

УДК 613.9: 664.5

Н.В. Чепель, канд.техн.наук, К.А. Науменко, канд.техн.наук,

Н.Е. Фролова, канд.техн.наук, О.М. Усатюк, асп., В.О. Усенко, с.н.с.

Національний університет харчових технологій

ДОСЛІДЖЕННЯ СПОСОБУ ПРЕПАРАТИВНОГО ВИДІЛЕННЯ АРОМАТИЧНИХ КОМПОНЕНТІВ З ЕФІРНОЇ ОЛІЇ КРОПУ

Для отримання ароматичних компонентів ефірних олій та їх фракцій розроблено спосіб розділення і виділення з використанням препаративної газової хроматографії. Запропоновано заповнення препаративної колонки твердим носієм неоднорідного зернення та нанесення НФ з градієнтом її концентрації до маси твердого носія. Таке рішення дозволило збільшити кількість числа теоретичних тарілок препаративної колонки та підвищити ефективність процесу розділення ефірної олії та виділення її ароматичних компонентів. Проведено розділення та виділення вузьких фракцій ефірної олії кропу з одержанням її компонентів у концентрованому або чистому вигляді.

***Ключові слова:** препаративна хроматографія, розділення, ароматичні компоненти, вузькі фракції, ефірна олія кропу.*

Вступ. Ефірні олії (ЕО) набули широкого використання у харчовій, фармацевтичній та парфумерно-косметичній галузях промисловості. Особливістю їх застосування є необхідність отримання з них нових ароматів та композицій чіткого складу та ароматичних властивостей.

ЕО є багатокомпонентними сумішами летких ароматичних речовин, які в сукупності і визначають її аромат. Встановлення характеристик складових ароматичних компонентів ЕО неможливе без їх виділення у чистому вигляді.

Сучасними фізичними методами розділення багатокомпонентних сумішей, якими і є ЕО, повного розділення ЕО та виділення з неї окремих речовин, особливо з низьким їх вмістом, досягнути практично

© Н.В. Чепель, К.А. Науменко, Н.Е. Фролова, О.М., Усатюк, В.О. Усенко, 2012

неможливо. Серед способів, перспективних для максимального виділення компонентів у чистому вигляді, є препаративна газова хроматографія. Це сучасний інструментальний метод розділення, ідентифікації та кількісного аналізу складних сумішей, який передбачає можливість отримання сполук у чистому вигляді безпосередньо із природних сумішей або продуктів виробництва [1]. За цим методом вдається розділяти азеотропні суміші та ізомери з близькими температурами кипіння, виділяти окремі компоненти з метою їх подальшого дослідження, готувати реактиви високої чистоти для використання їх в якості стандартів [2]. Препаративна газова хроматографія порівняно з сучасними фізичними методами розділення має ряд переваг:

- ✓ універсальність щодо розділення широкого кола сполук з різними фізико-хімічними властивостями;
- ✓ висока селективність хроматографічного розділення речовин з близькими властивостями;
- ✓ висока ефективність розділення внаслідок великої поверхні масообміну;
- ✓ можливість виділення одного або декількох компонентів за одним циклом розділення з досягненням високого ступеню збагачення;
- ✓ мінімальні втрати компонентів та низька тривалість процесу.

Перелічені передумови дозволили науковцям ПНДЛ НУХТ розробити спосіб розділення і виділення ароматичних компонентів у чистому вигляді із ЕО або їх вузьких фракцій препаративною хроматографією.

Експериментальна частина. Основним завданням розроблення даного способу було досягнення максимальної ефективності розділення на хроматографічній препаративній колонці, що вимагало значного збільшення кількості її теоретичних тарілок.

Для вирішення цього завдання проаналізовано та обґрунтовано вибір основних складових насадки – твердого носія (ТН) та нерухомої фази (НФ) препаративної колонки, які впливають на її селективність та ефективність розділення ЕО та її вузьких фракцій [3]. Опираючись на дані фізико-хімічних

властивостей існуючих ТН і НФ, обрано:

1) твердий носій *хромосорб А*, який володіє великою ємністю по відношенню до НФ, значною механічною міцністю, невеликою адсорбційною і каталітичною активністю поверхні, інертністю щодо компонентів ЕО [4];

2) нерухому фазу *ПЕГ-6000* за рахунок її високої стійкості до окислення та дії високих температур, хімічної інертності до компонентів ЕО [5].

Для збільшення кількості числа теоретичних тарілок запропоновано використання заповнення препаративної колонки ТН неоднорідного зернення та нанесення НФ з градієнтом її кількості до маси ТН. Такі колонки називають *градієнтними*, і вони є досить ефективними при дослідженні складних сумішей [6].

Дослідження впливу неоднорідного зернення ТН на ефективність колонки проводили на колонці діаметром 10 мм та концентрацією НФ 20 % типу ПЕГ-6000. У якості стандартної сполуки використано лімонен як компонент, характерний для складу багатьох ЕО. За результатами експериментів встановлено оптимальні кількісні співвідношення секцій ТН різного зернення, що наведено у таблиці 1.

Таблиця 1

Зернення та масові співвідношення секцій ТН

Номер секції	Зернення, мм	Зернення, меш	Вміст секції, %
перша	2...3	10...20	15
друга	1...2	10...30	25
третья	0,56...1	20...30	60

Досягнення градієнту нанесення НФ на ТН здійснено наступним чином: на першу секцію ТН нанесено максимально можливу кількість НФ, яка становила 25 % відносно маси ТН, що дозволило уникнути перевантаження колонки і збільшити її ємність за пробою. Високий відсоток НФ на початковій ділянці колонки повністю розчиняє введену пробу ЕО. За рахунок цього встановлюється рівновага концентрацій проби ЕО у нерухомій та рухомій фазі. Третю секцію ТН, масова частка якої найбільша, розділено на дві: третю і

четверту – для забезпечення поступового зменшення кількості НФ. Тобто на четверту секцію ТН, в кінці колонки, наносили мінімальну кількість НФ. Розподіл відсотку НФ відносно маси ТН наведено у таблиці 2.

Таблиця 2

Кількісні співвідношення НФ у препаративній колонці

Секція	Масове співвідношення фракцій ТН у колонці, %	Кількість нерухомої фази, %	Маса НФ, г
Перша	15	25	8,16
Друга	25	20	12,05
Третя	25	17	9,72
Четверта	35	15	15,09

Таке поступове зменшення розміру часток ТН та відсотку НФ по довжині колонки й забезпечує її *градієнтність*. Загальна схема градієнтної препаративної колонки представлена на рисунку 1.

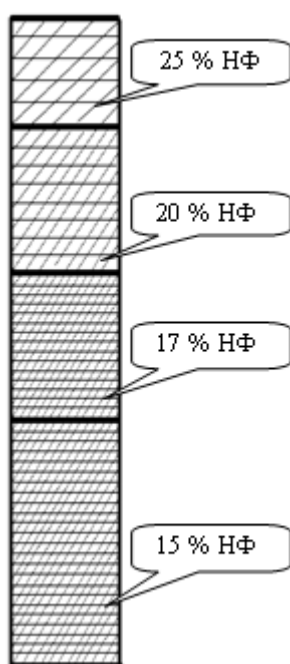


Рис. 1. Схема градієнтної препаративної колонки

Предметом досліджень обрано чотири вузькі фракції ЕО кропу, отримані вакуумною ректифікацією (ВР). Перша фракція виділена за залишкового тиску 2,0...2,4кПа в кількості 18,1...18,3 мас.%, друга – за тиску 0,9...1,1 кПа в кількості 11,55...11,65 мас.%, третя – за тиску 0,9...1,1 кПа в кількості 45,72...45,82 мас.%, кубовий залишок – в кількості 22,27...22,38 мас.% [7].

Хроматограми вузьких фракцій ЕО кропу представлено на рисунку 2.

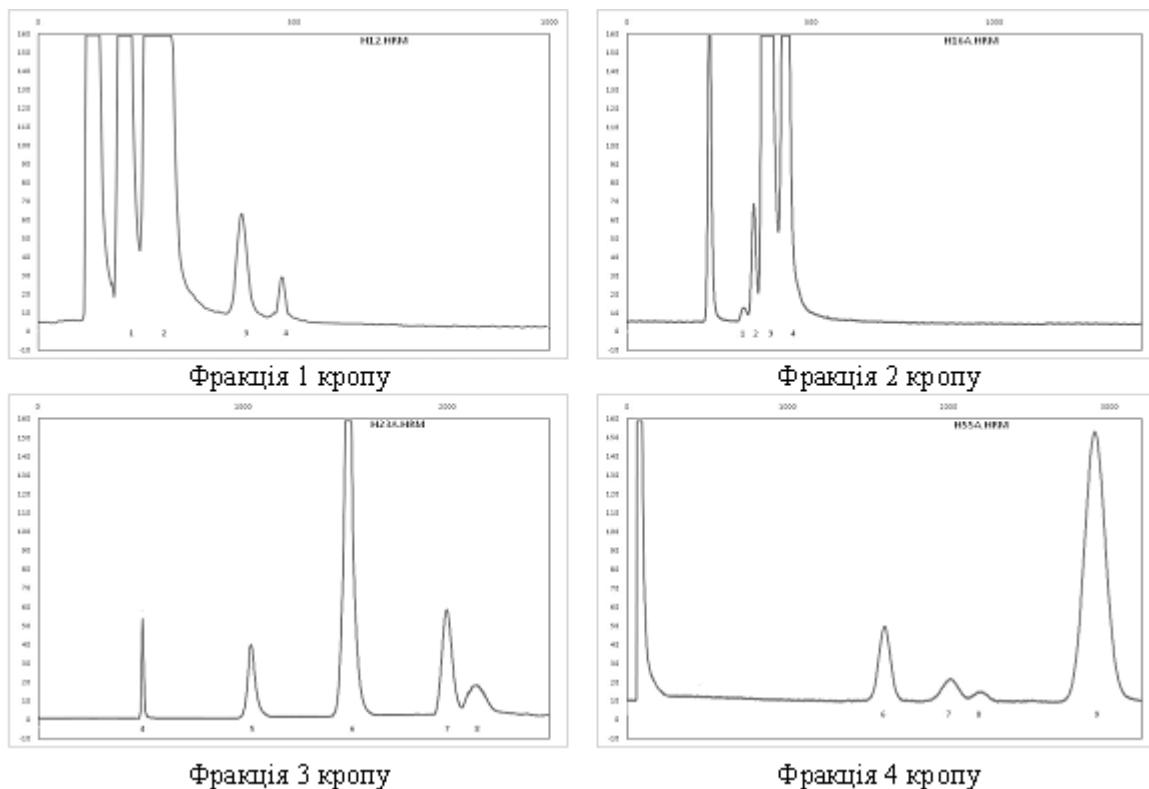


Рис. 2. Хроматограми вузьких фракцій ЕО кропу.

Для розділення та виділення компонентів ЕО кропу у чистому вигляді експериментально встановлено умови препаративної хроматографії з використанням розробленої градієнтної препаративної колонки, які наведені в таблиці 3.

Таблиця 3

Умови розділення й виділення ароматичних компонентів ЕО кропу на препаративному хроматографі

Назва показника		Значення показника
Температура, °C	Швидкість потоку газу-носія, см ³ /хв	85...90
	Кількість проби, см ³	0,5...0,6
	випарника	250
	термостата колонки	програмування від 150...190 з кроком 6
	детектора	250
	збірника фракцій	180...250
	сосуду Дьюара	-20...-15

Одержані вузькі фракції було розділено препаративною хроматографією

(ПХ) на чисті ароматичні компоненти за встановленими параметрами в режимі лінійного програмування температури термостату колонки.

У таблиці 4 приведено систематизовані результати проведених досліджень і наведено кількість відібраних фракцій та характеристика їх аромату.

Таблиця 4

Параметри розділення вузьких фракцій ЕО кропу препаративною хроматографією

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

Повнота уловлювання сконцентрованих ароматичних компонентів ЕО кропу за параметрами способу препаративного розділення і виділення ЕО розрахована як відношення загальної кількості вловлених фракцій до введеної

кількості проби ЕО. В середньому значення повноти збору фракцій для всіх серій дослідів становило в межах 82,5...89,0 %. Розраховані значення свідчать про високу ефективність встановлених параметрів способу.

Ідентифікація ароматичних речовин вузьких фракцій дослідної ЕО проведена аналітичною газовою хроматографією. Методом внутрішньої нормалізації [8] визначено їх склад. Результати оброблення хроматограм вузьких фракцій ЕО кропу та виділених з них компонентів препаративною хроматографією представлено у таблиці 5.

Таблиця 5

Компонентний склад вузьких фракцій ЕО кропу та виділених компонентів препаративною хроматографією

Вузька фр-я	Ідентифіковані компоненти	Масова частка, %	Фракції ПХ	Ідентифіковані компоненти	Масова частка, %
1	α -пінен	52,1	1	α -пінен	99,1
	α -фелландрен	39,2	2	α -фелландрен	98,9
	лімонен	7,1	3	лімонен	81,6
	цінеол	1,6		цінеол	18,4
2	α -пінен	0,24	1	α -пінен	0,34
	α -фелландрен	0,44		α -фелландрен	0,63
	лімонен	69,47		лімонен	99,03
	цінеол	17,36	2	цінеол	99,6
	β -фелландрен	6,2	3	β -фелландрен	99,7
3	цінеол	3,63	1	цінеол	40,06
	β -фелландрен	5,43		β -фелландрен	59,93
	ліналоол	78,62	2	ліналоол	99,8
	ліналіацетат	11,32	3	ліналіацетат	63,77
	дигідрокарвон	6,43		дигідрокарвон	36,22
4	ліналоол	12,40	1	ліналоол	32,87
	ліналіацетат	3,68		ліналіацетат	50,41
	дигідрокарвон	1,22		дигідрокарвон	16,72
	карвон	92,7	2	карвон	100

Дані таблиці 5 вказують на те, що із вузьких фракцій ЕО кропу були виділені компоненти у чистому вигляді: α -пінен, α -фелландрен, цінеол, лімонен, β -фелландрен, ліналоол, карвон.

Компоненти, що входили до вузьких фракцій дослідної ЕО в незначних кількостях, були одержані в концентрованому вигляді: цінеол (18,4 %), α -пінен

(0,34 %), α -фелландрен (0,63 %), β -фелландрен (59,93 %), ліналілацетат (63,7 %). Тому для їх накопичення у чистому вигляді запропоновано повторне розділення отриманих фракцій препаративною хроматографією та концентрування ароматичних компонентів.

Висновки. Проведені газохроматографічні дослідження складу фракцій ефірної олії кропу, отриманих препаративною хроматографією, показали можливість виділення її ароматичних компонентів у концентрованому або чистому вигляді та підтвердили високу ефективність розробленого способу препаративного розділення і виділення ароматичних компонентів ЕО.

До того, запропонований спосіб дозволить виділяти ароматичні речовини з вмістом до 5 % у вихідній ЕО для встановлення їхніх органолептичних властивостей, ступеня оптичної чистоти та перспективності у відтворенні як традиційних ароматів, так і створенні вишуканих та оригінальних ароматичних композицій.

Список літературних джерел

1. *Березкина В.Г.* Препаративная газовая хроматография / В.Г. Березкина, К.И. Сакодынский. – М.: Мир, 1994. – 408 с.
2. *Аналитическая хроматография* / [Сакодынский К.И., Бражников В.В., Волков С.А., Зевельский В.Ю. и др.]. – М.: Химия, 1995. – 464 с.
3. *Лейбниц Э.* Руководство по газовой хроматографии / Э.Лейбниц, Х.Г.Штруппе; пер. с нем. В.В. Соболя. – М.: Мир, 1998. – 479, [1]с.
4. *Petitjean M.* Flavouring substances and natural sources of flavourings / Michel Petitjean, Gaston Vernin, Jacques Metzge. – Strasbourg: Chem. Anal., 1992. – 630 p.
5. *Яшин Я.И.* Физико-химические основы хроматографического разделения / Ярослав Иванович Яшин. – М.: "Химия", 1996. – 215 с.
6. *Берфилд Г.* Газовая хроматография в биохимии / Г.Берфилд, Э. Сторрс; пер. с англ. В.В. Соколовський. – М.: Мир, 1994. – 619 с.
7. Пат. №11359 Україна, МПК7 C11 B1/10, C11 B9/02. Спосіб отримання ароматизатора «Кріп – елітний аромат» / Усенко В.О., Фролова Н.Е., Чепель

Н.В.; замовник і патентовласник Націон. унів.-т харч. техн. – № 200506451; заявл. 30.06.2005; опубл. 15.12.2005, Бюл. №12.

8. *Мак-Нейр Г.* Введение в газовуюхроматографию / Г. Мак-Нейр, Э. Бонелли; [пер. с англ. И.А. Ревельского]. – М.: "Мир", 1995. – 280с.

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

Исследование способа препаративного выделения ароматических компонентов из эфирного масла укропа

Для получения ароматических компонентов эфирных масел и их узких фракций разработан способ разделения и выделения с использованием препаративной газовой хроматографии. Предложено заполнение препаративной колонки твердым носителем неоднородного зернения и нанесения неподвижной фазы с градиентом процента от массы твердого носителя. Такое решение позволило увеличить число теоретических тарелок препаративной колонки, а также повысить эффективность процесса разделения эфирного масла. Вследствии получены ароматические компоненты эфирного масла укропа: α -пинен, α -фелландрен, цинеол, лимонен, β -фелландрен, линалоол, карвон в чистом виде.

N. Chepel, K. Naumenko, N. Frolova, E. Usatyuk, V. Usenko

Research of preparative separation of aromatic components from the fennel essential oil

Method of separation and isolation using preparative gas chromatography was developed to obtain the aromatic components of essential oils and their narrow fractions. It was proposed filling of preparative column with solid support heterogeneous granulation and coating of the stationary phase with a gradient of its concentration to the mass of the solid support. This solution has increased the number theoretical plates of preparative column and improve the efficiency of the essential oil separation and the isolation of its aromatic components. It were received the aromatic components of fennel essential oil in a concentrated or pure form.

Keywords: *preparative chromatography, a separation, the aromatic component, narrow fractions, essential oil of fennel.*

e-mail: ksenianaumenko@ukr.net , natachepel@yandex.ru

Надійшла до редколегії: 22.11.2012 р.