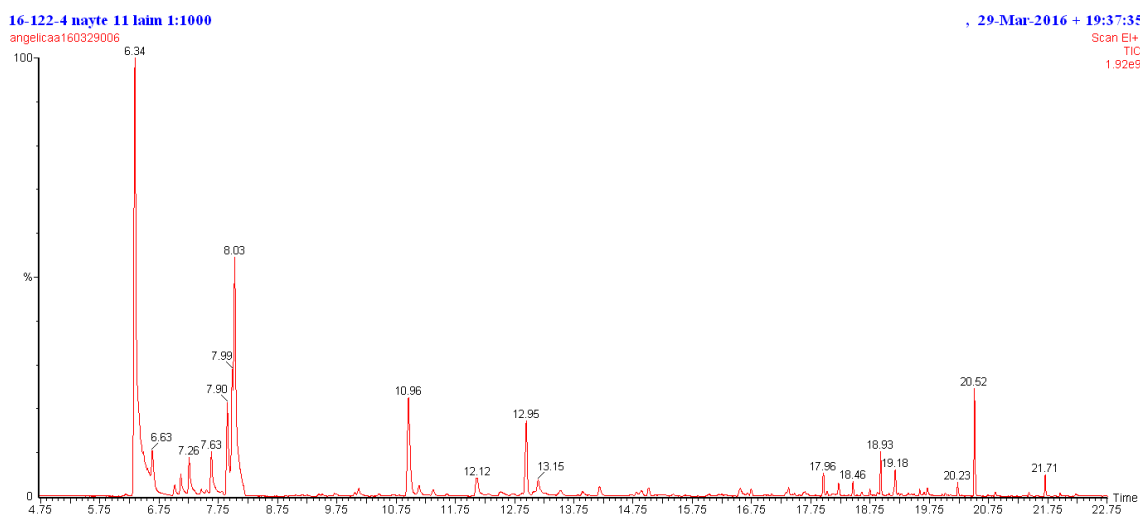
Kuva 5. Öljyn ja veden rajapinta erotussuppilon varsiosassa.

Jos veden valuttaminen lopetettaisiin heti, kun öljyn rajapinta osuu hanaosaan, varressa olisi silti vettä, joka päätyisi öljyn kanssa samaan mittapulloon. Vesi ja öljy pysyvät varressa pintajännityksen turvin. Kunkin erotuksen jälkeen öljyn seasta oli erotettavissa vettä.

Tästä työstä opiksi ottaneina voidaan suositella tapaa, jossa hanaosa suljetaan välittömästi, kun öljyn rajapinta osuu siihen. Varsiosa kuivataan vedestä esimerkiksi nukkaamattomalla vanupuikolla, ja sitten vasta öljy voitaisiin päästää pois suppilosta.

## 6.7 Öljyjen analysointi

Lopulliset kuusi tislattua öljyerää lähetettiin Luonnonvarakeskukseen (Luke) analysoitavaksi. Niille tehtiin analyysi kaasukromatografilla, jossa käytettiin massaselektiivistä detektoria. Kokonaisionikromatogrammin intensiteetiltään suurimpien piikkien spektreistä tehtiin kirjastohaut NIST-massaspektrikirjastosta, mutta useita piikkejä jäi kuitenkin tunnistamatta. Taulukoihin merkittiin kokonaisionikromatogrammeista ne integroidut piikit, joiden määrä ylitti tai oli hyvin lähellä yhtä prosenttia kaikkien integroitujen piikkien summapinta-alasta. Esimerkki kokonaisionikromatogrammin tuloksista nähtävissä kuvassa 6 ja kaikki kromatogrammit nähtävissä liitteessä 1. Näytteiden välillä havaittiin selviä eroja, joita verrattiin kirjallisuusarvoihin.



Kuva 6. Kokonaisionikromatogrammi yhdestä öljynäytteestä.

Kaasukromatografista määrittystä varten öljynäytteistä tehtiin 1:1000-laimennos heksaanilla. Määrittelyssä testattiin myös 1:100-laimennosta, mutta piikit eivät olleet selkeästi luettavissa.

Määrittelyolosuhteet:

- GC-MS (gas chromatography – mass spectrometry): PE Clarus 500 GC-MS (PerkinElmer, Shelton, CT, USA)

- Kapillaarikolonne: Zebron 5-MS, (30 m \* 0.25  $\mu$ m i.d., faasin paksuus 0.25  $\mu$ m, Phenomenex, Torrance, CA, USA)
- Injektori: +250 °C, 1  $\mu$ L split-less injektio
- Uuni: Lämpötila 50 °C (2 min); 50 -110 °C (10 °C/min); 110-150 °C (5 °C/min) ja lopuksi 150-275 °C (20 °C/min)
- Massaspektrin ajettiin alueella 50-450 m/z

## 7 TULOKSET

Projektin aikana tehtiin kaiken kaikkiaan 14 tislausta, joista kahdeksan aikana tutkittiin tislusprosessia ja pyrittiin saamaan kukin vaihe optimaaliseksi. Lopuksi suoritettiin kuusi tislausta määritetyillä parametreilla ja pyrittiin saamaan vertailukelpoiset tulokset. Siemenistä sekä vanhoista ja tuoreista juurista tislattiin kustakin kaksi rinnakkaisnäytettä. Taulukosta 2 näkyy tislattujen näytteiden öljyn saantoprosentit.

Taulukko 2. Siemen- ja juuritislauksen öljyn saantoprosentit.

<b>Siemenien ja juurten saantoprosentit</b>	
<b><u>Vanhat juuret</u></b>	
1	0,36 %
2	0,29 %
<b><u>Tuoreet juuret</u></b>	
1	0,16 %
2	0,37 %
<b><u>Siemenet</u></b>	
1	0,76 %
2	1,07 %

Kirjallisuusarvoissa mainittu juurien öljypitoisuus; 0,5–1,0 %, poikkeaa määritetyistä prosenttiosuuksista. Vanhoista juurista määritetyt pitoisuudet; 0,36 % ja 0,29 %, ovat kirjallisuusarvoihin verrattuna hieman alhaisemmat, mutta keskenään lähellä toisiaan. Tuoreilla vastaavat arvot; 0,16 % ja 0,37 %, ovat alhaisemmat verrattuna kirjallisuusarvoihin, ja poikkeavat toisistaan 0,21 prosenttiyksikköä.

Siemenille kirjallisuusarvoissa mainittu öljypitoisuus; 0,6–1,5 %, täsmää määritettyihin prosenttiosuuksiin. Siemenistä määritetyt pitoisuudet; 0,76 % ja

1,07 %, sisältyvät selkeästi kirjallisuusarvoihin, vaikka poikkeavat toisistaan 0,30 prosenttiyksikköä.

Vaikka juurista määritetyt öljypitoisuudet ovat alhaiset, kolmen näytteen pitoisuudet ovat lähellä toisiaan. Tulos antaa aihetta ajatukseen, että etelässä kasvatetun väinönputken öljypitoisuus ei välttämättä yllä pohjoisessa elävien kantojen pitoisuuksiin. Jotta asiaan saataisiin varmuus, pitäisi tislaukset suorittaa luotettavaksi todetulla laboratoriolaitteella ja usealla rinnakkaisnäytteellä. Tässä työssä käytetty laitteisto sisältää hävikkitekijöitä, joita kuitenkin pyrittiin minimoimaan projektin edetessä.

Siemenet sisältävät prosentuaalisesti eniten öljyä. Pitää kuitenkin muistaa, että yhdestä kasvista saadaan paljon enemmän juurta verrattuna siemenien määrään. Joten vaikka juurissa on huomattavasti pienempi öljypitoisuus, niistä saadaan enemmän öljyä verrattuna siemeniin, koska siemiä ei muodostu yhdestä kasvista niin paljoa.

Saantoa pystyttäisiin parantamaan, jos kehitettäisiin menetelmä, jolla saadaan kerättyä erotussuppilon sisäpinnalle jäävä öljy. Olisi hyvä myös selvittää sellaisen tislauksen kesto, jolla juurista ja siemenistä saataisiin kaikki mahdollinen öljy irti. Lisäksi optimaalisella juurien ja siemenien esikäsitteilyllä on suuri merkitys. Esikäsitteilyllä tarkoitetaan juurien ja siemenien pienentämistä optimaaliseen kokoon, jolloin öljy erottuu mahdollisimman tehokkaasti ilman, että öljy haihtuu enenaikaisesti. Väinönputken sanotaan myös sisältävän öljyä eniten keväällä, joten silläkin lienee merkitystä saatuihin tuloksiin, koska ei ollut saatavilla keväistä juurta.

## 7.1 Öljyn sisältämien komponenttien vertailu aiempaan tutkimukseen

Tislatut öljyt annettiin Luonnonvarakeskuksen haltuun, jotka tekivät kaasukromatografisen analyysin, jossa tunnistettiin kunkin näytteen selvästi tunnistettavissa olevat komponentit. Kunkin näytteen tunnistettujen komponenttien osuudet näkyvät taulukosta 3, johon on koottu jokaisen näytteen analyysitulokset.

Taulukko 3. Näytteistä tunnistettujen komponenttien osuudet kokonaisionikromatogrammeista.

	Retentioaika	Vanha juuri		Tuore juuri		Siemenet	
	min	Pinta-ala, %		Pinta-ala, %		Pinta-ala,%	
Näyte		<u>1</u>	<u>2</u>	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>1</u>	<u>2</u>
Piikit, kpl		257	301	233	229	198	194
Öljyn saanto-%		0,36	0,29	0,16	0,37	0,76	1,07
<b>α-pineeni</b>	6,352 – 6,36	40,0	40,4	18,0	26,7	5,1	2,8
<b>β-fellandreeni</b>	8,03 – 8,08	18,0	7,8	42,0	14,6	69,1	58,0
<b>Trimetyylisykloheksenoni</b>	10,96	-	-	-	6,0	2,8	1,4
<b>Bornyliase-taatti</b>	12,95	3,1	2,5	2,5	4,5	-	-
<b>Tridekanolidi</b>	18,93	3,4	3,2	1,7	2,4	1,6	2,4
<b>Pentadekanolidi</b>	20,52	3,6	3,9	-	6,0	1,7	4,6

Eräässä liettualaisessa tutkimuksessa kaasukromatografisesti määrittämät väinönputken öljyn rakenneosien osuudet on näkyvissä taulukossa 4. Tutkimuksen tuloksista on havaittavissa yhtäläisyyksiä, mutta myös poikkeavuuksia verrattuna tämän työn vastaaviin tuloksiin.

Taulukko 4. Kirjallisuusarvoja väinönputken öljyn komponenteista (15) (40).

	Juuri	Siemen
	%	%
<b>α-pineeni</b>	19,1 – 19,4	4,2 - 12,8
<b>β-fellandreeni</b>	1,0 – 15,4	43,8 - 63,4
<b>Trimetyylisykloheksenoni</b>	-	-
<b>Bornyliase-taatti</b>	-	0,1 – 0,2

(jatkuu)

Taulukko 4 (jatkuu)

<b>Tridekanolidi</b>	1,5	0,6 – 1,3
<b>Pentadeka- nolidi</b>	2,0 – 2,8	0,8 – 1,1

Vertailtaessa edellä mainittuja taulukoita huomataan, esimerkiksi aromia parantavan  $\beta$ -fellandreenin määrän juurissa ja siemenissä olevan liettualaisessa kannassa pienempi kuin suomalaisessa kannassa. Siemenien  $\beta$ -fellandreenin määrää voidaan pitää todella hyvänä. Aromia huonontavan  $\alpha$ -pineenin määrä juurissa on puolestaan suomalaisessa kannassa selvästi suurempi, mutta siemenissä määrä on samaa luokkaa. Suomalaisen kannan siemenöljyn laatua voidaan pitää tulosten mukaan hyvänä.

Kosmetiikkapuolella hyödynnettävää pentadekanolidia löytyy suomalaisesta kannasta huomattavasti enemmän kuin liettualaisesta. Juuret ja siemenet sisälsivät molemmat sitä selvästi enemmän.

Taulukosta käy ilmi muutamia outoja seikkoja. Trimetyylisyklo-heksenonin löytyminen on poikkeava komponentti väinönputkesta tehdyistä tislauksista. Liettualaisten tutkimissa juurissa ja siemenissä kyseistä yhdistettä ei löydy lainkaan. Voi olla mahdollista, että kyseessä oleva yhdiste on peräisin epäpuhtaista laboratoriovälineistä, joita on käytetty tislauksessa tai kaasukromatografisissa analyyseissa. Esimerkiksi pelkkä vedellä tiskaaminen on saattanut jättää puhtaalta näyttäviin välineisiin epäpuhtauksia. Voi olla myös, että se on peräisin maaperästä, jossa väinönputki on kasvanut.

Bornyyliasetaattia löydettiin molemmista kannoista, mutta niiden alkuperä on päinvastainen. Suomalaisesta kannasta sitä havaittiin ainoastaan juurista ja liettualaisesta ainoastaan siemenistä. Havaittu määrä juurista suomalaisessa kannassa on reilusti yli kymmenkertainen verrattuna liettualaisten väinönputken siemenien sisältämään määrään. Tämä saattaa liittyä väinönputken keräysvaiheeseen, jolloin sen öljyn määrä ja koostumus vaihtelee eri osissa.

## 8 YHTEENVETO

Opinnäytetyössä perehdyttiin väinönputken käyttöhistoriaan, ominaisuuksiin ja sen sisältämiin vaikuttaviin aineisiin. Käytännön toteutuksessa perehdyttiin tislusprosessiin ja suoritettiin väinönputken juurten ja siemenien tislauksia angelica-öljyn talteenottamiseksi.

Työssä selvitettiin juurien ja siemenien öljyn saantoprosentit, joita varten tislusprosessi optimoitiin mahdollisimman hyväksi vähentäen hävikkitekijöitä. Tislusprosessi eteni kokeiluperiaatteella, jolloin projektin edetessä hävikkiä aiheuttavat tekijät vähenivät kullakin tislauskerralla.

Tislausparametrien ollessa selvillä suoritettiin tislaukset siemenillä ja vanhoilla sekä tuoreilla juurilla. Niille tehtiin kaksi rinnakkaisnäytettä. Näytteet analysoitiin kaasukromatografilla Luonnonvarakeskuksessa (Luke), jossa pyrittiin selvittämään kunkin näytteen prosentuaalisesti runsaimmat komponentit.

Kirjallisuusarvoissa juuriöljyn saanto on 0,5 – 1,0 % ja siemenissä 0,6 – 1,5 %. Juurinäytteiden sisältämä öljyn määrä oli kirjallisuusarvoja pienempi, mutta siemenien sisältämä öljyn määrä täsmäsi kirjallisuusarvoihin. Juuri- ja siemennäytteiden suurimmat komponentit sekä tässä työssä että kirjallisuusarvoissa olivat  $\alpha$ -pineeni ja  $\beta$ -fellandreeni.

Siirryttäessä laboratoriomittakaavasta kotioloihin tai jopa teolliseen mittakaavaan tulee tislauskattilan olla mahdollisimman suuri. Mitä enemmän tislataan kerralla sitä enemmän saadaan öljyä talteen, jolloin pystytään minimoimaan laitteiden sisäpinnoille jäävän öljyn määrä. Esimerkkinä voitaisiin suositella noin 40 – 50 l:n kattilaa, jolloin 10 kg juuria tuottaisi noin yhden dl:n angelica-öljyä. Koska prosessi on pitkä, veden kierrätys takaisin kattilaan olisi syytä tehdä mahdollisimman helpoksi tai jopa automatisoiduksi. Kierrätystä tisleastiasta kattilaan suositellaan, jotta aromipitoinen vesi ei mene hukkaan.

## 9 LÄHTEET

1. Encyclopædia Britannica 2015. Apiaceae. Viitattu 4.1.2016  
<http://www.britannica.com/plant/Apiaceae>
2. Luontoportti. Sarjakukkaiskasvit, Apiaceae. Viitattu 4.1.2016  
<http://www.luontoportti.com/suomi/fi/kukkakasvit/?c=Apiaceae>
3. Kurkela R. 1986. Väinönputki hyötykasvina. Oulu: Oulun yliopisto, Pohjois-Suomen tutkimuslaitos.
4. Galambosi, B.; Tuominen, M. & Tuominen, L. 1999. Luonnon yrttien viljelyopas. Mikkeli: Arktiset Aromit Ry.
5. Lääperi, V-M. 1995. Rohdos- ja maustekasvit. Porvoo: WSOY.
6. Salo, U & Salo, P. 2007. Hyvinvointia Luonnosta. Hämeenlinna: Minerva.
7. Luontoportti. Väinönputki, *Angelica archangelica*. Viitattu: 13.1.2016  
<http://www.luontoportti.com/suomi/fi/kukkakasvit/vainonputki>.
8. Raipala-Cormier, V. 1997. Luontoäidin kotiapteekki. Helsinki: WSOY.
9. Botanical. *Angelica*. Viitattu: 13.1.2016  
<https://www.botanical.com/botanical/mgmh/a/aneql037.html>
10. Tuomivaara, A. 2009. Eläintenhoitajan yrttiopas. Jyväskylä: Atena.
11. Luontoportti. Karhunputki, *Angelica sylvestris*. Viitattu: 13.1.2016  
<http://www.luontoportti.com/suomi/fi/kukkakasvit/karhunputki>.
12. Turveinfo. Mitä humus on? Viitattu: 14.1.2016 <http://www.turveinfo.fi/ymparisto-2>.
13. Kylin, M. 2010. *Angelica archangelica* L. Opinnäytetyö. Puutarhanhoidon koulutusohjelma. Alnarp: Ruotsin maataloustieteellinen yliopisto.
14. Galambosi, B. 1995. Mauste- ja rohdosyrttien luonnonmukainen viljely. Helsinki: Painatuskeskus Oy.
15. Nivinskienė, O. ja Butkienė, R. & Mockutė, D. 2005. Chemical composition of seed (fruit) essential oils of *Angelica archangelica* L. growing wild in Lithuania. *Chemija*. Vol 16, No 3-4, 51-54.
16. McVicar, J. 2004. Suuri Yrttikirja. Suom. Saariaho, E. Helsinki: WSOY.
17. Siida 2010. Väinönputki. Viitattu: 29. 2 2016 <http://www.siida.fi/sisalto/lapsille-ja-opiskelijoille/vuodenajan-teema/arkisto/vinnputki>.
18. Hiltunen R. & Holm, Y. 1997. Eteeriset öljyt ja niiden lääkinnällinen käyttö. Tampere: Tammer-Paino.
19. Kyrö, M. 2011. FTIR-spektroskopia kasviuutteiden analysoinnissa. Gradu. Farmasian tiedekunta. Helsinki: Helsingin yliopisto.
20. Pavela, R & Vrchotová, N. 2012. Insecticidal effect of furanocoumarins from fruits of *Angelica archangelica* L. against larvae *Spodoptera littoralis* Boisd. *Industrial Crops and Products*. Vol. 43, 33-39.

21. Bourgaud, F.; Hehn, A.; Labat, R.; Doerper, E.; Kellner, S. & Matern, U. 2006. Biosynthesis of coumarins in plants: a major pathway still to be unravelled for cytochrome P450 enzymes. Springer Science + Business Media B.V. Vol. 5, 293-308.
22. Ojala, T. 2001. Biological Screening of Plant Coumarins. Gradu. Helsinki: Helsingin yliopisto.
23. Kumar, D.; Ali Bhat, Z.; Kumar, V. & Shah, M.Y. 2012. Coumarins from *Angelica archangelica* Linn. and their effects on anxiety-like behavior. Progress in Neuro-Psychopharmacology & Biological Psychiatry. Vol. 40, 180-186.
24. Terveyskirjasto 2012. Fytofodermatiitti (auringon ja kasvien kemikaalien aiheuttama ihottuma). Viitattu: 25.3.2016  
[http://www.terveyskirjasto.fi/terveyskirjasto/tk.koti?p\\_artikkeli=dlk00212](http://www.terveyskirjasto.fi/terveyskirjasto/tk.koti?p_artikkeli=dlk00212).
25. Crozier, A. 2016. Oregon State University. Flavonoids. Viitattu: 4.4.2016  
<http://lpi.oregonstate.edu/mic/dietary-factors/phytochemicals/flavonoids#subclasses>.
26. Gebhardt, Y.; Witte, S.; Forkmann, G.; Lukacin, R.; Matern, U. & Martens, S. 2005. Molecular evolution of flavonoid dioxygenases in the family Apiaceae. Phytochemistry. Vol 66, 1273-1284.
27. Opetushallitus. Raakarasvan määrittäminen elintarvikkeesta. Viitattu: 18.5.2016  
[http://www03.edu.fi/oppimateriaalit/laboratorio/elintarvikeanalyysit\\_rasvat.html](http://www03.edu.fi/oppimateriaalit/laboratorio/elintarvikeanalyysit_rasvat.html).
28. Arktiset Aromit. Lääkeluetteloon kuuluvat kasvit. Viitattu: 2.3.2016  
<http://www.arktisetaromit.fi/fi/arktiset+aromit/laatuohjeet/lainsaadanto/yrtit/>.
29. Fimea 2014. Määritelmät. Viitattu: 2.3.2016  
<http://www.fimea.fi/valvonta/luokittelu/maaritelmat>.
30. Finlex. Lääkelaki. Määritelmää, 3 §. Viitattu: 1.5.2016  
<http://www.finlex.fi/fi/laki/ajantasa/1987/19870395?search%5Btype%5D=pika&search%5Bpika%5D=l%C3%A4%C3%A4kelaki>.
31. Sandström, E. Safkatutka 2014. Mitkä ihmeen adaptogeenit? Viitattu: 3.3.2016  
<http://www.safkatutka.fi/2014/10/23/adaptogeenit/>.
32. Hoidanet. Neuroendokriininen järjestelmä. Viitattu: 1.5.2016  
<http://www.hoidanet.fi/mika-on-neuroendokriininen-kasvain/neuroendokriininen-jarjestelma.shtml>.
33. Peltola, A. 1983. Suuri yrtti- ja maustekirja. Porvoo: WSOY
34. Bremness, L. 1998. Monipuoliset Yrtit. Suom. Paakkanen, M.; Antila, P.; Falck, J.; Herranen, P.; Kurtto, A.; Neuvonen, S.; Nurmiluoto, T.; Nyqvist, A.; Palmunen, T.; Pellikka, M. & Uimonen, J. Tsekki: WSOY.
35. IWSC. Gin & Tonic Trophy Winners. Viitattu: 10.4.2016  
<https://www.iwsc.net/result/winners/105>.
36. Annelin Yrtit & Karkit. Kaikki tuotteet. Viitattu: 10.4.2016  
<http://www.annelin.net/tuotteet/page/2/>
37. Angelikan Yrttitila. Viitattu: 10.4.2016 <http://www.angelikanyrttitila.fi/>.
38. Scottish Sensory Centre. Distillation, boiling, condensation. Viitattu: 2.5.2016  
<http://www.ssc.education.ed.ac.uk/BSL/chemistry/distillation.html>.

39. Wired Chemist. Distillation. Viitattu: 11.4.2016  
<http://www.wiredchemist.com/chemistry/instructional/laboratory-tutorials/distillation>.
40. Nivinskienė, O.; Butkienė, R. & Danutė, M. 2003. Changes in the chemical composition of essential oil of *Angelica archangelica* L. roots during storage. *Chemija*, vol. 1, 52-56.

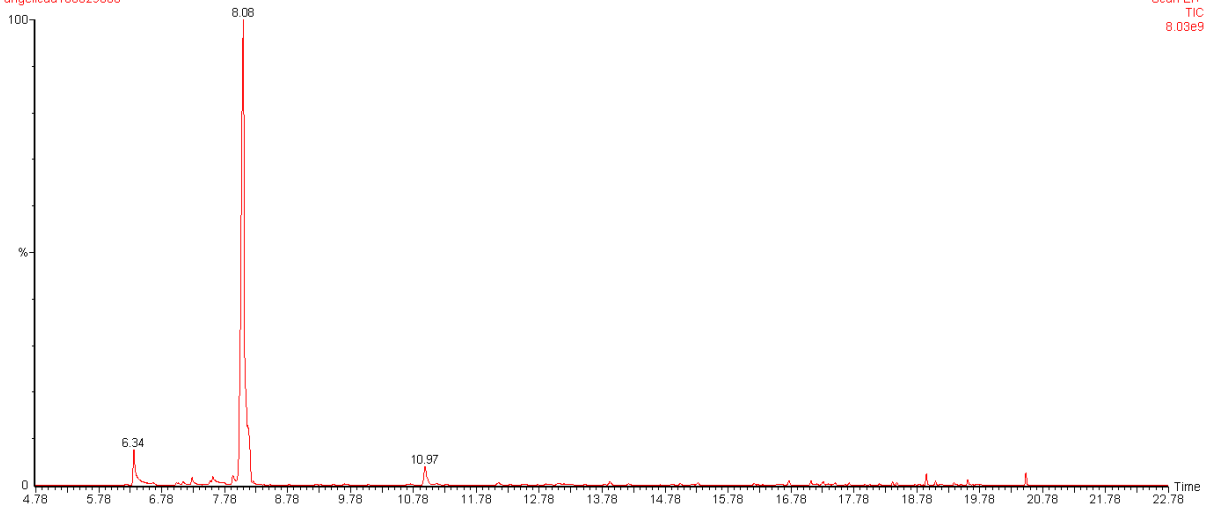
# Näytteistä määritetyt kokonaisionikromatogrammit

16-122-1 näyte 7 laim 1:1000

angelicaa160329003

, 29-Mar-2016 + 17:18:58

Scan EI+  
TIC  
8.03e9

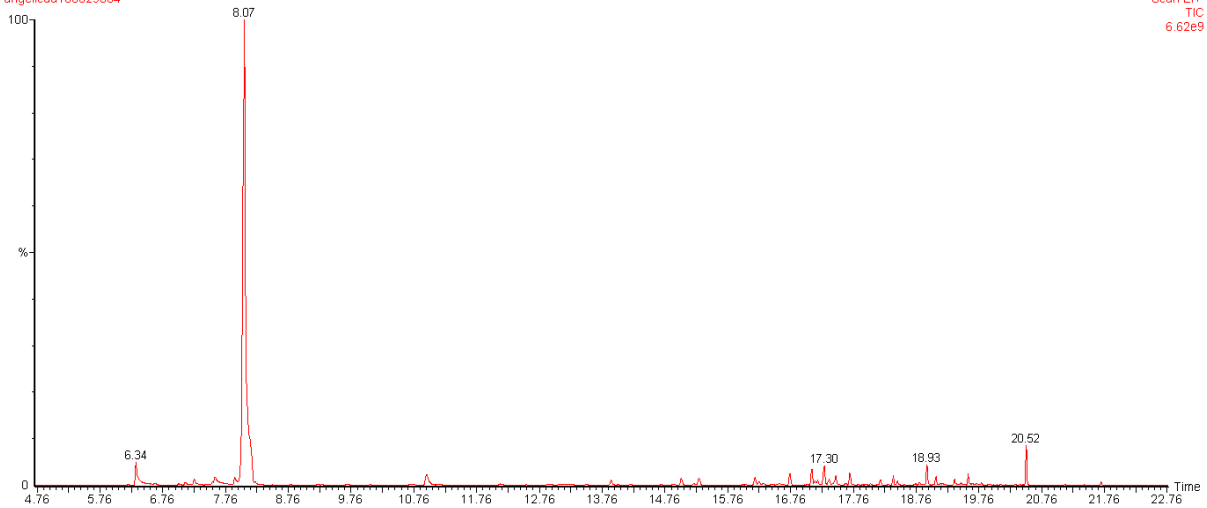


16-122-2 näyte 8 laim 1:1000

angelicaa160329004

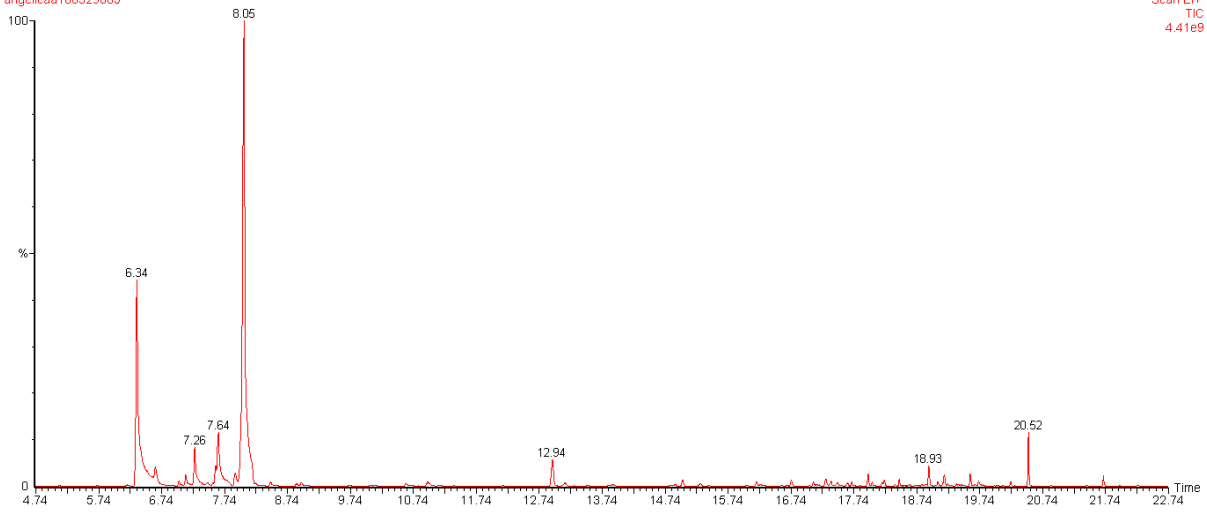
, 29-Mar-2016 + 18:05:15

Scan EI+  
TIC  
6.62e9



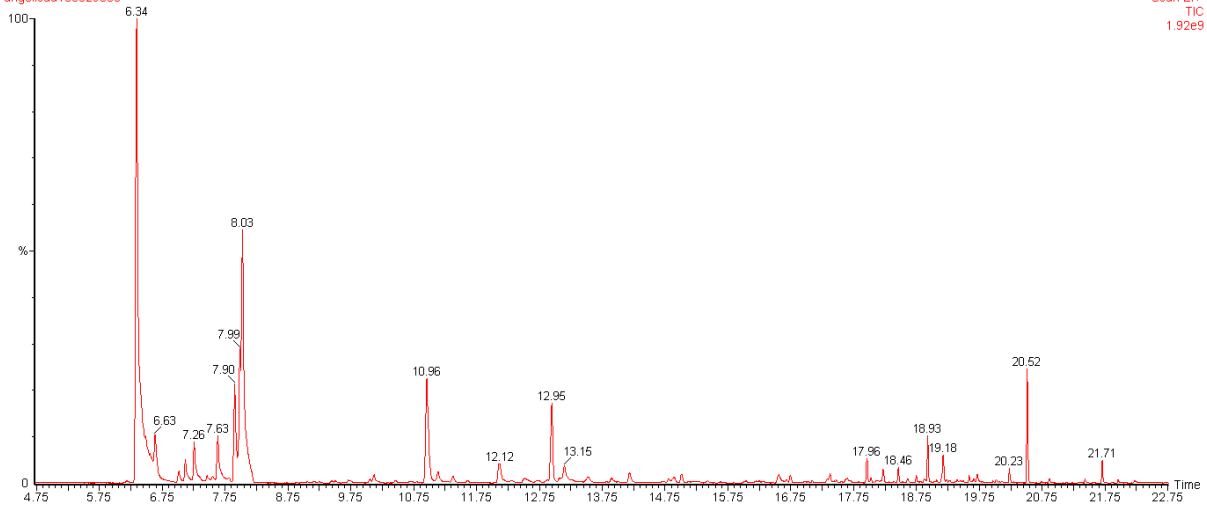
16-122-3 nayte 10 laim 1:1000  
angelicaa160329005

, 29-Mar-2016 + 18:50:27  
Scan EI+  
TIC  
4.41e9



16-122-4 nayte 11 laim 1:1000  
angelicaa160329006

, 29-Mar-2016 + 19:37:35  
Scan EI+  
TIC  
1.92e9



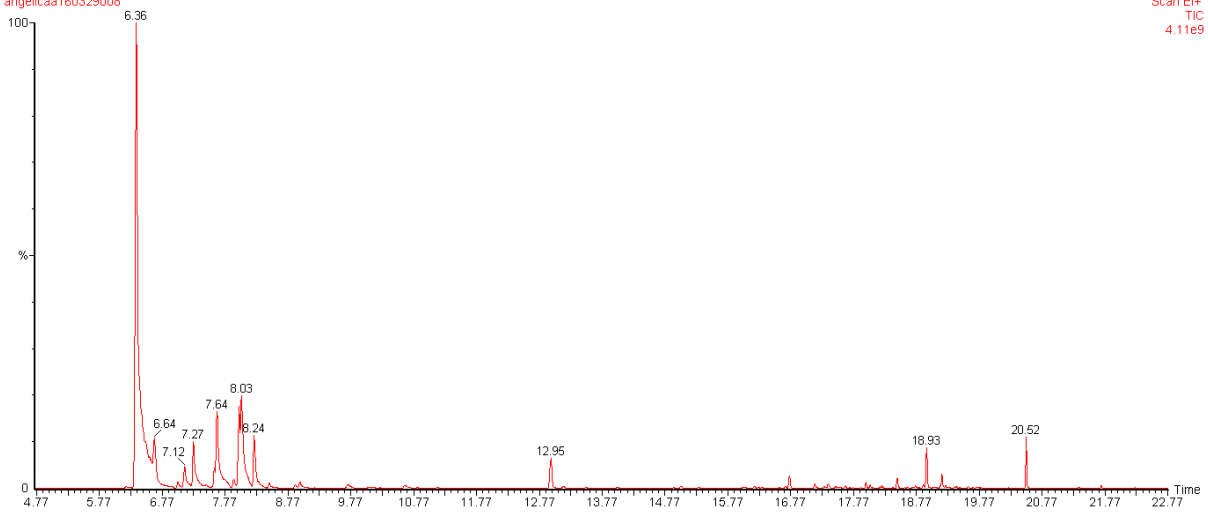
16-122-5 nayte 13 laim 1:1000  
angelicaa160329007

, 29-Mar-2016 + 20:22:56  
Scan EI+  
TIC  
3.90e9



16-122-6 nayte 14 laim 1:1000  
angelicaa160329008

, 29-Mar-2016 + 21:08:01  
Scan EI+  
TIC  
4.11e9



## Taulukoidut tiedot kokonaisionikromatogrammeista

Koodi	16-122-1 1/1000	
Näyte	Näyte 7. kuorimattomat siemenet (226 g), öljyä 1,72 g	
Laite	PerkinElmer GC-MS	
Integroituja piikkejä (kpl)	198	
Retentioaika (min)	pinta-ala%	Yhdiste
6,34	5,1	a-Pinene
7,26	1,1	
7,60	1,2	
7,92	1,3	
8,08	69,1	b-Phellanderene
10,97	2,8	Trimethyl-cyclohexenone (?)
18,93	1,6	Tridecanolide
19,59	0,7	
20,52	1,7	Pentadecanolide
<b>Summa</b>	<b>100</b>	
Koodi	16-122-2 1/1000, Näyte 8. jauhetutt siemenet (196 g), öljyä	
Näyte	2,36 g	
Laite	PerkinElmer GC-MS	
Integroituja piikkejä (kpl)	194	
Retentioaika (min)	pinta-ala%	
6,34	2,8	a-Pinene
7,60	1,0	
7,91	0,9	
8,06	58,0	b-Phellanderene
10,96	1,4	Trimethyl-cyclohexenone (?)
15,02	0,9	
15,30	0,9	
16,20	1,0	
16,75	1,4	
17,10	2,0	
17,30	2,3	
17,48	1,1	
17,70	1,5	
18,40	1,1	
18,93	2,4	Tridecanolide
19,08	1,0	
19,59	1,3	
20,52	4,6	Pentadecanolide
<b>Summa</b>	<b>100</b>	

Koodi	16-122-3 1/1000	
Näyte	Näyte 10. tuore juuri 1 vk (306 g), öljyä	
Laite	0,50 g	
Integroituja piikkejä (kpl)	PerkinElmer GC-MS	
	233	
Retentioaika (min)	pinta-ala%	
6,34	18,0	a-Pinene
6,64	1,7	
7,12	0,9	
7,26	3,3	
7,60	1,7	
7,64	4,6	
7,91	1,2	
8,05	42,0	b-Phellanderene
12,95	2,5	Bornyl acetate
17,96	1,1	
18,93	1,7	Tridecanolide
19,18	1,0	
19,59	1,0	
20,52	4,2	
21,71	0,8	
<b>Summa</b>	<b>100</b>	
Koodi	16-122-4 1/1000	
Näyte	Näyte 11. tuore juuri (307 g), öljyä 1,14	
Laite	g	
Integroituja piikkejä (kpl)	PerkinElmer GC-MS	
	229	
Retentioaika (min)	pinta-ala%	
6,34	26,7	a-Pinene
6,64	2,8	
7,12	1,3	
7,26	2,2	
7,64	2,5	
7,90	5,4	
8,03	14,6	b-Phellanderene
10,96	6,0	Trimethyl-cyclohexenone (?)
12,12	1,1	
12,95	4,5	Bornyl acetate
13,15	0,9	
17,96	1,4	
18,93	2,4	Tridecanolide
19,18	1,5	
20,52	6,0	Pentadecanolide
21,71	1,2	
<b>Summa</b>	<b>100</b>	

Koodi	16-122-5 1/1000	
Näyte	Näyte 13. vanha juuri viim. syksyllä	
Laite	PerkinElmer GC-MS	
Integroituja piikkejä (kpl)	257	
Retentioaika (min)	pinta-ala%	
6,352	40,0	a-Pinene
6,642	4,5	
7,119	1,8	
7,264	3,9	
7,635	3,6	
8,031	18,0	b-Phellanderene
8,231	4,7	
12,947	3,1	Bornyl acetate
16,752	1,3	
18,466	1,0	
18,937	3,4	Tridecanolide
20,52	3,6	Pentadecanolide
<b>Summa</b>	<b>100</b>	

Koodi	16-122-6 1/1000	
Näyte	Näyte 14. vanha juuri (280 g), öljyä	
Laite	PerkinElmer GC-MS	
Integroituja piikkejä (kpl)	301	
Retentioaika (min)	pinta-ala%	
6,36	40,4	a-Pinene
6,64	4,3	
7,12	1,9	
7,27	4,0	
7,60	1,6	
7,65	6,5	
8,00	6,8	
8,03	7,8	b-Phellanderene
8,23	4,3	
12,95	2,5	Bornyl acetate
16,75	1,0	
18,47	0,8	
18,93	3,2	Tridecanolide
19,18	1,1	
20,52	3,9	Pentadecanolide
<b>Summa</b>	<b>100</b>	