

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ХАРЧОВИХ ТЕХНОЛОГІЙ

ФРОЛОВА НАТАЛІЯ ЕПІНЕТІВНА

УДК: 631.9:664.5

**ТЕОРЕТИЧНЕ ОБГРУНТУВАННЯ І РОЗРОБЛЕННЯ
ТЕХНОЛОГІЙ НАТУРАЛЬНИХ
КОНЦЕНТРОВАНИХ АРОМАТИЗАТОРІВ ІЗ
ЕФІРООЛІЙНОЇ СИРОВИНИ**

05.18.06 – технологія жирів, ефірних масел і
парфумерно-косметичних продуктів

Автореферат

дисертації на здобуття наукового ступеня
доктора технічних наук

Київ – 2017

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Національному університеті харчових технологій Міністерства освіти і науки України.

Науковий консультант: доктор технічних, професор
Українець Анатолій Іванович,
Національний університет харчових технологій,
ректор

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, професор,
Демидов Ігор Миколайович,
Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», професор кафедри технології жирів та продуктів бродіння;

доктор технічних наук, професор
Мальований Мирослав Степанович,
Інститут екології, природоохоронної діяльності та туризму ім. В'ячеслава Чорновола Національного університету «Львівська політехніка», завідувач кафедри екології та збалансованого природокористування;

доктор технічних наук, професор
Хомич Галина Панасівна,
ВНЗ Укоопспілки «Полтавський університет економіки і торгівлі», завідувач кафедри технологій харчових виробництв і ресторанного господарства

Захист відбудеться 30 червня 2017 р. о 10⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д.26.058.07 Національного університету харчових технологій за адресою: 01601, м. Київ, вул. Володимирська, 68, зал ректорату.

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Національного університету харчових технологій за адресою: 01601, м. Київ, вул. Володимирська, 68.

Автореферат розісланий 30 травня 2017 р.

Вчений секретар спеціалізованої
вченої ради, к.т.н., доцент

О.А.Білик

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Починаючи з 60-х років минулого століття, прикметник «стратегічний» починають активно вживати не тільки у військовій термінології, а й в економіці сучасного життя. Світ змінюється і вимагає раціоналізації в усіх галузях промисловості, в тому числі – харчовому виробництві.

Визначальна тенденція харчової промисловості сьогодні – продукти та напої здорового харчування. Однак зниження вмісту жиру, солі та цукру, збільшення вмісту харчових волокон відчутно змінює смак та аромат продукту. А саме ці характеристики цінують споживачі. Приємний смак і аромат продукту підвищують його біологічну цінність, посилюють діяльність органів травлення, покращують настрій і працездатність.

Сьогодні в усьому світі галузь виробництва ароматизаторів виступає лідером забезпечення населення якісною ароматизованою продукцією. Її використання відбувається практично в усіх галузях харчової промисловості. При цьому приблизно 14 % джерел ароматичних речовин мають натуральне походження. Все інше – харчові ароматизатори, синтезовані в лабораторії як імітатори природних ароматичних речовин.

Проблема полягає також у тому, що існуюче в Україні виробництво натуральних концентрованих ароматизаторів не здатне задовольняти зростаючий попит на безпечну ароматизовану продукцію, тому більшість їх ввозять із-за кордону. Прикладів вітчизняного виробництва ароматизаторів з натуральних джерел ароматичних речовин можна нарахувати одиниці.

Вирішенням проблеми є інноваційна діяльність у сфері виробництва вітчизняних натуральних харчових ароматизаторів, розроблення нових технологій, пошук маловивчених, нетрадиційних джерел природних ароматичних речовин, формування нових ідей щодо їх перероблення.

Узагальнення наукового, методологічного та економіко-маркетингового аналізу означеної проблеми дозволило сформулювати концепцію дисертаційної роботи, яка полягає в тому, що істотне підвищення промислового випуску безпечних для організму людини ароматизованих харчових продуктів можливе за умови розробки і впровадження у вітчизняну промисловість нових високоефективних технологій натуральних концентрованих ароматизаторів. Це дозволить налагодити випуск конкурентноспроможних натуральних харчових ароматизаторів, забезпечити імпортозаміщення ароматизованої продукції.

Успішне здійснення означеної концепції передбачає проведення наукових досліджень із використанням сучасної аналітичної бази, фундаментальних основ дистиляції, адсорбції, екстрагування, системного аналізу, математичного, фізичного, імітаційного моделювання, комбінаторики, препаративної та аналітичної хроматографії тощо.

Теоретико-методологічною основою дисертаційної роботи є наукові праці вітчизняних і закордонних учених П.С. Циганкова, Стикс Вольфгана, Улла Вайгершторфера; групи українських дослідників аромату – В.О. Усенко, О.А. Корабльової, В.А. Шляпникова, В.В. Кривенко, Н.М. Макаручак.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційну роботу виконано як наукове продовження тематик фундаментальних

держбюджетних науково-дослідних робіт ПНДЛ Національного університету харчових технологій: «Розроблення основ технології натуральних харчових ароматизаторів композиційного спрямування з заданими ароматичними, фізико-хімічними та біологічно активними властивостями», затвердженої Міністерством освіти і науки України (номер державної реєстрації 0102U000603, 2002-2004 рр.); «Розроблення методики та способу препаративної імітованої дистиляції для контролю якості, управління процесами технології натуральних ароматизаторів», затвердженої Міністерством освіти і науки (номер державної реєстрації 0105U001190, 2005-2007 рр.); «Розробка технології адсорбційного вловлювання та виділення біологічно та ароматично-активних сполук при температурно-вакуумному концентруванні екстрактів з пряно-ароматичної сировини та плодово-ягідних соків», затвердженої Міністерством освіти і науки України (номер державної реєстрації 0107U011158, 2008-2009 рр.); «Розробка наукових основ способів розділення і виділення оптичних ізомерів ефірних олій як складових комбінаційних ароматизаторів», затвердженої Міністерством освіти і науки (номер державної реєстрації 0109U000603, 2009-2012 рр.).

Мета і завдання дослідження. Теоретичне обґрунтування та розроблення технологій концентрованих натуральних ароматизаторів для промислового виробництва на науковій основі виділення і концентрування комплексу ароматичних речовин з ефіроолійної сировини.

Відповідно до поставленої мети дисертаційної роботи було визначено такі завдання.

1. Створити методичну базу досліджень натуральних джерел ароматичних речовин, зокрема – ефіроолійної сировини, фракцій ефірних олій, індивідуальних речовин, готових концентрованих ароматизаторів. Сформувати наукові основи відтвореного газохроматографічного аналізу джерел ароматичних речовин. Розробити газохроматографічні методики для оперативного контролю якісного і кількісного складу ефіроолійної сировини на всіх етапах її перероблення в концентровані ароматизатори.

2. Провести системне оцінювання потенціалу поширених на території України ефіроолійних культур для забезпечення сировинної бази технологій, а також можливості її розширення за рахунок перероблення ефіроолійних рослин, нетрадиційних для харчової промисловості, які не використовуються або повною мірою не затребувані.

3. Розробити спосіб імітованої дистиляції IMDIS^{AP} без участі ректифікаційної колони для моделювання керуючих параметрів розгонки ефірних олій на фракції. Розробити технологічні карти розгонки ефірних олій на установці УФП–0,5П.

4. Запропонувати наукові рішення продуктивного виділення індивідуальних речовин чистого складу із вузьких фракцій ефірних олій.

5. Розробити наукові основи моделювання органолептичного образу композиційних ароматизаторів, привабливих для харчової промисловості.

6. Знайти спосіб забезпечення максимальної результативності адсорбційно-десорбційних циклів для безвтратного виділення комплексу ароматичних речовин із водно-спиртових парів, які утворюються під час концентрування ек-

стракту з ефіроолійної сировини. науково обґрунтувати й експериментально підтвердити ефективність прийнятих рішень щодо збереження природного якісного складу ароматоутворюючих речовин початкової сировини.

7. Удосконалити методики оцінювання і прогнозування споживчої якості концентрованих ароматизаторів.

8. Розробити методики визначення термінів зберігання нових ароматизаторів, включаючи традиційні дослідження, експрес-метод за форсованими умовами та кінетичну модель швидкості псування.

9. Встановити кореляційні залежності між концентрацією порога подразника і технологічним порогом відчуття аромату з визначенням коефіцієнта $A_{\text{roma}}^{\text{AP}}$ для оптимізації закладки ароматизаторів у харчові продукти.

10. Розробити рецептури харчових продуктів із натуральними ароматизаторами, з апробацією в промислових умовах.

11. Розробити комплекти нормативних документів.

12. Обчислити економічну ефективність технологій, визначити оптову і роздрібну ціну натуральних ароматизаторів.

Обґрунтованість і науковість поставлених завдань базується на аналізі 457 публікацій світової наукової літератури, вивченні практичного досвіду розвинених країн, результатах теоретичних і експериментальних досліджень, виконаних на пошукових етапах роботи.

Об'єктом дослідження є процеси концентрування, розгонки, адсорбції, десорбції, комбінування, імітаційне та математичне моделювання, промислове виробництво ароматизаторів.

Предметом дослідження є ефіроолійна сировина, ефірні олії з м'яти колючої, плодів коріандру, кмину, кропу, шавлії мускатної, змієголовника молдавського, полину лимонного – в розробці технології; ефірна олія лимону – в розробці умов детерпенізації; модельні матриці.

Методи досліджень. Використано стандартизовані та удосконалені фізичні, фізико-хімічні методики, газохроматографічних, мас-спектральний аналіз. Використано прилади: газові хроматографи КРИСТАЛ 5000.2М, GC 8000 series Carlo Erba, Селміхром (Україна), Цвет 100, Хром 41 з додатковими блоками під конкретні завдання, Hewlett-Packard 5890/II із квадрупольним мас-спектрометром (HP/MSD 5971) – для ідентифікації компонентів, двопроменевий інфрачервоний спектрофотометр UR-20 (ІКС-14А). Задіяно прикладні комп'ютерні програми, методи математичного моделювання та оптимізації зі статистичним обробленням результатів дослідження. Проводили планування дослідницької роботи за ПФЕ³.

Наукова новизна дисертаційної роботи. Внаслідок проведення комплексу теоретичних і експериментальних досліджень розроблено та обґрунтовано нові наукові положення, висновки та рекомендації, які розкривають механізм задіяних процесів і розв'язують науково-прикладну проблему отримання натуральних концентрованих ароматизаторів з ефіроолійної сировини:

- сформовано теоретичні положення методичної бази досліджень ефіроолійної сировини, фракцій ефірних олій, індивідуальних компонентів, готових концентрованих ароматизаторів. Доведено, що комплексне використання кри-

теріїв вибору нерухомої фази за системою полярності Роршнайдера, за шкалою селективності Мак-Рейнольдса за умови врахування спільної природи джерела ароматичних речовин і НФ покращує метрологічні характеристики газохроматографічних методик і збільшує достовірність отриманих даних;

- доведено ефективність нових для харчової промисловості джерел ароматичних речовин, а саме – молодих пагонів чорної смородини та горобини звичайної;

- уперше імітованою дистиляцією за розробленим способом IMDIS^{AP} оптимізовано режим розгонки ефірних олій на фракції заданого аромату й стабільної якості;

- уперше запропоновано і науково обґрунтовано послідовне оброблення ефірних олій розгонкою на вузькі фракції та подальше препаративне виділення індивідуальних речовин чистого складу; розвинуто класичну теорію препаративної хроматографії та розкрито ефективність заповнення препаративної колонки нерухомою фазою ПЕГ6000, порційно нанесеною на секції твердого носія Хромосорб А;

- створено наукові основи складання композицій ароматизаторів за результатами раціонального поєднання газохроматографічного аналізу комп'ютерного забезпечення розпізнання органолептичного образу ароматизатора в просторі даних із формуванням адекватної математичної моделі;

- уперше науково підтверджено ефективність використання різниці полярності ароматичних речовин і адсорбентів за правилом Ребіндера під час оптимізації адсорбційно-десорбційних циклів у тришаровій колонці «градієнтної селективності»;

- уперше науково обґрунтовано ефективність безвтратної десорбції вловленого на адсорбційну колонку ароматичного комплексу безпосередньо у хроматографічну колонку аналітичного хроматографа, що забезпечує максимальну адекватність наукових результатів;

- формалізовано оцінювання змін показників якості ароматизатор під час зберігання;

- розроблено кінетичну модель визначення терміну зберігання ароматизатора за швидкістю псування компонентів;

- системно розвинуто наукові основи визначення концентрації порога відчуття ароматизатора (ПКА), його технологічного порогу (ТПА), коефіцієнта інтенсивності подразника (In^{Aroma});

- уперше запропоновано ароматичний коефіцієнт $Aroma^{ak}$ для адекватного розрахунку закладки ароматизатора в продукт.

Практичне значення одержаних результатів.

1. Сформовано аналітичну базу досліджень. Розроблено три газохроматографічні методики, які є обов'язковими в технологічній лінії виробництва ароматизаторів. Оперативність технологічного контролю зменшує тривалість процесів, енерговитрати, заощаджує дорогу сировині. Рівень вірогідності методик – у межах 0,95. Метрологічні характеристики розрахунків – $S = 0,0107$.

2. Розширено сировинну базу технологій за рахунок залучення ефіроолійних культур, які вітчизняною харчовою промисловістю повною мірою не

затребувані, зокрема – котовник лимонний, змієголовник молдавський, полин лимонний. Запропоновано нові для харчової промисловості джерела ароматичних речовин, а саме – молоді пагони чорної смородини та горобини звичайної.

3. Моделювання режимів розгонки ефірних олій на фракції за способом IMDIS^{AP} дозволить виробникам оперативно та ощадно реагувати на зміну партії ефіроолійної сировини, сорту, місця вирощування та умов зберігання; уточнювати режими технологічного процесу. Отримані розгонкою фракції є концентрованими ароматизаторами заданого складу зі стабільними характеристиками. оскільки фракційна розгонка є фізичним процесом, отримані ароматизатори належать до групи натуральних продуктів з позитивною функціональною дією на організм людини.

4. Виділені з ефірних олій індивідуальні речовини чистого складу є комерційно привабливими натуральними ароматизаторами для продажу на внутрішньому ринку і за кордон. Мають цінність як тест-стандарти в наукових дослідженнях за різною проблематикою. За розробленим способом можна виділяти зразки для фармакокінетичних і метаболічних досліджень впливу натуральних джерел ароматичних речовин на органи і системи організму людини.

5. Автоматизоване конструювання рецептур композиційних ароматизаторів за участю хроматографічного аналізу із каналами зв'язку з комплексом комп'ютерних програм забезпечує отримання широкої асортиментної лінійки натуральних композиційних ароматизаторів, утому числі на замовлення промисловості.

6. Апаратурні вирішення й оптимізовані технологічні режими адсорбційно-десорбційних циклів забезпечують отримання трьох продуктів комерційної привабливості, зокрема концентрат екстракту з комплексом БАР (А), аромоконцентрат, ідентичний аромату вихідної сировини (Б) і композиційний ароматизатор із комплексом БАР із ефіроолійної сировини (А+Б). За використаним способом отримані продукти мають статус натуральних.

7. Концентровані ароматизатори універсальні для харчових технологій, фармацевтичної галузі під час отримання галогенних препаратів, у виробництві органічної косметики.

8. Оцінювання харчових ароматів за вісьма ароматичними нотами, із конкретизацією компонентів дозволять характеризувати аромат харчових продуктів за чіткою системою прийнятих термінів (тональність, відтінок, нота).

9. Розроблені методики визначення терміну зберігання нових ароматизаторів за традиційним випробуванням, експрес-методом відносно форсованих умов і кінетичною моделлю швидкості псування дозволять виробникам встановлювати терміни зберігання ароматизаторів за виробничими умовами.

10. Встановлені кореляційні залежності між концентрацією порогу подразника і технологічним порогом відчуття аромату з визначенням коефіцієнта Агома^{AP} дозволять виробникам економно витратити ароматизатори, раціонально розраховувати їх закладку в харчовий продукт, забезпечувати гармонійний і заданий аромат, виключати передозування в організмі людини.

11. За калькуляційним листом собівартості повні витрати на виробництво та реалізацію 1 кг молодих пагонів чорної смородини становлять 444,83 грн,

оптова ціна – 535,10 грн, прибуток – 39,63 грн. Роздрібна ціна 1 кг аромоконцентрату – 738,43 грн, рентабельність – 7 %.

За калькуляційним листом собівартості повні витрати на виробництво та реалізацію 1 кг фракцій становлять 770,65 грн, оптова ціна – 816,88 грн, прибуток – 46,23 грн. Роздрібна ціна 1 кг фракцій з кминової ефірної олії – 1127,28 грн, рентабельність – 5 %.

12. Розроблені технології та рецептури харчових продуктів апробовані у виробничих умовах і впроваджені в промисловість.

13. Основні рекомендації та висновки, що містяться в дисертації, впроваджені в навчальний процес і використовуються під час вивчення дисципліни «Фізико-хімічні основи ефірних олій і ароматизаторів», у курсовому та дипломному проектуванні, магістерських роботах.

Особистий внесок здобувача був визначальним на всіх етапах роботи і полягав у розробленні наукової концепції, плануванні та проведенні досліджень, опрацюванні, аналізі та узагальненні експериментальних даних, а також оформленні наукових висновків, основних публікація за темою дисертаційної роботи. Обговорення та узагальнення результатів досліджень проведено спільно з науковим консультантом – професором А.І. Українцем.

Ряд досліджень було проведено спільно з аспірантами Н.В. Чепель, І.М. Силкою, К.А. Науменко, О.М. Усатюк.

Апробація роботи. Результати досліджень були оприлюднені та обговорювалися на 75-ти наукових конференціях, у тому числі «NEEFood-2013», Kiev; 6 th International Conference on the "Quality and in food production chain", Wroclaw, 2014; "Trends in Products Research" Olomouc Czech Republic "II International Conference", Slovak University of Agriculture in Nitra, 2015; "8 th central European congress on food 2016", Kiev.

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано 82 наукові праці, у тому числі дві у журналах, які включено до науково-метричної бази Scopus, у фахових виданнях України – 47; за кордоном – 4, в інших виданнях – 3, матеріалів та тез доповідей на науково-практичних конференціях – 12. Статистика цитування наукових робіт з 2012 р. за даними GOOGLE Академія – 38. Отримано 13 патентів України, з яких 7 – на винахід.

Структура і обсяг роботи. Дисертаційна робота складається із вступу, шести розділів, висновків, переліку використаних джерел (560 найменувань) і 15 додатків, викладена на 395 сторінках друкованого тексту, має 129 таблиць і 104 рисунки.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, сформульовано мету і завдання досліджень, охарактеризовано наукову новизну і практичну цінність роботи, наведено відомості стосовно особистого внеску автора, апробацію результатів досліджень, структури та обсягу роботи.

У **першому розділі** «Теоретичні передумови розроблення технологій натуральних концентрованих ароматизаторів із ефіроолійної сировини» проведено аналіз світового наукового інформаційного поля. За детальним опрацюван-

ням 25-річного періоду публікацій встановлено причини вузького асортименту натуральних харчових ароматизаторів на світових ринках. Головною проблемою є обмеженість натуральних джерел ароматичних речовин промислового значення, широка варіативність ароматичних характеристик і швидке псування. Беручи до уваги запропоновані міжнародним науковим товариством ефективні способи оброблення ароматичної сировини, зазначимо, що пошуки отримання натуральних ароматизаторів стабільних характеристик продовжуються та спрямовуються на інноваційні ідеї розширення способів оброблення джерел ароматичних речовин фізичними методами, що обумовлює їх натуральність. Розглядаються процеси ректифікації, виморожування, адсорбції, варіативність і оптимізація режимів яких забезпечить вирішення означеної проблеми.

Другий розділ «Структура, предмети досліджень і методики аналізу». Систематизацією результатів аналітичного дослідження, власних пошукових досліджень сформовано структуру організації теоретичних і експериментальних досліджень за темою дисертації (рис. 1).

У розділі обґрунтовано вибір предметів дослідження, зокрема ефіроолійних культур, ефірних олій (ЕО) з м'яти котячої, змієголовника молдавського, полину лимонного, кропу, а також шавлієвої, кропової, коріандрової, кминової, лимонної ефірних олій. Наведено характеристику модельних матриць, пілотних установок і пристроїв, газохроматографічних колонок. Використано стандартизовані методики встановлення фізико-хімічних властивостей ефіроолійної сировини, ЕО, фракцій, готових ароматизаторів. Залучено методики приготування насадкових газохроматографічних колонок, їх калібрування, оцінювання ефективності. Були застосовані комп'ютерна техніка, методи математичного моделювання та оптимізації зі статистичною обробкою результатів дослідження.

Третій розділ «Наукові підходи до аналізу і використання ефіроолійної сировини в технологіях натуральних ароматизаторів». Сформовано теоретичні основи взаємопов'язаних методик відтворюваного аналізу ефіроолійної сировини і продуктів її перероблення на всіх етапах технологій. Показано, як зміною полярності системи можна впливати на ефективність GC аналізу (табл. 1).

Таблиця 1

Сигнали утримання терпеноїдів модельної матриці на НФ різної полярності

Терпеноїди	Нерухома фаза			
	SE-30		Carbowax 20M	
	lgt _R	IK _b *	lgt _R	IK _b *
Лінелоол	2,32	1093	2,01	158
α-терпінеол	2,72	1230	2,92	159
Цитраль	2,87	1272	3,42	170
Карвон	2,83	1264	3,01	172
Ліналфлацетат	2,92	1290	3,47	178
Геранілацетат	3,08	1308	3,64	182

*розрахований Індекс Ковача

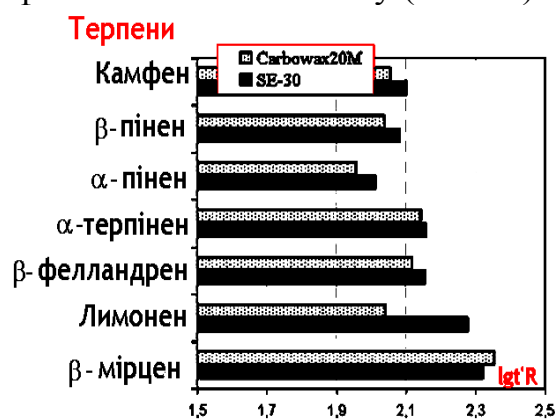


Рис. 2. Сигнали утримання терпеноїдів модельної матриці на неполярній НФ SE-30 і полярній НФ Carbowax 20M

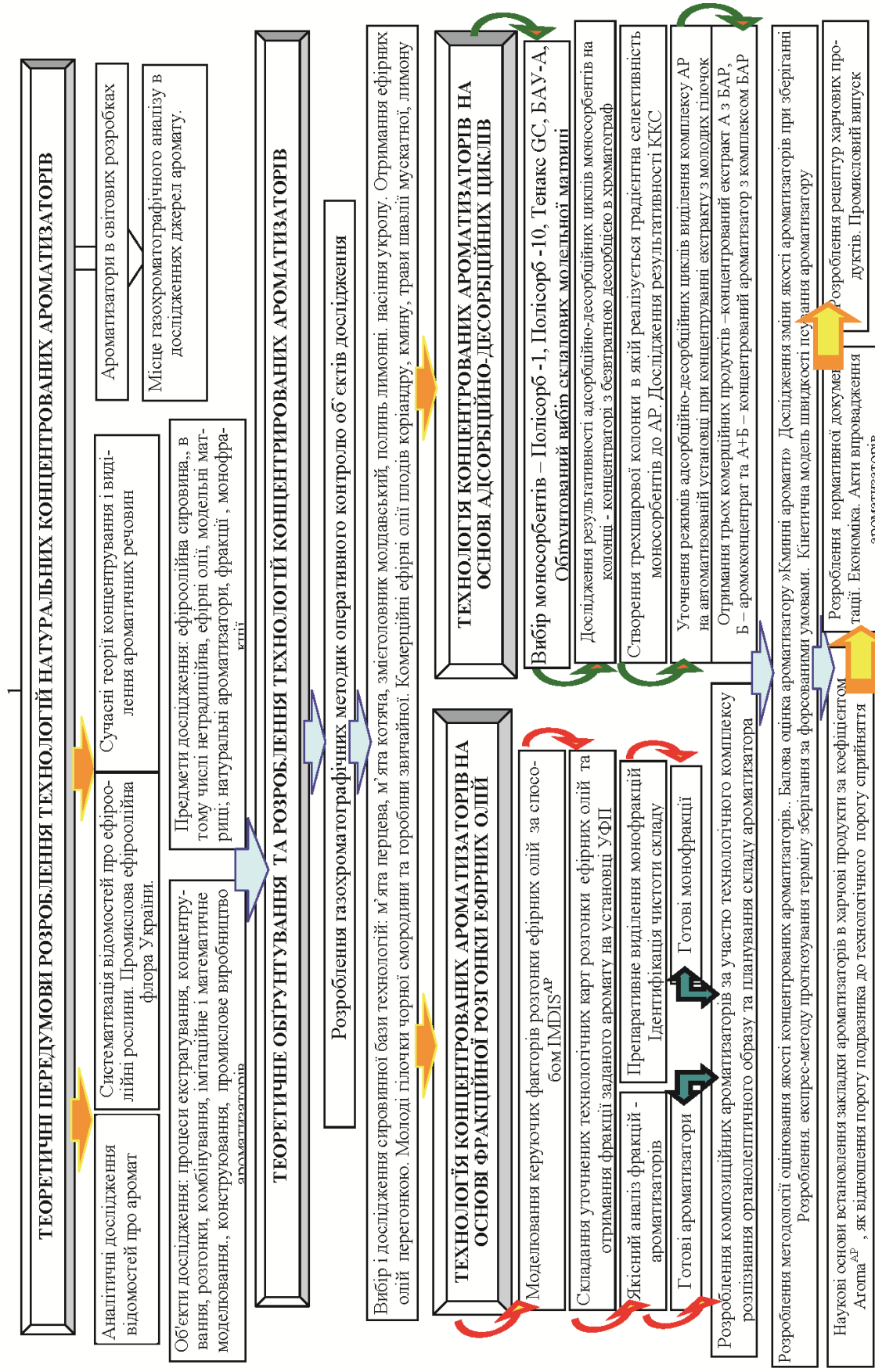


Рис. 1. Структурна схема теоретично-експериментальних досліджень

Із табл. 1 видно, що полярні терпеноїди на НФ Carbowax 20M утримуються триваліше, ніж на неполярній НФ SE-30. При цьому на полярній НФ вони мають різне значення логарифму приведенного часу утримання $\lg t_R$ та значення індексу Ковача (К). Це пояснюється відмінністю будови терпеноїдів, наявністю різних функціональних груп, подвійних зв'язків, що впливає на пріоритетність зв'язку з молекулами НФ. Терпенові вуглеводні утримуються сильніше на неполярній НФ SE-30. При цьому з'ясувалися помітні відмінності у взаємодії неполярних терпенів з НФ відповідної та протилежної полярності.

Із рис. 2 видно, що на НФ різної полярності компоненти з циклічною будовою (камфен, α - і β -терпени) мають менший час утримання, ніж речовини аліфатичної будови (β -мірцен). При цьому збільшення кількості циклів у структурі молекули зменшує час утримання компонентів на обох НФ. Наявність подвійних зв'язків збільшує полярність компонентів. Так, моноциклічний α -терпінен з двома подвійними зв'язками всередині кільця однаково взаємодіє з НФ різної полярності. Відчутна різниця утримання лимонену на НФ різної полярності пояснюється наявністю подвійного зв'язку ззовні кільця. Проведені дослідження дозволяють прогнозувати черговість виходу з колонки компонентів джерел ароматичних речовин, а також прослідкувати зміни результату розділення у разі заміни однієї НФ на іншу. Помилки газохроматографічного аналізу зменшуються, якщо до вибору НФ залучити систему полярності Роршнайдера, шкалу селективності Мак-Рейнольдса за умови врахування спільної природи джерела ароматичних речовин і НФ.

Сформовані теоретичні положення використано під час розроблення трьох газохроматографічних методик – універсально методики газохроматографічного аналізу сировини і продуктів технології ароматизаторів, для аналізу терпенових вуглеводнів на неполярній НФ HP-5MS, кисневмісних ароматичних речовин (АР) з полярною НФ – Carbowax 20M. Досліджено і рекомендовано оптимальні режими аналізів. Уточнено способи ідентифікації ароматичних речовин. Внесено правки до формул розрахунку кількісного вмісту компонентів.

Досліджували сировинну базу нових технологій – промислові ефіроолійні культури, поширені в Україні – плоди коріандру, кмину, трава м'яти перцевої, лимонної, шавлії мускатної, кропу в період молочної стиглості насіння, а також ефіроноси, мало поширені в харчових виробництвах – змієголовник молдавський, полин лимонний, м'ята котяча та нетрадиційна для харчової промисловості сировина – молоді пагони кущів чорної смородини та городини звичайної.

Проведено комплексне оцінювання фізико-хімічних властивостей та рівня безпечності обраної сировини за національними стандартами. В лабораторному експерименті отримано ЕО з м'яти котячої, змієголовника молдавського, полину лимонного, кропу. Вивчено їх органолептичні та фізико-хімічні властивості. Цільовим аналізом ідентифіковано якісний склад, визначено масові співвідношення. Показники якості коріандрової, кминної, шавлієвої, лимонної ЕЩ досліджували на зразках, придбаних у ТОВ «Натуральні есенції» (м. Миколаїв). Встановлювали відповідність нормативним показникам.

Хроматографічним аналізом перевіряли типовість компонентного складу. На рис. За наведено хроматограму ЕО з м'яти котячої, отриману в лабораторному

експерименті та ідентифікацію компонентів з розрахунком кількісних співвідношень (%) на полярній колонці Carbowax 20M.

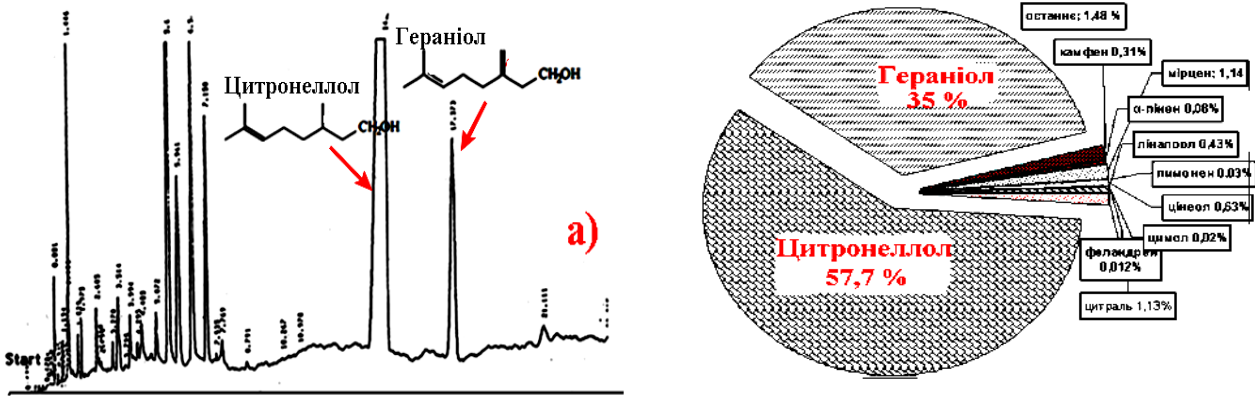


Рис. 3. Хроматограма ЕО з м'яти котячої за результатами якісного аналізу

ЕО м'яти котячої містить групу компонентів з квітковим ароматом: цитронеллол (29,66 %), гераніол (26,38 %), гераніацетат, цитраль (10,76 %), з мускатною нотою.

На рис. 4б показано хроматограму ЕО змієголовника молдавського, отриману на насадковій колонці 20 % динонілфталату та результатами якісного аналізу.

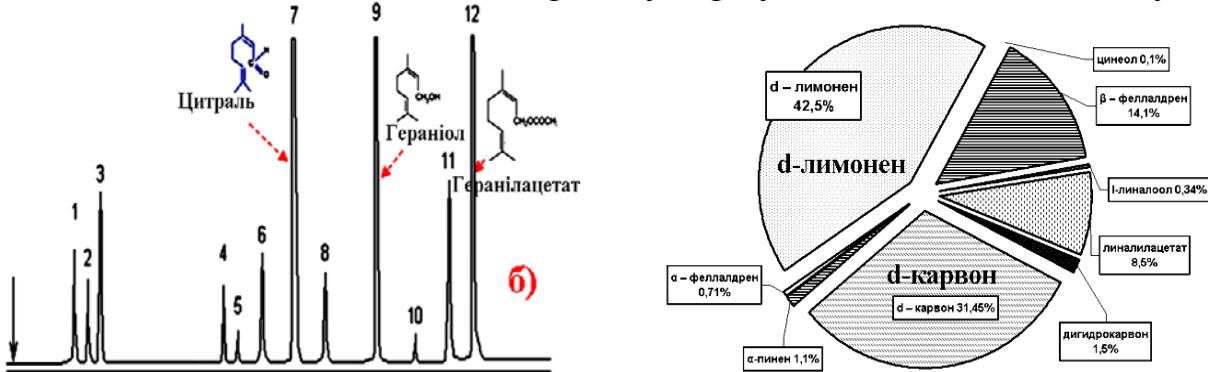


Рис. 4. Хроматограма ЕО змієголовника молдавського за результатами якісного аналізу

Ключовими компонентами ЕО змієголовника молдавського є цитраль (38,93 ± 2,46), гераніол (20,46 ± 2,16), а також гераніацетат (21,71 ± 3,08). Ці компоненти надають ЕО змієголовника приємного м'ятно-лимонного аромату.

На рис. 5в показано хроматограму ЕО з полину лимонного на неполярній колонці НФ НР-5ms. Ідентифікація компонентів відбулася за мас-спектрами. Розрахунки масових часток компонентів ЕО методом внутрішнього стандарту.

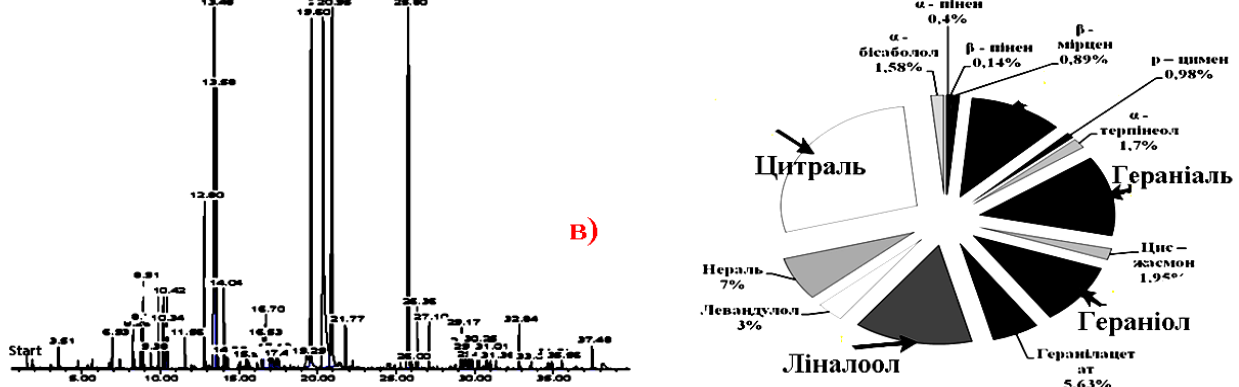


Рис. 5. Хроматограма ЕО полину лимонного за результатами якісного аналізу

ЕО полину лимонного відзначається двома ключовими компонентами – цитраль ($27,69 \pm 2,47$) та ліналоол ($14,23 \pm 1,45$).

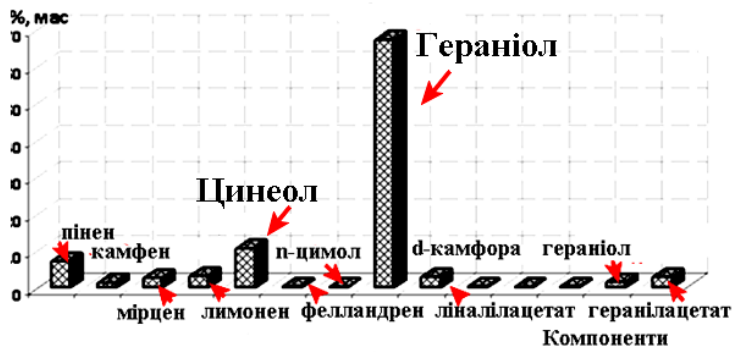


Рис. 6. Ідентифікація та уточнений компонентний склад коріандрової ЕО

До складу кминової ЕО входять АР з лимонним (d-лимонен) та кминним (d-карвон) ароматами. Їх сумарна кількість становить 87...95 %. Шавлієва ЕО відзначається ключовими компонентами квіткового (l-ліналоол) та цитрусового (цитраль) аромату. Загальна кількість – 87...95 %. До ключових компонентів кропивої ЕО належить d-карвон (31,45 %) із прямим, злегка камфорним ароматом і d-лимонен (42,5 %) зі свіжою нотою, що нагадує лимон. Лимонна ЕО є джерелом d-лимонену (80 %) з сильним лимонним ароматом.

Досліджували нетрадиційну сировину, а саме – пагони чорної смородини та горобини звичайної, які є відходами весняного омолодження садів. Їх відносять до ефіроолійної сировини, вміст ЕО до квітня становить від 0,6 до 1,8 %. У табл. 2 наведено результати досліджень якісних показників молодих пагонів ягідних кущів.

Таблиця 2

Якісні показники молодих пагонів ягідних кущів

Пагони	Зовнішній вигляд	Колір	Запах
Чорної смородини	Свіжозрізані, подрібнені до $(1,2 \pm 0,2)$ см	Зеленувато-коричневий	Приємний, пряний
Горобини звичайної	Свіжозрізані, подрібнені до $(1,2 \pm 0,2)$ см	Зеленувато-сірий	Приємний, мигдальний

Під час формування сировинної бази закладаються вимоги до використання рослин з екологічно чистих зон України з відповідними сертифікатами якості та контрольованим вмістом токсичних елементів.

Четвертий розділ «Розроблення технології концентрованих ароматичних екстрактів із ефіроолійної сировини». Наукові завдання полягали в оптимізації адсорбційно-десорбційних циклів для максимального збереження та виділення комплексу АР природних джерел ароматичних речовин – аромоконцентрату.

Теоретичні основи отримання аромоконцентрату досліджували на розчині (60 % об.спирту) модельної матриці, яка у 100 г містить 10 мкг комплексу АР. Складові матриці, отримані в лабораторії препаративним виділенням (α -пінен, камфен, β -мірцен, d-лимонен, p-цимол, d-карвон, d-ліналоол, геранілацетат), мають різну полярність за системою Ewella, відмінні між собою як за структурною будовою,

так і за наявності функціональних груп. Вказані відмінності обумовлюють різні міжмолекулярні взаємодії з молекулами адсорбенту. Також у дослідженнях використано чотири сорбенти – Полісорб-1, Тенакс-ГС, БАУ-А, до яких висували вимоги відсутності власного запаху, гідрофобність, порошкоподібна структура.

Визначення режимів адсорбційно-десорбційних циклів проводили в режимі активного експерименту на дослідній установці (рис. 7). На схемі: а) вузол випарювання: 1 – колба роторного випарювача, 2 – виготовлена в лабораторії адсорбційна колонка, 3 – холодильник, 4 – приймач дистиляту, 5 – нагрівач, 6 – пристрій живлення, 7 – привід; б) вузол термодесорбції АР в газохроматографічну систему: 8 – термодесорбер, 9 – балон із азотом, 10 – хроматографічна колонка, 11 – термостат колонки, 12 – детектор, 13 – комп'ютер, 14, 15 – блоки регулювання, 16 – манометр; в) термодесорбер оригінальної конструкції, який забезпечує безвтратну термодесорбцію АР в газохроматографічну колонку та їх аналіз.

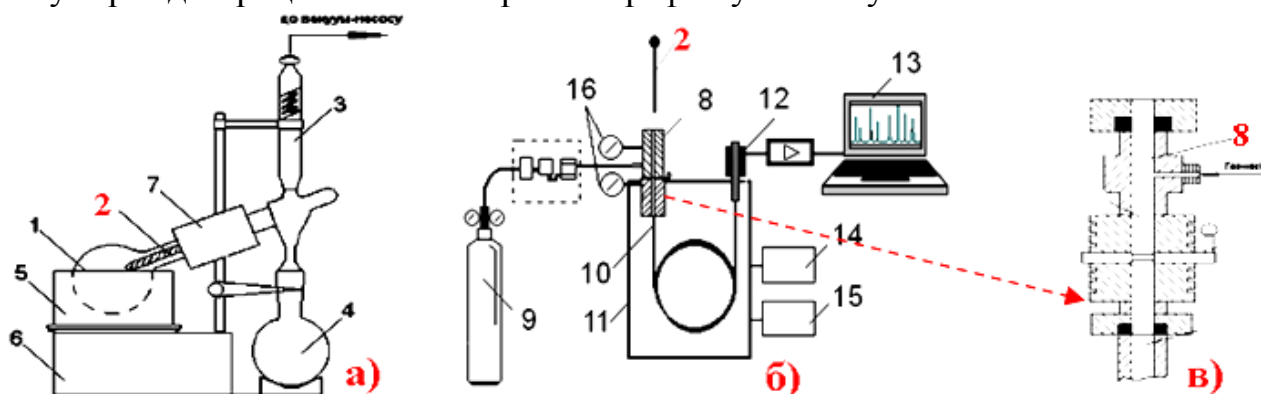


Рис. 7. Дослідна установка вивчення ефективності адсорбційно-десорбційних циклів

Під час упарювання розчину модельної матриці пари АР надходили в адсорбційну колонку (2), яка заповнена робочими адсорбентами. Після адсорбції колонку переносили в термодесорбер (8), який розміщували у випарнику хроматографа і підключали до хроматографічної системи. Запуск системи забезпечував одночасну десорбцію АР у хроматографічну колонку і отримання характерних хроматограм. Вказані дії забезпечували безвтратність АР у робочому процесі.

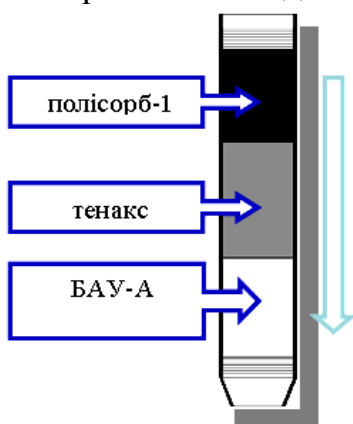


Рис. 8. Схема заповнення КГС

У роботі використано нову конструктивну ідею - послідовне заповнення колонки по всій довжині трьома адсорбентами. В такій колонці кожний адсорбент виявляє індивідуальні переваги вилучення відповідного класу АР (рис. 8). Колонка отримала назву «градієнтної селективності» й далі позначається як КГС. Першим шаром поміщали Полісорб-1, далі – Тенакс-ГС і останній шар – БАУ-А.

В колонці між адсорбентами відсутні будь-які перегородки, що забезпечує вільну міграцію АР. Вказане розташування адсорбентів у КГС мотивоване міцнішим зв'язком полярних АР з полярним екстрагентом.

Це дозволяє їм переважно залишатися в його парах. При цьому неполярні АР максимально контактують з активними центрами неполярного адсорбенту

Полісорб-1. Неполарний адсорбент мінімізує адсорбцію на своїх активних центрах молекул спирту.

За правилом Ребиндера, із парів полярного екстрагенту (А) середньополярні АР будуть селективно взаємодіяти з адсорбентом В за умови $PsA > PsAP > PsB$. У цьому разі на низькополярному адсорбенті Тенакс GC (другий шар КГС) максимально затримуються середньополярні АР. Неполарний адсорбент БАУ-А, розташований у колонці третім шаром, уловлює полярні АР, до складу яких входять дифільні групи (терпенові спирти з утворенням дисперсійних міжмолекулярних зв'язків). Такі зв'язки сильніші за орієнтаційно-індукційні сили між екстрагентом і АР. Використання БАУ-А останнім шаром КГС також дозволяє підтримувати оптимальну для БАУ-А температуру десорбції ($T^{DEC} + 230$ °C) без температурного ушкодження інших адсорбентів.

Розрахунки співвідношення адсорбентів у складі КГС проводили за значеннями питомої ємності моношару адсорбенту АЄ щодо втримування АР. Розрахунок проводили за двома АР різної полярності (бінарна матриця), виключаючи конкуренцію між ними. Це α -пінен (перший клас полярності за системою Ewella) та d-ліналоол (четвертий клас полярності за системою Ewella).

Залежність величини адсорбції a від рівноважної концентрації C описує ізотерма адсорбції $a = f(C)$. На рис. 9 наведено ізотерми адсорбції d-ліналоолу та α -пінену на Полісорб-1, отримані експериментально-розрахунковим шляхом.

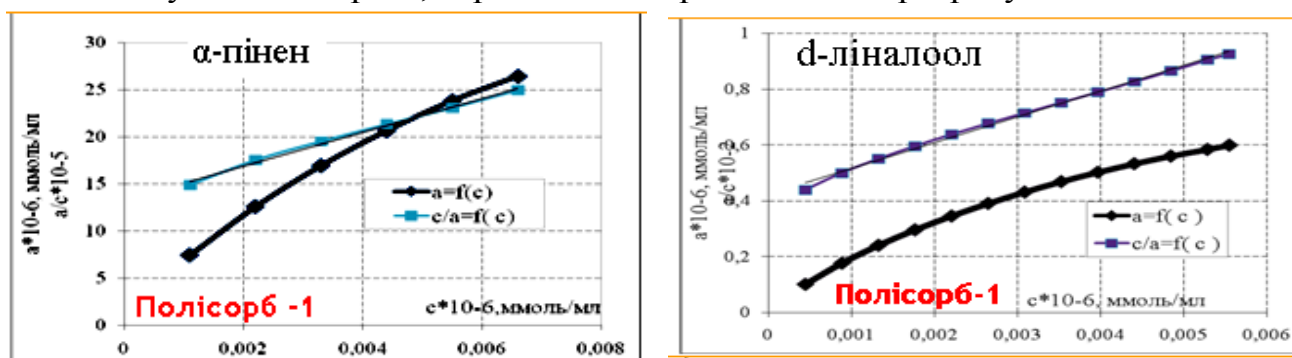


Рис. 9. Ізотерми адсорбції d-ліналоолу та α -пінену на Полісорб-1

Порівнюючи отримані ізотерми АР бінарної матриці на Полісорб-1 та інших досліджуваних адсорбентах з п'ятьма існуючими типами ізотерм фізичної адсорбції, встановили, що за умовами експерименту адсорбція досліджуваних АР відбувається за типом мономолекулярної адсорбції Ленгмюра. Розв'язання рівняння Ленгмюра графічним способом дозволило встановити ємність моношару адсорбенту по відношенню до АР бінарної матриці (табл. 3).

Таблиця 3

Значення питомої ємності моношару адсорбентів

Адсорбент	Насипна густина, г/см ³	АР	ЄЄ моношару	
			*10-6 ммоль/см ³	мг/г
Полісорб-1	0,152	α -пінен	80,04 ± 1,06	41,441
		d-ліналоол	4,38 ± 0,15	3,65
Тенакс GC	0,181	α -пінен	70,34 ± 1,02	32,724
		d-ліналоол	48,35 ± 1,01	41,875
БАУ-А	0,161	α -пінен	59,45 ± 0,96	83,468
		d-ліналоол	24,96 ± 0,96	22,968

За номограмою UOP температуру експерименту з залишкового тиску 10 кПа перераховували на атмосферний тиск. Визначені значення АЄ адсорбентів використовували для встановлення співвідношень кількостей адсорбентів у складі КГС – 0,25 : 0,25 : 0,5 = 1 : 1 : 2. Робочі параметри адсорбційно-десорбційних циклів наведено на рис. 10 та у табл. 4.

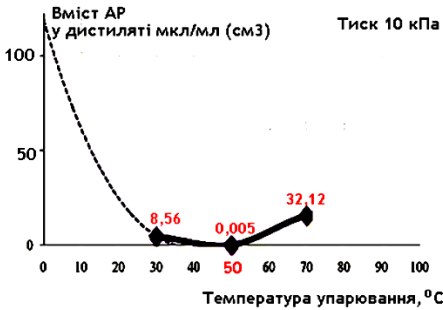


Рис. 10. Температура переходу АР у дистиллят під час упарювання матриці

Таблиця 4
Режими адсорбції

Робочий тиск, кПа	10 ± 0,5
Температура, °C	50 ± 2,0
Кількість АР, мкг на 100 г	10 ± 0,1

Таблиця 5
Тривалість десорбції

Адсорбент	τ_{DEC}^{DEC} , с
Полісорб-1	206 ± 2,0
Тенакс GC	361 ± 3,0
БАУ-А	362 ± 5,0
КГС	198 ± 1,2
Середня тривалість циклу	1845 ± 3,0 с

З наведених у табл. 5 даних видно, що найбільший час десорбції має БАУ-А. Такий результат обумовлений розвиненою структурою пор адсорбенту. Найменший час десорбції за однакової швидкості руху інертного газу фіксувався з КГС, що пояснюється градієнтним розташуванням АР на адсорбентах вздовж колонки. Результативність адсорбційно-десорбційних циклів оцінювали за показником повноти адсорбції-десорбції $P^{ADЦ}$, % (1), який відображає відсоток к-ої АР, яка адсорбована та десорбована з поверхні адсорбенту – $S_k^{adc-dec}$ до початкової кількості к-ої АР в модельній матриці S_k

$$P^{ADЦ} = \frac{S_k^{adc-dec}}{S_k} \cdot 100. \quad (1)$$

Значення показника отримуємо з характерних хроматограм (Селміхром, Україна, газ-носії – азот). У табл. 6 наведено усереднені значення паралельних вимірювань з дотриманням рівня вірогідності $\alpha = 0,05$.

Таблиця 6

Повнота адсорбції-десорбції матриці монсорбента та КГС

АР модельної матриці	$P_{сер}^{ADЦ}$, %			
	Полісорб-1	Тенакс-GC	БАУ-А	КГС
α -пінен	98,32	64,69	98,11	99,76
Камфен	98,12	73,66	96,67	99,79
β -мірцен	98,16	75,96	95,12	99,80
d-лимонен	98,22	74,61	97,08	99,81
d-карвон	76,66	89,04	86,11	99,48
d-ліналоол	74,96	81,31	84,52	99,04
Геранілацетат	76,21	83,74	91,52	99,65

Із даних табл. 6 видно, що виділення АР із КГС відбувається ефективніше, ніж на окремих адсорбентах (у середньому на рівні (99,68 %)). У табл. 7 по-

казано масові співвідношення АР модельної матриці стосовно α -пінену після адсорбційно-десорбційних циклів на КГС і окремих адсорбентах.

Таблиця 7

Масові співвідношення АР модельної матриці після адсорбційно-десорбційних циклів

Модельна матриця	Початкове	Полісорб-1	Тенакс-ГС	БАУ-А	КГС
α -пінен	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Камфен	1,30	1,29	1,52	1,31	1,30
β -мірцен	1,70	1,67	1,95	1,61	1,70
d-лимонен	2,30	2,29	2,70	2,31	2,30
d-карвон	3,30	2,60	4,58	2,93	3,30
d-ліналоол	20,00	15,25	25,10	17,24	20,00
Геранілацетат	2,00	1,55	7,90	1,86	2,00

Сталість початкового складу модельної матриці після адсорбційно-десорбційних циклів на КГС свідчить про раціональність їх організації. Очевидно, за таких обставин утворюються селективні міжмолекулярні зв'язки АР + адсорбент. У потоці інертного газу слабші зв'язки розриваються, і АР переносяться в зону більшого контакту з адсорбентом.

Другий етап досліджень полягав у отриманні концентрованих ароматичних екстрактів. Для цього в активному експерименті переробляли молоді пагони ягідних кущів. Дослідження проводили на пілотній установці (рис. 11).



Режими отримання спиртового екстракту пагонів оптимізували за методикою ПФЕ³. Отримали значення керуючих параметрів екстракції, зокрема: подрібнення до 0,5...1 мм, настоювання з спиртовим розчином (60 % об. спирту) протягом 5 діб, гідромодуль 1 : 10. В ході експерименту визначено фізико-хімічні показники екстрактів молодів пагонів ягідних кущів (табл. 8).

Фізико-хімічні показники якості екстрактів пагонів ягідних кушів

Показник екстракту	Пагони	
	чорної смородини	горобини звичайної
Кількість екстрактивних речовин, %	$7,24 \pm 0,22$	$6,58 \pm 0,27$
Об'ємна частка спирту, %	$55,8 \pm 0,22$	$55,00 \pm 1,00$
Кислотність, $\text{см}^3 \text{NaOH}$ на 100 см^3 екстракту	$0,60 \pm 0,05$	$0,60 \pm 0,05$
Фенольні речовини, мг/дм^3	$771 \pm 6,0$	$594 \pm 8,2$

Вміст АР в екстрактах визначали за хроматограмами (рис. 12) без їх ідентифікації.

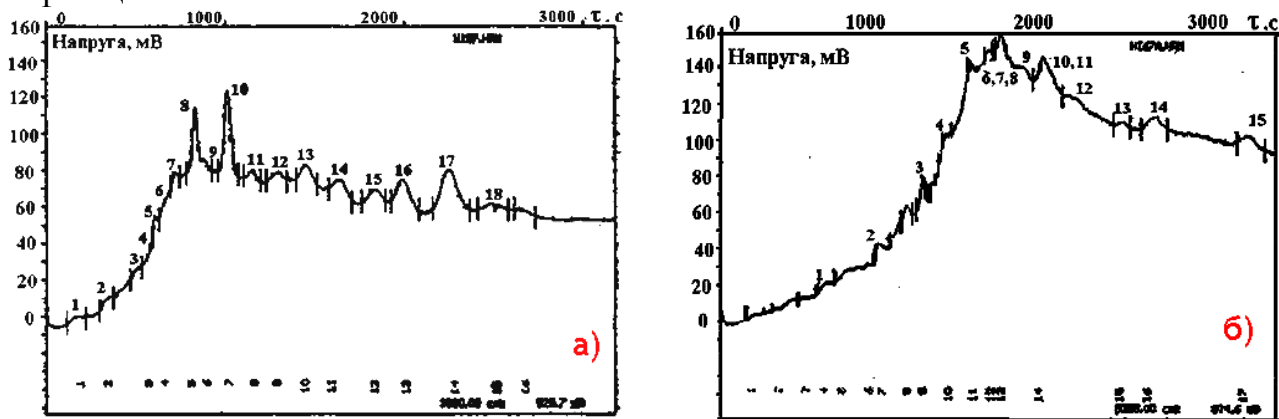


Рис. 12. Хроматограми екстрактів молодих пагонів:
а) чорної смородини; б) горобини звичайної

Аналіз хроматограм показав, що в екстракті пагонів чорної смородини виявлено 18 компонентів, які формують приємний смородиновий аромат з тонкою нотою деревини. В екстракті пагонів горобини звичайної зафіксовано 15 компонентів з формуванням мигдального аромату з відтінком вишневої кісточки.

Концентрування екстрактів проводили за температури $50 \dots 60 \text{ }^\circ\text{C}$ та залишкового тиску 10 кПа до вмісту СР $63,00 \pm 2,50$. На рис. 13 показано хроматограми концентрату молодих пагонів ягідних кушів, де видно низьку концентрацію АР ($0,5 \dots 2,0 \%$), що свідчить про практичну втрату аромату під час концентрування екстрактів.

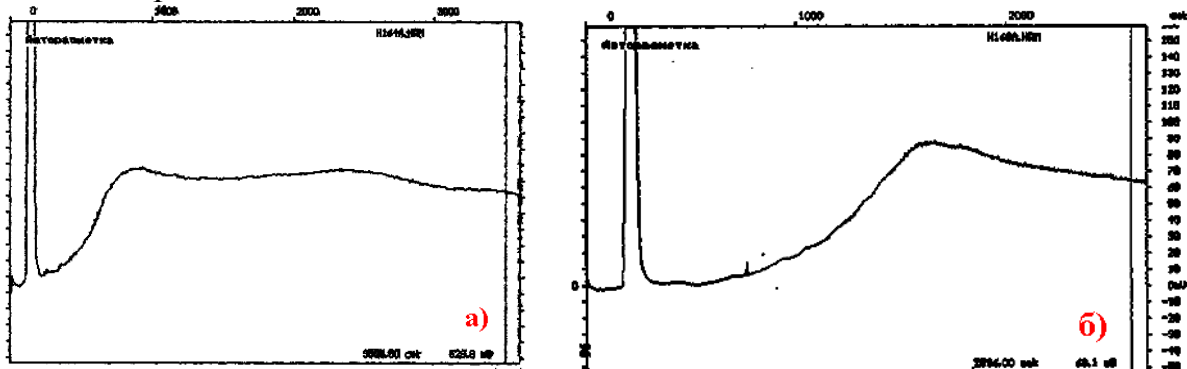


Рис. 13. Хроматограми концентрату молодих пагонів:
а) чорної смородини; б) горобини звичайної

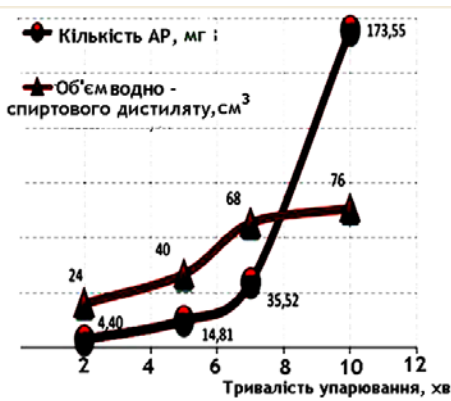


Рис. 14. Динаміка тривалості упарювання екстракту

температура десорбції $T^{\text{ДЕС}}$ в зоні пористих адсорбентів (x1) та в зоні БАУ-А (x»); швидкість руху кільцевої печі вздовж КГС (x3); тривалість десорбції $\tau^{\text{ДЕС}}$. Реалізацією плану ПФЕ³ встановлено значення керуючих факторів: $T^{\text{ДЕС}} = (150,0 \pm 2,5) \text{ } ^\circ\text{C}$ в зоні Полісорб-1, Тенакс-ГС; $T^{\text{ДЕС}} = (230,0 \pm 2,5) \text{ } ^\circ\text{C}$ в зоні БАУ-А. Швидкість руху кільцевої печі $(0,81 \pm 0,05) \text{ см/хв}$, тривалість десорбції $(50 \pm 2) \text{ хв}$. Доцільне додаткове витримання в зоні БАУ-А $(4,5 \pm 0,5) \text{ хв}$. Швидкість азоту – $25 \dots 30 \text{ см}^3/\text{хв}$. Температура вловлювачів, $^\circ\text{C}$ – мінус $8 \dots 15$. На рис. 15 наведено хроматограми аромоконцентрату молодих пагонів: а) чорної смородини, б) горобини звичайної.

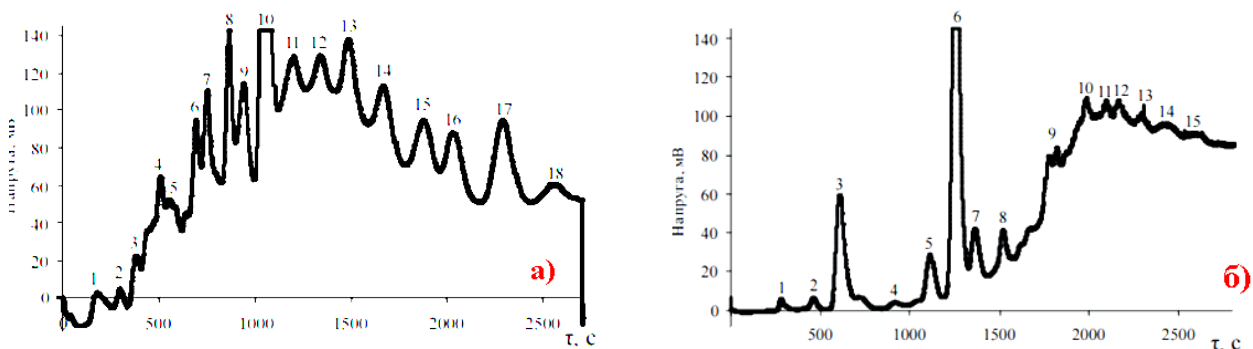


Рис. 15. Хроматограми аромоконцентрату молодих пагонів: а) чорної смородини, б) горобини звичайної

Газохроматографічним аналізом з'ясовано, що в аромоконцентраті концентрування АР : сировина становить 1 : 200. В складі аромоконцентрату ключовим компонентом є монотерпен – 3-карен (№ 10, $23 \pm 3,5 \%$) з фруктовим ароматом і ноткою деревини; каріофіллен (№ 17, $16,8 \%$) з тонким ароматом гвоздики і деревини; моноциклічний терпен терпінолен (№ 7, $9,64 \pm 1,7 \%$) з пряним ароматом і відтінком зелені.

Аналіз якісних характеристик аромоконцентрату горобини звичайної підтвердив наявність 15 компонентів, з яких ідентифіковано бензальдегід (№ 6, $88,7 \pm 1,18 \%$) з мигдальним ароматом вишневої кісточка. Отримані продукти названо «Чорносмородиновий вишуканий» (із пагонів чорної смородини) та «Мигдальний особливий» (із пагонів горобини звичайної).

Показники якості та безпечності концентрованих ароматичних екстрактів зафіксовано в затверджених нормативних матеріалах.

За калькуляційним листом собівартості повні витрати на виробництво та ре-

алізацію 1 кг аромоконцентрату з пагонів чорної смородини становлять 444,83 грн, оптова ціна – 535,10 грн, прибуток – 39,63 грн. Роздрібна ціна за 1 кг концентрату – 738,43 грн. Рентабельність – 7 %.

На рис. 16. наведено апаратурну технологічну схемі виробництва концентрованих ароматичних екстрактів з ефіроолійної сировини. Проведено підбір обладнання і розрахунок матеріальних потоків.

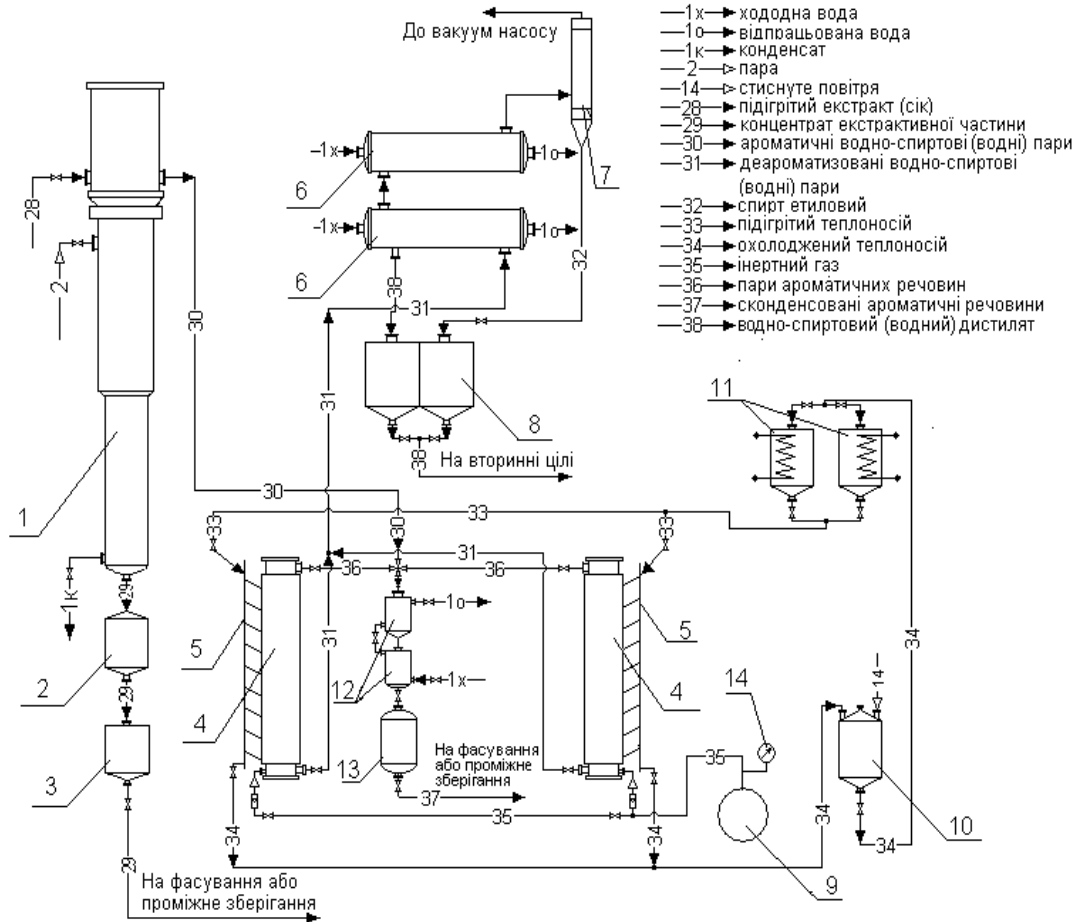


Рис. 16. Апаратурна технологічна схема технології концентрованих ароматичних екстрактів: 1 – роторний вакуумний випарник РПІ–300–2К–01; 2 – збірник концентрованого екстракту; 3 – мірник концентрованого екстракту; 4 – адсорбер вертикальний з вбудованою поверхнею теплообміну; 5 – тепла сорочка; 6 – конденсатор вакуумний; 7 – спиртовловлювач марки СЛ; 8 – збірник конденсату; 9 – балон газовий; 10 – збірник теплоносія; 11 – підігрівник теплоносія; 12 – вловлювач АР двосекційний; 13 – збірник АР; 14 – манометр; 15 – вакуумний насос ВВН–1,5

Виробництво концентрованих ароматичних екстрактів доступне для реалізації як на великих заводах, так і на підприємствах малого та середнього бізнесу.

П'ятий розділ «Розроблення технології концентрованих ароматизаторів». Головними етапами технології є розроблення технологічних карт розгонки ЕО на фракції очікуваного аромату, видалення фракцій, що знижують ароматичність і скорочують термін зберігання ароматизатора, а також виділення індивідуальних речовин чистого складу, створення композиційних ароматизаторів.

Результативна розгонка ЕО потребує дотримання чітких режимів, вирішальних у регулюванні аромату фракцій. При цьому зміна партій сировини,

вузлів установки фракційної перегонки (УФП) вимагає уточнення режимів розгонки, що є тривалим процесом із значними витратами ЕО.

Для оперативного визначення значень режимів розгонки розроблено спосіб $IMDIS^{AP}$, тобто імітовано дистиляцію ЕО без участі ректифікаційної колони. Аналогічні способи поширені в світовій практиці, зокрема для керованої перегонки нафти і нафтопродуктів.

В означеному способі ЕО розглядається як складна система із цільовою структуризацією на суму бінарних підсистем із заданим ароматом. Першим етапом способу є встановлення дійсних $T_{кип}$ ключових компонентів. У світовому інформаційному полі розбіжності цього показника відмічаються на рівні $\pm 10 \dots 45$ °С. В роботі використано кореляцію ІК (індекс Ковача) з $T_{кип}$. Спершу отримуємо хроматограму базової матриці з шести н-алканів (рис. 17а) та хроматограму коріандрової ЕО (рис. 17б).

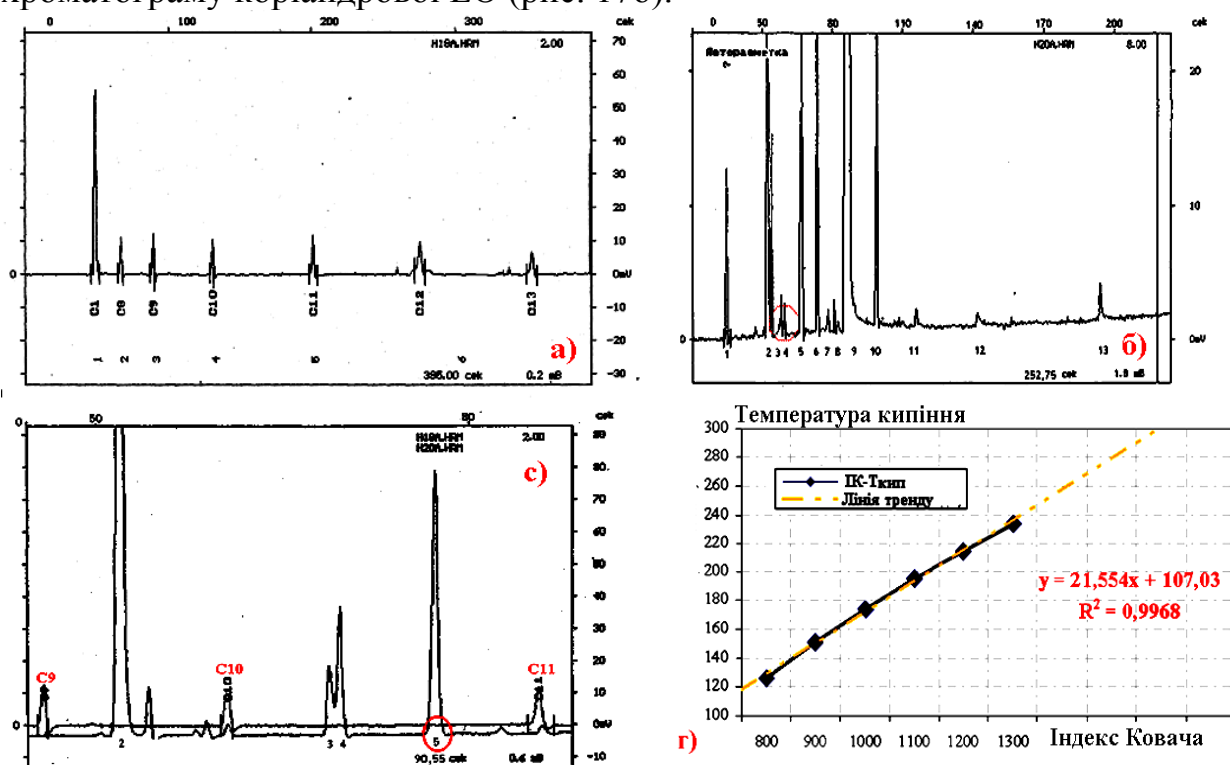


Рис. 17. Графіки визначення дійсних $T_{кип}$ компонентів ЕО

Із хроматограми ЕО встановлюємо відносний час утримання її ключових компонентів R і розраховуємо значення логарифму $\lg t'_R$ для кожного компоненту. Далі за системою координатної сітки накладаємо хроматограму базової матриці на хроматограму ЕО (рис. 19в) і встановлюємо н-алкани, між якими розташовуються ключові компоненти ЕО. Така операція дозволяє встановити реперні точки (н-алкани) і використати формулу (2) для розрахунку значень ІК.

$$IK = 100z + 100 \frac{\lg t'_{R5} - \lg t'_z}{\lg t'_{(z+1)}}, \quad (2)$$

де $z, z+1$ – кількість атомів вуглецю н-алканів, між якими розташовується R компонент ЕО; $\lg t'_{R5}, \lg t'_z, \lg t'_{z+1}$ – логарифми приведених часів утримання компоненту R та н-алканів.

Таблиця 9

**Дійсні Ткип компонентів
коріандрової ЕО**

№ піку	ІК	Компонент	Ткип, °С
1	942	α-пінен	150
2	951	Камфен	160
3	979	β-мірцен	163
4	998	d-лимонен	172
5	1017	Цинеол	173
6	1032	β-фелландрен	175
7	1060	n-цимол	183
8	1089	d-ліналоол	185
9	1096	d-камфора	198

За залежністю ІК_{ЕО} – Ткип базової матриці (рис. 12г) встановлюємо дійсні Ткип компонентів ЕО (табл. 9). Для автоматизації розрахунків ІК розроблено комп'ютерну програму в середовищі Visual Basic.

Визначали значення рівноважних тисків розгонки підсистем ЕО від Ткип компонентів. У доступному світовому інформаційному полі такі дані обмежені й стосуються переважно перероблення хвойних екстрактів, а також терпенів скипидарів.

У роботі опорні точки залежності рівноважного тиску від Ткип ключових компонентів Ео розраховували за правилом Дюринга

$$\frac{t_1 - t_2}{t_1^{cm} - t_2^{cm}} = C, \quad (3)$$

де t_1 – Ткип компонентів ЕО за атмосферним тиском; t_2 – температура кипіння компонентів ЕО за досліджуваним тиском; $t_1^{cm} - t_2^{cm}$ – різниця температур кипіння стандартної рідини за атмосферним і досліджуваним тиском; C – постійна Дюринга.

У ряді терпенів за стандартну рідину використовували α-пінен, у ряді терпеноїдів – воду. Для запобігання системних похибок, що з'являються за низьких тисків, додатково користувалися номограмою Калінгерта-Девіса.

Розраховані та уточнені дані використано для встановлення значень рівноважних тисків розгонки, залежно від дійсних Ткип ключових компонентів ЕО. Так, у підсистемах ЕО з м'яти котячої до ліналоолу включно за температур розгонки 57...62 °С достатньо тримати тиск у мажах 2,66...1,33 кПа. У підсистемі ліналоол - цитраль за температури 62...80 °С робочий тиск варто тримати в межах 1,33...0,96 кПа. Для підсистем цитраль – цитронеллол (80...92 °С) – 0,96...0,66 кПа і цитронеллол – геранілацетат (96...100 °С) збагачення парової фази відбуватиметься за тиску 0,66...0,33 кПа.

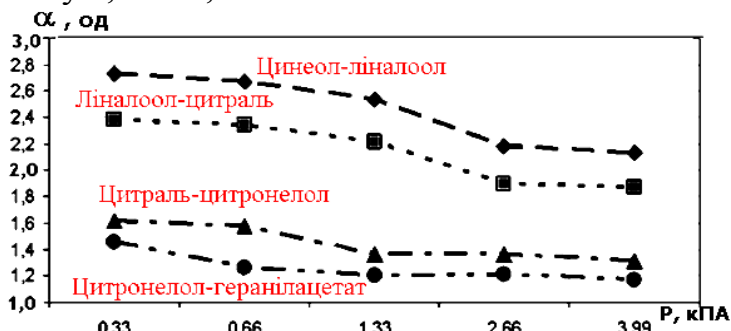


Рис. 18. Залежність відносної леткості α від тиску в системі

Для уточнення значень рівноважних тисків побудували графік залежності відносної леткості α від тиску в системі (рис. 18).

Із графіка видно, що для підсистеми цинеол – ліналоол розгонка буде результативною за значень тиску 2,66 кПа (α = 2,0...2,4).

Для підсистем цитраль – цитронеллол, цитронеллол – гераніол збільшення значень α вимагає зниження тиску до 0,66 кПа і нижче.

Розрахунок мінімального числа теоретичних тарілок підсистем n_{\min} проводили за рівнянням Фенске-Андервуда (4) для критичної пари компонентів ЕО м'яти котячої – d-лимонен і цинеол та уточнювали за номограмою Мельпольдера-Хедінгтона

$$n_{\min} = \frac{\lg\left(\frac{X_{1D}}{X_{2D}}\right) \cdot \left(\frac{X_{2B}}{X_{1B}}\right)}{\lg \alpha_{1,2}}, \quad (4)$$

де X_{1D} , X_{2D} , X_{1B} , X_{2B} – масові відсотки компонентів d-лимонену та цитралу в дистиляті та вихідній ЕО; $\alpha_{1,2}$ – відносна леткість критичної пари.

Розраховані значення мінімального числа теоретичних тарілок поділу ЕО олії м'яти котячої на підсистеми показали, що для підсистеми мірцен – цинеол достатнім є значення $n_{\min} \geq 4,0$, цинеол – ліналоол – $n_{\min} \geq 5,6$, ліналоол – цитраль – $n_{\min} \geq 6,1$. Для підсистем з висококиплячими компонентами, зокрема цитраль – цитронеллол, значення n_{\min} вже збільшується до 18,0, а для цитронеллол – геранілацетат $n_{\min} \geq 19,5$. Також було з'ясовано, що для перших підсистем, до яких входять низькокиплячі компоненти (мірцен, цинеол, ліналоол), збагачення дистиляту компонентами до 90 % мас. можна досягти навіть за умови вмісту компонентів у вихідній суміші від 5 % мас. Для підсистем цитраль – цитронеллол, цитронеллол – геранілацетат такий результат можна досягти за умови вмісту компонентів у вихідній суміші від 40 % мас.

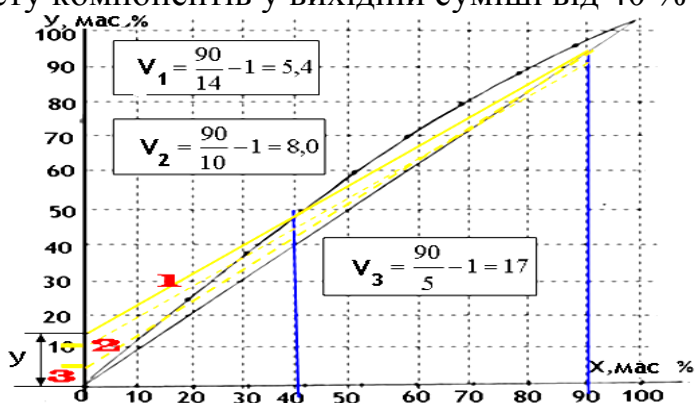


Рис. 19. Крива рівноваги для підсистеми цитронеллол - геранілацетат ЕО з м'яти котячої

Значення флегмових чисел $V_{\text{роб}}$ розгонки ЕО з м'яти котячої встановлювали із побудованих кривих рівноваги для кожної еквівалентної підсистеми. На рис. 19 показано криву рівноваги для бінарної підсистеми цитронеллол – геранілацетат. Результати моделювання режимів розгонки еквівалентних підсистем ЕО м'яти котячої наведено в табл. 10.

Таблиця 10

Режими розгонки підсистем ЕО з м'яти котячої за способом IMDIS^{AP}

Підсистеми	Температурні інтервали, °С	Тиск, кПа	α	n_{\min}	$V_{\text{роб}}$
Мірцен – цинеол	57...62	2,66	3,21	2,6	$4,0 \pm 0,5$
Цинеол – ліналоол	62...80	1,33	2,58	2,8	$6,0 \pm 0,5$
Ліналоол – цитраль	80...92	1,33	2,24	3,1	$7,0 \pm 0,5$
Цитраль – цитронеллол	90...100	0,66	1,56	10	$12,0 \pm 1,0$
Цитронеллол – геранілацетат	100...120	0,33	1,44	10	$14,0 \pm 1,0$

Моделльні розрахунки за способом IMDIS^{AP} проведено для корандрової, кропової, кминової ЕО, а також для ЕО з полину лимонного змієголовника мол-

давського. В табл. 11 наведено режими розгонки підсистеми ЕО змієголовника молдавського за способом IMDIS^{AP}.

Таблиця 11

Режими розгонки підсистем ЕО змієголовника молдавського

Підсистеми	Температурні інтервали, °С	Тиск, кПа	α	n_{\min}	$V_{\text{роб}}$
α -пінен– цинеол	75...80	2,64	3,60	2,9	5,3
Ліналоол – цитронеллол	80...85	0,92	2,20	3,1	5,1
Гераніол – нерол	85...95	0,62	1,80	6,0	6,8
Ліналілацетат – геранілацетат	95...100	–	1,50	7,4	–

Аналогічні розрахунки можна проводити для будь-якої ЕО за відповідних даних.

Реальні розгонки проводили на установці фракційної перегонки УФП–05П. Додатково встановлено високоефективну вакуумну теплоізоляцію; збірник фракцій типу «павук» з трьома вихідними шліцами, синхронізовану систем автоматичного управління та контролю. Продуктивність УФП за вихідною УО – 600 г/добу, по дистилляту – 175,16 г/добу. Число теоретичних тарілок дійсне N_d – 15. Коефіцієнт випаровування цитраль – цитронеллол – $3,16 \pm 0,12$, коефіцієнт ректифікації цієї підсистеми – $2,85 \pm 0,15$.

Сформовано послідовність розроблення технологічних карт розгонки ЕО:

- отримання хроматограми ЕО та розшифровка компонентного складу;
- структуризація ЕО на підсистеми та моделювання режимів за IMDIS^{AP};
- уточнення робочих режимів на УФП–05П.

У табл. 12 наведено технологічну карту розгонки ЕО змієголовника молдавського.

Таблиця 12

Технологічна карта розгонки ЕО змієголовника молдавського

Фракція	Температура, °С		Тиск, кПа	$V_{\text{роб}}$	Тривалість, хв	Вміст, г на 100 г
	куб	головка				
Перша	67...69	22...29	$0,92 \pm 0,05$	7 : 1	8,3...13,4	$4,5 \pm 0,1$
Друга	112...118	25...30	$0,62 \pm 0,04$	10 : 1	15,4...25,0	$40,2 \pm 1,2$
Третя	130...135	32...37	$0,33 \pm 0,02$	5 : 1	27,7...36,2	$19,7 \pm 1,2$
Четверта	–	–	$0,33 \pm 0,02$	–	38,0...42,5	$32,8 \pm 2,0$

Встановлено робочі режими детерпенізації лимонної ЕО, зокрема: терпенова-фракція розганяється за температури (°С) куба – 67...70, головки – 17...19, тиск – 2,64 кПа, флегмове число – 1 : 3, обсяг виділеної фракції – 30,0...32,0 см³ із 100 см³ лимонної ЕО. Кисневмісна фракція розганяється за температури куба 84...96 °С, головки – 30...36 °С, тиск – 0,66...0,40 кПа, флегмове число – 1 : 14, обсяг виділеної фракції – 60,0...62,0 см³ ЕО. Фракції терпенів і терпеноїдів є самостійними ароматизаторами, стабільними під час зберігання. Можуть використовуватися в різних галузях промисловості.

У промисловості, в тому числі харчовій, відчувається дефіцит індивідуальних ароматичних речовин «чистого складу». Прикладами можуть служити тест-стандарти, ряд фармацевтичних препаратів, парфумерно-косметичні вироби. При

цьому висока вартість виділених продуктів виправдовує зусилля, витрачені на їх отримання в чистому вигляді.

За розробленим способом (патент на винахід № 102171 Україна МПК: B01D15/08) виділення індивідуальних ароматичних речовин (монофракцій) відбувається у дві стадії: перша – розгонка ЕО за дійсними Ткип на «вузькі фракції», друга – препаративне розділення вузьких фракцій і виділення індивідуальних речовин з мінімальними втратами. Використання механізмів препаративного розділення мотивоване тим, що висока універсальність підбору селективних НФ відчутно перевершує періодичну ректифікацію. До того ж, отримання індивідуальних речовин ($\eta = 90 \dots 98 \%$) забезпечується значно меншими експлуатаційними витратами.

Для виконання завдання розробляли насадку препаративної (РГ) колонки. Спираючись на набутий досвід, за робочу НФ в РГ колонці обрано ПЕГ6000, твердим носієм – Хромосорб А. У зв'язку зі значним обсягом проби, яка вводиться в РГ колонку, встановлено доцільність нанесення ПЕГ6000 порціями на окремі секції твердого носія з різною дисперсністю. В результаті проведення серії дослідів встановлено (табл. 13), що збільшувати розмір часток Хромосорб А доцільно на початковій ділянці РГ колонки (серія дослідів 2). У цьому разі отримано кращі значення контрольних параметрів (тривалість розділення, відносна леткість).

Таблиця 13

**Ефективність РГ колонки відносно лимонену кропової ЕО
за градієнтом зернин Хромосорбу А**

Серія дослідів	Вміст Хромосорб А у секціях, мас %*			τ , год	$\alpha = \frac{t_{R1}}{t_{R2}}$
	перша 2...3 мм	друга 2...2 мм	третя 0,56...1 мм		
1	20	15	65	2,0	1,18
2	15	25	60	1,33	1,26
3	20	30	50	1,77	1,24

*Середні значення трьох вимірювань, $S = 0,0172$

ПЕГ6000 ділили на чотири порції. Дві частини наносили на дві секції Хромосорб А у кількості 25 %, у другій – 20 % (табл. 14, серія дослідів 3). Третю секцію Хромосорб А ділили навпіл і наносили ще дві порції ПЕГ6000 – 17 і 15 %.

Таблиця 14

**Ефективність РГ колонки за порційним нанесенням НФ
на секції Хромосорб А**

Серія дослідів	Секції Хромосорб А, мас %*				τ , год	N, т.т за лимоненом
	перша	друга	третя	четверта		
1	20	20	20	20	1,77	432
2	15	20	24	25	1,33	449
3	25	20	17	15	1,33	482

*Середні значення трьох вимірювань, $S = 0,028$

Такі рішення забезпечили пролонговане перебування компонентів ЕО в ПЕГ6000 і розширення фронту піку компонентів по перетину колони. В аналі-

тичній хроматографії така розмитість піку характеризує недосконалість методики. В PGC розсунення фронтів компонентів відіграє позитивну роль, оскільки дозволяє автоматизувати їх збирання у відповідний приймач. Дійсне число теоретичних тарілок PG колонки розраховували за четвертою вузькою фракцією кминової EO, яка складалася з карвону і каріофілену, попередньо задавши відсотком чистоти – m1 і m2 за номограмою Глюкауфа.

На рис. 20 наведено хроматограми, на яких зафіксовано окремі піки індивідуальних речовин або подвоєні піки (монофракції) в разі низького вмісту компонентів у вихідній EO. Монофракції збирали на виході з хроматографа у спеціальні приймальники, занурені в посудину Дьюара. Коефіцієнт препаративного збору $P_m = 0,98 \pm 0,1$. Продуктивність отримання монофракції з кминової EO – $7,22 \div 9,24 \cdot 10^{-3}$ кг за годину.

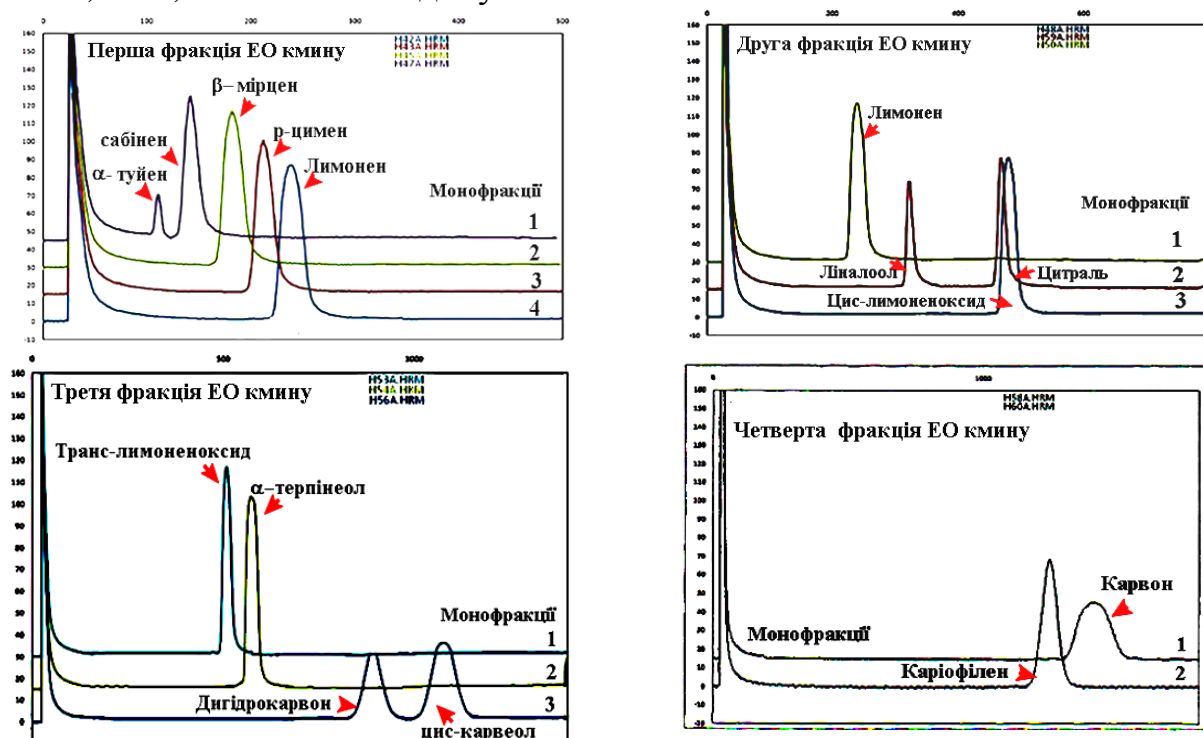


Рис. 20. Хроматограми монофракцій кминової EO

За умови малої кількості AP у фракціях підключали адсорбційні трубки, заповнені адсорбентом Полісорб-1. Використання адсорбційно-десорбційних циклів забезпечувало коефіцієнт препаративного збору на рівні $P_m = 80\%$. Значення P_m збільшували зниженням швидкості ГН з 80 до 55 см^3 за хвилину.

Також оптимізувати процес виділення монофракцій можна скороченням тривалості циклу розділення з 27 до 10 хв, що дозволяє збільшити продуктивність більш як вдвічі. Це підтверджує важливість першого етапу способу - розділення EO на вузькі фракції за технологічними картами.

Підтвердження чистоти зібраних індивідуальних речовин відбувалося за кваліфікаційними характеристиками хімії чистих речовин, зокрема ІЧ-спектроскопія, мас-спектри, індекси Ковача, дійсні Ткип за способом IMDIS^{AP}. На рис. 22 показано мас-спектри β-мірцену та ліналоолу, а в табл. 15 – ступінь збігу з бібліотечними аналогами. оскільки AP часто дають схожі мас-спектри, тотожність результатів доречно підтверджувати відповідним індексом Ковача.

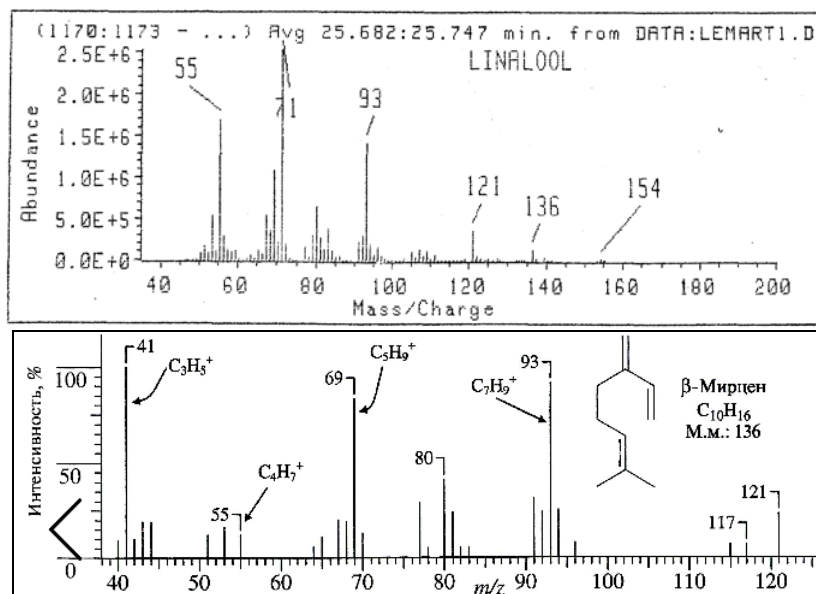


Рис. 22. Мас-спектри монофракцій β-мірцену та ліналоолу

Таблиця 15

Ступінь збігу мас-спектрів індивідуальних речовин з бібліотечними аналогами

Монофракція	Ступінь збігу, %
α-пінен	96 ± 0,22
β-пінен	93 ± 0,14
β-мірцен	97 ± 0,18
α-терпінеол	96 ± 0,11
Ліналоол	96 ± 0,26
Гераніол	98 ± 0,16
Геранілацетат	96 ± 0,21
Цитраль	99 ± 0,06
α-туйон	97 ± 0,16
Нераль	96 ± 0,26

Показники безпечності концентрованих натуральних ароматизаторів перевіряли за вимогами чинних стандартів. Мікробіологічних забруднень не виявлено.

Вузькі фракції розгонки ЕО, індивідуальні речовини препаративного виділення комбінували за обраним зразком-еталоном. Еталон вводили в технологічний комплекс ТК^{AP}, який складався з хроматографа і розроблених прикладних програм. Після експрес-аналізу на хроматографі дані про склад еталона передаються по каналах зв'язку прикладній програмі «Розпізнання в просторі даних». Програма автоматично відшукує в наявній базі даних компоненти, відповідні еталону. Прикладна програма «Оптимізація композиції» пропонує функцію цілі, коефіцієнти якої відповідають масовим часткам складників ароматизатора. Програма формує 6 варіантів співвідношень – від найближчого до еталона до найбільш економічного. Оптимальною комбінацією обирали ту, яка за реального змішування всіх складників забезпечувала максимальну відповідність композиційного ароматизатора еталону. В табл. 16 наведено характеристики композиційного ароматизатора «Зимова флора».

Таблиця 16

Характеристики композиційного ароматизатора «Зимова флора»

Назва складника	Ключові компоненти, % мас			
Перша фракція кропової ЕО : β-фелландрен коріандрової ЕО : 1-карвон м'яти кучерявої 7,0 : 6,3 : 1,0	α-пінен	26,28	(+)-β-фелландрен	42,45
	1,4-цинеол	0,81	(+)-α-фелландрен	19,78
	d-лимонен	3,58	1-карвон	7,10
Рідина світло-жовтого кольору. Аромат хвої. Присутні ноти смоли і цитрусу. Смак – прохолодний, помірно гіркуватий.			Густина, г/см ³ – 0,920...0,924 Показник заломлення за 20°C – 1,468...1,472	

Технологічний процес виробництва ароматизаторів реалізується за апаратурно-технологічною схемою (рис. 23).

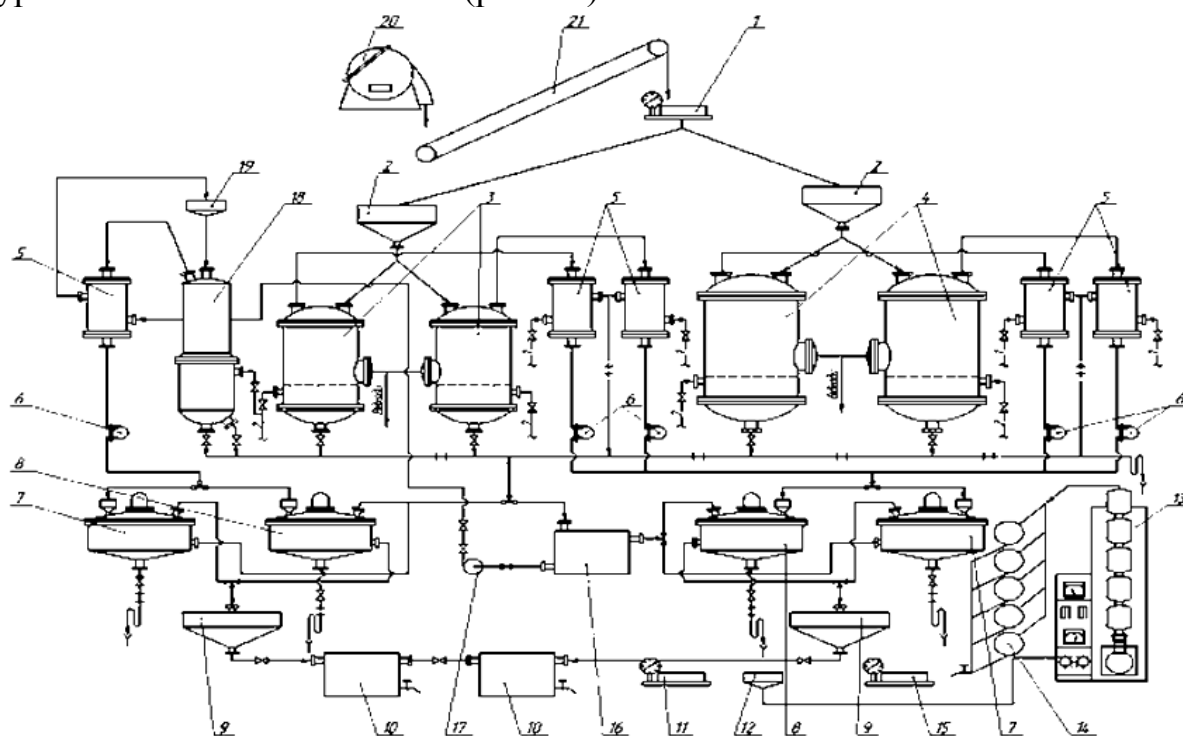


Рис. 23. Апаратурно-технологічна схема виробництва концентрованих натуральних ароматизаторів з ефіроолійної сировини

За калькуляційним листом собівартості повні витрати на виробництво та реалізацію 1 кг фракцій становлять 770,65 грн, оптова ціна – 816,88 грн, прибуток – 46,23 грн. Роздрібна ціна – 1127,28 грн, рентабельність – 5 %.

Шостий розділ «Впровадження концентрованих натуральних ароматизаторів із ефіроолійної сировини у харчові продукти». Комплексним враженням від ароматизатора є його сенсорний імідж, тобто загальне сприйняття якісних показників. Об'єктивну оцінку показників якості ароматизаторів отримували за методом профілю флейвору. За цим методом «аромат» структурували на окремі ароматичні ноти (дескриптори), сенсорне відчуття яких оцінювала експертна комісія дегустаторів за розробленою системою балів. До чотирьох основних ароматичних нот (дескрипторів), які використовують у парфумерно-косметичній промисловості, додали ще чотири. В підсумку кількість дескрипторів у оцінюванні харчових ароматизаторів становить вісім. Визначено ключові компоненти природних джерел ароматичних речовин, які формують дескриптори натуральних ароматизаторів (табл. 17).

Таблиця 17

Панель дескрипторів натуральних ароматизаторів

Дескриптори (ароматичні ноти) та відповідні компоненти		Балова шкала інтенсивності
1	Пряний запах – тимол, d-карвон, ментол	1...5
2	Плодовий або фруктовий – лимонен, цинеол, терпінеол, геранілацетат	1...5
3	Квітковий – d- α -іонон, d-ліналоол, гераніол, ліналілацетат і	1...5

	Дескриптори (ароматичні ноти) та відповідні компоненти	Балова шкала інтенсивності
	трав'яний запах – α -пінен, α -фелландрен, каріофілен	
4	Трав'яний запах – α -пінен, α -фелландрен, каріофілен	1...5
5	Цитрусовий – лимонен, цитраль, п-цимол, β -фелландрен	1...5
6	Смолистий – β -мірцен, α -пінен, α -терпеніол	1...5
7	Камфорний – камфора, 1-борнеол, 1,8-цинеол та спиртовий (водно-спиртові розчини)	1...5
8	Спиртовий – водно-спиртові розчини	1...5

Прояв інтенсивності ароматичної ноти оцінювали в балах і відмічали на профілограмі флейвору у вигляді відповідних відрізків на осях, що пересікаються. Вказана система оцінювання якості ароматизатора забезпечує наочну фіксацію змін окремих ароматичних нот під час уточнення рецептури ароматизаторів або за контрольованих і неконтрольованих коливань технологічних режимів. Профіль ароматизатора, який за осями найбільше «сповзає» вниз, має найгірші показники.

На рис. 24 наведено профілі флейвору чотирьох зразків ароматизатора «Кминні аромати».

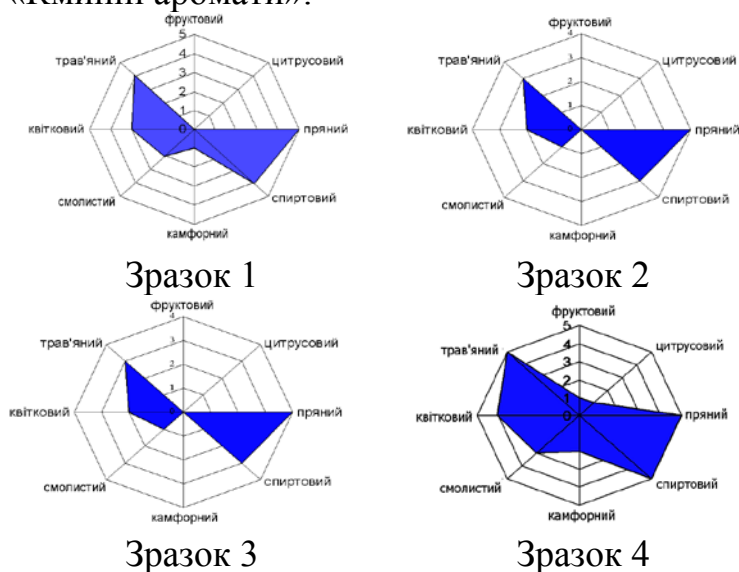


Рис. 24 Профілі флейвору чотирьох зразків ароматизатора «Кминні аромати»

Дегустаційна комісія відзначила ароматизатори «Кминні аромати» як носії вираженого і характерногопряного аромату. Зразок 1 оцінено як збалансованупряно-трав'яну ноту (аромат свіжої зелені) з приємною верхньою нотою камфори і ледь відчутним смолистим відтінком (4,18 бала). Зразок 2 відповідає ароматизатору середньої якості. В профілі флейвору відчувається спиртовий відтінок, який проявляється через зниження прояву інших сенсорних вражень.

При цьому пряно-трав'яну композицію з хвильовою фруктоватою нотою дегустатори оцінювали позитивно (3,38 бала). Зразок 3 оцінено як носій лимонно-пряного аромату максимально вираженого тону, який комісія визначила як перспективний у композиціях гастрономічної продукції та для консервного виробництва (3,85 бала). Зразок 4 оцінювався як ароматизатор широкого вжитку, наприклад у парфумерних виробках чоловічого портфелю. Смолисто-пряні відтінки ароматизатора разом із цитрусовою нотою оцінювалися ДК як позитивні (4,74 бала).

Показники безпечності концентрованих натуральних ароматизаторів перевіряли за вимогами, закріпленими у затверджених нормативних матеріалах – ТУ У 24.6–22961668–007:2007–2012 «Ароматизатори натуральні із ефірних олій».

Визначено терміни зберігання ароматизаторів за традиційними дослідженнями відповідно до вимог документації. Розроблено також експрес-метод за форсованими умовами зберігання та кінетичну модель зміни якості ароматизатора за встановленою швидкістю його псування. У дослідженнях використовували 9 зразків ароматизатора «Кминні аромати». Зразки зберігали протягом двох років за таких умов: а) $(-2...+4)^\circ\text{C}$, прозоре скло; б) $(+15...20)^\circ\text{C}$, прозоре скло; в) $(+15...20)^\circ\text{C}$, темне скло. Динаміку зміни показників якості контролювали через 1, 3, 6, 12 і 24 місяці зберігання.

Встановлено, що зберігання ароматизаторів за умов $(-2...+4)^\circ\text{C}$, прозоре скло не призводить до суттєвих якісних змін впродовж досліджуваного терміну зберігання. За умов $(+15...20)^\circ\text{C}$, прозоре скло фізико-хімічні показники залишалися в межах норми лише протягом перших 6-ти місяців зберігання. Подальше зберігання призводило до збільшення густини ароматизатора, зростання значень ефірного та кислотного чисел. Означеним змінам сприяє повітряний проміжок у горловині скляного посуду.

На рис. 25 зафіксовано зміну профілю аромату досліджуваної серії ароматизаторів «Кминні аромати» за умов зберігання $(+15...20)^\circ\text{C}$, темне скло.



Рис. 25. Профілі флейвору ароматизатора «Кминні аромати» впродовж 0 – 24 місяців зберігання

Початковий аромат ароматизатора «Кминні аромати» характеризували як сформований лимонний аромат з пряно-кроповою нотою (патент UA 45835U). це простежується на профілограмі (а) за 5-баловою відміткою на осях профілограми цитрусового іпряного дескрипторів. Починаючи з 7-го місяці зберігання, профілограма починає «сповзати» вниз із появою нових відтінків, зокрема смолистого і трав'яного.

Із 13-го місяця зберігання відмічається зниження відчуття лимонної ноти ароматизатора. З'являються сенсорно відчутні камфорні (медичні) ноти. Профіль флейвору розширюється і ще більше «сповзає» вниз по осях смолистого і трав'яного дескрипторів. За результатами спостережень і висновками ДК зафіксовано термін зберігання натуральних ароматизаторів до 12 місяців за умов $(+15...20)^\circ\text{C}$, темне скло.

В табл. 18 зведено дані аналізу масових співвідношень ключових компонентів досліджуваних зразків ароматизаторів за два роки спостережень за умов зберігання $(+15...20)^\circ\text{C}$, темне скло.

З табл.18 видно поступові зміни співвідношень компонентного складу зразків ароматизаторів упродовж зберігання. Нові компоненти ідентифіковані як дигідрокарвон, цис- і транс-ізомери лимонену. Конденсація водних крапель за повільного випаровування ароматизатора запускає хімічні процеси перегрупування двічі ненасиченого кетону карвону з отриманням нових сполук ряду карвакролу, з камфорними тонами. Спостерігається зменшення в складі ароматизатора частки карвону, що пояснюємо відомою реакцією окислення лимонену по алілійному положенню циклогексанового кільця до карвону. Одночасно зменшується і частка лимонену, особливо після 12 місяців зберігання.

Таблиця 18

Співвідношення ключових компонентів зразків ароматизатора «Кминні аромати» за умов зберігання +(15...20) °С, темне скло

Назва компонента	Тривалість зберігання, місяців					
	0	1	3	6	12	24
α-пінен	2,18	2,18	2,16	2,11	1,86	1,12
β-мірцен	2,34	2,34	2,32	2,28	1,98	1,48
d-ліналоол	5,79	5,79	5,8	5,81	5,94	6,62
d-лимонен	30,80	30,76	30,63	30,42	29,32	27,30
α-терпінеол	2,18	2,18	2,19	2,24	2,31	2,71
d-карвон	54,91	54,94	54,96	55,96	56,02	56,21
Транс-кси-лимонен	0,00	0,00	0,00	0,00	0,32	0,83
Дигідрокарвон	0,00	0,07	0,15	0,20	0,28	0,56

На початку зберігання збільшення частки карвону не спостерігається, оскільки можливим є його відновлення по подвійних зв'язках до дигідрокарвону. Джерелом водню виступає лимонен. Зменшення кількості лимонену під час зберігання відбувається через реакцію ізомеризації, яка протікає паралельно з іншими процесами з накопиченням лимоненоксидів (цис- і транс-ізомери). В природі ці сполуки з камфорним тоном є компонентами старих ЕО з великим вмістом лимоненоксидів.

Нами розроблено кінетичну модель змін показників якості ароматизатора «Кминні аромати» за швидкістю псування. Модель враховує вплив зовнішніх факторів на швидкість зрушення початкових співвідношень ключових АР. У табл. 19 наведено початковий вміст ключових компонентів ароматизатора «Кминні аромати» (зразок порівняння) та їх відносні значення.

Таблиця 19

Початковий вміст ключових компонентів ароматизатора «Кминні аромати»

№ пор	Назва компонента	Вміст компонента	
		%	у відносних одиницях
1	α-пінен	1,0...1,5	1,0
2	β-мірцен	1,5...2,5	1,0
3	d-ліналоол	5,0...6,5	1,0
4	d-лимонен	28,0...31,0	1,0
5	α-терпінеол	2,0...3,0	1,0
6	Карвон	51,0...57,0	1,0

Далі за даними табл. 19 будували профіль флейвору ароматизатора відмінної якості, відкладаючи на кожній осі відносний вміст компонентів за критичних умов зберігання +(15...20) С, прозоре скло. Профіль флейвору контрольного зразка (початковий етап) за кожною віссю дорівнює одиниці (рис. 26 а).

На рис. 26 б наведено побудований за експериментальними даними профіль флейвору ароматизатора «Кминні аромати» через 6 місяців, на рис. 26 в – через 12 місяців зберігання.

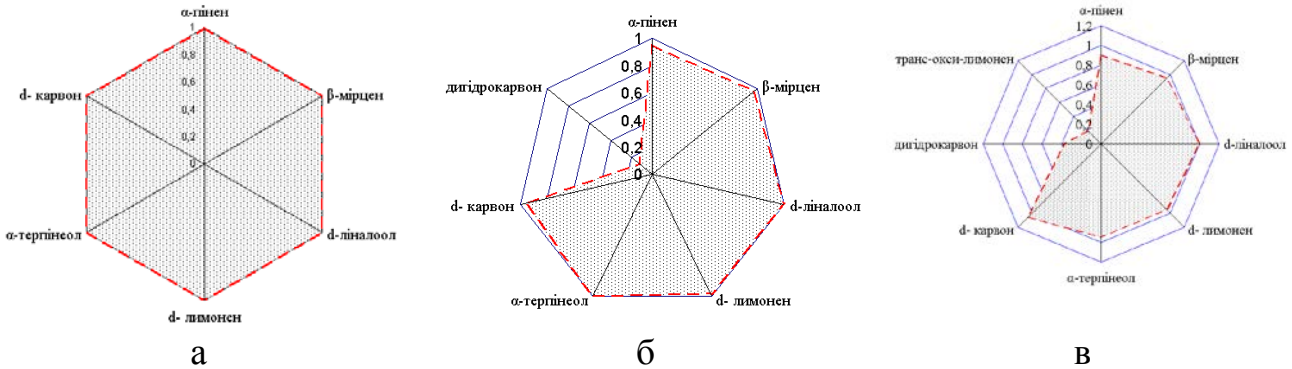


Рис. 26. Профілі флейвору ароматизатора «Кминні аромати»

З використанням програми AutoCad розраховували площі профілю флейвору S_0 , S_6 , S_{12} терміну зберігання τ_0 , τ_6 , τ_{12} , а також встановлювали значення відносного показника β як відношення площі кожного профілю після зберігання до початкового значення $S_0 = 31,97 \text{ мм}^2$. Тобто, $\frac{S_6}{S_0} = \beta_1$; $\frac{S_{12}}{S_0} = \beta_2$.

У табл. 20 наведено дані розрахунку зміни площ профілів флейвору ароматизатора «Кминні аромати» під час зберігання.

Таблиця 20

Зміна площ профілів флейвору ароматизатора «Кминні аромати»

Термін зберігання	Площа, мм^2
$\tau_3 = 6$ місяців	$S_3 = 31,57$; $\beta_1 = 0,987$
$\tau_4 = 12$ місяців	$S_{12} = 31,25$; $\beta_3 = 0,977$

Залежність відносного показника β від терміну зберігання описує рівняння

$$\beta = a \cdot e^{k\tau}, \quad (5)$$

де a , k – експериментальні коефіцієнти, які залежать від умов зберігання.

Для апроксимації отриманої функції до реальних умов використано кусково-лінійну функцію. Тоді рівняння доцільно записувати так

$$V_\beta = \left\langle \begin{array}{l} a \cdot e^{k\tau} \\ V_{\beta 0} - a \cdot \tau \end{array} \right\rangle \begin{array}{l} \tau \leq \tau_{кр} \\ \tau \geq \tau_{кр} \end{array} \quad (6)$$

де $\tau_{кр}$ – час зберігання, за який відбувається різка зміна показників якості ароматизатора «Кминні аромати».

За статистичною функцією «ТЕНДЕНЦІЯ» табличного редактора Excel визначено, що за умови критичного зменшення площі профілю флейвору до $S_{\min} = 31,57 \text{ мм}^2$ (найгірший варіант) максимальний термін зберігання ароматизатора «Кминні аромати» становить: 48 місяців за умови $(-2 \dots +4)^\circ\text{C}$ без доступу світла; 36 місяців за умов $(-2 \dots +4)^\circ\text{C}$ на світлі; 12 місяців за умов $(15 \dots 20)^\circ\text{C}$ без доступу світла; 6 місяців за умов $(15 \dots 20)^\circ\text{C}$ з доступом світла.

Оптимальну тональність аромату продукту протягом усього терміну зберігання забезпечує закладка ароматизатора. Середній рівень закладки натуральних концентрованих ароматизаторів становить від 0,1 до 1,0 кг на 1000 кг харчової продукції. Норму закладки уточнюють технологи конкретного виробництва.

Аромат продукту має дві основні характеристики. Перша – концентрація ароматизатора (M^{AP}), друга – інтенсивність аромату (In^{aroma}). Якщо M^{AP} – це кількісна характеристика, яка може бути визначена інструментальними методами, то показник In^{aroma} перш за все належить до сенсорних вражень. У розробці визначення ПКА, ТПА, In^{aroma} натуральних компонентів задіяно харчові матриці (ХМ), зокрема: цукор-рафінад ($ХМ^{ЦУК}$) як імітація карамелі та цукристих виробів; мінеральна вода газована ($ХМ^{ВМГ}$) та негазована ($ХМ^{ВМНГ}$) – імітація напоїв; 2,5 % кефір – імітація кисломолочної лінійки продуктів ($ХМ^{КЕФ}$), соняшникова олія – жирове середовище ($ХМ^{РО}$). Оцінювали інтенсивність ароматизаторів: 1. Друга фракція м'яти котячої ($ФР^{МК}$); 2. «Коріандр-елітний аромат» (Еліт^{Кор}); 3. «Кріп-елітний аромат» (Еліт^{Кріп}); 4. Концентрат ароматичних речовин екстракту м'яти перцевої (КЕ^{МП}); 5. ЕО апельсина (ЕО^{АП}); 6. Апельсинова есенція – промисловий синтетичний ароматизатор (ЕС^{АП}).

Встановлено, що вода мінеральна негазована розкриває ароматичні властивості всіх джерел ароматичних речовин за вищим балом флейвору. Водночас ароматизатори фракційної розгонки ЕО, зокрема $ФР^{МК}$, Еліт^{Кріп}, Еліт^{Кор} отримали від ДК бали In^{aroma} на рівні синтетичного аналога (ЕС^{АП}). Означена тенденція прослідковується й за іншими харчовими матрицями. Відчутно нижчі бали In^{aroma} можна спостерігати в $ХМ^{КЕФ}$, що підтверджує дані про значну адсорбцію АР колоїдною системою білкових речовин. Експериментально встановлені дані взяті за основу розрахунку мінімальної закладки ароматизатора в ХМ.

Показники ПКА^{ХМ} і ТКА^{ХМ} ми пов'язали між собою залежністю у формулі визначення ароматичного коефіцієнта $Aroma^k$

$$Aroma^k = \frac{ТПА^{ХМ}}{ПКА^{ХМ}} \cdot \quad (7)$$

Використання ароматичних коефіцієнтів ПКА і ТПК із розрахунком безрозмірного коефіцієнта $Aroma^k$ дозволяє порівнювати прояв ароматизаторів у різних ХМ і формувати рекомендації щодо використання для ароматизації конкретного харчового продукту.



Рис. 27. Коефіцієнти $Aroma^k$ ароматизаторів під час їх закладки в харчові матриці

Високі значення показника свідчать про зв'язування аромату колоїдною системою продукту, що вимагає збільшувати закладку ароматизатора. На рис. 27 наведено діаграму, яка об'єднала розрахункові значення коефіцієнта $Aroma^k$ всіх досліджуваних об'єктів (ароматизатори і ХМ).

Для методики розрахунку закладки ароматизаторів у харчові продукти нами запропоновано оцінювання гармонійності ароматизаторів відповідно до рівня коефіцієнта $Aroma^k$ (табл. 21).

Таблиця 21

Оцінювання ароматизаторів за значеннями коефіцієнта Aroma^k

Оцінка	Aroma ^k
Низька	Менш як 1,5
Висока	1,5...4,0
Середня	4,0...7,0
Низька	Більш як 7,0

Отже, для напоїв негазованих і газованих усі досліджувані ароматизатори є гармонійним джерелом ароматичних речовин, оскільки значення Aroma^k входять в інтервал 1,5...4,5. Для молочних продуктів у інтервал середньої гармонійності входять ароматизатори «Коріандр - елітний аромат» (Еліт^{Кор}), «Кріп - елітний аромат» (Еліт^{Кріп}) з інтервалом значень коефіцієнта Aroma^k 6,2...6,67, а також апельсинова есенція (Aroma^k = 6,0). У цукрових продуктах усі досліджувані ароматизатори можна ефективно використовувати. Найкращий результат реально отримати за умови використання концентрованого екстракту м'яти перцевої (Aroma^k = 2,69). Менші значення (Aroma^k = 4,00) буде мати ароматизація цукрових продуктів фракцією ЕО з м'яти котячої.

Як підсумок, зазначимо, що за наявності в сертифікаті якості ароматизатора даних про концентрацію порогу відчуття і значення коефіцієнта Aroma^k можна розрахувати раціональну закладку ароматизатора в продукт.

Розроблено рецептуру соковмісного напою без консервантів «Напій яблучний» на основі яблучного соку з приємним лимонним ароматом і квітковопряним тоном. Напій готували купажуванням яблучного соку, цукрового сиропу та композиції ароматичних інгредієнтів за затвердженою рецептурою (патент на винахід № 95397 «Напій яблучний»). Розфасований «Напій яблучний» потрібно зберігати в темному приміщенні за температури від 2 до 12 °С. Стійкість напою – 8 діб з дня виготовлення. Отримано акт виробничих випробувань «Напоєм яблучного» з натуральними ароматизаторами фракційної розгонки ЕО за ТУ У 24.6–22961668–2007:2012, виготовленого в умовах ТОВ «ДАРЛ», м. Одеса.

Розроблено рецептуру особливої горілки «Капітан» з натуральними ароматизаторами фракційної розгонки (патент на винахід № 56196, Україна). Флейвор особливої горілки відзначається врівноваженістю смаку, з гармонійним поєднанням аромату цитрусу з відтінком польових квітів. Медовий аромат підсилює тональність квітучого поля. Спиртовий та ефірний аромати слабо виражені. Смакоароматичний профіль горілки повний, гармонійний.

Розроблено рецептуру десертного напою «Подружжя» (патент на винахід № 96220). Для виготовлення напою обрано яблучний спиртований сік, ароматизатори «Кріп – елітний аромат», «Коріандр – елітний аромат», лимонну ЕО та ін. Сенсорний імідж десертного напою «Подружжя»: зовнішній вигляд - прозора рідина; колір золотистий, смак кисло-солодкий, аромат яблучний з пряно-лимонним відтінком. У розробці «Спреди ароматизовані» (патент на винахід № 63786 «Спосіб виробництва ароматизованих спредів») використовували вершкове масло як основну сировину, ароматизатори «Кминні аромати» та «Цитрусовий» у кількості відповідно 0,2 та 0,025 % до маси сухих речовин. В акті впровадження в умовах ПП «Білоцерківська агропромислова група» відзначено, що спреди мають однорідну, пластичну і щільну консистенцію, блискучу поверхню і солодко-вершковий присмак з лимонно-пряним ароматом. Продукція

відповідає вимогам споживчого попиту і рекомендована для широкого впровадження у виробництво.

Розроблені ароматизатори впроваджені у виробництво льодяникової карамелі, в кулінарні вироби, що засвідчують отримані акти промислових випробувань.

ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі розроблено наукові основи, технічні рішення і оптимізовано технологічні режими технологій натуральних концентрованих ароматизаторів із ефіроолійної сировини, в тому числі нетрадиційних джерел ароматичних речовин. Ключовими технологічними стадіями є фізичні процеси керованої розгонки ефірних олій на фракції заданого аромату та адсорбційно-десорбційні цикли вловлювання та виділення ароматичного комплексу під час концентрування екстрактів ефіроолійної сировини.

1. Встановлено, що технології концентрованих ароматизаторів можуть ґрунтуватися на вітчизняній сировинній базі, в тому числі з залученням ефіроолійних культур нової селекції та нетрадиційних для харчової промисловості, а саме – молодих пагонів чорної смородини та горобини звичайної. Ця сировина є відходами садівництва під час щорічного омолодження садів, має приємний аромат і широкий комплекс БАР.

2. За теоретичними і експериментальними дослідженнями сформовано наукові положення методології вивчення натуральних джерел ароматичних речовин, зокрема – ефіроолійної сировини, фракцій ефірних олій, індивідуальних речовин, готових концентрованих ароматизаторів. Розроблено три методики газохроматографічного аналізу ефіроолійної сировини та продуктів на всіх етапах її перероблення в концентровані ароматизатори. Методики введено в технологію як обов'язкову стадію технологічного процесу.

3. Для оперативного визначення значень режимів розгонки розроблено спосіб IMDIS^{AP}, тобто імітовано дистиляцію ефірних олій з використанням аналітичної газової хроматографії. Розроблено технологічні карти розгонки ефірних олій на фракції заданого та стабільного аромату і фракції, компоненти яких швидко псуються. Переробленням м'яти котячої, змієголовника молдавського, полину лимонного отримано концентровані ароматизатори лимонного та квіткового ароматів, дефіцитні на вітчизняному ринку.

4. Розроблено спосіб концентрування та виділення індивідуальних речовин із вузьких фракцій ефірних олій на високоселективній препаративній колонці. Продуктивність препаративного збору речовин фіксується в межах 2..6 г/год і співпадає з продуктивністю розгонки на УФП–05. Використання препаративного виділення має відчутні переваги перед періодичною ректифікацією за ефективністю та чистотою збору речовин, які мало відрізняються за температурами кипіння.

5. Розроблено технологічний комплекс розпізнавання органолептичного образу та моделювання складу ароматизатора (ТК^{AP}) із забезпеченням каналів зв'язку газового хроматографа з програмним комплексом прикладних комп'ютерних програм. У прикладній програмі «Розпізнання в просторі даних» реалізовано алгоритм розв'язання задачі числового тестування та віднесення

отриманої інформації до наявного в базі даних класу речовин. У прикладній програмі «Оптимізація композиції» реалізовано алгоритм пошуку співвідношень компонентів з максимальною відповідністю еталону. Розроблено рецептури 12-ти композиційних концентрованих ароматизаторів.

6. Розроблено технологічну схему концентрування екстрактів з ефіроолійної сировини, в тому числі нетрадиційної, з уловлюванням і виділенням у максимально незмінному стані ароматичного комплексу (аромоконцентрату). Доведено результативність використання тришарової адсорбційної колонки, в якій окремими шарами нанесено три адсорбенти – неполярний Полісорб-1, середньополярний Тенакс-ГС та універсальний БАУ-А. Плануванням ПФЕ³ та оптимізацією режимів адсорбційно-десорбційних циклів забезпечено проведення процесу з показником $R_{сер}^{АДЦ}$ на рівні 99,68 % зі збереженням початкового співвідношення ароматичних речовин вихідної сировини.

7. Удосконалено методику оцінювання та прогнозування споживчої якості концентрованих ароматизаторів, що полягає в структуризації комплексного поняття «аромат» на окремі ароматичні ноти (дескриптори), сенсорне відчуття яких оцінює експертна комісія дегустаторів за фіксованою системою балів. Використано вісім дескрипторів, які запропоновано як класифікацію харчових ароматів за групами компонентів, зокрема – пряний, представлений тимолом, d-карвоном, ментолом тощо; плодовий або фруктовий, представлений цинеолом, терпінеолом, геранілацетатом; квітковий – d- α -іононом, d-ліналоолом, гераніолом, ліналілацетатом; трав'яний запах - α -піненом, α -фелландреном, каріофіленом; цитрусовий – лимоненом, цитралем, n-цимодем, β -фелландреном; смолисті - β -мірценом, α -піненом, α -терпеніолом; камфорний – каморою, 1-борнеолом, 1,8-цинеолом і спиртовий (водно-спиртові розчини).

8. Розроблено методики визначення термінів зберігання ароматизаторів. За традиційними випробуваннями пропонується контролювати якість ароматизатора упродовж двох років за показниками заломлення, відносної густини, кислотним числом, кутом обертання, розчинністю в етиловому спирті, а також за масовими співвідношеннями ключових АР. Побудовано кінетичну модель швидкості псування ароматизатора за зміною кількісних співвідношень початкового складу та зміною площ профілю флейвору під час зберігання. За проведеними дослідженнями встановлено терміни зберігання натуральних концентрованих ароматизаторів без зрушень початкових показників: 48 місяців за умови (-2...+4) °C без доступу світла; 36 місяців за умов (-2...+4) °C на світлі; 12 місяців за умов +(15...20) °C без доступу світла; 6 місяців за умови +(15...20) °C з доступом світла.

9. Теоретичними положеннями обґрунтовано й отримано кореляційні залежності між порогом відчуття аромату та кількістю дозування джерел ароматичних речовин під час ароматизації харчових продуктів. Визначено ароматичні коефіцієнти A_{roma}^k для оцінювання інтенсивності аромату та практичного розрахунку закладки аромоконцентратів у рослинні олії, цукрові вироби, безалкогольні газовані та негазовані напої, кисломолочні продукти.

10. Отримані за розробленими технологіями ароматизатори реалізовані в нових рецептурах горілок та інших міцних спиртних напоїв, а також лікерів,

десертних слабоалкогольних і безалкогольних напоїв, молочних продуктів, льодяникової карамелі.

11. За результатами проведених досліджень розроблено і затверджено ТУ У 24.6–22961668–007:2007:2012 «Ароматизатори натуральні із ефірних олій», погоджено з Міністерством охорони здоров'я Технологічну інструкцію з виробництва «Ароматизаторів натуральних із ефірних олій», Технічні умови ТУ У 02070938–106:2016 «Концентровані екстракти з рослинної сировини» та Технологічну інструкцію з виробництва «Концентрованих ароматичних екстрактів з рослинної сировини». Отримано звіт Наукового центру превентивної токсикології та хімічної безпеки ім. акад. Л.Ш. Медведя для потреб державної санітарно-епідеміологічної експертизи № 1290717 від 16 березня 2017 р. про можливість погодження документу.

12. Проведено апробацію у виробничих умовах. Отримано Акт впровадження технології натуральних концентрованих ароматизаторів із ефіроолійної сировини на ВАТ «Білайт», м. Київ, Акт впровадження технології натуральних концентрованих ароматичних екстрактів із нетрадиційної ефіроолійної сировини на ТОВ НВП фірма Амал ЛТД. Україна, Ровенська обл., Акт випробувань виробництва спредів з натуральними ароматизаторами фракційної розгонки ефірних олій в умовах ПП «Білоцерківська агропромислова група», Акт виробничих випробувань технології питного йогурту «Гармонійний» з натуральними ароматизаторами фракційної розгонки в умовах ПрАТ «Галичина», Акт виробничих випробувань соковмісного безалкогольного напою «Напій яблучний» в умовах ТОВ «ДАРЛ», м. Одеса та інші акти виробничих випробувань.

13. За калькуляційним листом собівартості повні витрати на виробництво та реалізацію 1 кг аромоконцентрату з пагонів чорної смородини становлять 444,83 грн, оптова ціна – 535,10 грн, прибуток – 39,63 грн. Роздрібна ціна – 738,43 грн. Рентабельність – 7 %.

За калькуляційним листом собівартості повні витрати на виробництво та реалізацію 1 кг фракцій становлять 770,65 грн, оптова ціна – 816,88 грн, прибуток – 46,23 грн. Роздрібна ціна – 1127,28 грн, рентабельність – 5 %.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Статті в наукових виданнях, що індексуються наукометричною базою Scopus:

1. The use of gas chromatography in determining the sorption capacity of the adsorbent / Ksenia Naumenko, Natalia Frolova // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2017. – 1/10 (8). – P. 70–74 (англ.).

2. Frolova Natalia Scientific basis of use of fruits *Coriandrum sativum* l. in food technologies / Natalia Frolova, Olga Korablova // Potravinarstvo. – 2016. – Vol. 10. – P. 469–474.

(Особистий внесок – загальний задум, розроблення методології досліджень, керівництво та участь у проведенні досліджень та узагальненні результатів)

Статті в закордонних виданнях:

3. The method of determination of the sorption capacity of activated carbon by gas chromatography/ Ksenia Naumenko, Natalia Frolova, Oksana Petruska // EUREKA: Life Sciences. – 2017. – № 1. – P. 12–18 (Журнал індексується наукометричними базами: Eurasian Scientific Journal, Index Copernicus (Poland), та іншими).

4. Фролова Н.Е. Новые возможности в переработке эфиромасличного сырья для пищевых технологий / Н.Э. Фролова, И.Н. Сылка, К.А. Науменко, А.И. Украинец // Научни

трудоу на Русенския университет «Ангел Кинчев». [Болгарія.] – 2010. – Т. 49 : Биотехнологии и пищевые технологии. – Серия 9. – С. 36–40. (Журнал внесено до наукометричних баз *Index Copernicus International (Польща) та HeinOnline*).

5. Исследование технологических процессов производства напитков оздоровительного направления на основе сахарного сорго / Д.Д. Карпутина, Н.Э. Фролова // *Maisto chemija ir technologija. Kauno technologijos universiteto maisto insitutas*. – 2014. – № 1. – С. 13–21. (Журнал входить до науково-метричних баз: *Index Copernicus, WorldCat та ін.*)

6. Frolova N. Physiochemical peculiarities of plants genus *Monarda*, *Vites* and *Salvia* in Ukraine // N. Frolova, O.Korablova, O.Semenenko, M. Rys // *Trends in Products Research Olomouc, Czech Republic*, June 23 –25, 2014. – P. 58 –59.

(Особистий внесок – загальний задум, розроблення методології досліджень, керівництво та участь у проведенні досліджень та узагальненні результатів)

Статті у фахових наукових журналах і збірниках наукових праць України:

7. Фролова Н.Е. Оцінка якості екстрактів з нетрадиційної рослинної сировини / К.А. Науменко, Н.Е. Фролова, О.О. Петруша // Східно-Європейський журнал передових технологій. – 2015. – Т. 4. – № 10 (76). – С. 24–29. (Журнал входить індексується наукометричними базами: *Eurasian Scientific Journal, в Index Copernicus та іншими*).

8. Фролова Н.Е. Нові можливості перероблення ефірних олій для ароматизації харчових продуктів / Н.Е. Фролова, О.М. Усатюк // Східно-Європейський журнал передових технологій. – 2014. – Т. 2. – № 12 (68). – С. 24–29. (Журнал входить індексується наукометричними базами: *Eurasian Scientific Journal, в Index Copernicus та іншими*).

9. Фролова Н.Э. / Розроблення методик капілярної хроматографії терпенових вуглеводнів і кисневмісних компонентів ефірних олій // Н.Э. Фролова, Е.М. Усатюк // *Восточно-Европейский журнал передовых технологий*. – 2014. – Т. 5. – № 11 (71). – С. 57– 62. (Журнал індексується в *Index Copernicus та інших*).

10. Фролова Н.Е. Препаративне виділення індивідуальних ароматичних компонентів ефірної олії кмину / *Ukrainian Food Journal (NUFT)*. – № 1. – 2012. – С. 62 – 65 (Журнал індексується наукометричними базами: *Eurasian Scientific Journal, в Index Copernicus та іншими*).

11. Фролова Н.Е. Дослідження характеристик оптичних ізомерів (енантіомерів) *Carvone* після виділення з ефірних олій / Н.Е. Фролова, О.П. Колядич // *Наукові праці НУХТ*. – 2014. – № 5 (20). – С. 205 – 213 (Журнал індексується наукометричними базами: *Index Copernicus, EBSCOhost, CABI Full Text, Universal Impact Factor, Google Scholar*).

12. Фролова Н.Е. Дослідження способу препаративного виділення ароматичних компонентів з ефірної олії кропу / Н.В. Чепель, К.А. Науменко, Н.Е. Фролова та ін. // *Наукові праці НУХТ*. – 2012. – № 47. – С. 117 – 122. (Журнал індексується наукометричними базами: *Eurasian Scientific Journal, в Index Copernicus та іншими*).

13. Фролова Н.Е. Підбір і оцінка адсорбентів для уловлювання ароматичних речовин під час концентрування соків та екстрактів / Н.Е. Фролова, А.І. Українець, В.О. Усенко, К.А. Науменко // *Наукові праці НУХТ*. – 2010. – № 33.– С. 68 –72. (Журнал індексується наукометричними базами: *Index Copernicus, EBSCOhost, CABI Full Text, Universal Impact Factor, Google Scholar*).

14. Фролова Н.Е. Нові ароматизатори у виробництві льодяникової карамелі / Н.Е. Фролова, А.І. Українець // *Наукові праці НУХТ*. – 2010. – Т.1. – Вип. 38. – С. 181 –184. (Журнал входить до затвердженого МОН України переліку наукових фахових видань з технічних наук, індексується наукометричними базами: *Eurasian Scientific Journal, в Index Copernicus та іншими*).

15. Фролова Н.Е. Отримання натурального ароматизатора з ефірної олії кропу як функціональної складової продуктів оздоровчого спрямування / Н.Е. Фролова, Н.В. Чепель, В.О. Усенко // *Наукові праці НУХТ*. – 2006. – № 18. – С. 40–42. (Журнал індексується наукометричними базами: *Index Copernicus, EBSCOhost, CABI Full Text, Universal Impact Factor, Google Scholar*).

16. Фролова Н.Е. Дослідження пряно-ароматичної сировини як джерела ароматичних речовин у технології натуральних ароматизаторів / Н. Е. Фролова, С. І. Усатюк, В. О. Усенко, І. М. Мацко // Наукові праці НУХТ. – 2006. – № 18. – С. 42–45. (*Журнал індексується наукометричними базами: Index Copernicus, EBSCOhost, CABI Full Text, Universal Impact Factor, Google Scholar*).
17. Фролова Н.Е. Інструментальний комплекс розпізнання і планування ароматичного образу ароматизатора / Н.Е. Фролова, А.І. Українець // Наукові праці НУХТ. – 2005. – № 16. – С. 93–96. (*Журнал індексується наукометричними базами: Index Copernicus, EBSCOhost, CABI Full Text, Universal Impact Factor, Google Scholar*).
18. Фролова Н.Е. Технологічні прийоми оброблення природних носіїв аромату для підвищення їхньої функціональності / Н.Е. Фролова, Т.Л. Баленко, В.М. Кошова, В.О. Усенко // Наукові праці НУХТ. – 2005. – № 16. – С. 93–98. (*Журнал індексується наукометричними базами: Index Copernicus, EBSCOhost, CABI Full Text, Universal Impact Factor, Google Scholar*).
19. Фролова Н.Е. Методика газохроматографічного контролю виробництва ароматизаторів із заданими властивостями / Н.Е. Фролова, В.О. Маринченко, З.М. Романова // Наукові праці НУХТ. – 2004. – № 15. – С. 45 – 48. (*Журнал індексується наукометричними базами: Index Copernicus, EBSCOhost, CABI Full Text, Universal Impact Factor, Google Scholar*).
20. Фролова Н.Е. Застосування препаративної хроматографії для виділення монофракцій складних сумішей природного походження / Н.Е. Фролова, А.І. Українець, І.М. Силка // Технологічний аудит та резерви виробництва. – 2016. – № 2/4. – С. 21–26. (*Журнал до науково-метричної бази Ulrich's Periodicals Directory та іншими*).
21. Кінетична модель зміни якості новітніх харчових продуктів / І.М. Силка, В.С. Гуць, Н.Е. Фролова // Food Science and Technology. – 2016. – № 1. – С. 11–15. (*Журнал індексується наукометричними базами: Eurasian Scientific Journal, в Index Copernicus (Poland) та іншими*).
22. Фролова Н.Е. Обґрунтування принципів основ способу розділення і виділення домішкових оптично активних ізомерів ефірних олій як ароматоформуючих складових натуральних ароматизаторів / Н.В. Чепель, Н.Е. Фролова, В.О. Усенко, К.А. Науменко, І.М. Силка // Food Science and Technology. 2011. – № 1(14). – С. 63 – 65. (*Журнал індексується наукометричними базами: Eurasian Scientific Journal, в Index Copernicus та іншими*).
23. Фролова Н.Е. Комплексна оцінка якості натуральних харчових ароматизаторів із ефірної олії кропу / Н.В. Чепель, Н.Е. Фролова, В.О. Усенко // Food Science and Technology. – 2010. – № 1(10). – С. 55–58. (*Журнал індексується наукометричними базами: Eurasian Scientific Journal, в Index Copernicus та іншими*).
24. Фролова Н.Е. Фракційна перегонка ефірних олій на препаративному хроматографі / І.М. Силка, В.О. Усенко // Food Science and Technology. – 2010. – Вип. № 1. – С. 86–87 (*Журнал індексується наукометричними базами: Eurasian Scientific Journal, в Index Copernicus та іншими*).
25. Фролова Н.Е. Теоретичне обґрунтування параметрів фракційної розгонки ефірних олій / А.І. Українець, Н.Е. Фролова // Food Science and Technology. – 2009. – № 2 (7). – С. 54 – 58. (*Журнал індексується наукометричними базами: Eurasian Scientific Journal, в Index Copernicus та іншими*).
26. Фролова Н.Е. Комп'ютерна програма розрахунку газохроматичних параметрів утримування компонентів ефірних олій / Н.Е. Фролова, І.М. Силка // Вісник Хмельницького національного університету: Технічні науки. – 2016. – № 6 – С. 133 – 137. (*Журнал індексується наукометричними базами: Eurasian Scientific Journal, Index Copernicus (Poland) та іншими*).
27. Фролова Н.Е. Технологія натуральних ароматизаторів, орієнтованих на вітчизняну сировинну і апаратурну базу / Н.Е. Фролова, І.М. Силка // Збірка наукових робіт «Вісник НТУ «ХПІ» Нові рішення в сучасних технологіях – Вісник НТУ «ХПІ». – 2015. – № 46. – С.

37–42. (*Журнал індексується наукометричними базами: Eurasian Scientific Journal, Index Copernicus (Poland) та іншими*).

28. Фролова Н.Е. Ефірна олія *Nerpetia cataria* як основа для виробництва натуральних ароматизаторів для харчової промисловості / Н.Е. Фролова, М.В. Карпутіна, Т.О. Березка // Вісник НТУ «ХПІ». – 2015. – № 7 (11/16). – С. 109–118. Вісник НТУ «ХПІ (*Журнал індексується наукометричними базами: Eurasian Scientific Journal, в Index Copernicus (Poland), Google Академія та іншими*).

29. Дослідження ефірної олії полину лимонного як перспективної сировини для виробництва натуральних ароматизаторів / Н.В. Чепель, Н.Е. Фролова, В.Д. Іванова, В.О. Усенко // Вісник Національного технічного університету ХПІ. – 2010. – № 22. – С. 30 – 38. (*Журнал індексується наукометричними базами: Eurasian Scientific Journal, в Index Copernicus та іншими*).

30. Фролова Н.Е. Дослідження способу концентрування оптично активних ізомерів з виділенням вузьких фракцій ефірних олій / Н.В. Чепель, Н.Е. Фролова, В.О. Усенко, К.А. Науменко, І.М. Силка // Наука та інновації. – 2012. – Т. 8. – № 3. – С. 57–63. (*Журнал індексується наукометричними базами: Eurasian Scientific Journal, в Index Copernicus та іншими*).

31. Фролова Н.Е. Мікролабораторна установка дослідження ароматичної складової соків та екстрактів з рослинної сировини / К.А. Науменко, Н.Е. Фролова, А.І. Українець, В.О. Усенко // Наука та інновації. – 2011. – № 2. – С. 16–21. (*Журнал індексується наукометричними базами: Eurasian Scientific Journal, в Index Copernicus та іншими*).

32. Фролова Н.Е. Ароматичні речовини у виробництві харчових ароматизаторів / Н.Е. Фролова, О.М. Усатюк // Наука та інновації. – 2010. – Т. 6. – № 2. – С. 36 – 40. (*Журнал індексується наукометричними базами: Eurasian Scientific Journal, в Index Copernicus та іншими*).

33. Фролова Н.Е. Переробка ефірних олій для отримання натуральних харчових ароматизаторів / Н.Е. Фролова, А.І. Українець // Наука та інновації. – 2010. – Т.6. – № 2. – С. 36 – 40. (*Журнал, індексується наукометричними базами: Eurasian Scientific Journal, в Index Copernicus та іншими*).

34. Прогнозування строку придатності ароматизаторів із ефіроолійної сировини / О.А. Коваль, І.М. Силка, Н.Е. Фролова // Товари і ринки. – 2011. – № 2. – С. 149–155. (*Журнал індексується наукометричними базами: Eurasian Scientific Journal, в Index Copernicus та іншими*).

35. Фролова Н.Е. Спосіб імітованої дистиляції – раціональна основа фракційної перегонки ефірних олій / Н.Е. Фролова, А.І. Українець, І.М. Силка // Харчова промисловість. – 2009. – № 8. – С. 96–99.

36. Фролова Н.Е. Визначення кисню в безалкогольних напоях і його вплив на їх стійкість / В.М. Кошова, Н.Е. Фролова, З.М. Романова // Харчова промисловість. – 2006. – №6. – С. 42 – 43.

37. 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.

38. Фролова Н.Е. Практика використання газових хроматографів вітчизняного виробництва в наукових дослідженнях НУХТ / Н.Е. Фролова, В.О. Усенко, Н.В. Чепель, В.Ф. Суходол // Харчова промисловість. – 2004. – додаток до №3. – С. 107 – 114.

39. Фролова Н.Е. Удосконалення автоматизованої установки вакуумного фракціонування з одержання вузьких фракцій ефірних олій / Н.В. Чепель, Н.Е. Фролова, В.О. Усенко, К.А. Науменко // Харчова промисловість. – 2013. – № 14. – С. 68–72.

40. Препаративна хроматографія у вивченні компонентів ефірних олій / А.І. Українець, Н.Е. Фролова, В.О. Усенко, Н.В. Чепель // Харчова промисловість. – 2004. – Додаток до № 3. – С. 106 – 109.

41. Фролова Н.Е. Розроблення методики газохроматографічного аналізу ефірних олій на капілярних колонках / Н.Е. Фролова, В.О. Усенко, Н.В. Чепель, Т.В. Кубрак // Харчова промисловість. – 2004. – Вип. 3. – С. 80–82.

42. Фролова Н.Е. Експрес-аналіз ізомерів ізоамілового спирту бродіння методом газотвердофазної хроматографії / Н.Е.Фролова, В.О. Усенко. З.М. Романова // Харчова промисловість. – 2004.– № 3. – С. 80 – 82.

43. Фролова Н.Е. Використання нетрадиційної тонізуючої сировини для виробництва безалкогольних напоїв / В.М. Кошова, Н.Е. Фролова, Н.В. Чепель, Т.В. Дубіцька // Харчова і переробна промисловість. – 2009. – № 9. – С. 29 –30.

44. Фролова Н.Е. Ринок харчових ароматизаторів / Н.Е.Фролова // Харчова і переробна промисловість. – 2009 – № 11–12. – С.8–10.

45. Фролова Н.Е. Порівняльні дослідження умов розділення ароматичних речовин різних класів / Н.Е. Фролова, Н.В. Чепель, В.О. Усенко // Харчова і переробна промисловість. – 2007. – № 6. – С. 47 – 50.

46. Фролова Н.Е. Розділення ароматичних речовин різних класів для розробки комбінаційних натуральних ароматизаторів / Н.Е. Фролова, Н.В. Чепель, В.О. Усенко // Харчова і переробна промисловість. – 2007. – № 6 (334). – С. 24 – 26.

47. Фролова Н.Е. Натуральні ароматизатори на основі ефірних олій / Н.Е. Фролова, Т.Л. Баленко, В.В. Усенко, Н.В. Чепель // Харчова і переробна промисловість. – 2007. – № 7 (335). – С. 18 – 21.

48. Фролова Н.Е. Порівняльні дослідження умов вивчення ароматичних речовин різних класів / Н.Е. Фролова, Н.В. Чепель, В.О. Усенко // Харчова і переробна промисловість. – 2006 –№ 11.– 14 – 16. (*Журнал входить до затвердженого МОН України переліку наукових фахових видань з технічних наук*). *Особистий внесок – систематизація завдань та узагальнення висновків.*

49. Фролова Н.Е. Розроблення методики визначення температур кипіння летких ароматичних компонентів ефірних олій / Н.Е. Фролова, С.І. Усатюк, В.О. Усенко, І.М. Мацко // Харчова і переробна промисловість. – 2006. – №12. – С. 42 –47.

50. Фролова Н.Е. Нові підходи до ароматизації спредів / Н.Е.Фролова, І.М.Силка //Таврійський науковий вісник.–2010.–№72.– С.94–100.

51. Фролова Н.Е. Новий підхід до вирішення проблеми уловлювання ароматичних речовин при концентруванні соків та екстрактів. / Н.Е. Фролова, А.І. Українець, В.В. Усенко, К.А. Науменко // Тем. збірник наук. праць «Обладнання та технології харчових виробництв» ДонДует. – 2009. – Вип. 22.– С. 226 – 231.

52. Фролова Н.Е. Сировинний фактор у випуску якісних і безпечних ароматизованих харчових продуктів / Н.Е. Фролова, Н.П. Івчук // Scientific Journal «ScienceRise». – 2015. – № 7/2(12). – С. 70–75. (*Журнал індексується Index Copernicus (Poland)*).

53. Фролова Н.Е. Фракціонування ефірної олії *Dracoscephalum moldavica* L. і шляхи використання фракцій у харчових технологіях / Н.Е. Фролова, О.М. Усатюк, М.В. Карпутіна // Scientific Journal «ScienceRise». – 2014. – № 5/2 (4). – С. 77– 83. (*Журнал індексується в науково-метричній базі: WorldCat та інших*).

(*Особистий внесок – загальний задум, розроблення методології досліджень, керівництво та участь у проведенні досліджень та узагальненні результатів*)

Стаття в іншому виданні:

54. Absorptive station of gradient selectivity to catch aromatic substances of juices and extracts / Ksenia Naumenko, Natalya Frolova // Первый независимый научный вестник. – 2016. – № 7. – Р. 78–86. (*Журнал індексується наукометричними базами: Eurasian Scientific Journal, Index Copernicus (Poland). та іншими*).

55. Фролова, Н.Э. Исследование выделения ароматических компонентов эфирных масел препаративной хроматографией [Электронный ресурс] / Н.Э. Фролова, Н.В. Чепель, К.А. Науменко, Е.М. Усатюк // Научный журнал СПб НИУИТМО. – Санкт-Петербург: СПб

НИУИТМО, 2013. – № 1. –Режим доступа: <http://processes.open-mechanics.com/articles/708.pdf>.

56. Фролова Н.Е. Ефірна олія кропу – природний ароматизатор продуктів екструзії на основі сухого картопляного пюре / О.С.Шульга, Н.Е.Фролова, В.М.Ковбаса // *Продукты ингредиентов*, – 2007. –№ 10, –С. 18 – 20.

(Особистий внесок – систематизація завдань та узагальнення висновків)

Навчально-методичний посібник:

57. Фролова Н.Е. Фізико-хімічні основи одержання ефірних олій: практикум / Н.Е. Фролова, В.Д. Іванова, Н.В. Чепель. – К. : НУХТ, 2011. – 263 с. *(Особистий внесок – планування та написання 2,4,5 розділів)*.

Матеріали та тези доповідей на наукових конференціях:

58. Investigation of isolation methods of key components out of essential oils / K. Naumenko, E. Usatyuk, N. Frolova, N. Chepel // *Nauka I Studia*. – 2012. – № 20 (65). – 71–76. *(Poland, Publication of scientific articles on technical and administrative sciences)*.

59. Frolova N. Composition of elements and essential oils in plants Monarda l. genus and Salvia L. genus under condition m of the Ukrainian forest-steppe zone.// N. Frolova. Korablova O, Rys M Shanayda M. Semenchenko O./ *Agrobiodiversity for improving nutrition, health and life quality Slovak University of Agriculture in Nitra II International Conference 20 – 22 August 2015*, P. 348 –354.

60. Frolova N. Composition of elements and essential oils in plants Monarda l. genus and Salvia L. genus under condition m of the Ukrainian forest-steppe zone / O. Korablova, M. Rys, M. Shanayda, O. Semenchenko // *Agrobiodiversity for improving nutrition, health and life quality Slovak University of Agriculture in Nitra II International Conference 20–22 August, 2015*. – P. 348 – 354.

61. Фролова Н.Е. Методика контролю чистоти ароматических веществ эфирных масел как составляющих натуральных ароматизаторов / Н.Е.Фролова, Е.М.Усатюк // *Научни трудове конференция с международно участие “Хранителна наука, техника и технологии 2013”*, 18 –19 октомври. – Пловдив: УХТ, 2013. – Vol. LX. – P. 493 – 495.

62. Frolova N. Investigation of composition essential oils Salvia – medicinal and food plants of ukraine/ Natalia Frolova, Olga Korablova//6th International Conferece on the "Quality and in food production chain. Wroclaw 26-27 june 2014. P. 45 –52.

63. Фролова Н.Е. Розроблення методики аналізу терпенових вуглеводнів ароматичних рослин капілярною хроматографією / Н.Е. Фролова, А.І. Українець, О.А. Корабльова // *Proceeding XII International Conference «Strategy of Quality in Industry and Education»*, Varna, Bulgaria in *International Scientific Journal Acta Universitatis Pontica Euxinus*, Special number. – 2016. – P. 293 – 301.

64. Frolova N. Regulary framework on flavourings: current state an perspectives / N.E. Frolova, O. Usatiuk// *NEEFood – 2013: The second north and east european congress on food*, May 26-29, 2013: *Book of abstracts*. – NUFT, Kyiv, Ukraine. – P. 204.

65. Frolova N. Gas chromatography of terpenes and terpenoids of flavor sources / N. Frolova // *8th Central European Congress on Food 2016 – Food Science for Well-being (CEFood 2016): Book of Abstracts*. – 23–26 May 2016 –P.348.

66. Дослідження ароматичних речовин ефірних олій з використанням газової хроматографії / Н.В. Чепель, В.О. Усенко, Н.Е. Фролова // *Международная научная конференция MicroCAD: Секція № 12. – Удосконалення технології органічних речовин – НТУ "ХПИ"*, 2010. – Режим доступу: <http://microcad.catalog.net.ua/BrowseByAuthorHtml/4622/>.

67. Фролова Н.Е. Про українське законодавство як регулятора виробництва і використання харчових добавок і ароматизаторів / Н.Е. Фролова // *Оздоровчі харчові продукти та дієтичні добавки : технології, якість та безпека : Матеріали Міжнародної науково-практичної конференції, 22–23 травня 2014 р., м. Київ. – К.: НУХТ, 2014. – С. 23 – 24.*

68. Фролова Н.Е. Изучение динамики потерь ароматических веществ при концентрировании экстрактов растительного сырья / К.А. Науменко, В.А. Усенко// *XI Междунар. науч.-*

практ. конф., г. Минск, 3-4 октября 2012 г. / РУП «Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по продовольствию»– Минск:, 2012. – С.362–364.

69. Фролова Н.Е. Чинники погіршення якості ароматизованих харчових продуктів та шляхи їх подолання / Н.Е.Фролова, А.І. Українець // Якість і безпека харчових продуктів : тези доп. II Міжнар. наук.-практ. конф., 12-13 листопада 2015 р. / Національний університет харчових технологій. — К. : НУХТ, 2015.– С. 88 – 90.

(Особистий внесок – систематизація завдань та узагальнення висновків)

Патенти на винахід:

70. Патент на винахід № 102892 Україна МПК А23G 3/48. Льодяникова карамель / Н.Е. Фролова, Н.В. Чепель, В.О. Усенко, К.А. Науменко, власник – Націон. унів.-т харч. техн. – № а 2011 11899; заявл. 10.10.2011, опубл. 27.08.2013. Бюл. № 16.

71. Патент на винахід № 98238 Україна, МПК А23D 7/00. Спосіб виробництва спредів з наповнювачем / Н.В. Чепель, О.В. Грек, І.М. Силка, Н.Е. Фролова, власник – Націон. унів.-т харч. техн. – № а 201101979; заявл. 21.02.2011, опубл. 25.04.2012. Бюл. № 8.

72. Патент на винахід № 96220 МПК (2011.01) С12 G3/06. Напій десертний «Подружжя» / Н.В. Чепель, Н.Е. Фролова, А.І. Українець, В.О. Усенко; власник – Націон. унів.-т харч. техн. – № 201005990; заявл. 18.05.2010, опубл. 10.10.2011. Бюл. № 19.

73. Патент на винахід № 95397 Україна, МПК А23L 2/02. Напій яблучний / Н.В. Чепель, Н.Е. Фролова, А.І. Українець, В.О. Усенко; власник – Націон. унів.-т харч. техн. – № 3201005984; заявл. 18.05.2010, опубл. 25.07.2011. Бюл. № 14.

74. Патент на винахід № 93835 МПК С12G 3/06. Горілка особлива «Капітан» / Н.В.Чепель, Н.Е. Фролова, В.О. Усенко, А.І. Українець, власник – Націон. унів.-т харч. техн. – № а2010059871; заявл. 18.05.2010, опубл. 10.03.2011. Бюл. № 5.

75. Патент на винахід UA 110284 Україна МПК А23L 2/02 (2006.01). Композиція ферментованого напою на основі рослинної сировини / Д.Д. Карпутіна, Н.Е. Фролова; власник – Націон. унів.-т харч. техн. – № U 201406555; заявл. 11.06.2014, опубл. 10.12.2015. Бюл. № 23.

76. Патент на винахід Україна МПК В01D 15/08. Спосіб розділення ефірних олій та їх вузьких фракцій на чисті ароматичні компоненти препаративною газовою хроматографією / В.О. Усенко, К.А. Науменко, Н.Е. Фролова, власник – Націон. унів.-т харч. техн. – № 2012 03108; заявл. 16.03.2012, опубл. 10.06.2013. Бюл. № 11.

(Особистий внесок: загальний задум, теоретичне обґрунтування запропонованих рішень, керівництво та участь у експериментальних дослідженнях, складання та редагування формули винаходу)

Патенти на корисну модель:

77. Патент на корисну модель № 52810 Україна, МПК В01D 15/08. Спосіб визначення температури кипіння летких компонентів ефірній олій методом імітованої дистиляції / І.М. Силка, Н.Е. Фролова, Н.В.Чепель, К.А.Науменко, В.О.Усенко, власник Націон. унів.-т харч. техн., № u201002691, заявл. 10.03.2010, опубл. 10.09.2010, Бюл. № 17.

78. Патент на корисну модель №45836 Україна, МПК⁷ В01D 15/08. Спосіб приготування насадкової колонки для препаративної імітованої дистиляції ефірних олій / Н.Е. Фролова, А.І.Українець, І.М.Силка, Н.В.Чепель, К.А.Науменко, В.О.Усенко; власник Націон. унів.-т харч. техн. – № 200906562; заявл. 23.06.2009; опубл. 25.11.2009, Бюл. № 22.

79. Патент на корисну модель № 45835 Україна, МПК С11В 1/10, С11В 9/02. Спосіб отримання натурального ароматизатора «Кминні аромати» /Н.Е. Фролова, А.І. Українець, І.М. Силка, Н.В. Чепель, К.А. Науменко, В.О. Усенко; власник Націон. унів.-т харч. техн. – № U200906561; заявл. 23.06.2009; опубл. 15.02.2007, Бюл. № 2.

80. Патент на корисну модель № 21068 Україна, МПК А23L 1/226, А23L 1/308. Спосіб отримання натурального ароматизатора «Пряний» / В.О. Усенко Н.Е. Фролова; Н.В. Чепель, власник Націон. унів.-т харч. техн. – № U200610364; заявл. 29.09.2006; 15.02.2007, Бюл. № 2.

81. Патент на корисну модель № 18131 Україна, МПК⁷ C11 B1/10, 200606053. Спосіб отримання натурального ароматизатору «Коріандровий аромат»/ Н.Е Фролова, Усенко В.О, Чепель Н.В, власник Націон. унів.-т харч. техн. – № U200610364; опубл.16.10.2006, Бюл.№10.

82. Патент на корисну модель Пат. №11359 Україна, МПК⁷ C11 B1/10, C11 B9/02. 200506451 Спосіб отримання натуральних ароматизаторів «Кріп – елітний аромат» власник Націон. унів.-т харч. техн. – № 200506451, опубл.15.12.2005, №12.

(Особистий внесок: загальний задум, теоретичне обґрунтування запропонованих рішень, керівництво та участь у експериментальних дослідженнях, складання та редагування формули винаходу)

АНОТАЦІЯ

Фролова Н.Е. Теоретичне обґрунтування і розроблення технологій натуральних концентрованих ароматизаторів із ефіроолійної сировини. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.18.06 – технологія жирів, ефірних масел і парфумерно-косметичних продуктів – Національний університет харчових технологій Міністерства освіти і науки України, Київ, 2017.

Дисертаційна робота присвячена розробленню наукових основ фізичних процесів виділення і концентрування природного комплексу ароматичних речовин із ефіроолійної сировини з реалізацією в технологіях концентрованих натуральних ароматизаторів для промислового виробництва.

Сформовано теоретичні основи методології аналізу ефіроолійної сировини і продуктів її перероблення. Показано, як зміною полярності газохроматографічної системи можна регулювати послідовність виходу з колонки терпенів і терпеноїдів, проводити вірогідну ідентифікацію компонентів та отримувати відтворювані результати.

Імітованою дистиляцією за розробленим способом IMDIS^{AP} оптимізовано режими розгонки ефірних олій на фракції заданого аромату і стабільної якості.

Запропоновано і науково обґрунтовано послідовне оброблення ефірних олій, зокрема: першочергова розгонка на вузькі фракції та подальше препаративне виділення індивідуальних речовин чистого складу. Розвинуто класичну теорію препаративної хроматографії. Розкрито ефективність заповнення препаративної колонки нерухомою фазою ПЕГ6000, порційно нанесеною на секції твердого носія Хромосорб А.

Створено наукові основи складання композиційних ароматизаторів за результатами оптимізованого об'єднання газохроматографічного аналізу та комп'ютерного забезпечення розпізнання органолептичного образу ароматизатору в просторі даних із формуванням адекватної математичної моделі.

Науково підтверджено ефективність використання різниці полярності ароматичних речовин і адсорбентів за правилом Ребиндера під час оптимізації адсорбційно-десорбційних циклів у тришаровій колонці «градієнтної селективності». Уперше науково обґрунтовано ефективність безвтратної десорбції вловленого на адсорбційну колонку ароматичного комплексу безпо-

середньо у хроматографічну колонку аналітичного хроматографа, що забезпечує максимальну адекватність наукових результатів.

Запропоновано класифікацію харчових ароматів за вісьмома групами із конкретизацією ароматичних речовин, носіїв ароматів у групах, зокрема пряний – тимол, d-карвон, ментол; плодовий – цинеол, терпінеол, гераніол, геранілацетат; квітковий – α -іонон, d-ліналоол, ліналілацетат; цитрусовий – лимонен, цитраль, n-цимол, β -фелландрен; смолистий – β -мірцен, α -пінен, α -терпеніол; камфорний – камфора, l-борнеол, 1,8-цинеол; спиртовий (водно-спиртові розчини). Формалізовано оцінювання змін показників якості ароматизатора під час зберігання. Системно розвинуто наукові основи визначення концентрації порогу ароматизатора (ПКА), його технологічний поріг (ТПА), коефіцієнт інтенсивності подразника (In^{Aroma}). Уперше запропоновано ароматичний коефіцієнт $Aroma^{ak}$ для адекватного розрахунку оптимальної закладки ароматизатора в продукт. Проведено апробацію у виробничих умовах.

Ключові слова: аромат, ароматизатор, безпечність, рослинна сировина, ефіроолійні культури, ефірні олії, чорна смородина, горобина, хроматографія, розгонка, фракції, адсорбція, десорбція, зберігання.

АНОТАЦІЯ

Фролова Н.Э. Теоретическое обоснование и разработка технологий натуральных концентрированных ароматизаторов из эфиромасличного сырья. – Рукопис.

Диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 05.18.06 – технология жиров, эфирных масел и парфюмерно-косметических продуктов. – Национальный университет пищевых технологий Министерства образования и науки Украины, Киев, 2017.

Диссертация посвящена решению научно-прикладной проблемы узкого ассортимента промышленного выпуска в Украине безопасных для организма человека ароматизированных пищевых продуктов с разработкой и внедрением в отечественную промышленность натуральных концентрированных ароматизаторов.

Это позволит наладить выпуск отечественных пищевых ароматизаторов, а также снизить присутствие на рынках Украины производителей из других стран.

Исследовательская работа основывалась на аналитической базе препаративной и аналитической хроматографии, масс-спектрального анализа; на фундаментальных законах дистилляции, адсорбции, экстрагирования, системного анализа, математического, физического, имитационного моделирования, комбинаторики, а также научной логике, творческой интуиции.

Показано, как изменением полярности газохроматографической системы можно регулировать последовательность выхода из колонки терпенов и терпеноидов, проводить идентификацию компонентов и получать воспроизводимые результаты. Разработаны три газохроматографические методики, которые введены в новые технологии как обязательная стадия технологического процесса.

Расширена сырьевая база технологий за счет использования новых для пищевой промышленности эфиромасличных культур, в частности котовника лимонного, змееголовника молдавского, полыни лимонной и нетрадиционного для пищевой промышленности сырья – побегов черной смородины и рябины обыкновенной.

Научно подтверждена эффективность использования разницы полярности ароматических веществ и адсорбентов по правилу Ребиндера при оптимизации адсорбционно-десорбционных циклов в трехслойной колонке «градиентной селективности». Впервые научно обоснована эффективность десорбции без потерь уловленного на адсорбционную колонку ароматического комплекса непосредственно в хроматографическую колонку аналитического хроматографа, что обеспечивает максимальную адекватность научных результатов.

Имитированной дистилляцией за разработанным способом IMDIS^{AP} оптимизированы режимы разгонки эфирных масел на фракции заданного аромата и стабильного качества.

Предложена и научно обоснована последовательная обработка эфирных масел, в частности: первостепенная разгонка на узкие фракции и последующее препаративное выделение индивидуальных веществ чистого состава. Развита классическая теория препаративной хроматографии. Раскрыта эффективность заполнения препаративной колонки неподвижной фазой ПЕГ6000, порционно нанесенной на секции твердого носителя Хромосорб А.

Созданы научные основы составления композиционных ароматизаторов за результатами оптимизированного объединения газохроматографического анализа и компьютерного обеспечения узнаваемости органолептического образа ароматизатора в пространстве данных с формированием адекватной математической модели.

Предложена классификация пищевых ароматов по восьми группам с конкретизацией ароматических веществ, носителей ароматов в группах, в частности: пряный – тимол, d-карвон, ментол; плодовой – цинеол, терпинеол, гераниол, геранилацетат; цветочный – α -ионон, d-линалоол, линалилацетат; цитрусовый – лимонен, цитраль, n-цимол, β -фелландрен; смолистый – β -мирцен, α -пинен, α -терпениол; камфорный – камфора, l-борнеол, 1,8-цинеол; спиртовой (водно-спиртовые растворы). Формализовано оценивание изменений показателей качества ароматизатора при хранении. Системно развиты научные основы определения концентрации порога ароматизатора (ПКА), его технологический порог (ТПА), коэффициент интенсивности раздражителя (In^{Aroma}). Впервые предложен ароматический коэффициент $Aroma^{ak}$ для адекватного расчета оптимальной закладки ароматизатора в продукт.

Проведена апробация в производственных условиях. По калькуляционному листу себестоимости полные затраты на производство и реализацию 1 кг аромоконцентрата из побегов черной смородины составляют 444,83 грн. Оптовая цена 1 кг концентрата – 535,10 грн. Прибыль – 39,63 грн. Розничная цена – 738,43 грн, рентабельность – 7 %. Производство концентрированных ароматических экстрактов доступно как на больших заводах, так и на предприятиях малого и среднего бизнеса.

Ключевые слова: аромат, ароматизатор, безопасность, растительное сырье, эфиромасличные культуры, эфирные масла, черная смородина, рябина, хроматография, разгонка, фракції, адсорбция, десорбция, хранение.

ABSTRACT

Frolova N. Theoretical justification and developing of technologies of the natural concentrated fragrances from aromatic raw materials». – Manuscript.

The thesis is focused on receiving scientific degree of the Doctor of Engineering on specialty 05.18.06 – the technology of fats, essential oils and parfum-cosmetic products. – National University of Food Technologies Education of Ukraine, Kyiv, 2017.

Dissertation work is devoted to developing of scientific bases of physical processes of the allocation and concentration of aroma carriers complex from aromatic raw materials with realization in technologies of concentrated natural fragrances for the industrial production.

Theoretical fundamentals of the methodology of analysis of aromatic raw materials and products of their processing are created. It is shown how changing of the system`s polarity can regulate the sequence of an output from a column of terpenes and terpenoids, carry out the reliable identification of components and also receive replicable results. By the imitated distillation according to the developed way, it is optimized the mode of a distillation of essential oils on fraction of the set aroma and stable quality.

Also it is offered the evidence-based consecutive processing of essential oils, in particular: a prime distillation on narrow fractions and further preparative allocations of pure-structured monofractions. The classical theory of a preparative chromatography is developed. The efficiency of filling of a preparative column with the motionless PEG600 phase, coated in portions on Hromosorb A. solid carrier sections, is discovered

Scientific bases of drawing up of composite fragrances by results of the optimized combination of the chromatographic analysis and computer ensuring recognition of an organoleptic image of fragrance in formation of adequate mathematical model data space with are created. Efficiency of using a difference of polarity of aromatic substances and adsorbents according to Rehbinder's rule during the optimization of the adsorption-stripping cycles in a three-layer column of «gradient selectivity» is scientifically confirmed. The efficiency of the desorption without any losses of caught on the adsorptive column of an aromatic complex directly in a chromatographic column of the analytical chromatograph that provides the maximum adequacy of scientific results is proved for the first time.

The classification of food aromas by eight groups with the specification of aromatic substances, carriers of aromas in groups, in particular spicy – thymol, d-carvone, menthol; fruit – cineole, terpineol, geraniol, heranilatsetat; flower – α -ionon, d-linalool, linalilatsetat, citrus – limonene, citral, n-tsymol, β -phellandrene; resinous – β -mirtsen, α -pinene, α -terpeniol, camphor – camphor, l-borneol, 1,8-cineol; alcohol (aqueous-alcoholic solutions) is offered. Measuring of changes of indicators of fra-

grance quality at storage is formalized. Scientific bases of detection of concentration of a threshold of fragrance (PKA), their technological threshold (TPA), coefficient of an irritant intensity (In^{Aroma}) are systemically developed. $Aroma^{ak}$ aromatic coefficient of for adequate calculation of an optimum laying of fragrance in a product is offered for the first time.

Keywords: aroma, fragrance, safety, vegetable raw materials, essential oil-bearing cultures, essential oil, blackcurrant, mountain ash, chromatography, distillation, fractions, adsorption, desorption, storage.