



ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

УКРАЇНА

(19) UA

(11) 102171

(13) C2

(51) МПК

B01D 15/08 (2006.01)

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(21) Номер заявки: а 2012 03108

(22) Дата подання заявки: 16.03.2012

(24) Дата, з якої є чинними
права на винахід: 10.06.2013

(41) Публікація відомостей
про заяву: 10.10.2012, Бюл.№ 19

(46) Публікація відомостей
про видачу патенту: 10.06.2013, Бюл.№ 11

(72) Винахідник(и):

Чепель Наталія Василівна (UA),
Усенко Віталій Олександрович (UA),
Фролова Наталія Епінетівна (UA),
Науменко Ксенія Андріївна (UA),
Силка Ірина Миколаївна (UA),
Усатюк Олена Михайлівна (UA)

(73) Власник(и):

НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ХАРЧОВИХ ТЕХНОЛОГІЙ,
вул. Володимирська, 68, м. Київ-33, 01601
(UA)

(56) Перелік документів, взятих до уваги
експертизою:

UA 52811 U; 10.09.2010
RU 2145511 C1; 20.02.2000
RU 2349331 C1; 20.03.2009
SU 1132226 A; 30.12.1984
US 5334310 A; 02.08.1994
SU 154437 A1; 01.01.1963

(54) СПОСІБ РОЗДІЛЕННЯ ЕФІРНИХ ОЛІЙ ТА ЇХ ВУЗЬКИХ ФРАКЦІЙ НА ЧИСТІ АРОМАТИЧНІ КОМПОНЕНТИ ПРЕПАРАТИВНОЮ ГАЗОВОЮ ХРОМАТОГРАФІЄЮ

(57) Реферат:

Винахід належить до способу фракціонування ефірних олій та може бути використаний у харчовій, ефіроолійній промисловості та виробництві натуральних ароматизаторів.

Спосіб розділення ефірних олій та їх вузьких фракцій препаративною газовою хроматографією передбачає фракціонування ефірних олій та їх вузьких фракцій на насадковій колонці. Згідно з винаходом фракціонування ефірних олій та їх вузьких фракцій на чисті ароматичні компоненти проводять на насадковій колонці з використанням градієнтів розміру зернин твердого носія і кількості нанесення середньополярної нерухомої фази та підвищення її ефективності до 570-600 теоретичних тарілок. Винахід дозволяє виділити ароматичні речовини з вмістом до 5 % у вихідній ефірній олії для встановлення їхньої оптичної активності, органолептичних властивостей, ступеня чистоти та перспективності у створенні вишуканих і оригінальних ароматичних композицій.

UA 102171 C2

Винахід належить до способу фракціонування ефірних олій та їх вузьких фракцій та може бути використаний у харчовій, ефіроолійній промисловості, виробництві натуральних ароматизаторів.

Відомий спосіб фракціонування ефірних олій імітованою дистиляцією з застосуванням препаративної газової хроматографії передбачає проведення фракціонування в порядку зростання температур кипіння ароматичних речовин на насадковій колонці з використанням градієнтів розміру зернин твердого носія та кількості середньополярної нерухомої фази з наближенням числа теоретичних тарілок до числа теоретичних тарілок ректифікаційної колони (Патент України на винахід № 52811; опубл. 10.09.2010, Бюл. № 17). Недоліком цього способу є складність виділення чистих ароматичних компонентів з низьким вмістом у вихідній ефірній олії, цінних для створення оригінальних і вишуканих ароматичних композицій, та визначення їхньої оптичної активності, органолептичних властивостей, ступеня чистоти та перспективності у виробництві натуральних ароматизаторів.

В основу винаходу покладено створення способу розділення ефірних олій та їх вузьких фракцій з використанням препаративної середньополярної хроматографічної колонки високого ступеня ефективності та селективності щодо терпенових вуглеводнів та кисневмісних сполук. Це дає можливість виділяти ароматичні речовини з низьким вмістом у вихідній ефірній олії (до 5 %) для встановлення їхньої оптичної активності, органолептичних властивостей, ступеня чистоти та перспективності у відтворенні як традиційних ароматів, так і створенні вишуканих і оригінальних ароматичних композицій.

Поставлена задача вирішується тим, що спосіб розділення ефірних олій та їх вузьких фракцій препаративною газовою хроматографією передбачає фракціонування ефірних олій та їх вузьких фракцій на насадковій колонці. Згідно з винаходом фракціонування ефірних олій та їх вузьких фракцій на чисті ароматичні компоненти проводять на насадковій колонці з використанням градієнтів розміру зернин твердого носія і кількості нанесення середньополярної нерухомої фази та підвищенням її ефективності до 570-600 теоретичних тарілок.

Причинно-наслідковий зв'язок між запропонованими в процесі ознаками і очікуваним технічним результатом полягає в наступному.

Процес розділення ефірних олій та їх вузьких фракцій забезпечується препаративною градієнтною колонкою високої ефективності (570-600 теоретичних тарілок) для уникнення складності виділення чистих ароматичних компонентів ефірних олій з їх низьким вмістом у ній, цінних для створення оригінальних і вишуканих ароматичних композицій, та визначення їхньої оптичної активності, органолептичних властивостей, ступеня чистоти та перспективності у виробництві натуральних ароматизаторів.

Насадка препаративної колонки розділена на чотири секції в порядку спадання розміру зернин твердого носія від 3,00 до 0,56 мм. Нерухома фаза наноситься на секції твердого носія в порядку зменшення її концентрації від 25 до 15 %. Колонка заповнюється секціями насадки у відповідному порядку: на початку - максимальний розмір зерен, в кінці - мінімальний. Градієнтний характер колонки забезпечує необхідну ефективність та селективність колонки по відношенню до основних ароматичних речовин ефірних олій (табл. 1).

Таблиця 1

Характеристика препаративної колонки

Твердий носій	Хромосорб А (з зернінням 0,56...3,00 мм)
Нерухома фаза	ПЕГ-6000 з концентрацією нанесення 15...25 %
Діаметр колонки, мм	10
Довжина колонки, м	5
Ефективність колонки за лімоненом, теоретичні тарілки	570-600
Висота еквівалентної теоретичної колонки, мм	8,3
Селективність колонки за лімоненом та карвоном	3,7
Продуктивність колонки, мл/год.	0,9-1,2

Вловлювання чистих ароматичних речовин ефірних олій здійснюється на виході препаративної колонки у збірник, який складається з чотирьох скляних вловлювачів з регульованим чотиреходовим краном. Для максимального ступеня конденсації

використовується посудина Дьюара з охолоджуючим середовищем, за яке може використовуватися рідкий азот, сухий лід, сіль з водою.

Експериментально встановлені умови препаративного газохроматографічного розділення ефірних олій (табл. 2).

5

Таблиця 2

Умови препаративного газохроматографічного розділення ефірних олій

Швидкість потоку газу-носія, см ³ /хв		85-90
Температура	інжектора, °С	180-250
	термостата колонки, °С	120-200
	збірника, °С	180-250
	посудини Дьюара, °С	-20-(-15)
	детектора, °С	250

За встановлених умов проводиться препаративне газохроматографічне розділення ефірних олій та їх вузьких фракцій з одержанням чистих ароматичних речовин.

10 Спосіб здійснюється наступним чином. Збірник ароматичних речовин підключається на виході з хроматографічної колонки. До збірника приєднуються конусоподібні скляні пробірки - вловлювачі фракцій, які занурюються в посудину Дьюара, заповнену сухим льодом з ацетоном. Це забезпечує температуру конденсації ароматичних речовин в межах -20-(-15) °С.

Включається хроматограф і встановлюються робочі режими згідно з таблицею 2. В інжектор шприцом вводиться 0,6...0,8 см³ ефірної олії або вузької фракції ефірної олії.

15 При появі на хроматограмі початку піку ароматичної речовини тумблером відкривається вхід у вловлювач фракцій. Виділення продовжується до кінця піку індивідуальної речовини на хроматограмі, що вказує на закінчення її виходу. Після того вхід до вловлювача фракцій закривається тумблером.

20 Встановлюється час виходу конкретної ароматичної речовини та підбираються межі її відбору. Напрацювання необхідних кількостей ароматичних речовин проводиться шляхом однотипних розгонок ефірних олій або їх вузьких фракцій.

Отримання ароматичних речовин високого ступеня чистоти та забезпечення максимального ступеня збагачення цільовим компонентом досягається повторним препаративним газохроматографічним розділенням вузьких фракцій.

25 Приклад 1

Для отримання вузьких фракцій з ефірної олії кропу проводили її вакуумну ректифікацію на першу, другу, третю фракції і кубовий залишок. Першу фракцію виділяють за тиском 2,0-2,4 кПа в кількості 18,1-18,3 мас. %, другу фракцію - за тиском 0,9-1,1 кПа в кількості 11,55-11,65 мас. %, третю фракцію - за тиском 0,9-1,1 кПа в кількості 45,72-45,82 мас. %, кубовий залишок - в 30 кількості 22,27-22,38 мас. %. Одержані вузькі фракції розділяли препаративною хроматографією (ПХ) на чисті ароматичні компоненти наступним чином. Фракціонували 0,6-0,8 мл кожної вузької фракції ефірної олії кропу за встановленими умовами в режимі лінійного програмування температури термостата колонки.

35 Оптимальні умови виділення ароматичних компонентів ефірної олії кропу становлять: температура термостата колонки програмується від 150 до 190 °С зі швидкістю 3 °С/хв, температура інжектора - 250 °С, температура в посудині Дьюара - -20 °С. Збірник ароматичних компонентів занурюють в посудину Дьюара, наповнений сумішшю сухого льоду з ацетоном. При оптимальних умовах вдається досягти повноти збору близько 80 %.

40 Встановлено чіткі межі відбору кожної фракції ПХ (чистого ароматичного компонента) ефірної олії кропу та зміну їх аромату залежно від часу відбору, що показано у табл. 3. При звуженні меж відбору ароматичність фракцій має більш виражені відмінності.

Таблиця 3

Розділення вузьких фракцій ефірної олії кропу препаративною хроматографією

Фракції ВР	Фракції ПХ	Інтервал часу виходу, хв	Об'єм зразка, мл	Кількість фракції, мл	Характеристика аромату
Перша	1	0...8,8	0,6	0,25	Насичений хвойний аромат
	2	15,3...16,4		0,22	Різкий трав'яний аромат з хвойними тонами
	3	24,8...29		0,11	Насичений лимонний аромат з хвойними тонами
Друга	1	24,8...27	0,6	0,37	Насичений лимонний аромат з трав'янистими й хвойними тонами
	2	28,0...29,1		0,13	Різкий терпкий аромат
	3	29,8...31,4		0,09	Насичений пряний аромат із тоном польових квітів
Третя	1	28,0...31,2	0,6	0,13	Насичений пряний аромат з терпкими тонами й тонами польових квітів
	2	32,5...48,7		0,39	Квітковий аромат з тонами конвалії
	3	49,7...52,2		0,09	Квітковий аромат з тонами свіжого кропу
Четверта	1	54,9...62,3	0,6	0,08	Аромат кропу з квітковими тонами
	2	64,8...75,47		0,51	Насичений аромат свіжого кропу

Компонентний склад вузьких фракцій ефірної олії кропу вакуумної ректифікації (ВР) та виділених компонентів препаративною хроматографією (ПХ) наведено у табл. 4.

5

Таблиця 4

Компонентний склад вузьких фракцій ефірної олії кропу вакуумної ректифікації (ВР) та виділених компонентів препаративною хроматографією (ПХ)

Фракції ВР	Ідентифіковані компоненти	Масова частка, %	Фракції ПХ	Ідентифіковані компоненти	Масова частка, %
Перша	α -пінен	52,1	Перша	α -пінен	100
	α -феландрен	39,2	Друга	α -феландрен	100
	лімонен	7,1	Третя	лімонен	81,6
	цінеол	1,6		цінеол	18,4
Друга	α -пінен	0,24	Перша	α -пінен	0,34
	α -феландрен	0,44		α -феландрен	0,63
	лімонен	69,47		лімонен	99,03
	цінеол	17,36	Друга	цінеол	100
	β -феландрен	6,2	Третя	β -феландрен	100
Третя	цінеол	3,63	Перша	цінеол	40,06
	β -феландрен	5,43		β -феландрен	59,93
	ліналоол	78,62	Друга	ліналоол	100
	ліналілацетат	11,32		ліналілацетат	63,77
	дигідрокарвон	6,43		дигідрокарвон	36,22
Четверта	ліналоол	12,40	Перша	ліналоол	32,87
	ліналілацетат	3,68		ліналілацетат	50,41
	дигідрокарвон	1,22		дигідрокарвон	16,72
	карвон	92,7	Друга	карвон	100

Приклад 2

Для отримання вузьких фракцій з ефірної олії кмину проводили її вакуумну ректифікацію (ВР) на першу, другу, третю фракції і кубовий залишок (4). Першу фракцію виділяють за тиском 2,6-2,64 кПа в кількості 3,1-3,5 мас. %, другу фракцію - за тиском 2,6-2,64 кПа в кількості 39,5-40,2 мас. %, третю фракцію - за тиском 0,89-0,92 кПа в кількості 49,4-50,6 мас. %, кубовий залишок - в кількості 5,57-5,6 мас. %. Одержані вузькі фракції розділяли препаративною хроматографією (ПХ) на чисті ароматичні компоненти наступним чином. Фракціонували 0,6-0,8 мл кожної вузької фракції ефірної олії кмину за встановленими умовами в режимі лінійного програмування температури термостата колонки.

Оптимальні умови виділення ароматичних компонентів ефірної олії кропу становлять: температура термостата колонки програмується від 150 до 190 °С зі швидкістю 3 °С/хв, температура інжектора - 250 °С, температура в посудині Дьюара -20 °С. Збірник ароматичних компонентів занурюють в посудину Дьюара, наповнений сумішшю сухого льоду з ацетоном. При оптимальних умовах вдається досягти повноти збору близько 80 %.

Встановлено чіткі межі відбору кожної фракції ПХ (чистого ароматичного компонента) ефірної олії кмину та зміну їх аромату залежно від часу відбору, що показано у табл. 5. При звуженні меж відбору ароматичність фракцій має більш виражені відмінності.

Таблиця 5

Розділення вузьких фракцій ефірної олії кмину препаративною хроматографією

Фракції ВР	Фракції ПХ	Інтервал часу виходу, хв	Об'єм проби, мл	Кількість фракції, мл	Характеристика аромату
1	2	3	4	5	6
Перша	1	0...12,9	0,6	0,06	Поєднання аромату хвої з трав'яними тонами
	2	13,2...14,8		0,12	Різкий трав'яний аромат
	3	16,8...20		0,26	Насичений трав'яний аромат з цитрусовими тонами
	4	24,8...27		0,14	Насичений лимонний аромат з трав'янистими тонами
Друга	1	24,8...31	0,6	0,38	Насичений лимонний аромат з трав'янистими тонами
	2	32,5...58,7		0,1	Квітковий аромат із тоном польових квітів
	3	36...41,4		0,1	Насичений терпко-пряний аромат із тоном кмину
Третя	1	42,2...45,6	0,6	0,1	Насичений терпко-пряний аромат із тоном камфори
	2	49,7...52,2		0,35	Насичений трав'яний аромат з прямими й кминними тонами
	3	54,9...62,3		0,14	Кминний аромат з терпко-прямими тонами
Четверта	1	64,8...75,4	0,6	0,45	Насичений аромат зрілого насіння кмину

Компонентний склад вузьких фракцій ефірних олій кропу вакуумної ректифікації (ВР) та виділених компонентів препаративною хроматографією (ПХ) наведено у табл. 6.

Таблиця 6

Компонентний склад вузьких фракцій ефірних олій кмину й кропу вакуумної ректифікації (ВР) та виділених компонентів препаративною хроматографією(ПХ)

Фракції ВР	Ідентифіковані компоненти	Масова частка, %	Фракції ПХ	Ідентифіковані компоненти	Масова частка, %
Перша	α -туйен	5,32	Перша	α -туйен	22,47
	сабінен	10,53		сабінен	75,53
	β -мірцен	53,72	Друга	β -мірцен	100
	p-цимен	13,4	Третя	p-цимен	100
	лімонен	39,71	Четверта	лімонен	100
Друга	лімонен	82,88	Перша	лімонен	100
	ліналоол	3,81	Друга	ліналоол	43,71
	цитраль	5,85		цитраль	56,29
	цисепоксилімонен	7,46	Третя	цисепоксилімонен	100
Третя	трансепоксилімонен	9,68	Перша	трансепоксилімонен	100
	α -терпінеол	70,16	Друга	α -терпінеол	100
	дигідрокарвон	11,48	Третя	дигідрокарвон	52,28
	цискарвеол	8,68		цискарвеол	47,72
Четверта	карвон	88,68	Перша	карвон	100
	каріофілен	11,32		каріофілен	100

- 5 Технічний результат полягає в виділенні ароматичних речовин з вмістом до 5 % у вихідній ефірній олії для встановлення їхньої оптичної активності, органолептичних властивостей ступеня чистоти та перспективності у відтворенні як традиційних ароматів, так і створенні вишуканих і оригінальних ароматичних композицій.

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

- 10 Спосіб розділення ефірних олій та їх вузьких фракцій препаративною газовою хроматографією, що передбачає фракціонування ефірних олій та їх вузьких фракцій на насадковій колонці, який **відрізняється** тим, що фракціонування ефірних олій та їх вузьких фракцій на чисті ароматичні компоненти проводять на насадковій колонці з використанням градієнтів розміру зернин твердого носія і кількості нанесення середньополярної нерухомої фази та підвищенням її ефективності до 570-600 теоретичних тарілок.
- 15

Комп'ютерна верстка Д. Шеверун

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Урицького, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут промислової власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601