

ЧЕПЕЛЬ Н.В., канд. техн. наук, старш. наук. співробітник, ФРОЛОВА Н.Е., канд. техн. наук, доцент, УСЕНКО В.О., старш. наук. співробітник, НАУМЕНКО К.А., мол. наук. співробітник, СИЛКА І.М. аспірант

Національний університет харчових технологій, м.Київ

## **ОБГРУНТУВАННЯ ПРИНЦИПОВИХ ОСНОВ СПОСОБУ РОЗДІЛЕННЯ І ВИДІЛЕННЯ ДОМІШКОВИХ ОПТИЧНО АКТИВНИХ ІЗОМЕРІВ ЕФІРНИХ ОЛІЙ ЯК АРОМАТОФОРМУЮЧИХ СКЛАДОВИХ НАТУРАЛЬНИХ АРОМАТИЗАТОРІВ**

Оптично активні ізомери ефірних олій відрізняються між собою як за силою і чистотою аромату, так і за фізіологічними властивостями. На теперішній час відсутні однозначні дані щодо приналежності їх до «D» або «L» оптичного ряду з достовірними органолептичними характеристиками. Для визначення приналежності оптично активних ізомерів ефірних олій до відповідного оптичного ряду необхідно отримати їх у чистому вигляді. Спираючись на міжнародний досвід щодо підходів до концентрування, розділення і виділення оптично активних ізомерів, попередніх наукових розробок з переробки ефірних олій, обгрунтовані наукові основи способів розділення і виділення домішкових оптично активних ізомерів ефірних олій як складових композиційних ароматизаторів, методів визначення їх оптичної активності.

**Ключові слова:** ефірні олії, домішкові компоненти, оптично активні ізомери, оптична активність, концентрування, розділення, виділення.

Optically the active isomers of essential oils differ between itself both after force and cleanness of aroma and after physiology properties. On present synonymous information absent in relation to belonging them to «D» or «L» of optical row with reliable sensory descriptions. For determination of belonging optically active isomers of essential oils to the proper optical row it is necessary to get them in a clean kind. Learning on international experience in relation to approaches of concentration, division, and selection optically of active isomers, previous scientific developments from processing of essential oils are grounded scientific bases of methods of division and selection of admixture optically active isomers of essential oils as component composition flavours, methods of determination of them optical activity.

**Keywords:** essential oils, admixture components, optically active isomers, optical activity, concentration, division, selection.

Ефірні олії – це суміші ароматичних речовин ізопренового ряду природних органічних сполук. Найчастіше до їх складу входить 2...3 основних компоненти, що становлять 50...92 % усієї олії, і десятки домішкових компонентів [1-3]. Домішкові компоненти – це компоненти ефірних олій з малою масовою часткою (0,1...0,005 %). Очевидно, що в кожному разі повноцінність запаху і аромату ефірної олії визначається сумарним ароматичним впливом всіх летких компонентів, в тому числі і тих, які знаходяться в олії в низьких кількостях. При визначенні компонентного складу методом газової хроматографії в більшості випадків ідентифікуються лише ключові компоненти, відповідні за основний аромат ефірної олії [4-5]. Десятки інших компонентів, відповідних за відтінки та тони аромату, залишаються, як правило, мало вивченими.

Особливо мало інформації про оптично активні ізомери ефірних олій, які входять до її складу у кількостях до 0,1...0,005 %, і відрізняються між собою як за силою і чистотою аромату, так і за фізіологічними властивостями. Якщо порівняти між собою наявну в літературі інформацію про характеристики таких речовин, то стає очевидною відсутність однозначних даних, особливо стосовно приналежності їх до «D» або «L» оптичного ряду з достовірними органолептичними характеристиками.

Науковцями хроматографічної лабораторії Національного університету харчових технологій пропонується проведення фундаментальних досліджень для визначення приналежності домішкових оптично активних ізомерів ефірних олій до відповідного оптичного ряду з отриманням їх у чистому вигляді на основі комплексних підходів, спираючись на узагальнення міжнародного досвіду, літературних даних і результатів, отриманих попередніми дослідженнями.

Практично всі ефірні олії піддаються різним технологічним переробкам, за якими отримують окремі фракції основних компонентів. Найчастіше з олії виділяють один компонент, який входить до її складу у великій кількості [6-7]. За розв'язаними технологіями перероблення ефірних олій [8-10] саме домішкові компоненти переходять у технологічні відходи і мають обмежене використання. Потрібно відзначити, що навіть дані газохроматографічного кількісного складу цих речовин за літературними даними є не повними та не завжди збігаються.

Особливо мало інформації щодо домішкових оптично активних ізомерів стосовно їх впливу на формування тону аромату ефірної олії, її якості та фізіологічне спрямування не організм людини.

Досвід вивчення хімії природних речовин, їхньої структури, оптичної активності зібрав значний експериментальний матеріал про зв'язок між ароматом і будовою молекули.

Науковці наводять до 50 і більше "містків" між будовою молекули й ароматом. Останніми дослідженнями доведено [11], що оптичні ізомери однієї речовини майже завжди сильно розрізняються між собою за якістю і силою аромату. Крім того, оптичні ізомери проявляють і різний спектр біологічної дії.

До сьогодні деякі оптичні ізомери ефірних олій важко ідентифікувати: у будові ряду ароматичних речовин вдалося розібратися порівняно недавно, а дані їхньої ароматичної спрямованості в літературі мають навіть протилежні відомості.

Питання розділення і виділення оптичних ізомерів ефірних олій, особливо тих, які входять до складу олій в малих кількостях, мають значний науковий і практичний інтерес та потребують цілеспрямованих фундаментальних досліджень.

До певного часу оптична активність компонентів ефірної олії практично не встановлювалася. Пошуки рішення для виділення із ефірних олій цінних для парфумерії й фармації оптично активних компонентів проводили Б.А. Руденко й В.П. Чижков [12]. Використовуючи високоефективну препаративну циркуляційну хроматографію, вперше вдалося здійснити препаративне розділення ряду близьких за властивостями просторових і структурних ізомерів органічних сполук, в тому числі оптично активних ізомерів ряду амінокислот.

Хімічним шляхом розділити оптичні форми практично неможливо. У практиці вітчизняних і в більшості закордонних наукових організацій і лабораторій використовується ряд методик дослідження складу оптично активних ізомерів ефірних олій, способів їх розділення, виділення в концентрованому стані на основі різних інструментальних методів. Найбільш розповсюдженими є хроматографічні методи на спеціальних хіральних (оптично активних) колонках [13]. Але, такі дослідження в своїй більшості мають вузьку спрямованість і проводилися відносно ключових оптично активних компонентів ефірних олій.

Науковцями хроматографічної проблемної лабораторії Національного університету харчових технологій на протязі останніх семи років проводяться фундаментальні дослідження в напрямку розробки інноваційних підходів до раціонального перероблення ефірних олій і створення високоефективних вітчизняних технологій натуральних ароматизаторів. Їхнім науковим досягненням щодо новітніх технологій натуральних ароматизаторів є розробка ефективного способу селективного виділення фракцій ефірних олій із створенням композиційних натуральних ароматизаторів заздалегідь запланованих ароматичних властивостей та біологічно активної дії [14]. Розроблені технологічні рішення дозволяють визначити основні параметри проведення вакуумної перегонки ефірних олій з отриманням фракцій із заздалегідь спланованими ароматичними властивостями та надають можливість одержання серії натуральних ароматизаторів із однієї ефірної олії різних ароматичних властивостей.

В своїх дослідженнях науковці поєднують технологічні рішення з інформаційними технологіями, що дають змогу оптимізувати процес створення ароматичних композицій, складність якого полягає у виборі відповідних фракцій ефірних олій для заданого ароматизатора, визначенні їх масових співвідношень та загальної сумісності в цілому. Для оптимізації процесу складання ароматичних композицій було застосовано симплекс-метод математичного моделювання і розроблена комп'ютерна програма «Оптимальне

комбінування».

З метою вивчення ароматичних властивостей ефіроолійних рослин та створення натуральних композиційних ароматизаторів співробітниками хроматографічної лабораторії НУХТ було розроблено новий спосіб імітованої дистиляції ефірних олій на препаративному газовому хроматографі з виділенням ароматичних речовин та їх фракцій [15]. Імітована дистиляція – адекватне проведення процесу дистиляції на хроматографі. В такий спосіб хроматографічна колонка фізично "імітує" колону ректифікаційної установки, що дозволяє оперативно проводити цілеспрямоване управління процесами одержання фракцій ефірних олій, передбачати їх фізичні, органолептичні властивості. Використання зазначеного способу дозволяє всього за 30 - 40 хвилин (замість 2 - 3 дб на промисловій колоні) одержувати інформацію про склад та органолептичні характеристики фракції. При цьому для отримання такої інформації достатня наявність зразків ефірних олій в грамах, що в 200 разів менше, ніж за реальних промислових умов.

Попередні дослідження показують, що одержання достовірних відомостей про напрям аромату компонента як складової натуральних композиційних ароматизаторів, можливість його застосування при створенні індивідуальних та оригінальних ароматичних композицій вимагає отримання даного компонента у чистому вигляді з проведенням сенсорного аналізу.

Підводячи підсумок вищесказаному, зазначимо, що при вирішенні означеної проблеми передбачається:

застосування інноваційних рішень для концентрування оптично активних ізомерів ефірних олій з виділенням вузьких фракцій ефірних олій;

– розробка препаративного розділення і виділення вузьких фракцій ефірних олій з одержанням оптично активних ізомерів ефірних олій у чистому вигляді;

– результативне використання комплексу сучасних аналітичних методів аналізу для контролю за процесами концентрування, розділення і виділення оптично активних ізомерів ефірних олій;

– обґрунтування та розробка методик поляриметричного методу та методу аналітичної газової хроматографії на оптично активній нерухомій фазі із достовірним визначенням належності індивідуальних ароматичних компонентів до оптичних ізомерів «D» або «L» активності;

– встановлення органолептичних характеристик виділених індивідуальних оптичних ізомерів, наукові дані яких мають протилежні відомості.

Інноваційним підходом до концентрування оптично активних ізомерів ефірних олій з виділенням вузьких фракцій ефірних олій вважається теоретичне обґрунтування цілеспрямованої вакуумної ректифікації ефірних олій з отриманням і концентруванням вузьких фракцій, до складу яких входять оптично активні ізомери. Раціональне проведення такого процесу потребує визначення основних параметрів фракціонування ефірних олій, зокрема, залишковий тиск, температурні режими, число ступенів розділення, флегмове число, й апаратного удосконалення автоматизованої установки вакуумного фракціонування (АУВФ).

Встановлення таких параметрів, як залишковий тиск, число ступенів розділення, флегмове число базується на даних компонентного складу та законах перегонки, а обґрунтування знань меж температур кипіння окремих фракцій та

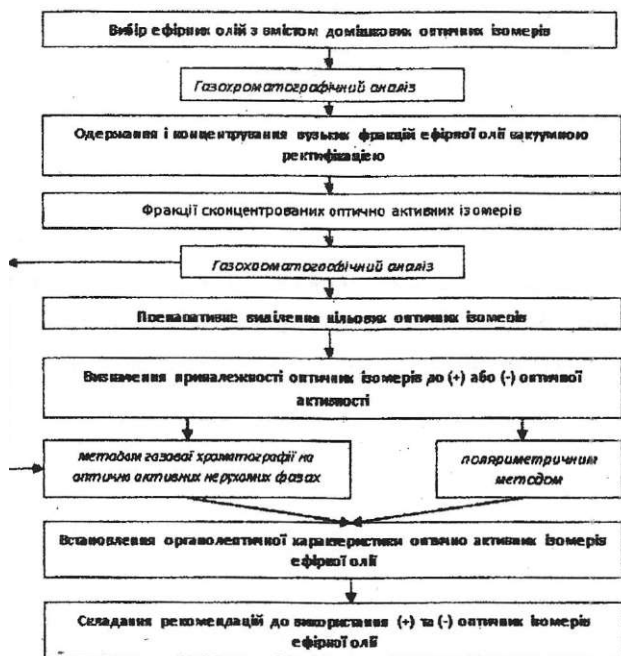


Рис. 1. Принципова схема способів розділення і виділення домішкових оптично активних ізомерів ефірних олій як складових комбінаційних ароматизаторів

індивідуальних речовин – за температурами кипіння адекватно кореляції з величиною часу утримування на неполярній хроматографічній колонці.

Препаративне розділення вузьких фракцій ефірних олій і виділення оптично активних ізомерів у чистому вигляді характеризується двома якісними критеріями: ефективністю препаративної колонки і селективністю насадки, що визначається хімічною природою нерухомих фази та її взаємодією з багатокомпонентною сумішшю. Наукові засади виготовлення насадки препаративної колонки передбачають обґрунтування та підбір твердого носія (ТН), вибір величини зерення ТН, теоретичні положення вибору типу і концентрації нерухомих фази з практичною реалізацією.

Визначення належності індивідуальних ароматичних компонентів до оптично активних ізомерів «D» або «L» активності є одним із основних етапів наукових досліджень означеної проблеми, що дозволить одержати достовірну інформацію щодо їх органолептичних характеристик з подальшим використанням у технології натуральних комбінаційних ароматизаторів та фізіологічних властивостей із вста-

новленням шляхів застосування у виробництві препаратів оздоровчої дії. Цей етап наукових досліджень передбачає обґрунтування та розробку методик поляриметричного методу та методу аналітичної газової хроматографії на оптично активній нерухомих фази.

Отже, основні етапи розробки наукових основ способів розділення і виділення домішкових оптично активних ізомерів ефірних олій як складових комбінаційних ароматизаторів викладено у вигляді принципової схеми, яка зображена рис.1.

Спираючись на міжнародний досвід у вивченні хімії природних ароматичних речовин, їхньої структури, оптичної активності, зв'язку між ароматом і будовою молекули, науковці хроматографічної лабораторії Національного університету харчових технологій проводять актуальні і фундаментальні дослідження щодо ізомерів однієї речовини ефірних олій, які сильно розрізняються між собою за якістю і силою аромату, проявляють різний спектр біологічної дії. На теперішній час ними вивчаються питання розділення і виділення оптичних ізомерів ефірних олій, особливо тих, які входять до складу олій в малих кількостях і мають значний науковий та практичний інтерес, обґрунтовані наукові основи способів розділення і виділення домішкових оптично активних ізомерів ефірних олій як складових композиційних ароматизаторів, методів визначення їх оптичної активності, зокрема:

– застосування інноваційних рішень для концентрування оптично активних ізомерів ефірних олій з виділенням вузьких фракцій ефірних олій;

– розробка препаративного розділення і виділення вузьких фракцій ефірних олій з одержанням оптично активних ізомерів ефірних олій у чистому вигляді;

– результативне використання комплексу сучасних аналітичних методів аналізу для контролю за процесами концентрування, розділення і виділення оптично активних ізомерів ефірних олій;

– обґрунтування та розробка методик поляриметричного методу та методу аналітичної газової хроматографії на оптично активній нерухомих фази із достовірним визначенням належності індивідуальних ароматичних компонентів до оптичних ізомерів «D» або «L» активності;

– встановлення органолептичних характеристик виділених індивідуальних оптичних ізомерів, наукові дані яких мають протилежні відомості.

Поступила 02.2011

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Войткевич С.А. Эфирные масла для парфюмерии и ароматерапии / Сергей Антонович Войткевич. – М.: Пищевая промышленность, 1999. – 282с.
2. Кинтя П.К. Терпеноиды растений / Кинтя П.К., Фадеев Ю.М., Акимов Ю.А. – Кишинев: Штиинца, 1999. – 152 с.
3. Нечасев А.П. Пищевые ароматизаторы / Алексей Нечасев, Евгений Смирнов // Пищевые ингредиенты (сырье и добавки). – 2000. – №2. – С. 8 – 9.
4. Гогоман І.В. Хромато-мас-спектрометричне дослідження летких компонентів олій м'яти / Іван Гогоман, Євген Писарев // Журнал Хроматографічного товариства. – 2001. – №1. – С. 15-19.
5. R. P. Adams. Identification of essential oil components by GS/MS // Allured Publ. Corp. – 1995. – № 4. – P. 59-67.
6. Dixon James M. Tendencies of world production of the flavouring and flavouring substances / James M. Dixon // Food Eng. Int. – 2003. – №6. – P.40-45.
7. Патент № 2016526 Российская Федерация, МПК<sup>7</sup> A23 L1/222. Способ производства ароматизатора / А.С.Романов, Н.Г.Усанов, А.И.Мелетев, О.Н.Логинов; заявитель и патентообладатель товарищество с ограниченной ответственностью «Новодек». – № 5019343/13; заявл.23.12.1999; опубл.30.07.2000, Бюл. № 14.
8. Галкина Г.В. Получение пищевых ароматизаторов из растительного сырья / Г.В.Галкина, В.И.Илларионова, Е.В.Горбачова // Производство спирта и ликеро-водочных изделий. – 2004. – №2. – С. 7–9.
9. Патент № 2016526 Российская Федерация, МПК<sup>7</sup> A23 L1/222. Способ производства ароматизатора / А.С.Романов, Н.Г.Усанов, А.И.Мелетев, О.Н.Логинов; заявитель и патентообладатель товарищество с ограниченной ответственностью «Новодек». – № 5019343/13; заявл.23.12.1999; опубл.30.07.2000, Бюл. № 14.
10. Нечасев А.П. Новый шаг в производстве российских пищевых ароматизаторов / Александр Нечасев, Анна Кочеткова // Пищевая промышленность. – 2000. – № 1. – С.44-45.
11. Сленгина, Зделек. Теоретические аспекты явления изомерии в химии / Пер. с чеш. М.М. Гофмана, В.Г. Дашевского. – М.: Мир, 1984. – 166 с.
12. Денисов В.Я., Мурышкин Д.Л. Стереохимия органических соединений. Учеб. пособ. для студ. – Кемерово, 2000. – 158 с.
13. Чепель Н.В. Удосконалення технології перероблення ефірних олій з отриманням харчових натуральних ароматизаторів [Текст] : автореф. дис. на здоб. наук. ступеня канд. техн. наук : [спец.] 05.18.16 "Технологія продуктів харчування" / Чепель Наталія Василівна ; Нац. ун-т харчових технологій. – К.: 2009. – 20с.
14. Українець А.І. Спосіб імтованої дистиляції – раціональна основа фракційної перегонки ефірних олій / А.І.Українець, Н.Е.Фролова, І.М.Силка // Харчова промисловість. – 2009. – №8. – С. 96–99.