

Н.Е. ФРОЛОВА, канд. техн. наук, доц., НУХТ, Київ;

М.В. КАРПУТИНА, канд. техн. наук, доц., НУХТ, Київ;

Т.О. БЕРЕЗКА, ст. викладач, НТУ «ХПІ»

ЕФІРНА ОЛІЯ *NEPETA CATARIA* ЯК ОСНОВА ВИРОБНИЦТВА НАТУРАЛЬНИХ АРОМАТИЗАТОРІВ ДЛЯ ХАРЧОВОЇ ПРОМИСЛОВОСТІ

Приведено результати дослідження умов спрямованого фракціонування ефірної олії *Nepeta cataria*. Встановлено параметри процесу для кожної фракції – залишковий тиск, температурні режими, флегмове число. Отримано чотири фракції (ароматизатора) різної тональності аромату. Застосування фізичних процесів перероблення ефірної олії не руйнує природні структурні зв'язки, зберігає натуральність, біологічну здатність. Комбінування фракцій із залученням комп'ютерних програм дозволяє поширити лінійку натуральних ароматизаторів з однієї ефірної олії для харчової промисловості.

Ключові слова: ефірна олія, фракціонування, параметри, ароматизатори, комбінування, тональність.

Постановка проблеми. Натуральні ароматизатори – це в першу чергу ефірні олії, а також індивідуальні ароматичні компоненти, які отримують з ефірних олій фізичними методами. Однак, при всій різноманітності ефірних олій, їх застосування обмежується вузьким асортиментом продукції [1].

Найчастіше, ефірні олії використовують у виробництві парфумерно-косметичних виробів, гігієнічних засобів, у складі ліків. Середньорічний обсяг випуску такої продукції в світі фіксується на рівні 7,5 млн. одиниць [2].

В харчових технологіях, при значному попиті на натуральні ароматичні речовини, використання ефірних олій значно менше [3]. Для пояснення причин такої ситуації ми виділили об'єктивні і суб'єктивні перешкоди. До об'єктивних перешкод відносимо досить вузький асортимент комерційних ефірних олій, пов'язаний з труднощами їх якісного виділення і зберігання [4]. Компонентний склад ефірних олій змінюється від місця й кліматичних умов вирощування, а терпенові складові олій

при контакті з повітрям швидко окислюються. Це приводить до зміни кольору олії. Вона темніє й стає коричневою. Аромат огрублюється й слабшає. Звісно, важко контрольовані зміни якості ефірних олій вимагають виробників знаходити альтернативні варіанти ароматизації продукції, використовувати синтезовані замінники. Саме поширення випуску джерел аромату хімічного синтезу вважаємо головною суб'єктивною причиною вузького використання ефірних олій в харчових технологіях.

Сучасний стан проблеми. В світі комерційні ефірні олії в натуральному вигляді практично не використовують. Значна їх кількість переробляється за різними технологіями. Найбільш результативними технологіями на протязі останніх десятиліть залишаються отримання монофракцій з подальшим хімічним цільовим перетворенням [5], детерпенізація, яка звільняє ефірну олії від групи терпенових компонентів [6], спрямоване виділення окремих фракцій перегонкою, екстракцією, використанням мембранних технологій [7]. Дослідження останніх років поширюються на вивчення можливостей фракціонування ефірних олій надкритичними рідинами [8].

Нами було взято до уваги досвід медицини, парфумерно-косметичної промисловості щодо механізмів і практики фракційної розгонки органічних сумішей і запропоновано фракційну перегонку ефірних олій з отриманням лінійки ароматизаторів стабільних сенсорних і фізико-хімічних показників для харчової промисловості.

Мета і основні задачі досліджень. Метою цієї роботи є дослідження ефірної олії *Nepeta cataria* з розробкою параметрів її перероблення на окремі фракції (ароматизатори) різних ароматів та використання їх в рецептурах композиційних ароматизаторів для харчової промисловості.

В Україні ефірні олії технологічно не переробляються. Поширеною практикою залишається комбінація розчинів ефірних олій в етиловому спирті, пропіленгліколі, а також в так званих «важких» ефірах. Такі суміші є основою для одержання парфюмерно-косметичних виробів [9]. Отримання натуральних ароматизаторів покращеної стабільності для харчової промисловості має актуальність, соціальний і промисловий запит.

Результати роботи. Трава *Nepeta cataria* в господарствах України введена в культуру з 1989 року як багаторічна ефіроолійна рослина. У надземній частині рослини міститься 0,4...0,6 % ефірної олії квітково-лимонного аромату. В дослідженнях використано ефірну олію, отриману гідродистиляцією з квітучих частин рослини *Nepeta cataria* сорту "Переможець". Якісні показники ефірної олії вивчали за загальноприйнятими методиками.

Слід зазначити, що в літературних джерелах наводяться дані компонентного складу ефірної олії *Nepeta cataria* із значними розбіжностями, навіть за вмістом ключових компонентів. Мова йде про цитронеллол і гераніол, вміст яких варіює для цитранеллолу від 8 до 70 %, цитралю від 0 до 18,33 %, гераніолу – від 0 до 28 %. Світове виробництво становить більше 5000 т на рік [11].

Для визначення компонентного складу ефірної олій, фракцій використано хроматограф «Хром 41». Використовувалася насадкова колонка з нерухомою фазою – 20 % дінонілфталат. Ефірну олію *Nepeta cataria* вводили в хроматограф в кількості 10 мкл. Параметри хроматографічного аналізу наведено в табл. 1.

Таблиця 1. Умови хроматографічного аналізу

Параметри	Значення
Температура °С	
випарника	180
термостата колонки	120...160
детектора	250
Витрати см ³ /хв	
газу-носія,	1
водню	33
повітря	330

Якісне вивчення ефірної олії проводили контролем збіжності піків досліджуваного зразка і чистих речовин. Зразки чистих речовин отримували препаративною хроматографією із залученням молекулярної діагностики [10]. Таким чином було ідентифіковано α - пінен, *d*-ліналоол, гераніол, камфора, геранілацетат, ліналілацетат.

Ідентифікацію інших компонентів здійснювали за відносним часом утримання (мітка α -пінен). Масові співвідношення компонентів вивчали методом внутрішньої нормалізації. Метрологічна оцінка: $S = 0,0067$; $\delta = \pm 2,26 \%$.

Розділення ефірної олії на фракції здійснювали на пілотній установці фракційної перегонки. Тип колонки – трехсекционная; число реальних тарілок, шт. – 20; число царг, шт. – 3; діаметр рефракційної частини, мм – 30; тип головки – повної конденсації; регулювання флегмового числа і температури в кубі – з блоку управління; контроль температури – автоматичний. Елементи установки виготовлені з інертного матеріалу – термостійкого скла виробництва *Simex*.

Результати досліджень. В табл. 2 наведено сенсорні і фізико-хімічні показники досліджуваної ефірної олії *Nepeta cataria*.

Таблиця 2. Характеристика ефірної олії *Nepeta cataria*

Сировина для дослідження	<i>Nepeta cataria</i> (квітучі рослини)
Спосіб виробництва	Гідродистиляція
Зовнішній вигляд, колір (ДСТУ 2729-94)	Рухлива рідина від солом'яного до бурштинового кольору
Запах (ДСТУ 2729-94)	Приємний, трав'янисто-лимонним з м'ятними тоном
Густина при 20°C, г/см ³ (ДСТУ ISO 279-2002)	0,87800
Показник заломлення при 20 °C (ДСТУ ISO 280-2002)	1,468
Кислотне число, мг KOH (ДСТУ 2728-94)	2,8

Результати дослідження компонентного складу ефірної олій *Nepeta cataria* наведеною в табл. 3.

Таблиця 3. Компонентний склад ефірної олій *Nepeta cataria*.

Компонент		Вміст в ефірній олії	Компонент		Вміст в ефірній олії
1		2	1		2
1	α -пінен	1,14	10	<i>d</i> -ліналоол	1,16
2	β – пінен	1,52	11	<i>d</i> -камфора	1,28

1		2	1		2
3	камфен	2,48	12	ліналацетат	1,24
4	α -фелландрен	0,57	13	<i>l</i> -борнеол	1,13
5	цінеол	1,82	14	цитраль	13,23
6	мірцен	3,41	15	нерол	7,71
7	<i>d</i> -лимонен	1,75	16	цитронеллол	39,66
8	β -феландрен	3,64	17	гераніол	26,38
9	<i>n</i> -цимол	1,15	18	геранілацетат	8,12

На основі аналізу табл. 3 встановлено ключові компоненти аромат яких забезпечує природний запах олії *Nepeta cataria*:

- хвойний (α -пінен, β -пінен, камфен). Цінеол додає смолистого тону.
- лимонний (комбінація мірцену, *d*-лімонену, α , β -феландрену, *n*-тимолу).
- пряно-камфорний (*d*-камфора, *l*-борнеол).
- квітковий (цитронеллол, нерол, гераніол, геранілацетат. Цитраль добавляє мускатної тональності.

Розроблення параметрів фракційної розгонки ефірної олії *Nepeta cataria* спрямовувалося на отримання фракцій із вищезгаданими тональностями аромату. Розрахунки параметрів керованої розгонки ефірної олії (залишковий тиск, температурні режими, число теоретичних тарілок, флегмове число) здійснювали за законами перегонки і даними кількісного складу. Було використано поняття ключові компоненти, що означає граничні речовини між якими проводиться розділення на фракції. За методом ключових компонентів ефірна олія *Nepeta cataria* розглядалася як сума п'яти бінарних систем. Для забезпечення ефективної розгонки кожної системи визначали режими за якими значення ступеню розділення n_{min} , було не більше числа теоретичних тарілок ректифікаційної колони. Діапазон робочих флегмових чисел $V_{роб}$ на початок і кінець розгонки окремої бінарної системи визначали за залежностями V від n . Докладно про послідовність теоретичних розрахунків фракційної розгонки ефірних олій приведено в роботі [12].

Розраховані значення параметрів розділення для бінарних систем ефірної олії *Nepeta cataria* наведено в табл. 4.

Таблиця 4. Параметри розділення бінарних систем ефірної олії *Nepeta cataria*

Назва системи	Температура розгонки, °C	Тиск, кПа	Відносна леткість, α	Ступінь розділення, n_{min}	Флегмове число, $V_{роб}$
Мірцен – цінеол	70,5...74	1,32	3,85	2,6	1 : 5
Цінеол-ліналоол.	76...79	0,96	3,45	2,8	1 : 4
Ліналоол-цитраль	94...104	0,33	3,3	3,1	1 : 7
Цитраль+нерол- цитронеллол	115... 120	0,33	1,36	7	1 : 7
Цитронеллол+гераніол +геранілацетат (кубовий залишок)	142...147,5	0,33	1,32	7,5	–

Модельні розрахунки адекватно узгоджувалися з результатами експерименту на пілотній установці. Дослідження показали, що в умовах реального експерименту для двох перших бінарних систем (табл.4) високий рівень збагачення фракції найбільш летким компонентом досягається навіть при невеликому вмісті цього компоненту в ефірній олії. Для систем цитраль-нерол + цитронеллол, цитронеллол-гераніол + геранілацетат такий результат можна досягти лише при значному їх вмісті у олії. За серією експериментальних розгонок було з'ясовано робочі параметри фракційної перегонки ефірної олії *Nepeta cataria*, які наведені в табл. 5.

Таблиця 5. Робочі параметри фракційної перегонки ефірної олії *Nepeta cataria*

Температура кубу, °C	Температура пари, °C	Тиск, кПа	Флегмове число	Кількість, мас. %	Примітки
50...65	14...15	1,32	∞	–	Прогрівання колони
70 ...74	17...19	1,32	1:5	19...20	Відбір фракції 1
76...79	20...23	0,96	1:4	28...32	Відбір фракції 2
94...104	33...45	0,33	1:7	16...20	Відбір фракції 3
115...120	60...70	0,33	1:10	10...11	Відбір фракції 4
–	–	0,33	1:1	24...14	Кубовий залишок
–	–	–	–	3,0±0,5	Втрати

На початку розгонки поступовим підвищенням температури кубу встановлювали робочі температурні режими фракціонування і тримали їх на одному рівні з постійним збором дистилату. Одночасно підраховували

флегмове число. За таких умов процес отримання фракції відбувається із збагаченням найбільш летким ключовим компонентом, а також компонентами з близькими температурами кипіння. Такі компоненти значною мірою впливають на тональність аромату фракції. За припинення відбору дистиляту, підвищували температуру кубу, чим досягали нових умов рівноваги і отримання нової фракції. Так само здійснювали збір і наступних фракцій. Відбір фракцій проводили з верхньої частини колонки. В цілому за час фракціонування ефірної олії *Nepeta cataria* отримано 4 фракцій з сумарним вмістом $96 \pm 0,5$ % від маси вихідної сировини. Втрати за рахунок неповного вловлювання низькокип'ячих компонентів складали $3 \pm 0,5$ %.

У табл. 6 наведено характер зміни аромату фракцій при корекції кількісного відбору. Визначення органолептичних характеристик отриманих фракцій ефірної олії *Nepeta cataria* проводили за загальноприйнятими і стандартизованими методами (ДСТУ 2729-94).

Таблиця 6. Відбір фракцій ефірної олії *Nepeta cataria*

Номер фракцій	Межі відбору, мас %	Аромат	Органолептична сумарна оцінка
Перша	менше 19,2	Відчутна нота сухої трави	9,32
	19,2 – 20,5	Трав'яний з приємним хвойно-смолистим відтінком	9,55
	більше 20,5	Хвойний з цитрусовим тоном	9,64
Друга	менше 29,2	Різкий складний з цитрусовим відтінком	9,44
	29,2 – 31,8	Гармонійний лимонний аромат	9,75
	більше 31,8	Різкий аромат складного тону	9,63
Третя	менше 16,1	Квітковий з цитрусовим відтінком (бергамотового напрямку)	9,75
	16,1 – 17,3	Квітковий з відтінками деревини	9,5
	більше 17,3	Складний з нотами польових квітів	9,63
Четверта	менше 11,1	Різкий складний аромат	9,24
	11,1 – 12,3	Квітковий аромат з пряними відтінками	9,65
	більше 12,3	Різкий трав'яний з терпкими відтінками	9,3

Кожну фракцію зливали з приймача у герметичну ємність темного скла, зважували та відбирали пробу для хроматографічного аналізу за результатами якого спостерігали динаміку насичення фракцій запланова-

ними компонентами. За визначеннями, наведеними в законі України «Про безпечність та якість харчових продуктів» № 2809-ІУ від 06.09.2005 року, отримані фракції є самостійними висококонцентрованими натуральними ароматизаторами. Корекція параметрів фізичного процесу значною мірою поширює варіантність аромату фракцій.

Сенсорний і фізико-хімічний аналіз отриманих фракцій (табл. 7) анонсував їх як перспективні ароматизатори для харчової промисловості.

Таблиця 7. Результати аналізу ароматизаторів із ефірної олії *Nepeta cataria*

Показник	«Трав`яний» (перша фракція)	«Лимонна радість» (друга фракція)	«Аромат берга- моту» (третя фракція)	«Квітова пряність» (четверта фракція)	«Кара- мельний» (кубовий залишок)
Зовнішній вигляд	Однорідна прозора рідина без сторонніх включень				
Колір	Від світло-жовтого до жовтого				
Аромат	Приємний хвойний з смолистими відтінками	Гармо- нійний лимонний аромат	Квітковий з цит- русовим відтін- ком (бергамото- вого напряму)	Квітковий аромат з пряними відтінками	Склад-ний квітково- мускатний
Смак	Гіркуватий				
Густина, г/см ³	0,920	0,96	0,981	0,984	0,988
Показник залом- лення при 20 °С	1,47	1,49	1,49	1,48	1,49
Кислотне число, мг KOH, не більше	2,0	2,36	2,36	2,82	3,0

Нові ароматизатори на основі ефірної олії *Nepeta cataria* мають не тільки злагоджений, приємний аромат, але й характеризуються високою насиченістю та поліпшеною стабільністю. Строк зберігання таких ароматизаторів при кімнатній температурі становить 24 місяця.

Конструювання лінійки ароматизаторів на основі окремих фракцій ефірної *Nepeta cataria* олії здійснювали з використанням технологічного комплексу розпізнання органолептичного образу та планування складу ароматизатора. До комплексу входять:

– комп'ютерні системи розпізнавання речовин в просторі характерних інгредієнтів за результатом газохроматографічних досліджень;

– математичні моделі підбору близьких до оптимальних масових співвідношень складових натуральних ароматизаторів.

Було розроблено ароматизатор для льодяників з приємним лимонно-пряним ароматом, а також фізіологічною спрямованістю (бронхіальні захворювання) з таким співвідношенням фракцій ефірної олії *Nepeta cataria*: фракція 3 – 59 %, фракція 2 – 29 %, фракція 4 – 6 %, фракція 1 – 6 %.

Висновки. Наведені в статті дослідження показали, що спрямоване фракціонування ефірної олії *Nepeta cataria* дозволяє отримувати фракції (ароматизатори) різного аромату. Такий технологічний прийом не руйнує природні структурні зв'язки компонентів ефірних олій, зберігає їх біологічну здатність.

Отримані ароматизатори мають соціальний і виробничий запит, оскільки сприятимуть виготовленню якісних харчових продуктів на натуральній ароматичній основі.

Список літератури: 1. Smelcerovic A. et al. Recent Advances in Analysis of Essential Oils / A. Smelcerovic, A. Djordjevic, J. Lazarevic, G. Stojanovic / Current Analytical Chemistry. – Bentham: SSOAR, 2013. – Т. 9. – №. 1. – Р. 61–70. 2. Khan I.A., Abourashed E. A. Leung's encyclopedia of common natural ingredients: used in food, drugs and cosmetics // John Wiley & Sons. – Hoboken, 2011. – № 16. – Р. 810–840. 3. Рощина Н.Н. Прикладные аспекты использования эфирных масел и терпенов в пищевых продуктах / Вестник Алтайского гос. техн. ун-та, БТИ. – Бийск, 2010. – Т. 38. – С. 387. 4. Ткаченко К.Г. Эфирномасличные растения и эфирные масла: достижения и перспективы, современные тенденции изучения и применения / Вестник Удмуртского университета. – Ижевск, 2011. – № 1. – С. 88–100. 5. Utami H. et al. Heterogeneous Kinetics of Hydration of α -Pinene for α -Terpineol Production: Non-Ideal Approach / Herti Utami, Arief Budiman, Sutijan, Roto, Wahyudi Budi Sediawan // World Academy of Science, Engineering, and Technology. – Edition International, 2011. – Р. 864–867. 6. Fantin G. et al. Selective removal of monoterpenes from bergamot oil by inclusion in deoxycholic acid / G. Fantin, M. Fogagnolo, S. Maietti, S. Rossetti // Journal of agricultural and food chemistry. – University of California, USA, 2010. – Т. 58. – №. 9. – Р. 5438–5443. 7. Brose D. J. et al. Fractionation of Citrus Oils Using a Membrane-Based Extraction Process / D. J. Brose, M.B. Chidlaw, E.D. LaChapelle, P. van Eikeren // Biotechnology progress. – Valparaíso, 1995. – Т. 11. – №. 2. – Р. 214–220. 8. Chiyoda C. et al. Deterpenation of Bergamot Essential Oil Using Liquid– Liquid Extraction: Equilibrium Data of Model Systems at 298.2 K / C. Chiyoda, C. Elaine, A. Peixoto, J. Meirelles et al. // Journal of Chemical & Engineering Data. – Washington, 2011. – Т. 56. – №. 5. – С. 2362–2370. 9. Пешук Л.В. Технологія парфумерно-косметичних продуктів: навч. посіб. / Л.В. Пешук., Л.І. Бавкіна, І.М. Демидов. – Київ: ЦУЛ, 2007. – 376 с. 10. Фролова Н.Е. Ідентифікація компонентів ефірних олій в режимі препаративного виділення / Н.Е. Фролова, В.О. Усенко, І.М. Мацько // Харчова промисловість. – Київ, 2005. – №4. – С.79–82. 11. Franz C.M. Essential oil composition of

Nepeta menthoides Boiss. et Bushe from Iran / *C.M. Franz* // Journal of Essential oil research. – Messina, 2006. – Т. 18. – № 2. – С. 144–145. **12.** *Украинец А.И.* Теоретическое обоснование параметров фракционной разгонки эфирных масел / *А.И. Украинец, Н.Е. Фролова* // Пищевая наука и технология. – Киев, 2009. – №2(7). – С.54–58.

Bibliography (transliterated): **1.** *Smelcerovic A. et al.* Recent Advances in Analysis of Essential Oils / *A. Smelcerovic, A. Djordjevic, J. Lazarevic, G. Stojanovic* // Current Analytical Chemistry. – Bentham: SSOAR, 2013. – Т. 9. – No. 1. – P. 61–70. **2.** *Khan I. A., Abourashed E. A.* Leung's encyclopedia of common natural ingredients: used in food, drugs and cosmetics. / *I. A. Khan, E. A. Abourashed* // John Wiley & Sons. – Hoboken, 2011. – No.16. – P. 810–840. **3.** *Roshchina N. N.* Prikladnye aspekty ispol'zovaniya efirnykh masel i terpenov v pishchevykh produktakh / Vestnik Altayskogo gos. tehn. un-t, BTI. – Biysk, 2010. – Т. 38. – P. 387. **4.** *Tkachenko K.G.* Efirno-maslichnye rasteniya i efirnye masla: dostizheniya i perspektivy, sovremennyye tendentsii izucheniya i primeneniya / Vestnik Udmurtskogo universiteta. – Izhevsk, 2011. – No. 1. – P. 88–100. **5.** *Utami H. et al.* Heterogeneous Kinetics of Hydration of α -Pinene for α -Terpineol Production: Non-Ideal Approach / *Herti Utami, Arief Budiman, Sutijan, Roto, Wahyudi Budi Sediawan* // World Academy of Science, Engineering, and Technology. – Edition International, 2011. – P. 864 – 867. **6.** *Fantin G. et al.* Selective removal of monoterpenes from bergamot oil by inclusion in deoxycholic acid / *G. Fantin, M. Fogagnolo, S. Maietti, S. Rossetti* // Journal of agricultural and food chemistry. – University of California, USA, 2010. – Т. 58. – No. 9. – P. 5438–5443. **7.** *Brose D. J. et al.* Fractionation of Citrus Oils Using a Membrane-Based Extraction Process / *D. J. Brose, M.B. Chidlaw, E.D. LaChapelle, P. van Eikeren* // Biotechnology progress. – Valparaíso, 1995. – Т. 11. – No. 2. – P. 214–220. **8.** *Chiyoda C. et al.* Deterpenation of Bergamot Essential Oil Using Liquid– Liquid Extraction: Equilibrium Data of Model Systems at 298.2 K / *C. Chiyoda, C. Elaine, A. Peixoto, J. Meirelles et al.* // Journal of Chemical & Engineering Data. – Washington, 2011. – Т. 56. – No. 5. – С. 2362–2370. **9.** *Peshuk L.V.* Tekhnolohiya parfumerno-kosmetychnykh produktiv: navch. posib. / *L.V Peshuk., L.I. Bavkina, I.M. Demydov.* – Kiev: TsUL, 2007. – 376 p. **10.** *Frolova N.E.* Identyfikatsiya komponentiv efirnykh oliy v rezhymi preparatyvnoho vydilennya/ *N.E. Frolova, V.O.Usenko, I.M. Mats'ko* // Kharchova promyslovist'. – Kiev, 2005.– No. 4. – P. 79–82. **11.** *Franz C.M.* Essential oil composition of *Nepeta menthoides* Boiss. et Bushe from Iran / *C.M. Franz* // Journal of Essential oil research. – Messina, 2006. – Т. 18. – No. 2. – S. 144–145. **12.** *Ukrainets A.I.* Teoreticheskoe obosnovanie parametrov fraktsionnoy razgonki efirnykh masel / *A.I.Ukrainets, N.E.Frolova* // Pishchevaya nauka i tekhnologiya. – Kiev, 2009. – No. 2(7). – P. 54–58.

Поступила (Received) 27.02.15