

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

Національний університет харчових технологій, Київ

## **ДОСЛІДЖЕННЯ СПОСОБУ КОНЦЕНТРУВАННЯ ОПТИЧНО АКТИВНИХ ІЗОМЕРІВ З ВИДІЛЕННЯМ ВУЗЬКИХ ФРАКЦІЙ ЕФІРНИХ ОЛІЙ**



*Обґрунтовано вибір способу концентрування оптично активних ізомерів ефірних олій як складових композиційних ароматизаторів з виділенням вузьких фракцій ефірних олій вакуумною ректифікацією, проведення якої вимагає здійснення розрахунку теоретичних параметрів вакуумної ректифікації ефірних олій та апаратурного удосконалення автоматизованої установки вакуумного фракціонування ефірних олій. Задач диспетчерського керування. Визначено особливості застосування системи моніторингу перехідних режимів.*

*Ключові слова: ефірні олії, оптично активні ізомери, вакуумна ректифікація, фракції ефірних олій.*

Ефірні олії — це багатокомпонентні суміші ароматичних речовин. Зазвичай до їх складу входить 2–3 основних компонента, що становлять 30–92 % від маси олії, і десятки домішкових компонентів в кількості 0,01–0,5 % [1]. Очевидно, що повноцінність аромату ефірної олії визначається сумарним внеском усіх летких компонентів, в т. ч. і тих, що знаходяться в олії в домішкових кількостях. При визначенні компонентного складу ефірних олій газовою хроматографією в більшості випадків ідентифікуються тільки ключові компоненти, відповідні за основний аромат олії, а десятки інших компонентів, відповідних за відтінки аромату, залишаються, як правило, вивченими мало [2]. Особливо відчувається відсутність інформації про оптично активні ізомери ефірних олій, які відрізняються між собою як за силою і чистотою аромату, так і за фізіологічними властивостями. На сьогодні немає однозначних даних щодо приналежності

їх до оптичного ряду «d» або «l» з достовірними органолептичними характеристиками, що є визначальними у створенні композиційних харчових ароматизаторів.

Для визначення приналежності оптично активних ізомерів ефірних олій до відповідного оптичного ряду необхідно їх виділити у чистому вигляді. Складність одержання окремих ізомерів у чистому вигляді полягає у тому, що вони здебільшого входять до складу ефірних олій у малих кількостях 0,01–0,5 %. Отже, виникає актуальне питання вибору й обґрунтування способу концентрування оптично активних ізомерів ефірних олій як складових композиційних ароматизаторів.

Основним критерієм вибору способу концентрування оптично активних ізомерів ефірних олій є виділення їх вузьких фракцій, у яких масова частка оптично активних ізомерів становитиме до 2,5 %, що гарантовано дасть можливість одержати їх у чистому вигляді після подальшого виділення. Існують й інші критерії вибору, які мають вирішальне значення

© Н.В. ЧЕПЕЛЬ, Н.Е. ФРОЛОВА, В.О. УСЕНКО,  
К.А. НАУМЕНКО, І.М. СИЛКА, О.М. УСАТЮК, 2012

при виборі способу отримання вузьких фракцій з ефірних олій. *По-перше*, необхідно обирати спосіб з мінімальними втратами при проведенні процесу розділення, оскільки втрата ароматичної речовини, навіть у найменших кількостях, може призвести до зміни напряму аромату. *По-друге*, спосіб концентрування оптично активних ізомерів ефірних олій повинен виключати хімічні або каталітичні побічні реакції, які можуть змінювати ароматичний склад продукту.

Аналіз сучасних технологічних підходів щодо концентрування компонентів ефірних олій дозволив систематизувати способи виділення окремих фракцій ефірних олій [3–7]. Існує шість основних способів одержання фракцій ефірних олій: *дистиляція, ректифікація на колонках з середнім і малим вакуумом, фракційна конденсація, фракційне екстрагування, селективна адсорбція, екстракція інертним газом.*

Найбільш відомими і поширеними способами є перші три, які базуються на розділенні ефірних олій на фракції за рахунок різниці температур кипіння їхніх компонентів згідно з законами Коновалова і Вревського [8]. Перевагами зазначених способів є:

- ✦ відсутність хімічних реакцій, які можуть змінити ароматичний склад фракцій;
- ✦ відносно низькі температури проведення процесу, що виключають ізомеризацію і полімеризацію сесквітерпенів ефірних олій;
- ✦ висока продуктивність, що забезпечує одержання фракції ефірної олії, збагаченої цінним компонентом за цільовим призначенням.

В основі способів фракційного екстрагування, екстракції інертним газом, селективної адсорбції лежить процес екстрагування [9–11]. Ретельний аналіз цих способів виявив їх суттєві недоліки:

- ✦ неможливість повного вилучення ароматичних речовин із сировини;
- ✦ руйнування деяких термолабільних ароматичних речовин при відділенні розчинника;
- ✦ неможливість повного вилучення розчинника із концентрованих екстрактів.

При вивченні способів концентрування оптично активних ізомерів ефірних олій було встановлено, що найдоступнішим і результативнішим з них є метод ректифікації на колонках з середнім і малим вакуумом (вакуумна ректифікація), який потребує подальшого удосконалення з отриманням вузьких фракцій ефірних олій, масова частка оптично активних ізомерів у яких становитиме не менше 2,5 %.

#### ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Розробка методу вакуумної ректифікації ефірних олій вимагає проведення комплексних досліджень як теоретичного, так і практичного спрямування.

Проведення вакуумної ректифікації — це складний, багатоетапний процес. Цілеспрямована ректифікація з наперед запланованим результатом вимагає значної підготовки стосовно як теоретичного обґрунтування, так і забезпечення процесу апаратурою та створення ефективних умов для його проведення. Усе це разом значно ускладнює задачу розділення ефірних олій на вузькі фракції ефірних олій, масова частка оптично активних ізомерів у яких становитиме до 2,5 %.

Ключовим аспектом у вирішенні даного наукового питання можна вважати *обґрунтування та визначення параметрів* вакуумної ректифікації ефірних олій на вузькі фракції зі значним вмістом оптично активних ізомерів, до яких можна віднести залишковий тиск, температуру, число теоретичних тарілок і флегмове число [12]. З теорії відомо, що процес перегонки базується на різній леткості компонентів суміші, а це свідчить про різну пружність парів за умови однакової температури [13]. Той компонент суміші, пружність пари якого більша, буде переходити в парову фазу в більшій кількості, тобто при кипінні суміші парова фаза буде збагачуватись більш летким компонентом.

Ефірні олії як багатокомпонентні системи у своєму складі мають як низькокиплячі компоненти з високим парціальним тиском, так і висококиплячі з низьким парціальним тиском.

Спираючись на базові закони перегонки [12—13] та дані компонентного складу ефірних олій, ми здійснювали умовне розділення кожної ефірної олії на суму бінарних систем за ключовими (запланованими для розділення) компонентами. Це дало можливість, використовуючи метод ключових компонентів, теоретично розрахувати орієнтовний склад фракцій із максимально можливим збагаченням найбільш легким компонентом. Теоретичні основи даного методу були використані для розрахунків параметрів вакуумної ректифікації ефірних олій кропу й кмину.

Теоретично розраховані параметри вакуумної ректифікації ефірних олій кропу й кмину подано в табл. 1, 2, де  $n_T$  — число ступенів розділення;  $V_{руб}$  — робоче флегмове число.

Результати теоретичних параметрів вакуумної ректифікації бінарних систем ефірної олії кропу й кмину були використані в подальшому при обґрунтуванні апаратурного удосконалення автоматизованої установки вакуумного фракціонування (АУВФ) з одержанням вузьких фракцій ефірних олій.

При виборі конструкції та розмірів установки вакуумної ректифікації ефірних олій ми керувалися показниками, що характеризували доцільність її застосування, а саме:

- ✦ число дійсних теоретичних тарілок розділення ефірної олії на заплановані бінарні системи;
- ✦ геометричні розміри ректифікаційної колони, що забезпечують її продуктивність;
- ✦ енергетичні затрати на проведення розділення ефірної олії на заплановані бінарні системи.

Ретельний аналіз даних показників дав можливість установити основні характеристики установки вакуумної ректифікації ефірних олій з одержанням вузьких її фракцій, збагачених оптично активними ізомерами:

- ✦ число дійсних теоретичних тарілок ректифікаційної колони повинно бути до 5 %, а флегмове число — 3,0÷10,0;
- ✦ тип ректифікаційної колони — насадкова;
- ✦ діаметр насадкової ректифікаційної колони повинен становити 5 см, а висота — 80 см;

- ✦ підведення тепла здійснюється через електронагрівач, що характеризується меншими енергетичними затратами процесу вакуумної ректифікації порівняно з насиченою водяною парою.

Однією відмінністю між технічними параметрами АУВФ ефірних олій та основними вимогами щодо основних характеристик, розмірів та конструкції установки вакуумної ректифікації є різниця у висоті насадкової ректифікаційної колони: за технічними параметрами АУВФ — 60 см, а за розрахунками — 80 см.

Тому удосконалення АУВФ ефірних олій для досягнення запланованого одержання вузьких фракцій ефірних олій полягає у монтуванні ще однієї насадкової царги, що дає змогу

Таблиця 1

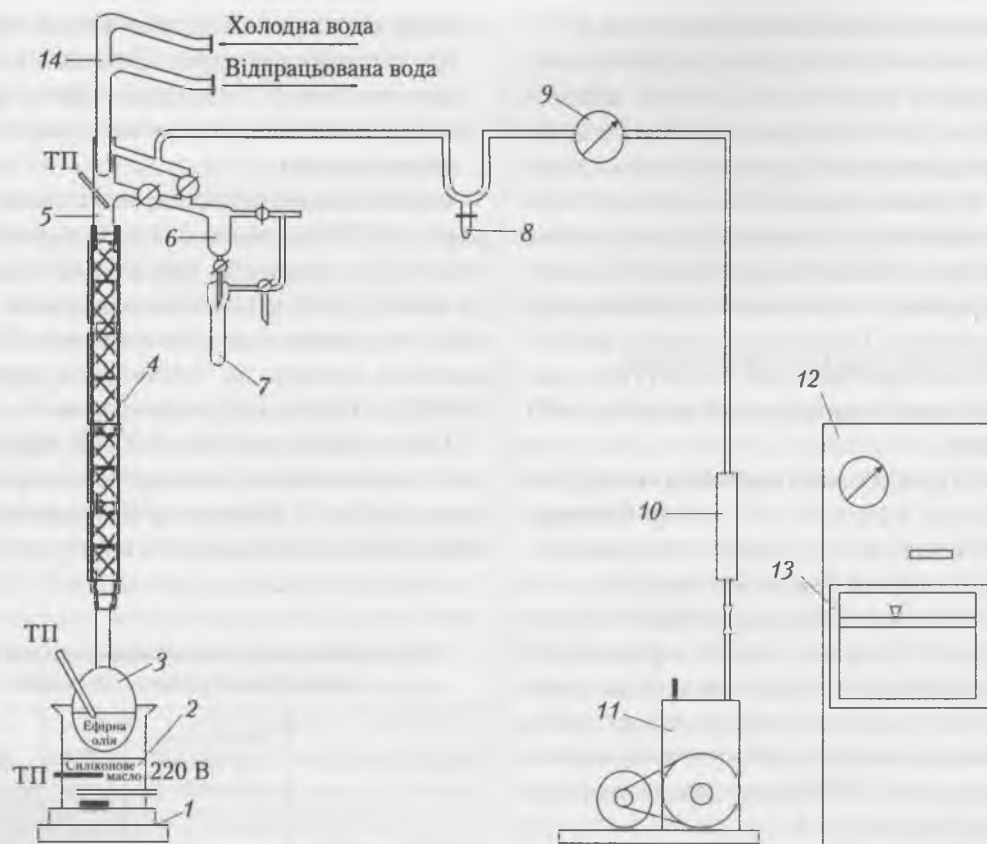
Теоретично розраховані параметри вакуумної ректифікації ефірної олії кропу

Бінарні системи	Температурні інтервали перегонки, °С	Тиск, кПа	$n_T$	$V_{руб}$
α-пінен — α-фелландреп	67,1÷69,2	2,64	2,8	4,5 : 1
лімонен — β-фелландреп	114,7÷121,1	2,64	3,7	5,7 : 1
ліналоол — ліналілацетат	150,7÷155,3	1,32	7,0	7,0 : 1
дигідрокарвон — карвон	170,9÷177,7	0,92	7,1	6,2 : 1

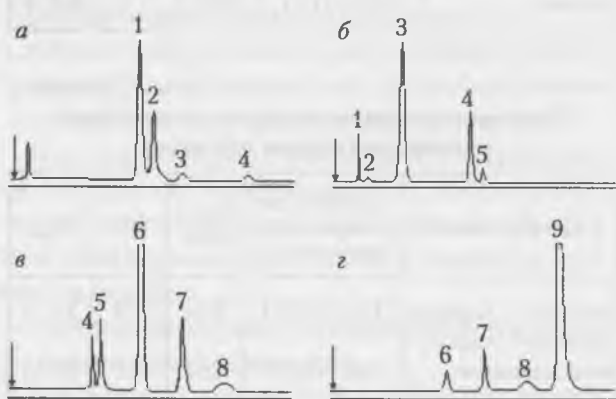
Таблиця 2

Теоретично розраховані параметри вакуумної ректифікації ефірної олії кмину

Бінарні системи	Температурні інтервали перегонки, °С	Тиск, кПа	$n_T$	$V_{руб}$
α-туйен — лімонен	114,7÷121,1	2,64	2,9	5,3 : 1
ліналоол — цисепоксилімонен	150,7÷155,3	0,92	3,1	5,1 : 1
α-терпінеол — цискарвеол	161,4÷167,8	0,92	6,0	6,8 : 1
карвон — каріофілен	172,4÷176,5	0,92	7,4	6,3 : 1



**Рис. 1.** Схема удосконаленої автоматизованої установки вакуумного фракціонування ефірних олій (УАУВФ): 1 – підігрівач, 2 – підігрівач куба, 3 – куб, 4 – ректифікаційна колона, 5 – головка повної конденсації, 6 – приймач фракцій, 7 – збірник фракцій, 8 – вловлювач низькотемпературний, 9 – вакуумметр, 10 – блок адсорбційної очистки, 11 – вакуум-насос, 12–13 – система автоматизованого управління та контролю параметрів, 14 – «холодний палець»



**Рис. 2.** Хроматограми фракцій ефірної олії кропу: а – фракція 1; б – фракція 2; в – фракція 3; г – фракція 4 (кубовий залишок)

отримати висоту насадкової ректифікаційної колони 80 см. Збільшення висоти ректифікаційної колони приводить до збільшення її числа дійсних теоретичних тарілок та насичення пари заданим компонентом, що позитивно впливає на процес розділення ефірної олії на вузькі фракції. Схема удосконаленої автоматизованої установки вакуумного фракціонування ефірних олій (УАУВФ) показана на рис. 1.

Проведення серії перегонки ефірних олій кропу й кмину на УАУВФ дозволило скористуватися теоретично розрахованими параметрами вакуумної ректифікації і визначити параметри робочих режимів концентрування оптично активних ізомерів.

Робочі режими концентрування оптично активних ізомерів ефірних олій кропу й кмину наведено в табл. 3, 4.

Оцінку правильності вибору способу концентрування оптично активних ізомерів ефірних олій проводили із застосуванням методу газової хроматографії, що дало змогу визначити компонентний склад одержаних фракцій ефірних олій кропу й кмину. Результати газохроматографічних досліджень показані у вигляді хроматограм, що наведені на рис. 2, 3. У ході обробки одержаних хроматограм було визначено масові частки компонентів кожної фракції, що представлені у вигляді графічних зображень на рис. 4 і 5.

Дані графічних зображень хроматограм кубових фракцій ефірних олій кропу й кмину засвідчили збагачення фракцій запланованими компонентами. Зокрема, фракції ефірної олії кропу збагачені такими компонентами:

*перша фракція* –  $\alpha$ -піненом (52,1%),  $\alpha$ -фелландреном (39,2%), лімоненом (7,1%), цінеолом (1,6%);

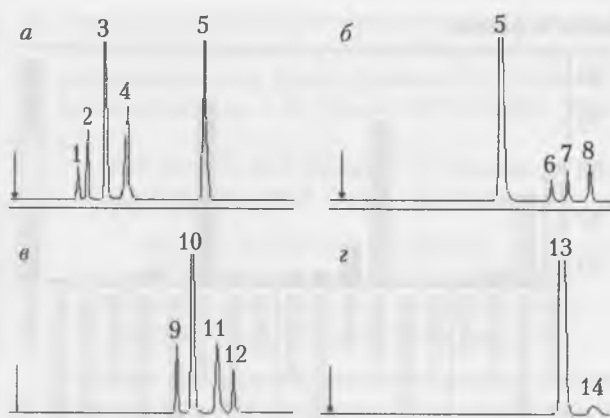


Рис. 3. Хроматограми фракцій ефірної олії кропу: а – фракція 1; б – фракція 2; в – фракція 3; з – фракція 4 (кубовий залишок)

*друга фракція* –  $\alpha$ -піненом (0,24%),  $\alpha$ -фелландреном (0,44%), лімоненом (69,47%), цінеолом (17,36%),  $\beta$ -фелландреном (6,2%);

*третья фракція* – цінеолом (3,63%),  $\beta$ -фелландреном (5,43%), ліналоолом (78,62%), ліналацетатом (11,32%), дигідрокарвоном (6,43%);

Таблиця 3

Робочі режими концентрування оптично активних ізомерів ефірної олії кропу

Етапи фракціонування	Температура, °C		Тиск, кПа	Флегмове число	Масова частка, %
	кубу	пари			
Прогрівання колонки	50+65	14+15	2,64	$\infty$	—
Фракція 1	67+69	15+16	2,64	5 : 1	4,32
Фракція 2	115+121	62+69	2,64	6 : 1	30,34
Фракція 3	150+155	82+87	1,32	7 : 1	6,73
Кубовий залишок	—	—	0,92	—	55,11
Втрати	—	—	—	—	3,50

Таблиця 4

Робочі режими концентрування оптично активних ізомерів ефірної олії кмину

Етапи фракціонування	Температура, °C		Тиск, кПа	Флегмове число	Масова частка, %
	кубу	пари			
Прогрівання колонки	50+65	14+15	2,64	$\infty$	—
Фракція 1	115+121	62+69	0,92	5 : 1	5,77
Фракція 2	161+168	82+87	0,92	5 : 1	36,44
Фракція 3	172+177	91+95	0,92	7 : 1	7,03
Кубовий залишок	—	—	0,92	—	47,26
Втрати	—	—	—	—	3,50

Вміст, % фракції

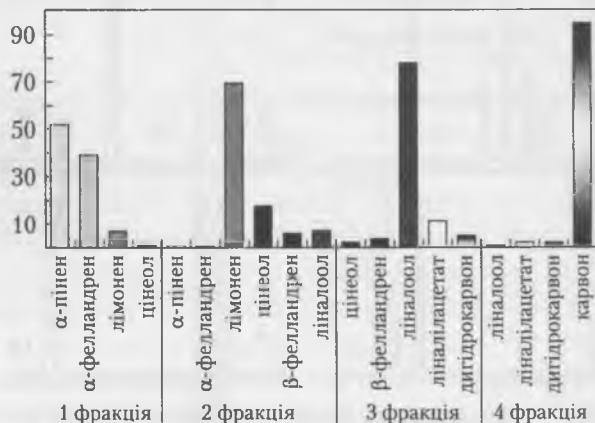


Рис. 4. Графічне зображення хроматограм вузьких фракцій ефірної олії кропу

Вміст, % фракції

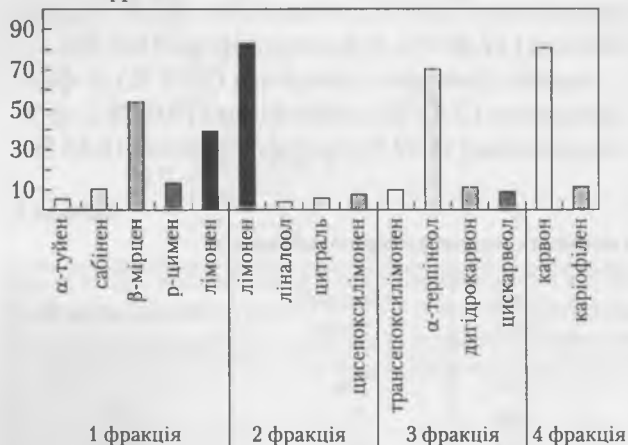


Рис. 5. Графічне зображення хроматограм вузьких фракцій ефірної олії кмину

четверта фракція (кубовий залишок) — ліналоолом (2,40%), ліналілацетатом (3,68%), дигідрокарвоном (1,22%), карвоном (92,7%).

В свою чергу фракції ефірної олії кмину збагачені такими компонентами:

перша фракція — α-туїєном (5,32%), сабіненом (10,53%), β-мірценом (53,72%), p-цименом (13,4%), лімоненом (39,71%);

друга фракція — лімоненом (82,88%), ліналоолом (3,81%), цитралем (5,85%), цісепоксилімоненом (7,46%);

третья фракція — трансепоксилімоненом (9,68%), α-теріпінеолом (70,16%), дигідрокарвоном (11,48%), ціскарвеолом (8,68%);

четверта фракція (кубовий залишок) — карвоном (88,68%), каріофіленом (11,32%).

### ВИСНОВКИ

Проведені газохроматографічні дослідження компонентного складу вузьких фракцій ефірних олій кропу й кмину показали збагачення фракцій запланованими оптично активними ізомерами — α-фелландреном, β-фелландреном, ліналоолом, ліналілацетатом, дигідрокарвоном, сабіненом, каріофіленом. Це підтверджує правильність вибору способу концентрування оптично активних ізомерів з виділенням вузьких фракцій ефірних олій вакуумною ректифікацією, розрахунків теоретичних параметрів вакуумної ректифікації ефірних олій кропу й кмину та апаратурного вдосконалення автоматизованої установки вакуумного фракціонування ефірних олій.

Запропонований спосіб концентрування оптично-активних ізомерів ефірних олій дасть можливість отримати дані щодо приналежності їх до оптичного ряду «d» або «l» з достовірним визначенням їх органолептичних характеристик, що є визначальними у створенні композиційних харчових ароматизаторів.

### ЛІТЕРАТУРА

1. Войткевич С.А. Эфирные масла для парфюмерии и ароматерапии / С.А. Войткевич. — М.: Пищ. пром-сть, 1999. — 282 с.
2. Grundschober F. Instrumental analysis of food / Frank Grundschober. — New York: European and International Flavour Regulations, 2002. — 789 p.
3. Патент № 139765 Российской Федерации, МПК<sup>7</sup> C11 B 9/00. Способ получения цитрала, гераниола и l-линалоола / Л.В. Полуденный, В.Ф. Сотник, Е.Е. Хлапцев (Российская Федерация); заявитель и патентообладатель Государственный университет сельскохозяйственных культур. — № 5017368; заявл. 20.02.1995; опубл.30.07.1997, Бюл. № 4.
4. А.с. № 761551 Российская Федерация, МПК<sup>7</sup> C11 B 9/02. Способ получение фракций из гераниевого масла / М.А. Анисимова, С.Д. Кустова, А.М. Трусова, В.С. Филипенкова (Российская Федерация). —



- № 2065812/28-13; заявл. 10.10.1997; опубл.15.06 1999, Бюл. № 22.
5. А.с. № 2133767 Российской Федерации, МПК<sup>7</sup> C11 B 9/00. Способ переработки фенхелевого эфирного масла ректификацией / В.А. Герасименко, В.М. Набивач (Российской Федерации). — № 5429704; заявл. 16.11.1999; опубл.03.09. 2000, Бюл. № 2.
  6. *Vighon S.* Aroma can be better than the natural / *S. Vighon // Process.* — 2000.— № 11. — P. 44.
  7. А.с. № 618112 Российской Федерации, МПК<sup>7</sup> C11 B 9/02. Способ получения суммы алкалоидов эвкалипта / Ю.В. Шостенко, М.Н. Губина (Российская Федерация). — № 94097056; заявл.26.09.1994; опубл. 06.02.1998, Бюл. № 29.
  8. *Фертман Г.И.* Технология спиртового и ликеро-водочного производства: учебное пособие [для студ. высш. учеб. заведений] / *Г. Фертман, М. Шойхет* — М.: Пищ. пром.-сть, 1974. — 279 с.
  9. А.с. № 39838 Україна, МПК<sup>7</sup> A23 L1/222, A23 L2/00, A61 K9/00, B01 D11/02, C12 G3/06. Спосіб одержання екстрактів із рослинної сировини та мобільна установка для його здійснення / В.М. Бузаш, М.М. Стець, В.І. Руснак, І.І. Зимомря. — № 99095290; заявл. 24.09.1999; опубл.15.06.2001, Бюл. № 5.
  10. А.с. № 42159 Україна, МПК<sup>7</sup> A23 L1/222, A23 L2/00, A61 K9/00, B01 D11/02, C12 G3/06. Спосіб одержання екстракту стевія / В.М. Бузаш, М.М. Стець, В.І. Руснак, І.І. Зимомря. — № 99095765; заявл.21.09.1997; опубл.15.04.1999, Бюл. № 15.
  11. Патент № 3124388 Германия, МПК<sup>7</sup> B01 D11/02, C12 G3/06. Способ для адсорбции веществ, в частности, для выделения органических растворителей из жидкостей и газов / Амег Хенделз (Германия); Yesellschaftmbh & CO KY. — № 739095445; заявл. 12.07.1997; опубл.15.04.1999, Бюл. № 5.
  12. *Технологія спирту* / В.О. Маринченко, В.А. Домарецький, П.Л. Шиян та ін.; під ред. проф. В.О. Маринченка. — Вінниця: Поділля—2000, 2003. — 496 с.
  13. *Технологія спирта та спиртпродуктов* / В.В. Ильинич, Б.А. Устинников, И.И. Бурачевский и др.; под ред. В.В. Ильинич. — М.: Агропромиздат. 1997. — 383 с.
  14. *Тепло- и массообменные аппараты и установки промышленных предприятий* : учеб. пособие для студ. химико-технологич. спец. Вузов / Левченко Б.О., Акмен Р.Г., Братута Б.И. и др. — Х.: Изд-во ХГПУ, 1999. — 388 с.

*Н.В. Чепель, Н.Э. Фролова, В.А. Усенко,  
К.А. Науменко, И.Н. Сылка, Е.М. Усатиук*

ИССЛЕДОВАНИЕ СПОСОБА  
КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ОПТИЧЕСКИ  
АКТИВНЫХ ИЗОМЕРОВ С ВЫДЕЛЕНИЕМ  
УЗКИХ ФРАКЦИЙ ЭФИРНЫХ МАСЕЛ

Обоснован выбор способа концентрирования оптически активных изомеров эфирных масел с выделением их узких фракций способом вакуумной ректификации, проведение которой требует расчета теоретических параметров вакуумной ректификации эфирных масел и аппаратного усовершенствования автоматической установки вакуумного фракционирования эфирных масел.

*Ключевые слова:* эфирные масла, оптически активные изомеры, вакуумная ректификация, фракции эфирных масел.

*N.V. Chepel, N.E. Frolova, V.A. Usenko,  
K.A. Naumenko, I.M. Silka, E.M. Usatiuk*

INVESTIGATION OF OPTICALLY  
ACTIVE ISOMERS CONCENTRATION  
WITH THE ALLOCATION OF NARROW  
FRACTIONS OF ESSENTIAL OILS

The choice of concentration method for optically active isomers of essential oils with the allocation of their narrow fractions by vacuum rectification, which requires calculation of the theoretical parameters of vacuum rectification of essential oils and hardware improvement of automated installation of the vacuum fractionation of essential oils, is substantiated.

*Key words:* essential oils, optically active isomers, vacuum rectification, fraction of essential oils.

Стаття надійшла до редакції 22.06.11