

ПРЕПАРАТИВНЕ ВИДІЛЕННЯ ІНДИВІДУАЛЬНИХ АРОМАТИЧНИХ КОМПОНЕНТІВ ЕФІРНОЇ ОЛІЇ КМИНУ

Усатюк О.М., Науменко К.А., Чепель Н.В., Фролова Н.Е., Усенко В.О.

Анотація. Наведено результати теоретичних та експериментальних досліджень розроблення способу препаративного розділення вузьких фракцій ефірних олій з виділенням індивідуальних ароматичних компонентів. Отримано ароматичні компоненти ефірної олії кмину (*Carum carvi L.*) високого ступеню чистоти та у концентрованому вигляді.

Ключові слова: ефірна олія, ароматичний компонент, препаративна хроматографія.

Вступ. Сучасне виробництво харчових продуктів важко уявити без використання ароматизаторів, які надають або змінюють їх аромат і смак. На сьогодні виробники віддають перевагу ідентично натуральним та синтетичним джерелам ароматичних речовин як дешевим та стабільним у технологічних процесах та зберіганні. У споживача питання безпеки даних сполук викликає занепокоєння.

З 20 січня 2011 року в країнах ЄС до виконання став обов'язковим Регламент №1334/2008 [1], згідно якого на етикетці харчових продуктів повинно бути вказано "natural" (натуральний) відносно ароматизатору, який складається виключно з натуральних ароматичних речовин. Терміни «ідентичний натуральному» та «синтетичний» у маркуванні більше не зазначають. Технічний регламент України щодо правил маркування харчових продуктів від 11.02.2011 р. також визначає застосування терміну «натуральний» лише до натуральних ароматизаторів [2].

У зв'язку зі змінами в законодавстві спостерігається зростання інтересу виробників до джерел натуральних ароматичних речовин та поступова відмова від використання їхніх синтетичних аналогів.

Розроблена технологія переробки ефірних олій (ЕО) вакуумною ректифікацією дозволяє отримувати окремі ароматичні фракції, які можуть бути використані як самостійні ароматизатори або як складові для створення композиційних ароматизаторів [3].

Вдосконалення цієї технології полягає в отриманні з ЕО не тільки окремих фракцій, а й індивідуальних ароматичних компонентів (ІАК). Це дозволить розширити асортимент натуральних ароматизаторів.

Літературні джерела зазначають, що виділення ІАК ЕО здійснюють ректифікацією, суперкритичною екстракцією, високоефективною рідинною хроматографією, адсорбційною хроматографією [4-6].

Однак, переліченими способами вдається виділити лише вузькі фракції ЕО та основні (ключові) компоненти, а десятки інших ароматичних компонентів, які містяться у ЕО у кількостях менше 5 %, виділити складно.

Метою проведених досліджень було розроблення ефективного способу препаративного розділення ЕО з виділенням ІАК високого ступеня чистоти.

Досліджувалася препаративна хроматографія, яка класично використовується для розділення азеотропних сумішей та речовин з близькими температурами кипіння, а також дозволяє виділяти окремі компоненти високого ступеню чистоти [6, 7].

Для вирішення поставленої мети було запропоновано використовувати вузькі фракції ЕО, отримані вакуумною ректифікацією [8], а з них виділяти ІАК препаративною хроматографією.

Методи досліджень. Для встановлення аромату фракцій та ІАК ЕО кмину застосовано органолептичний метод, а для визначення компонентного складу – метод газорідної хроматографії.

Результати та обговорення. Було визначено такі етапи досліджень:

- виготовити високоефективну препаративну колонку з науковим обґрунтуванням вибору твердого носія (ТН) та нерухомої фази (НФ), встановленням дисперсності та масових співвідношень секцій ТН, концентрації НФ щодо ТН за довжиною колонки;
- встановити умови та провести виділення ІАК з вузьких фракцій ЕО;
- дослідити аромат та компонентний склад отриманих фракцій та ІАК.

Проаналізувавши характеристики відомих ТН, обрано “Хромосорб А”, який має незначну адсорбційну і каталітичну активність поверхні, велику ємність щодо НФ, механічну міцність.

Враховуючи особливості препаративного розділення (порівняно велика проба, перепад тиску на кінцях колонки), експериментально встановлено підвищення ефективності колонки за лимоненом при послідовному її заповненні секціями ТН різної дисперсності у порядку зменшення розміру часток: перша секція – 15 мас. %, розмір часток 2...3 мм; друга – 25 мас. %, розмір часток 1...2 мм; третя – 60 мас %, розмір зернин 0,56...1 мм.

На наступному етапі досліджень обрано НФ марки ПЕГ-6000, яка є хімічно інертною, селективною до ароматичних речовин ЕО, має температурну межу використання на рівні 200 °С, а також фізіологічно безпечна.

Експериментально визначено концентрацію нанесення НФ, яка становить: у першій секції – 25 %, у другій – 20 %, у третій та четвертій – відповідно 17 % та 15% відносно ТН. Використання градієнту нанесення НФ дозволило збільшити ефективність розділення, а також підвищити продуктивність колонки.

Визначені умови розділення вузьких фракцій ЕО кмину (*Carum carvi L.*) препаративною хроматографією (ПХ) наведено в табл. 1.

Таблиця 1

Умови препаративного розділення вузьких фракцій ЕО кмину

Параметри		Значення
Швидкість потоку газу-носія, см ³ /хв		85
Температура, °С	випарника	250
	термостата колонки	120...200
	збірника фракцій	250
	детектора	250
	сосуду Дьюара	-20...-15
Об'єм проби, см ³		0,6

Для запобігання втрат на стадії вловлювання та збору фракцій ПХ використано посуд Дьюара, наповнений сухим льодом для забезпечення температури -15...-20 °С, в який занурено чотири приймальники фракцій.

Повнота збору фракцій ПХ для всіх серій дослідів становила в межах 82,5...89,0 %, що засвідчило високу ефективність системи вловлювання.

Результати розділення вузьких фракцій ЕО кмину препаративною хроматографією та характеристики виділених фракцій ПХ представлені у табл. 2.

Таблиця 2

Характеристика ПХ фракцій ЕО кмину

Вузька фракція	Фракції ПХ	Інтервал часу виходу, хв	Кількість фракції, см ³	Характеристика аромату
Перша	1	0...12,9	0,06	Поєднання аромату хвої з трав'яними тонами
	2	13,2...14,8	0,12	Різкий трав'яний аромат
	3	16,8...20	0,26	Насичений трав'яний аромат з цитрусовими тонами
	4	24,8...27	0,14	Насичений лимонний аромат з трав'янистими тонами
Друга	1	24,8...31	0,38	Насичений лимонний аромат з трав'янистими тонами
	2	32,5...58,7	0,11	Квітковий аромат з тоном польових квітів
	3	36...41,4	0,10	Насичений терпко-пряний аромат з тоном кмину
Третя	1	42,2...45,6	0,10	Насичений терпко-пряний аромат з тоном камфори
	2	49,7...52,2	0,35	Насичений трав'яний аромат з пряними й кминними тонами
	3	54,9...62,3	0,14	Кминний аромат з терпко-пряними тонами
Четверта	1	64,8...75,4	0,45	Насичений аромат зрілого насіння кмину
	2	76,1...78,9	0,13	Різкий камфорний аромат з кминними тонами

Компонентний склад фракцій ПХ ЕО кмину досліджувався методом газорідинної хроматографії на аналітичній колонці довжиною 2 м діаметром 1,5 мм з НФ динонілфталаг за умов методики, розробленої науковцями ПНДЛ НУХТ. Умови методики хроматографічного аналізу ароматичних компонентів ЕО, наведено у табл. 3.

Таблиця 3

Умови хроматографічного аналізу ароматичних компонентів ЕО

Параметри		Значення
Температура, °С	термостата колонки	
	початкова	100
	кінцева	140
	швидкість нагріву за 1 хв.	6
Витрати см ³ /хв	детектора	150
	інжектора	200
	азоту	33
Об'єм проби, мкл	водню	33
	повітря	330
		0,2

Ідентифікацію компонентів фракцій ПХ проведено за відносним часом утримування, а кількісний вміст компонентів у препаративних фракціях встановлено методом внутрішньої нормалізації (див. табл. 4).

Таблиця 4

Компонентний склад фракцій ПХ ЕО кмину

Вузька фракція	Фракції ПХ	Ідентифіковані Компоненти	Кількісний вміст, %
Перша	Перша	α -туйен	22,47
		сабінен	75,53
	Друга	β -мірцен	98,6
	Третя	<i>p</i> -цимен	95,4
Друга	Четверта	лімонен	96,3
	Перша	лімонен	98,8
		ліналоол	43,61
	Друга	цитраль	56,25
Третя	цис-лімоненоксид	95,3	
Третя	Перша	транс-лімоненоксид	95,7
		α -терпінеол	98,7
	Третя	дигідрокарвон	52,18
		цис-карвеол	47,68
Четверта	Перша	карвон	99,1
	Друга	каріофілен	95,2

Отже, розробленим способом з вузьких фракцій ЕО кмину було виділено фракції ПХ, до складу яких входять ІАК, ступінь чистоти яких більше 95 %: β -мірцен, *p*-цимен, лімонен, цис-лімоненоксид, транс-лімоненоксид, α -терпінеол, карвон, каріофілен.

Ряд компонентів, що містяться в ЕО кмину в кількостях менше 5 %, виділено в концентрованому вигляді: α -туйен (22,47 %), сабінен (75,53 %), ліналоол (43,61 %), цитраль (56,25 %), дигідрокарвон (52,18 %), цис-карвеол (47,68 %). Для отримання цих компонентів у чистому вигляді передбачається повторне проведення препаративного розділення фракцій ПХ та виділення ІАК.

Отримані ІАК можуть використовуватися як складові натуральних харчових ароматизаторів, а також як стандарти у газохроматографічних дослідженнях джерел аромату.

Висновки.

1. Розроблено спосіб розділення вузьких фракцій ЕО та виділення індивідуальних ароматичних компонентів з них препаративною хроматографією.

2. Виділено індивідуальні ароматичні компоненти зі ступенем чистоти більше 95 %: β -мірцен, *p*-цимен, лімонен, цис-лімоненоксид, транс-лімоненоксид, α -терпінеол, карвон, каріофілен.

Список використаної літератури:

1. Regulation (EC) No [1334/2008](#) of the European Parliament and of the Council of 16 December 2008 on flavourings and certain food ingredients with flavouring properties for use in and on foods and amending Regulation (EC) No [1601/91](#) of the Council, Regulations (EC) No [2232/96](#) and (EC) No [110/2008](#) and Directive [2000/13/EC](#).

2. Технічний регламент України щодо правил маркування харчових продуктів від 11.02.2011 р.
3. *Українець А.І.* Переробка ефірних олій для отримання натуральних харчових ароматизаторів / А.І. Українець, Н.Е. Фролова // Наука та інновації. – 2010. – Т. 6. – № 2. – С. 36–40.
4. *Andrzej L. Dawidowicz.* SPE isolation of low-molecular oxygen compounds from essential oils / Andrzej L. Dawidowicz, Michal P. Dybowski // Journal of Separation Science. – 2010. – Volume 33. Issue 20. – P. 3213–3220.
5. *Yan J.* Preparative isolation and purification of germacrone and curdione from the essential oil of the rhizomes of Curcuma wenyujin by high-speed counter-current chromatography / Yan J, Chen G, Tong S, Feng Y, Sheng L, Lou J // Journal of Chromatography A. – 2005. – 1070(1-2):207-10.
6. *Ткачев А.В.* Исследование летучих веществ растений / А.В. Ткачев. Новосибирск: Издательский дом «Офсет», 2008. – 969 с.
7. *Zuo H. L.* Separation of cis- and trans-Asarone from Acorus tatarinowii by Preparative Gas Chromatography // Zuo H. L., Yang F. Q., Zhang X. M., Xia Z. N. // Journal of Analytical Methods in Chemistry. – 2011. – Volume 2012.
8. *Чепель Н.В.* 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 // Харчова наука і технологія. 2011. – № 1(14). – С. 63-65.

Авторська довідка.

1. *Усатюк Олена Михайлівна, аспірант, Проблемна науково-дослідна лабораторія, Національний університет харчових технологій, e-mail: lленаusatiuk@gmail.com*
2. *Науменко Ксенія Андріївна, м.н.с., Проблемна науково-дослідна лабораторія, Національний університет харчових технологій, e-mail: kxenianaumenko@ukr.net*
3. *Чепель Наталія Василівна, к.т.н., с.н.с., Проблемна науково-дослідна лабораторія, Національний університет харчових технологій, e-mail: natachepel@yandex.ru*
4. *Фролова Наталія Євгенівна, к.т.н., с.н.с., Проблемна науково-дослідна лабораторія, Національний університет харчових технологій, e-mail: nef59@mail.ru*
5. *Усенко Віталій Олександрович, с.н.с., Проблемна науково-дослідна лабораторія, Національний університет харчових технологій, e-mail: chromatografist@i.ua*