УДК 613.9:664.5

Н.В. ЧЕПЕЛЬ, н.с., ***Н.Е. ФРОЛОВА***, канд. техн. наук,
В.Д. ІВАНОВА, канд. техн. наук, ***В.О. УСЕНКО***, с.н.с., НУХТ, Київ

ДОСЛІДЖЕННЯ ЕФІРНОЇ ОЛІЇ ПОЛИНУ ЛИМОННОГО ЯК ПЕРСПЕКТИВНОЇ СИРОВИНИ ДЛЯ ВИРОБНИЦТВА НАТУРАЛЬНИХ АРОМАТИЗАТОРІВ

В статті показано результати дослідження якісного і кількісного основного компонентного складу ефірної олії полину лимонного, за яким прогнозовано пріоритетні напрямки одержання її фракцій вакуумного фракціонування із заздалегідь спланованими ароматичними властивостями, комбінування яких в різних масових співвідношеннях дозволить одержати харчові натуральні ароматизатори на основі однієї ефірної олії.

On the basis of National University of food technologies was processing of essence oils by way fractions vacuum with allocation of fractions of in advance planned aromatic properties is offered. For the task in view decision it is necessary to choose raw materials from which probably to receive fractions of various aromatic properties. The qualitative and quantitative basic componential structure of essence oils from a wormwood lemon has been investigated. Possible aromatic fractions vacuum of essence oils from a wormwood lemon are defined.

В останні роки світова харчова промисловість, в тому числі і українська, широко використовує в своєму виробництві харчові ароматизатори.

Розвиток індустрії ароматизаторів продиктовано рядом об’єктивних причин, найголовнішими з яких є поширення продукції, виготовленій за однією базовою технологією (карамелі, морозиво, йогурти); надання аромату новим харчовим формам на основі білкових концентратів та заміна основної сировини нетрадиційними добавками.

В країнах Європейської Спільноти щодо ароматизаторів діють ряд нормативних документів, за якими їх поділяють на натуральні, ідентичні натуральним та штучні. За вимогами вступу до Європейської Спільноти в останні роки українська нормативна база ароматизаторів, в основному, гармонізована з європейською.

У ході аналітичного вивчення вітчизняного ринку ароматизаторів з’ясовано, що їхня більшість в Україну ввозиться з-за кордону.

Поширення набули ароматизатори ідентичні натуральним і штучні.

Разом із цим, виробники харчових продуктів усвідомлюють, що споживачі вже зараз ставляться з насторогою до терміну "ідентичний натурально-

му", а слово "штучний" на етикетці продукту й зовсім відлякує їх.

Враховуючи ці пріоритети, світові наукові центри активно проводять дослідження джерел натурального аромату для їхнього перероблення в стабільні натуральні ароматизатори.

За нормативною документацією визначення "натуральний" може бути використаним лише для носіїв аромату, в яких смакоароматичні речовини виділені фізичними способами чи в результаті ферментативних, мікробіологічних процесів.

Якщо порівнювати між собою ароматичність відомих натуральних носіїв аромату, то ароматичність ефірних олій до тисячі разів сильніша.

У цей час у багатьох європейських країнах і США проводяться наукові розробки, за якими з ефірних олій фізичними процесами виділяються нові ароматичні продукти високої якості.

Для виділення з ефірних олій речовин окремих напрямків аромату її фракціонують, використовуючи різні методи. За відомим способом [1] отримання цитраля, гераніола і l-ліналоола спочатку з ефірної олії полину лимонного виділяють цитраль сульфатним методом.

Потім очищену ефірну олію від цитраля обмилюють спиртовим або водним розчином гідроксиду натрію і ректифікують на колонці з ефективністю 8…8,5 теоретичних тарілок при зниженому тиску. В результаті отримують гераніольну та l-ліналоольну фракції.

Розроблено спосіб фракціонування геранієвої ефірної олії [2] з отриманням трьох фракцій: терпенової, карбонільно-оксидної та карбонільної.

Карбонільну фракцію оксимірують і продовжують ректифікувати під вакуумом з метою виділення оксима ізоментона, який погіршує її ароматичні властивості даної фракції.

Терпенова фракція містить терпенові вуглеводні (50 %), розексид (18…20 %) з характерним геранієвим запахом, ментон і ізоментон (17 %) з ароматом м’яти та герані.

Карбонільно-оксидна фракція складається з терпенових вуглеводнів (25 %), розексиду (30 %), ментону і ізоментону (25 %), 20 % ліналоолу, що має запах конвалії.

До складу карбонільної фракції входять терпенові вуглеводні (10 %), розексид (10 %), ментон і ізоментон (40…50 %), ліналоол, гераніол, цитронеллол (10…20 %), якому притаманний аромат троянди.

При отриманні натуральних ароматизаторів з ефірних олій враховують

не тільки можливу стабілізацію характеристик, а й створення нових напрямків аромату. Для цього ефірні олії фракціонують і отримують складові, різні за ароматичними властивостями.

Спосіб переробки фенхелової ефірної олії ректифікацією [3] передбачає її омилення розчином гідроксиду натрію та розділення омиленої олії вакуумною ректифікацією на вуглеводно–фенхонну, проміжну і анетольну фракції, що використовуються як ароматичні носії.

Фірма “Narden International ” (США) проводить дослідження вакуумдистиляції для отримання концентратів із вмістом пахучих і смакових речовин до 98 % з метою впровадження на підприємствах косметичної і харчової промисловості [4].

При паровій відгонці ефірної олії з евкаліпту відбирали перші фракції, збагачені цінеолом.

Це дозволяло виключити необхідність додаткової операції – вакуум ректифікації [5].

Науковцями [6] запропоновано фракціонування ефірних олій на ректифікаційних установках. Концентрування при одночасному фракціонуванні ароматичних речовин апельсинового соку здійснюють на промисловій ректифікаційній установці з миттєвим випаровуванням вихідної суміші за температури 90 °С, тиску 525 мм рт. ст.

Фірма “IFF” (США) застосовує метод дистиляції для одержання водної есенції цитрусових із високим вмістом ароматичних компонентів і низьким вмістом жирних речовин, що легко окислюються [7].

Розглянуті способи мають такі недоліки − обмеженість асортименту, нестійкість при зберіганні та недостатня розчинність у водних та водно − спиртових розчинах.

З розглянутих способів фракціонування ефірних олій – дистиляція і ректифікація на колонках з високим і середнім вакуумом, селективна адсорбція, фракційне екстрагування, фракційна конденсація, відгонка з інертним газом – видно, що найдоступнішим і результативнішим способом є метод вакуумного фракціонування на ректифікаційній колонці, який потребує подальшого удосконалення з отриманням фракцій ефірних олій заздалегідь спланованих ароматичних властивостей.

Це дозволить розвинути національне виробництво ароматизаторів із вітчизняних ефірних олій, а харчовим підприємствам розширити асортимент і кількість виробів на натуральній ароматичній основі.

Науковцями ПНДЛ Національного університету харчових технологій досліджувалося перероблення ефірних олій способом вакуумного фракціонування. Новим науковим рішенням є виділення фракцій ефірних олій в залежності від їх основного компонентного складу, комбінування яких в різних масових співвідношеннях дозволить отримати харчові натуральні ароматизатори різного ароматичного наповнення на основі однієї ефірної олії. Для планування одержання фракцій ефірних олій із заздалегідь спланованими ароматичними властивостями важливим аспектом є визначення компонентного складу вихідної сировини і проведення системного аналізу ароматичних характеристик основних компонентів.

Перспективність використання ефірних олій для їх перероблення оцінювалась за певними вимогами, зокрема: поширеність на Україні, вартість, доступність та досвід використання в харчових технологіях, компонентний склад, фізіологічна спрямованість, інтервал температур кипіння ароматичних компонентів. Аналітичні дослідження зазначених вимог дозволили сформувати широке коло ефірних олій як з традиційної пряно-ароматичної сировини, так і з нетрадиційної.

Ефірна олія полину лимонного входить до реєстру перспективної сировини в технологіях перероблення ефірних олій, оскільки відповідає основним вимогам до рослинної сировини: яскраві ароматичні властивості, широке розповсюдження і доступність промислової заготівлі, функціональна здатність і відсутність токсичних сполук і елементів.

Вміст ефірної олії полину лимонного у час цвітіння становить 0,8 – 1,7 % на сиру масу, а у листках – 2,14%, в суцвіттях – 8,07 %, в стеблах – 0,36%. В ефірній олії із суцвіття вміст цитралю складає 50 %, ліналоолу – 2 %. В ефірній олії з листя вміст цитралю – 19 %, ліналоолу – 6 % [8].

Нікітським ботанічним садом було виведено високопродуктивні сорти та форми полину лимонного, з яких одержують ефірні олії пряно - квіткового аромату, що є важливим для харчової промисловості. Особливий інтерес мають ефірні олії полину лимонного, з яких після перероблення можна отримати до 70 % цитралю як цінної ароматичної речовини багаточисельних харчових есенцій [9].

У харчовій промисловості ефірну олію полину лимонного широко застосовують для ароматизації вермутів, лікерів, безалкогольних напоїв та кондитерських, м'ясних, рибних виробів [10].

Таким чином, науковцями хроматографічної лабораторії ПНДЛ НУХТ

досліджувалась ефірна олія полину лимонного на якісний та кількісний компонентний склад для встановлення пріоритетних ароматичних напрямків одержання фракцій способом вакуумного фракціонування.

Першочергово дослідну ефірну олію полину лимонного досліджували за органолептичними і фізико-хімічними показниками, які відповідали вимогам нормативної документації.

Порівняльна характеристика органолептичних та фізико-хімічних показників дослідної ефірної олії полину лимонного та нормативних даних наведені у табл. 1 та табл. 2.

Таблиця 1

Органолептичні показники ефірної олії полину лимонного

Назва показника	Органолептичні показники	
	ТУ 18-16-15-76	Дослідна
Спосіб виробництва	Відгонка парою	Відгонка парою
Зовнішній вигляд	Однорідна прозора рідина	Однорідна прозора рідина
Колір	Від світло-жовтого до коричневого	Світло-жовтий
Аромат	Притаманний полину лимонному	Пряно-квітковий з цитрусовими тонами
Смак	Від гіркуватого до гіркуватого з пряним присмаком	Приємний гіркуватий з пряним присмаком

Таблиця 2

Фізико - хімічні показники ефірної олії полину лимонного

Назва показника	Ефірна олія	
	ТУ 18-16-15-76	Дослідна
Густина при 20 °С, г/см^3	0,880 – 0,915	0,880
Показник заломлення при 20 °С	1,469 – 1,487	1,487
Кут обертання площини поляризації, град (α_D)	+10,0 – +12,0	+12,0
Кислотне число, мг КОН, не більше	1,00	0,98
Розчинність одного об’єму олії у 70 % розчині етанолу	У 6-ти об’ємах р-ну	У 6-ти об’ємах р-ну

Для визначення якісного компонентного складу ефірної олії полину лимонного був застосований хромато-масспектральний аналіз з ідентифікацією основних ароматовизначальних компонентів. Дослідження проводили з використанням хромато-масспектрометра моделі HP 5985 A Series «Hewlett-Packard» (США) за стандартними умовами [11].

Умови хромато-масспектрального аналізу вказані у табл. 3.

Таблиця 3

Умови хромато-масспектрального аналізу

№ п/п	Назва параметру	Значення параметру
1.	Хроматографічна кварцова капілярна колонка (d×L)	НР 20М (0,3мм × 25м)
2.	Масспектральна скляна капілярна колонка (d×L)	OV 101 (0,3мм × 25м)
3.	Для НР 20М	
	Температура колонки:	
	початкова	60 ^{0}C
	кінцева	180 ^{0}C
	швидкість нагріву	6 ^{0}C/хв
	Температура інжектора	200 ^{0}C
	Температура сепаратора	200 ^{0}C
	Температура перехідної стрічки	200 ^{0}C
4.	Для OV 101	
	Температура колонки:	
	початкова	80 ^{0}C
	кінцева	210 ^{0}C
	швидкість нагріву	5 ^{0}C/хв
	Температура інжектора	230 ^{0}C
	Температура сепаратора	210 ^{0}C
	Температура перехідної стрічки	210 ^{0}C
	Тиск на вході колонки	0,1 МПа
5.	Енергія іонізуючих електронів	70 ЕВ
6.	Струм емісії катоду	300 мкА
7.	Об’єм проби	0,05мкл

Ідентифікацію основних компонентів ефірної олії полину лимонного проводили по мас – спектрах з використанням бібліотеки мас-спектрів Національного бюро стандартів (США).

Визначення кількісних співвідношень компонентів здійснювали відомим методом внутрішньої нормалізації [12 – 14], при цьому були проведені розрахунки площин піків.

На рис. 1 показано характеристичну хроматограму ефірної олії полину лимонного.

Визначений якісний компонентний склад ефірної олії полину лимонного та кількісні співвідношення її основних компонентів наведено на рис. 2.

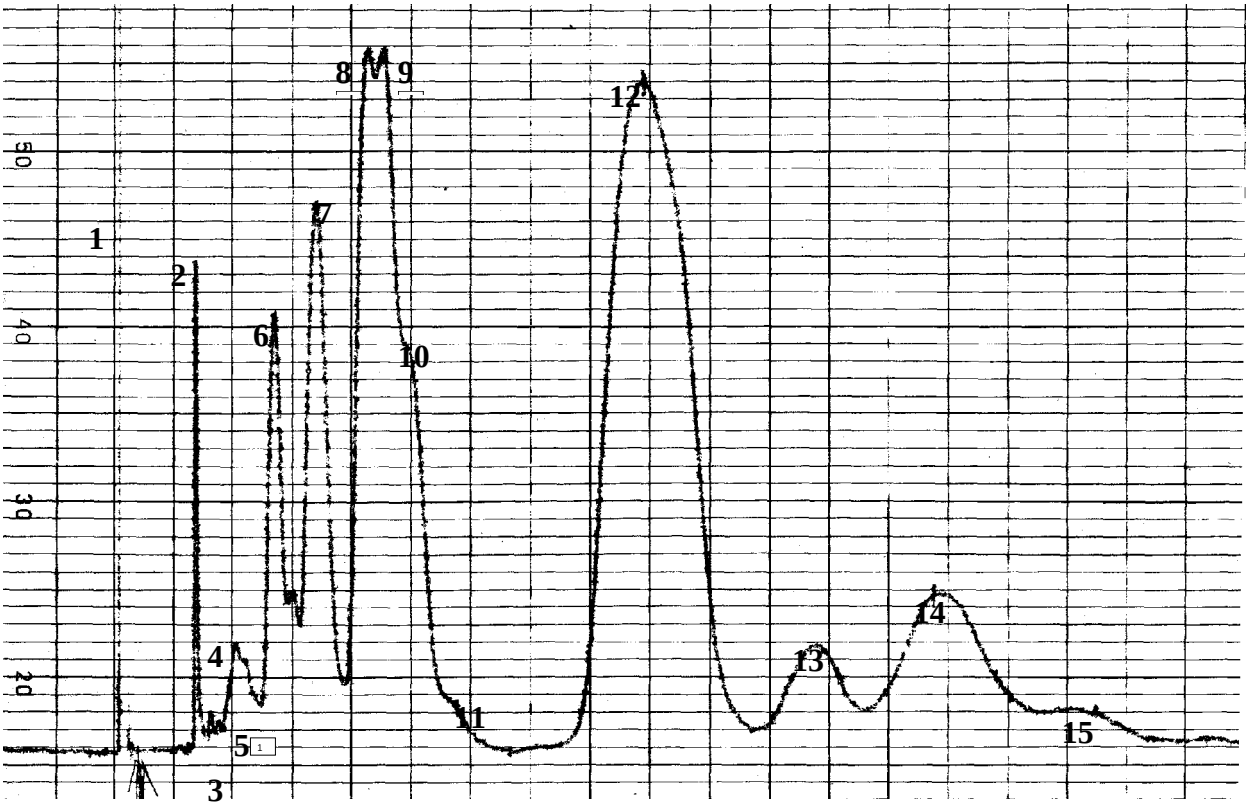

Рис. 1. Хроматограма ефірної олії полину лимонного:
1 – α-пінен, 2 – β-пінен, 3 – β-мірцен, 4 – α-туйон, 5 – р-цимен,
6 – α-терпінеол, 7 – гераніаль, 8 – цис-жасмон, 9 – гераніол, 10 – геранілацетат,
11 – левандулол, 12 – ліналоол, 13 – нераль, 14 – цитраль, 15 – α-бісаболол.

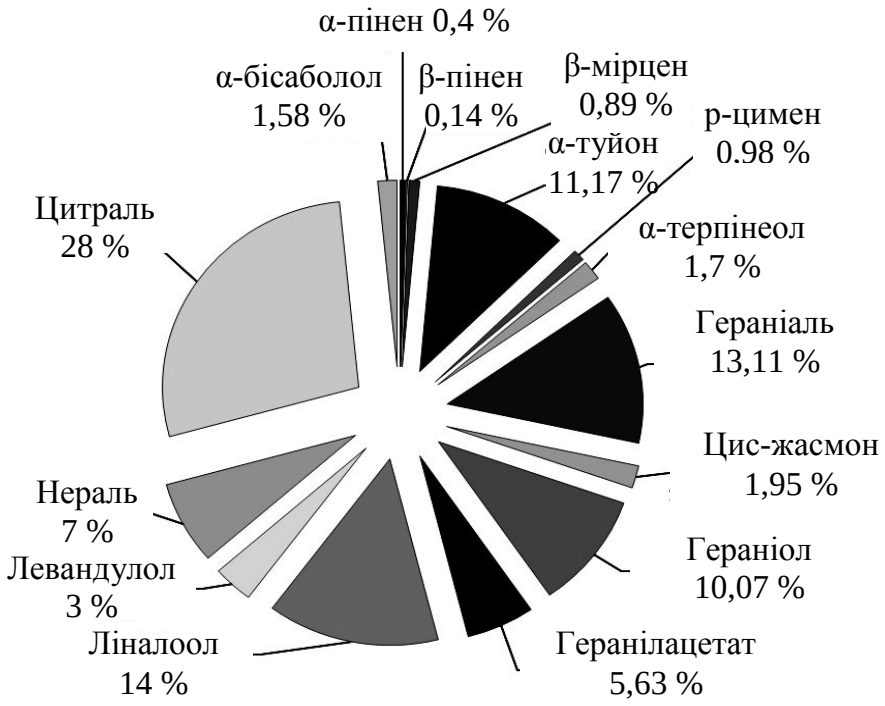

Рис. 2. Основний компонентний склад ефірної олії полину лимонного

Аналітичні дослідження ароматичних характеристик компонентів ефірних олій [15] та дані рис. 2 засвідчують, що аромат ефірної олії полину лимонного створюється з наступних ароматичних напрямків:

хвойного аромату α-пінена, β – пінена, β – мірцена, α – туйон;

лимонного аромату р – цимену, α – терпінеолу;

трояндового аромату гераніола, гераніаля та геранілацетата;

аромату конвалії ліналоола;

пряного аромату цитраля.

Перевагою хімічного складу ефірної олії полину лимонного є присутність терпенів в малих кількісних співвідношеннях, що здатні до швидкого окиснення, ізомеризації і полімеризації.

І навпаки, кисневмісні похідні терпенів містяться у значних кількостях, що мають стабільні якісні характеристики.

Тому, заплановане виділення фракцій із зазначеними ароматичними напрямками вказує на одержання окремих ароматичних продуктів з подовженим терміном зберігання.

Отже, пріоритетними напрямами проведення вакуумного фракціонування ефірної олії полину лимонного є отримання фракції, збагачених такими ключовими компонентами:

а) α-пінен – α-туйон;

б) р-цимен – α-терпінеол;

в) гераніаль – геранілацетату;

г) ліналоол – нераль;

д) α-бісаболол – цитраль.

Висновок.

Використання сучасного інструментального методу аналізу дозволило отримати уточнені дані якісного складу та кількісних співвідношень компонентів ефірної олії полину лимонного.

Дані свідчать про перспективність полину лимонного для технологій перероблення ефірних олій з отриманням харчових натуральних ароматизаторів різного ароматичного наповнення на основі однієї ефірної олії.

Список літератури: 1. Патент № 139765 Российской Федерации, МПК[7] С11 В 9/00. Способ получения цитраля, гераниола и l-линалоола / *Л.В. Полуденный, В.Ф. Сотник, Е.Е. Хлапцев* (Российской Федерации); заявитель и патентообладатель Государственный университет сельскохозяйственных культур. – № 5017368; заявл.20.02.1995; опубл. 30.07.1997, Бюл. № 4. **2.** А.с. № 761551

Российская Федерация, МПК[7] С11 В 9/02. Способ получение фракций из гераниевого масла / *М.А. Анисимова, С.Д. Кустова, А.М.Трусова, В.С. Филипенкова* (Российская Федерация). – № 2065812/28-13; заявл. 10.10.1997; опубл.15.06 1999, Бюл. № 22. **3.** А.с. № 2133767 Российской Федерации, МПК[7] С11 В 9/00. Способ переработки фенхелевого эфирного масла ректификацией / *В.А. Герасименко, В.М. Набивач* (Российской Федерации). – № 5429704; заявл.16.11.1999; опубл. 03.09. 2000, Бюл. № 2. **4.** *Vighon S.* Aroma can be better than the natural / *S. Vighon* // Process. – 2000. – № 11. – P. 44. **5.** А.с № 618112 Российская Федерация, МПК[7] С11 В 9/02. Способ получения суммы алкалоидов эвкалипта / *Ю.В. Шостенко, М.Н. Губина* (Российская Федерация). – № 94097056; заявл. 26.09.1994; опубл. 06.02.1998, Бюл. № 29. **6.** *Guenther Ernest* Installation for reception of concentrates of aromatic substances from fruit juice / *Ernest Guenther* // Getrankeindustrue. – 1996. – № 9. – P. 77 – 78. **7.** *Veldhuis M.K.* Oil-soluble and the water-soluble aromatic substances taken from citron fruits / *M.K. Veldhuis, R.E. Beory* // Food Science. – 1999. – № 1. – P. 108. **8.** *Исидоров В.А.* Летучие выделения растений: состав, скорость эмиссии и экологическая роль / *В.А. Исидоров*. – С-Пб.: Алга-Фонд, 1994. – 178 с. **9.** *Войткевич С.А.*Эфирные масла для парфюмерии и ароматерапии / *С.А. Войткевич.* – М.: Пищевая промышленность, 1999. – 282 с. **10.** *Лосева И.В.* Эфирные масла компании R.C.TREATT&Co. Ltd – изысканный аромат и безупречное качество / *И.В. Лосева* // Пищевые ингредиенты, сырье и добавки. – 2001. – № 3. – С. 48 – 49. **11.** *Grundschober F.* Instrumental analysis of food / *F. Grundschober*. – New-York: European and International Flavour Regulations, 2002. – 789 p. **12.** *Мак-Нейр Г.* Введение в газовую хроматографию / *Г. Мак-Нейр, Э. Бонелли*; [пер. с англ. И.А. Ревельского]. – М.: Мир, 1995. – 280 с. **13.** *Сакодынский К.И.* Аналитическая хроматография / [*К.И. Сакодынский, В.В. Бражников, С.А. Волков и др.*]. – М.: Химия, 1995. – 464 с. **14.** *Лейбница Э.* Руководство по газовой хроматографии / *Э. Лейбница, Х.Г. Штруппе*; [пер. с нем. *В.В. Соболя*]. – М.: Мир, 1998. – 509 с. **15.** *П. де Майо*. Терпеноиды / *П. де Майо*; [пер. с англ. *Л. Звановская*]. – М.: Издательство иностранной литературы, 1993. – 494 с.

Надійшла до редколегії 06.04.10

УДК 666.76

А.С. РЫЩЕНКО, аспирант,
Я.Н. ПИТАК, докт. техн. наук, НТУ “ХПИ”,
И.А. ОСТАПЕНКО, канд. техн. наук,
ОАО “Кондратьевский огнеупорный завод”

ОПТИМИЗАЦИЯ СОСТАВОВ МАСС МУЛЛИТОКОРУНДОВЫХ СТОПОРНЫХ ТРУБОК С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СИМПЛЕКС-РЕШЕТЧАТОГО МЕТОДА ПЛАНИРОВАНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА

Представлено результати оптимізації складів мас мулітокорундових стопорних трубок у вигляді рівняння регресії, де значимим фактором є відкрита пористість. Встановлено залежність відкритої пористості від співвідношення компонентів, які вводяться в масу.