

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
“ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ”

Любченко Владислав Владиславович

УДК 663.819

РОЗРОБКА ТЕХНОЛОГІЇ ВИДОБУВАННЯ ЕФІРНИХ ОЛІЙ  
З НЕТРАДИЦІЙНОЇ СИРОВИНИ

Спеціальність: 05.18.06 - Технологія жирів, ефірних масел та  
парфюмерно-косметичних продуктів

Автореферат на здобуття наукового ступеня  
кандидата технічних наук

Харків - 2004

Дисертацією є рукопис

Робота виконана в - Інституті сільського господарства Полісся Української Академії аграрних наук, м. Житомир.

Науковий керівник: - доктор технічних наук, професор  
**Демидов Ігор Миколайович**  
Національний технічний університет  
“Харківський політехнічний інститут”,  
професор кафедри технології жирів

Офіційні опоненти: - доктор технічних наук, професор  
**Мельников Костянтин Олексійович**  
Дніпропетровський державний агроуніверситет  
м. Дніпропетровськ,  
професор кафедри хімії;

кандидат технічних наук  
**Гаврилов Геннадій Васильович,**  
Український науково-дослідний інститут олій та жирів  
М. Харків,  
зав. сектором стандартизації.

Провідна установа - Національний університет харчових технологій,  
Міністерства освіти і науки України, м. Київ

Захист відбудеться " 22 " 04 2004р. о 14 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д\_64.050.05\_ у Національному технічному університеті “Харківський політехнічний інститут” за адресою: 61002, Харків, вул. Фрунзе, 21.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут”.

Автореферат розісланий " 20 " 03 2004р.

Вчений секретар  
спеціалізованої ради

Тимченко В.К.

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність теми** Розвиток суспільства, погіршення екології вимагають покращання і певних змін в структурі і якості харчування, а також пошуків нових харчових домішок для збереження і зміцнення здоров'я людини.

З цією метою в раціон харчування необхідно вводити продукти, збагачені вітамінами і іншими біологічно активними речовинами.

Прогресивним напрямком для харчової промисловості є отримання ефірних олій та супутніх продуктів з перспективної технічної культури Полісся України - хмелю та ефіроолійних рослин різних видів. Вони характеризуються цілим комплексом біологічно-активних речовин та специфічних властивостей і можуть мати широке використання у харчовій промисловості.

Широке використання продуктів переробки хмелю і ефіроолійних рослин у різних галузях господарства можливе за умов подальшого вивчення їх властивостей, розроблення технологій та устаткування, а для успішного впровадження у виробництво - відповідної нормативної документації на них.

В зв'язку з викладеним вище, наукові роботи щодо розроблення технології видобування ефірних олій та супутніх продуктів з інтродукованої в зону Полісся України ефіроолійної сировини та їх практичного застосування актуальні і мають наукове і практичне значення як для харчової промисловості цього регіону, медицини, так і для інших галузей господарства в цілому.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами** Робота виконана за розділом НТП Української академії аграрних наук "Хміль". Об. "Розробити технології та препарати малопоширених культур для використання їх в харчовій промисловості, медицині та парфумерії."

### **Мета і задачі дослідження**

Мета роботи - розробка технології одержання ефірних олій хмелю та інших малопоширених ефіроносних культур шляхом комплексної переробки сировини.

Для досягнення поставленої мети вирішувались такі основні задачі:

- визначення хімічного складу та фізико-хімічних показників ефірних олій нових сортів хмелю, а також інших малопоширених ефіроносних культур, інтродукованих в зону Українського Полісся;
- розроблення раціональної технологічної схеми та технологічних режимів одержання ефірних олій з ефіроносів;
- визначення термінів зберігання ефірних олій хмелю та досліджуваних ефіроносних культур;
- розроблення нормативної документації: технічних умов на ефірні олії малопоширених культур, фармакопейної статті на ефірну олію хмелю;
- розроблення раціональної технології одержання супутніх продуктів комплексної переробки хмелю: водорозчинного фітоекстракту, ксантогумолу;

*Об'єкт дослідження:*

технологія комплексної переробки хмелю та малопоширених ефіроолійних культур Полісся.

*Предмети дослідження:*

- ефірні олії нових сортів хмелю та малопоширених ефіроолійних культур Полісся;
- супутні продукти комплексної переробки хмелю: сухий водорозчинний фітоекстракт та ксантогумол.

*Методи дослідження:*

При виконанні дисертаційної роботи використані сучасні фізико-хімічні методи дослідження складу, властивостей речовин (газорідинна хроматографія, хроматографія в тонкому шарі, спектрофотометрія), а також традиційні методи аналітичної хімії та хімії жирів, методи математичного планування та статистичної обробки результатів експерименту.

### **Наукова новизна одержаних результатів**

- вперше визначено хімічний склад, фізико-хімічні показники та їх зміни під час зберігання ефірних олій:

- нових сортів хмелю;
- лофанту анісового;
- полину лікарського;
- борщовика Сосновського;
- чорнобривців;
- шавлії;
- хвойних (туї, ялини);
- змієголовника Молдавського;
- котовника лимонного

- визначені кінетичні закономірності та раціональні технологічні режими процесу вилучення ефірних олій методом гідродистиляції з шишок хмелю, що забезпечують збільшення виходу ефірної олії та економію енергетичних ресурсів;

- визначені кінетичні закономірності процесу екстракції шишок хмелю водою та запропоновано використання фітоекстракту з шишок хмелю;

- вперше визначено вміст ксантогумолу в українських сортах хмелю та показана доцільність його отримання з вітчизняної сировини;

- модифіковано методику визначення ксантогумолу в шишках хмелю та лупуліні з використанням гравіметричного методу аналізу.

### **Практичне значення одержаних результатів**

Розроблена та запропонована виробництву технологія комплексної переробки шишок хмелю з одержанням ефірної олії та сухого водорозчинного фітоекстракту.

Виконані дослідження ефірних олій сортів хмелю, які внесені до Державного Реєстру рослин України, дозволили розробити постійну фармакопейну статтю на ефірну олію хмелю ФС 42У-2/303-1125-01 і, таким чином, продовжити промисловий випуск лікарського препарату "Корвалдин".

Запропоновано технологічне рішення комбінованої переробки хмелю для одержання екстракту гірких речовин з ефірною олією та ксантогумола.

Модифікована методика визначення вмісту ксантогумолу в шишках хмелю та лупуліні.

Розроблена і зареєстрована нормативна документація (технічні умови) на ефірні олії:

ТУ У 05453752-005-97 Ефірна олія лофанту анісового;

ТУ У 05453752-006-97 Ефірна олія полину лікарського;

ТУ У 05453752-007-97 Ефірна олія борщовика Сосновського;

ТУ У 05453752-008-97 Ефірна олія чорнобривців;

ТУ У 05453752-009-98 Ефірна олія шавлії;

ТУ У 05453752-010-98 Ефірна олія хвойних (туї, ялини);

ТУ У 05453752-012-2001 Ефірна олія змієголовника Молдавського;

ТУ У 05453752-014-2003 Ефірна олія котовника лимонного

Ефірні олії досліджуваних рослин використані Житомирським лікєро-горілочним заводом для виготовлення нових видів горілок:

- хмелю - "Житомир";
- лофанту - "Житомирська Ювілейна";
- змієголовника молдавського - "Академік Корольов";
- дикої моркви, шавлії - "Дарунок України".
- полину лікарського - "Депутатська"

Враховуючи високу практичну цінність сировинної бази для виробництва ефірних олій, створена та підтримується в належному стані колекція інтродукованих ефіроолійних рослин, закладаються виробничі ділянки окремих видів рослин для одержання олій і проведення досліджень, створено банк даних з інформацією про ефірні олії досліджуваних рослин.

### **Особистий внесок здобувача**

Конкретна участь Любченка В.В. виявилась у постановці науково-дослідних задач та їх реалізації щодо розробки технології та одержання ефірних олій з інтродукованих в зону Полісся ефіроолійних культур. Дисертант приймав участь, як відповідальний виконавець, у розробці технології комплексної переробки хмелю, зокрема самостійно виконав дослідження по визначенню раціональних технологічних режимів процесу вилучення ефірних олій методом гідродистиляції. Самостійно відпрацював окремі технологічні процеси одержання сухого фітоекстракту, прийняв участь у розробці нової модифікації методики визначення вмісту ксантогумолу в шишках хмелю та лупуліні, а також у розробленні нормативної документації: технічних умов на ефірні олії

малопоширених культур, постійної фармакопейної статті на ефірну олію хмелю.

### **Апробація результатів дисертації**

Матеріали дисертації оприлюднені на VII –й Міжнародній науково-практичній конференції „Нетрадиційне рослинництво, екологія та здоров'я”. – м. Алушта. – 1998 р., VIII -му Міжнародному симпозіумі „Нетрадиційне рослинництво, екологія та здоров'я”. - м. Алушта. - 1999рр. та на Другій Всеукраїнській науково-технічній конференції “Сучасні проблеми хімії та технології жирів, олій та допоміжних матеріалів : Оліє-жирова промисловість на порозі нового тисячоліття”. – м. Харків, Національний технічний університет “ Харківський політехнічний інститут”. - 2001 р.

### **Публікації**

Основні ідеї і результати дисертаційної роботи опубліковані в 7 статтях, 3 – зі співавторами, 4 – особисто. З них 4- у фахових виданнях, 2 – у працях науково-технічних конференцій.

### **Структура і обсяг дисертації**

Дисертаційна робота складається зі вступу, 6 розділів, висновків, списку використаних джерел та додатків. Повний обсяг дисертації становить 120 сторінок друкованого тексту, з них 25 ілюстрації по тексту; 30 таблиць по тексту; 3 додатки; список використаних літературних джерел із 137 найменувань на 11 сторінках.

## **ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ**

**У вступі** подано суть наукової проблеми розробки технології видобування ефірних олій та супутніх продуктів з нетрадиційної сировини, сформульовані мета і задачі досліджень. Обґрунтована актуальність дисертації, наукова новизна і практична цінність отриманих результатів.

**У першому розділі** розглянуто біохімічні та фізико-хімічні властивості ефіроолійних рослин, зокрема - біологічну активність ефірних олій цих рослин, методи отримання, склад, застосування, народногосподарське значення.

Окремо розглянута перспективна технічна сировина - шишки хмелю, їх хімічний склад та характеристика окремих сполук, значення для харчової промисловості та медицини.

Проаналізовано сучасний стан щодо способів і продуктів переробки хмелю і ефіроолійної сировини, а також актуальність досліджень по розробленню технологій одержання біологічно-активних речовин і продуктів з хмелю та інших ефіроолійних рослин.

**У другому розділі** дано теоретичне обґрунтування запропонованих шляхів розроблення технології переробки рослинної сировини з одержанням ефірних олій і біологічно активних речовин.

Вивчення об'єктів дослідження проводилось за допомогою комплексу фізико-хімічних методів аналізу: газорідинна хроматографія, хроматографія в тонкому шарі, спектрофотометрія, методи дослідження ефірних олій за ГОСТ 14618.0-78 та рекомендовані Державною фармакопеею, інші методи, що застосовуються в хімії жирів, поліфенолів та гірких речовин хмелю.

**Третій розділ** присвячений вивченню властивостей ефірних олій нових сортів та перспективних номерів хмелю, дослідженню стабільності основних показників олій при зберіганні.

В зв'язку з впровадженням у виробництво нових районуваних сортів хмелю проведено дослідження їх ефірних олій. Визначено загальний вміст, фізико-хімічні показники ефірних олій, стабільність вмісту біологічно-активних компонентів ефірної олії хмелю при зберіганні.

Дослідження біологічно-активних компонентів ефірної олії проводили за допомогою газорідинної хроматографії. Хроматограму досліджуваної ефірної олії (рис.3.1) для підтвердження виходу основних компонентів порівнювали з стандартним зразком речовин - свідків.

За результатами досліджень вміст головних компонентів ефірних олій хмелю становить: мірцен 45-75%,  $\beta$ -каріофілен - 4-15%, гумулен – 7-35%.

Рис.3.1 Типова хроматограма кількісного визначення компонентів ефірної олії хмелю. 1- мірцен, 2- $\beta$ -каріофілен, 3- гумулен

Вивчення властивостей ефірних олій нових сортів (табл.3.1) та перспективних номерів хмелю, дослідження стабільності основних показників при зберіганні дали можливість розробити та затвердити 15 травня 2001 року постійну Фармакопейну статтю на ефірну олію хмелю ФС 42У-2/303-1125-01. Це дало змогу продовжити виробництво вітчизняного лікарського препарату „Корвалдин”, використовуючи більший спектр ефірних олій районуваних сортів хмелю.

Таблиця 3.1

Фізико-хімічні показники ефірних олій нових сортів хмелю

Сорти хмелю	Показники							
	Показник кута заломлення		Густина		Кислотне число		Ефірне число	
			г/см <sup>3</sup>		мг КОН/г		мг КОН/г	
	1,47-1,49		0,81-0,89		Не більше 5		20-70	
	1998р.	1999р.	1998р.	1999р.	1998р.	1999р.	1998р.	1999р.
Аромат Полісся	1,4885	1,4784	0,8150	0,8466	3,4	0,9	61,8	16,9
Кумир	1,4824	1,4780	0,8100	0,8514	2,9	1,4	15,1	70
Стимул	1,4841	1,4750	0,7681	0,8441	---	0,7	49,2	36,2
Альта	1,4792	1,4754	0,7201	0,8392	2,5	2,4	43,6	68,9
Зміна	1,4762	1,4712	0,8260	0,8100	1,9	0,2	33	31,1
Промінь	1,4794	1,4710	0,8368	0,8309	0,6	2,3	29,7	25,3
Регент	1,4824	1,4800	0,8309	0,8327	2,1	1,05	33,6	46,8
Слов'янка	1,4824	1,4800	0,8100	0,8110	0,12	2,1	24,6	33,3
Житич	1,4732	1,4762	0,7956	0,8396	4,9	1,1	13,8	34,7
Заграва	1,4727	1,4784	0,8131	0,8392	1,23	1,1	26,5	31,9

Олії більшості сортів вітчизняної селекції відповідають вимогам нормативної документації. Найкращими для комплексної переробки хмелю з одержанням ефірної олії є такі сорти як Промінь, Слов'янка, вміст ефірної олії в яких складає 2,0 -2,6 %.

**У четвертому розділі** викладені результати досліджень ефірних олій малопоширених ефіроолійних культур.

З метою отримання та дослідження ефірних олій нами проведені роботи по інтродукції малопоширених рослин в зону Полісся України та створенню дослідного поля з колекцією малопоширених ефіроолійних культур.

Розроблена конструкція лабораторної установки (рис. 4.1), що дозволяє одержувати ефірну олію різними способами – паровою відгонкою і гідродистиляцією (деякі ефірні олії, при звичайній паровій відгонці, утворюють стійкий колоїдний розчин у воді).

Рис. 4.1. Лабораторна установка для одержання ефірної олії  
гідродистиляцією та паровою відгонкою

б) верхнє розташування зворотного охолоджувача

1. Збірник; 2. Зворотний охолоджувач при паровій відгонці; 3. Штуцер;  
4. Горловина для верхнього встановлення охолоджувача; 5. Зворотний охолоджувач при гідродистиляції; 6. Збірник-воронка; 7. Теплоізоляція; 8. Рослинна сировина; 9. Екстрактор; 10. Гратка; 11. Штуцер для подавання водяної пари при паровій відгонці; 12. Електронагрівач; 13. Збірник.

Використання схеми верхнього розташування зворотного охолоджувача дає можливість отримувати ефірні олії, які потребують значно більшого терміну для декантації.

Визначено відсотковий вміст та значення фізико-хімічних показників інтродукованих в зону Полісся України ефірних олій малопоширених культур. Досліджена стабільність фізико-хімічних показників ефірних олій при зберіганні.

Діапазони значень фізико-хімічних показників зареєстровані у розроблених нормативних документах - технічних умовах, які необхідні для успішного використання ефірних олій в промисловості.

ТУ У 05453752-005-97 Ефірна олія лофанту анісового;

ТУ У 05453752-006-97 Ефірна олія полину лікарського;

ТУ У 05453752-007-97 Ефірна олія борщовика Сосновського;

ТУ У 05453752-008-97 Ефірна олія чорнобривців;

ТУ У 05453752-009-98 Ефірна олія шавлії;

ТУ У 05453752-010-98 Ефірна олія хвойних (туї, ялини);

ТУ У 05453752-012-2001 Ефірна олія змієголовника Молдавського;

ТУ У 05453752-014-2003 Ефірна олія котовника лимонного.



Вивчено ефірні олії малопоширених культур з точки зору застосування їх як антиоксидантів для жирів та жиромісних продуктів.

Досліджено вплив ефірних олій на збільшення періоду індукції соняшникової олії з метою перевірки можливості використання ефірних олій в якості інгібіторів цепних вільно-радикальних реакцій.

Дослідження проводились методом визначення залежності кількості поглиненого кисню від часу в процесі ініційованого окислення соняшникової олії при 80°C. В якості ініціатора використовують динітрил-азо-ізо-масляної кислоти – азо-бис-ізо-бутиронітрил (АІБН). Досліджено поглинання кисню для реакції ініційованого окислення соняшникової олії окремо та з додаванням в якості інгібітора - ефірних олій борщовика Сосновського і шавлії.

За кінетичними кривими (рис.4.2) ініційованого окислення соняшникової олії та соняшникової олії з додаванням ефірних олій борщовика Сосновського і шавлії графічно визначено період індукції  $\tau$ .

Рис. 4.2 Кінетичні криві поглинання кисню для реакції ініціювання окислення соняшникової олії – 1; з додаванням ефірної олії борщовика Сосновського - 2; ефірної олії шавлії - 3.

За дослідженнями доведено наявність речовин в ефірних оліях, що інгібують процес окислення. Це підтверджується збільшенням індукційного періоду ініційованого окислення соняшникової олії.

За величиною збільшення періоду індукції (рис.4.2) визначено концентрацію інгібітора (С), у припущенні, що  $f$  (коефіцієнт інгібування) цього інгібітору однаковий з  $f$   $\alpha$ -токоферолу. Для ефірної олії Борщовика Сосновського  $C = 5,75 \cdot 10^{-3}$  моль/л, для шавлії  $C = 17 \cdot 10^{-3}$  моль/л.

Таким чином доведено, що ефірні олії борщовика Сосновського, та шавлії володіють антиокислювальними властивостями.

**У п'ятому розділі** запропонована технологія комплексного одержання ефірної олії та супутнього продукту - водорозчинного фітоекстракту з хмелю.

Для комплексної переробки використано шишки хмелю сорту Поліський з вмістом альфа-кислот - 6%, ефірної олії - 1,2%, загальних поліфенолів – 2,5%.

Комплексна переробка хмелю складається з декількох етапів. Першим етапом є отримання ефірної олії в короткий термін, другим – отримання водорозчинного сухого фітоекстракту (доцільність обґрунтовується наявністю корисних речовин в сировині, що залишилась після першого етапу).

Ефірну олію одержували методом парової відгонки в спеціальних апаратах. Тиск водяної пари при відгонці - 0,17 МПа. Враховуючи наявність певного відсотка ефірної олії в

дистиляційних водах та існування часового терміну, необхідного для декантації ефірної олії у флорентині, вивчено вплив призупинення подачі водяної пари на вихід ефірної олії хмелю.

Графічну залежність призупинення подачі водяної пари на відсотковий вихід ефірної олії показано на рис. 5.1

Рис. 5.1 Вплив призупинення подачі водяної пари на вихід ефірної олії.

1- затримка на 10хвилин; 2 – на 15хв.; 3 – на 20хв.; 4 - на 25хв.; 5 – без затримки.

Незначне відхилення показників 3-го і 4-го дослідів вказує на можливість введення відповідних змін у процес відгонки. З метою збільшення відсотка виходу ефірної олії та економічного використання енергоносіїв нами запропоновано наступне проведення технологічного процесу.

1.Прогрівати хміль водяною парою і коли на виході з охолоджувача з'являється паровий конденсат, подачу водяної пари зупинить.

2.Після 20-хвилинної перерви, під час якої відбувається інтенсивне виділення ефірної олії в масі хмелю, знову подати водяну пару. Загальний термін процесу відгонки становить 50 хвилин. При цьому відганяється до 80-85% всієї ефірної олії. Подальше продовження технологічного процесу не рентабельне (потребує багато часу та застосування когобації для остаточного виділення ефірної олії).

Для подальшого вивчення кінетики екстрагування шишок хмелю водою та встановлення раціональної температури проведення процесу визначено вміст екстрактивних речовин (С) у водному розчині, що накопичується в нижній частині обладнання після відгонки ефірної олії;  $C = 10,7 \text{ кг/м}^3$ .

Другий етап виготовлення сухого екстракту включає три основні стадії: екстракцію, концентрування і сушіння.

Після відгонки ефірної олії екстрагування шишок проводили в апараті з мішалкою при температурі  $293^0$  та  $360^0 \text{ К}$ . Екстрагент - обезсолена вода. Співвідношення фаз (тверде тіло - рідина) становило 1:10. Динаміку зростання концентрації екстракту в часі (за кількістю екстрактивних речовин) вивчали при різних температурах. (рис. 5.2).

Рис. 5.2 Кінетика екстрагування шишок хмелю при  $293^0\text{К}$  – крива 1,

$360^0\text{К}$  – крива 2, при паровій відгонці – крапка 3.

Порівнюючи дані кількості екстрактивних компонентів на першому та другому етапі комплексної переробки хмелю визначено, що при збільшенні температури екстракція компонентів шишок хмелю більш інтенсивна. Крім цього, при температурі вище  $353^0\text{К}$  ідуть процеси ізомеризації компонентів гірких речовин і екстракт поповнюється цінними сполуками. Отже, технологічно доцільно проводити екстракцію в діапазоні  $353\text{-}373 \text{ }^0\text{К}$ . Раціональний час екстрагування при цьому – 50-70 хвилин.

Рівняння кривої кінетики екстрагування в загальному вигляді:

$$C = C_p(1 - Ae^{-kt}) \text{ де,} \quad (5.1)$$

$C$  – біжуча концентрація екстрагованих компонентів в екстракті,  $\text{кг/м}^3$ ;

$C_p$  – рівноважна концентрація екстрагованих компонентів в екстракті,  $\text{кг/м}^3$ ;

$A$  – логарифмічна постійна;  $k$  – коефіцієнт масопереносу,  $\text{м/с}$ ;  $t$  – час,  $\text{с}$ .

Дане рівняння в логарифмічних координатах відображається прямою лінією, яка дає змогу визначити величини „ $A$ ” та „ $k$ ”.

Логарифмувавши формулу 5.1, отримуємо рівняння:

$$\lg(1 - (C/C_p)) = \lg A - kt \quad 0,434 \quad (5.2)$$

Підставивши значення кінетики екстрагування досліджуваної сировини у рівняння 5.2, (табл. 5.1) одержали лінію (рис.5.3), завдяки якій визначили значення величин “ $A$ ” та “ $k$ ”. Значення цих коефіцієнтів можна отримати також математичним шляхом.

Таблиця 5.1

Кінетичні константи екстрагування шишок хмелю.

$T^\circ, \text{K}$	$K; \text{м/с}$	$A$	Кінетичні рівняння
293	$1,91 \cdot 10^{-4}$	0,66	$C = C_p(1 - 0,66e^{1,91 \cdot 10^4 t})$
360	$4,42 \cdot 10^{-4}$	0,66	$C = C_p(1 - 0,66e^{4,42 \cdot 10^4 t})$

Коефіцієнти „ $A$ ” та „ $k$ ” показують динамічну залежність кількості екстрагованих компонентів протягом часу.

Рис. 5.3 Логарифмічна залежність величини  $\lg(1 - (C_p/C))$  від часу  $t$ , [с]

при  $293^\circ\text{K}$  - 1;  $360^\circ\text{K}$  – 2.

За значеннями коефіцієнтів одержано кінетичне рівняння (табл. 5.1), яке дає змогу визначити концентрацію екстрагованих компонентів в любий термін часу.

Для концентрування одержаного водного екстракту застосовували тонко- плівковий роторний випарник та пінний випарний апарат, які відрізняються високою інтенсивністю теплообміну і ступенем концентрування, працюють у безперервному режимі. Завдяки малому терміну перебування в зоні нагрівання, концентрування відбувається без деструкції хімічних речовин складових фітоекстракту і зниження якості препарату.

Для досягнення малотривалого перебування концентрату в зоні високої температури доцільність застосування розпилюючої сушарки є очевидною. Досліджено концентрацію екстракту, який подається в зону сушіння, виходячи з його однорідності та консистенції (екстракт повинен бути рідким), а також температуру на вході та виході з сушарки.

Вивчена можливість збільшення концентрації водного екстракту до моменту налипання останнього на розпилювач при температурі  $293\text{-}295^\circ\text{K}$ .

Важливим є також питання регулювання температурного діапазону на виході з розпилюючої сушарки. Надмірне зниження температури, при певній концентрації розчину, призведе до отримання смолоподібної маси.

Графічна залежність концентрації розчину водного екстракту від поступового зниження температури дає можливість визначити більш сприятливі режими сушіння.(рис.5.4).

Рис.5.4 Поява смолоподібної маси на виході з зони сушіння в залежності від концентрації розчину екстракту та температури.

За результатами досліджень по вивченню кінетики сушіння краплі в потоці повітря з'ясовано основні параметри: концентрація розчину – 20%, температура на вході – 293-295°K, на виході – біля 393°K. При збільшенні або зменшенні показників основних параметрів спостерігається налипання екстракту на розпилювач або отримування смолоподібної маси на виході.

В кінці технологічного процесу отримано сухий водорозчинний екстракт світло-жовтого кольору та визначено його фізико-хімічні показники (табл. 5.2)

Таблиця 5.2

Характеристика сухого водорозчинного екстракту хмелю

Найменування показника	Результат досліджень
Колір	Світло-жовтий
Розмір частки, мкм	≈ 50
Об'ємна щільність, кг/м <sup>3</sup>	281,1
Гіркість, %	45
Вологість, %	6
Ефірна олія, %	сліди
Поліфеноли, %:	
- загальні поліфеноли	6,40
- флавонолглікозиди	2,37
- проантоціанідіни	3,76
- фенолкарбонові кислоти	0,23

Наявність у одержаному продукті важливих біологічно-активних компонентів - гірких речовин, поліфенолів, а також водорозчинність, зручність у дозуванні, зберіганні, транспортуванні вказують на перспективу його використання у виробництві.

Запропоновано виробництву технологію комплексного одержання ефірної олії та супутнього продукту - водорозчинного фітоекстракту з хмелю для подальшого застосування.

**Шостий розділ** присвячений переробці хмелю з одержанням ксантогумола.

Дослідження вчених в Орегонському державному університеті (США) показали, що поліфенол хмелю – ксантогумол нейтралізує здатність ферментів активізувати утворення канцерогенних речовин і сприяє упередженню онкозахворювань.

Проведено дослідження по визначенню наявності та вмісту ксантогумолу у вітчизняних сортах хмелю, вивчено можливість і доцільність його вилучення та розроблено методику в лабораторному варіанті одержання ксантогумолу з хмелю та лупуліну. В ході дослідження з'ясовано, що визначення антиканцерогенного поліфенолу, згідно існуючої методики, потребує багато часу, трудозатрат тощо. Тому проведено роботу по вдосконаленню методики визначення ксантогумолу.

При доопрацюванні методики визначено міцність етанолу для кращої екстракції ксантогумолу з шишок хмелю, а також з лупуліну. Рациональна концентрація спирту для шишок 80%, для лупуліну – 65%.(рис.6.1).

Рис. 6.1 Залежність вмісту ксантогумолу ( $K_c$ ) від концентрації етанолу в екстрагенті; а) з шишок хмелю; б) з лупуліну.

Ідентифікацію ксантогумола (згідно відомій методиці) проводять за методом хроматографії у тонкому шарі (рис. 6.2) етанольної витяжки хмелю або лупуліну. Обчислення вмісту вели стосовно оптичної густини розчину ксантогумолу у лужному метанолі (1 мг в 25см<sup>3</sup>) при 438 нм, яка дорівнює 4,0.

Рис. 6.2 Розміщення плям ксантогумолу на пластинці "Силуфол"

1- ізоксантогумол, 2 - ксантогумол, 3 -  $\alpha$ -кислоти, 4 -  $\beta$ -кислоти

Виявлено, що  $R_f$  ксантогумола 0,22 – 0,23. Досліджено, що при обробленні плями ксантогумолу (на пластині „Сілуфол”) парами водного аміаку, жовтий колір плями стає набагато інтенсивнішим і тому відпадає потреба визначати кордони контурів плями в ультрафіолетових променях. Обробка пластинки  $NH_3$  не впливає на результат кількісного визначення ксантогумола. Через деякий час пляма ксантогумола приймає попередній колір в результаті випарювання  $NH_3$ . Тобто ми маємо випадок фізичної адсорбції  $NH_3$ .

Встановлено, що при обробці хмелю чи лупуліну парами водного аміаку, аміак проникає через оболонку лупуліну і адсорбується ксантогумолом. При цьому вага збільшується і може бути зафіксована. Досліджено поглинання аміаку лупуліном трьох сортів хмелю: Слов'янка, Заграва, Промінь.

Графічну залежність приросту ваги лупуліну (С) за рахунок поглинання аміаку протягом 60 хвилин показано на рис.6.3.

Рис 6.3 Поглинання  $\text{NH}_3$  лупуліном сортів: 1-Слов'янка; 2-Заграва; 3-Промінь.

Визначений коефіцієнт кореляції  $K=0,93$  говорить про залежність поглинання аміаку лупуліном від вмісту ксантогумола.

Як результат, доопрацьовано методику визначення ксантогумола в хмелі .

Модифікація методики полягає:

- у використанні водно-етанольного розчину певної концентрації при екстрагуванні ксантогумолу з лупуліну та шишок хмелю;
- у застосуванні водного розчину аміаку при проведенні ідентифікації ксантогумола за методом хроматографії в тонкому шарі на пластинах “Силуфол”;
- у використанні водного розчину аміаку при визначенні вмісту ксантогумола.

Вперше досліджено вміст ксантогумола в основних українських сортах та перспективних номерах хмелю. Деякі селекційні номери хмелю не поступаються вмістом ксантогумолу зарубіжним сортам, що містять його близько 1,1 % (табл. 6.1). Як показали дослідження, вміст ксантогумола не завжди корелює з вмістом альфа-кислот у шишках хмелю.

Таблиця 6.1

Вміст біологічно-активних речовин в шишках хмелю  
вітчизняної селекції за 2000 р.

Назва сорту	Ксантогумол,	Альфа-кислоти,	Ефірні олії,
	% у сухій речовині		
Поліський	0,64	6,2	1,0
Клон 18	0,32	2,4	0,25
Слов'янка	0,93	9,0	2,5
Альта	0,38	9,4	2,6
Зміна	0,35	9,2	2,0
Заграва	0,23	6,0	0,9
Потіївський	0,32	8,4	1,2
Гайдамацький	0,2	5,7	0,6
8-55	1,2	9,3	1,8
8-42	1,05	7,0	1,2
8-69	1,15	7,0	1,2
8-71	1,18	7,1	1,2
8-85	1,15	7,2	1,3

Сировиною для економічно доцільного одержання ксантогумолу є лупулін. Технологічні процеси переробки шишок хмелю (сушіння і гранулювання) допускають незначну втрату лупуліну,

що дозволяє використовувати останній для отримання ксантогумола. Запропонована технологічна схема виділення ксантогумола з шишок хмелю (рис.6.4).

Рис. 6.4 Технологічна схема одержання ксантогумола

Розроблено лабораторну установку для одержання ксантогумолу (рис.6.5)

Рис.6.5 Лабораторна установка для одержання ксантогумола

1 - Ємність для лупуліну; 2 - ємність для гексанового екстракту; 3 ємність для етанольного екстракту; 4 - нагрівач; 5 - кран; 6 - зворотний охолоджувач; 7- фільтр.

Процес одержання ксантогумолу складається з таких стадій:

- екстрагування гексаном з подрібненого лупуліну (ємність 1) гірких речовин, з подальшим накопиченням в ємності 2;

- екстрагування ксантогумолу з лупуліну (ємність 1), з подальшим накопиченням етанольного екстракту ксантогумолу в ємності 3;

- випарювання етанолу;

- промивання гексаном етанольного екстракту для вилучення залишку гірких речовин із співвідношенням гексан - етанольний екстракт 3:1. Для розділення етанолу і гексана розчин підкислюють 1н. розчином HCl з розрахунку 1 мл 1н. HCl на 50 мл розчину.

- розмел ксантогумола до консистенції порошку.

Нами виведено формулу визначення необхідної кількості розчинника для екстрагування ксантогумола з лупуліну:

$$Q_{\text{в.е.}} = m_{\text{л}} (1 - C_{\text{к}}/100) V_{\text{в.е.}} / k, \quad \text{де:}$$

$Q_{\text{гекс}}$  - кількість гексану, л;  $m_{\text{л}}$  - маса лупуліну, г ;  $C_{\text{к}}$  - вміст ксантогумола, % ;

$V_{\text{гекс}}$  - кількість гексану, необхідна для розчинення 1 г гірких речовин, л;

$k$  - коефіцієнт циркуляції.

За експериментальними даними  $V_{\text{гекс.}} = 100\text{мл}$ ,  $k = 3-4$  (через високу в'язкість змеленого лупуліну).

Порошок ксантогумола має світло-жовтий колір, об'ємна щільність -  $1800 \text{ кг/м}^3$ , добре розчинний в етанолі та хлористому метилени.

При отриманні ефірної олії методом парової відгонки в сировині відбуваються процеси ізомеризації. Отже, в результаті ізомеризації в шишках хмелю з'являється ізоксантогумол, який на 90% володіє антиканцерогенними властивостями ксантогумола.

Визначено максимум поглинання розчину ізоксантогумолу в лужному метанолі шляхом дослідження значень оптичної густини при різній довжині хвилі (рис.6.6).

Рис.6.6 Максимум поглинання ізоксантогумола.

Встановлено довжину хвилі, при якій оптична густина має максимальне значення – 431 нм.

Ізоксантогумол - латексоподібна речовина жовтого кольору, розчинна в спирті, бензолі, хлористому метилені.

Запропонована альтернативна сировина для отримання ксантогумолу та ізоксантогумолу - шишки хмелю, як продукт комплексної переробки з попереднім отриманням ефірної олії. Виділивши з шишок хмелю методом гідродистиляції ефірну олію, підсушивши хміль та відокремивши від нього лупулін, також маємо можливість отримати антиканцерогенний поліфенол хмелю.

## **ВИСНОВКИ**

1. Одержані нові дані щодо вмісту в рослинах, хімічного складу та фізико-хімічних показників ефірних олій нових сортів хмелю та таких мало поширених культур: лофанту анісового, полину лікарського, борщовика Сосновського, чорнобривців, шавлії, хвойних (туї, ялини), змієголовника Молдавського, котовника лимонного.

2. Розроблена технологія комплексної переробки шишок хмелю з одержанням крім ефірної олії нових супутніх продуктів: сухого водорозчинного фітоекстракту та ксантогумолу.

3. Створена модифікована методика визначення вмісту ксантогумолу в шишках хмелю та лупуліні.

4. Розроблено нормативну документацію на ефірні олії: постійну фармакопейну статтю на ефірну олію хмелю ФС 42У-2/303-1125-01, технічні умови на ефірні олії малопоширених культур, визначено термін зберігання олій та зміну фізико-хімічних показників у часі.

5. Здійснено промислове виробництво ефірних олій нових сортів хмелю та малопоширених культур, сухого розчинного фітоекстракту і їх використання в харчовій та фармацевтичній галузях, що дало економічний ефект:

- від впровадження нормативної документації на ефірну олію хмелю за 2001 рік –858 тисяч гривень;

- від впровадження ефірних олій малопоширених культур (за перший рік впровадження) – 344 тисяч гривень.

## **СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ**

1. В.Дьячок, Т.Грошовий, В.Я.Любченко, В.В.Любченко. Сухий екстракт хмелю // Харчова та переробна промисловість.-1999.-№9.- С.11.

Здобувач виконав експериментальну частину роботи, приймав участь в обробці даних та підготовці їх до публікації.



2. В.Любченко. Біологічно-активна речовина – ксантогумол // Харчова та переробна промисловість.-2002.-№6.-С.24-25.

Здобувач розробив лабораторне устаткування для технології комплексної переробки хмелю з одержанням екстракту гірких речовин з ефірною олією та ксантогумолу. Вивів формулу визначення необхідної кількості виборчого екстрагента для екстрагування ксантогумола з лупуліну.

3. В.Любченко. Ефірні олії хмелю, лофанту і їх використання // Хмелярство.-2001.-№ 21.-с.83-87.

Здобувач визначив вміст та фізико-хімічні показники ефірних олій нових сортів хмелю та лофанту анісового. Дослідив стабільність цих показників при зберіганні.

4. В.В. Любченко, І.М. Демідов. Ксантогумол - важливий біологічно-активний компонент хмелю // Вісник Національного технічного університету „ХПІ”.- Харків: НТУ „ХПІ”.- 2002.-№2.- С.105-108.

Здобувач визначив оптимальну концентрацію етанолу при екстрагуванні ксантогумолу з шишок хмелю та лупуліну. Дослідив вміст ксантогумола у високопродуктивних сортах і перспективних селекційних номерах хмелю. Приймав участь в підготовці публікації.

5.В.Любченко. Ефірні олії // Харчова та переробна промисловість.-2003.-№2.-С.18-19.

Здобувач розробив конструкцію та визначив технічні характеристики лабораторної установки для одержання ефірної олії як паровою відгонкою так і гідродистиляцією. Отримав ефірні олії з інтродукованих в зону Полісся України малопоширених культур.

6. В.В. Любченко, В.Я. Любченко, І.А. Юргутіс. Ефірні олії - компоненти в медицині, харчовій промисловості, парфумерії.// Матеріали VII -ї Міжнародної науково-практичної конференції „Нетрадиційне рослинництво, екологія та здоров'я”. – Алушта. – 1998.- С.706.

Здобувач дослідив властивості ефірних олій малопоширених культур, визначив їх концентрацію для розробки рецептур нових харчових продуктів.

7. В.В. Любченко. Інтродукція пряно-ароматичних рослин в зону Полісся України та їх використання // Труди VIII -ого Міжнародного симпозіуму „Нетрадиційне рослинництво, екологія та здоров'я” .- Алушта.-1999.- С.144-145.

Здобувач дослідив відсотковий вміст та фізико-хімічні показники ефірних олій. Приймав участь в розробленні відповідної нормативної документації.

Всі публікації містять результати безпосередньої роботи автора і відображають основні положення та висновки дисертаційної роботи.

## АНОТАЦІЇ

**Любченко В.В. Розробка технології видобування ефірних олій з нетрадиційної сировини. – Рукопис.**

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.18.06 - Технологія жирів, ефірних масел та парфюмерно-косметичних продуктів. – Національний технічний університет “Харківський політехнічний інститут”, Харків, 2004.

Дисертація присвячена розробці технології видобування ефірних олій з нетрадиційної сировини.

У роботі визначені фізико-хімічні показники та склад основних компонентів ефірних олій нових сортів хмелю. Досліджена стабільність складу біологічно-активних компонентів при зберіганні протягом двох років. На основі отриманих даних розроблена постійна фармакопейна стаття на ефірну олію хмелю.

На підставі виявлених кінетичних закономірностей і визначених технологічних режимів процесів гідродистиляції ефірної олії з хмелю та екстрагування шишок хмелю водою, розроблена та запропонована виробництву технологія комплексної переробки шишок хмелю з одержанням ефірної олії та сухого водорозчинного фітоекстракту.

З інтродукованих в зону Полісся ефіроолійних рослин одержані ефірні олії, визначені фізико-хімічні показники та розроблені і зареєстровані на них нормативні документи.

**Ключові слова:** ефірна олія, фізико-хімічні показники, кінетика, гідродистиляція, екстрагування, технологія, комплексна переробка, нормативна документація.

**Любченко В.В. Разработка технологии извлечения эфирных масел из нетрадиционного сырья. – Рукопись.**

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.18.06 – Технология жиров, эфирных масел и парфюмерно-косметических продуктов. – Национальный технический университет “Харьковский политехнический институт”, Харьков, 2004.

Диссертация посвящена разработке технологии извлечения эфирных масел из нетрадиционного сырья.

В работе определены физико-химические показатели и состав основных компонентов эфирных масел новых сортов хмеля. Изучена стабильность содержания биологически-активных компонентов при хранении на протяжении двух лет. На основе полученных данных разработана Постоянная фармакопейная статья на эфирное масло хмеля, которая позволила продолжить выпуск

отечественного лекарственного препарата "Корвалдин" с использованием более широкого спектра эфирных масел новых сортов хмеля.

Исследованы эфирные масла малораспространенных культур, адаптированных к зоне Полесья Украины. Определены их содержание в растительном сырье и физико-химические показатели. Изучена стабильность показателей при хранении. На основе исследований разработаны Технические условия на эфирные масла: лопуха анисового, полыни лекарственной, борщевика Сосновского, шалфея, чернобрывцев, хвойных, змееголовника Молдавского, котовника лимонного.

Изучены кинетические закономерности процесса паровой отгонки эфирных масел, а также влияние приостановки подачи водяного пара на количественный выход масел. Приостановка подачи водяного пара с фиксированным интервалом в сравнении с непрерывным процессом паровой отгонки увеличивает выход эфирных масел на 2-3% и даёт возможность экономно использовать энергоносители. Разработана и предложена производству технология комплексной переработки шишек хмеля с получением эфирного масла и сухого водо-растворимого экстракта.

Проанализированы кинетические закономерности процесса экстрагирования шишек хмеля водой. Определено количество компонентов, накапливающихся в экстракте в течение определенного времени при разных температурах. Установлен температурный диапазон для экстрагирования шишек хмеля водой - 80-100 °С и время экстрагирования 50-70 минут. Описано уравнение кривой кинетики экстрагирования в общем виде, путем логарифмирования установлены значения коэффициентов уравнения.

Изучена кинетика сушки капли экстракта в потоке воздуха. Учитывая однородность и текучесть экстракта, подаваемого в зону сушки, установлена его концентрация - 20%, температура на входе - 293-295 °К, на выходе - около 393°К. В результате технологического процесса получен порошок светло-жёлтого цвета и определены его физико-химические показатели.

Предложено технологическое решение комбинированной переработки хмеля с получением экстракта горьких веществ, эфирного масла и ксантогумола.

Модифицирована методика определения содержания ксантогумола в шишках хмеля и лупулине. Определена концентрация водно-этанольного раствора для лучшей экстракции ксантогумола: из шишек хмеля - 80%, из лупулина - 65% .

Исследовано влияние паров водного раствора аммиака на ксантогумол.

**Ключевые слова:** эфирное масло, показатель, гидродистилляция, экстрагирование, технология, переработка, нормативный документ.

**Lyubchenko V.V. Development of a technology of extracting essential oils from non-traditional raw products.**

Dissertation for the scientific degree of the candidate of technical sciences, major 05.18.06 - technology of fats, essential oils, perfumes and cosmetics.- National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", Kharkiv, 2004.

The subject of the dissertation is development of a technology of extracting essential oils from non-traditional raw products.

The paper defines the physical and chemical indices and the composition of the basic components of essential oils contained in the new sorts of hop. The author researches the stability of the composition of biologically active components during two-year storage. The data obtained served the basis for the development of a Constant pharmacopeic article for the hop essential oil.

A technology of complex processing of hops has been developed and proposed which results in extraction of essential oil and dry water-soluble phytoextract. Kinetic patterns of the processes of hydro distillation of hop essential oil and of extracting hops by water have been obtained.

From essential oil containing plants introduced to the Polissya zone essential oils have been extracted, physical and chemical indices have been defined and corresponding normative documents have been developed and registered.

**Key words:** essential oil, physical and chemical indices, kinetics, hydro distillation, extracting, technology, processing, normative document.