



**Н.Е. Фролова, К.А. Науменко, А.І. Українець, В.О. Усенко**

Національний університет харчових технологій, Київ

## **МІКРОЛАБОРАТОРНА УСТАНОВКА ДОСЛІДЖЕННЯ АРОМАТИЧНОЇ СКЛАДОВОЇ СОКІВ ТА ЕКСТРАКТІВ З РОСЛИННОЇ СИРОВИНИ**



*Наведені результати досліджень ароматформуючих речовин рослинної сировини з використанням мікролабораторної установки. Конструкція та принципи дослідження передбачають адсорбційне градієнтно-селективне концентрування ароматичних речовин з послідуною термодесорбцією безпосередньо у газохроматографічну систему, чим забезпечується достовірна інформація про якісний та кількісний склад ароматформуючих речовин предмету дослідження, що є необхідним як для поповнення інформаційної бази, так і для практичного використання у виробничих умовах при вивченні адсорбційно-десорбційних циклів.*

*Ключові слова: ароматформуючі речовини, рослинна сировина, концентрування, адсорбція, термодесорбція, газова хроматографія.*

Рослинна сировина є джерелом натуральних ароматформуючих речовин (АР). Продукти її переробки — соки, екстракти та концентрати — широко використовуються як самостійні харчові продукти, так і як носії АР фруктових, ягідних, пряних, трав'яних ароматів тощо.

Ароматизація харчових продуктів концентрованими натуральними АР з рослинної сировини значно підвищує конкурентоспроможність продукції як на вітчизняному, так і на світовому ринках.

Відомо, що під час температурно-вакуумного упарювання соків та екстрактів виділяється, а отже втрачається значна частина АР, і отриманий продукт за своїм ароматом значною мірою відрізняється від вихідного соку або екстракту, чим обумовлена необхідність їх уловлювання, концентрування та зберігання у вигляді

аромоконцентрату. Отримання якісних аромоконцентратів потребує максимального збереження як якісного складу, так і кількісного співвідношення АР. Дослідження якісного та кількісного складу АР плодів почалось від 1944 року, коли була випущена перша промислова установка для отримання концентрату яблучного соку. В подальшому вивчення АР супроводжувалося та поєднувалося зі швидким розвитком аналітичних методів дослідження — газохроматографія, мас-спектрометрія, поляриметрія тощо.

### **ПОСТАНОВКА ЗАДАЧІ ТА ШЛЯХИ ЇЇ ВИРІШЕННЯ**

Метою даного дослідження є розробка мікроустановки для дослідження якісного складу та кількісного співвідношення компонентів легкої ароматичної складової, що утворюється під час концентрування соків та екстрактів з використанням газохроматографічної системи.

У ході інформаційних [1–3] і наших аналітичних досліджень встановлено, що АР рос-



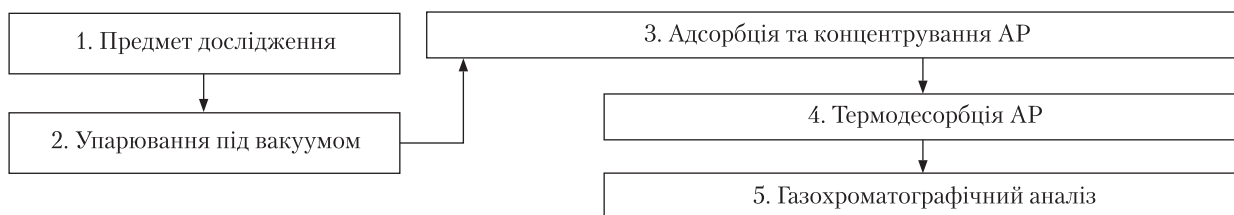


Рис. 1. Принципова схема досліджень ароматичних речовин

линної сировини представлені широким колом органічних сполук. Узагальнивши отримані дані, ми запропонували розділити АР соків та екстрактів з рослинної сировини на такі групи:

- + *спирти алифатичні* — етанол, пропанол, бутанол, амілові, гексенол тощо та *ароматичні* — бензиловий, фенілетиловий, фенілпропіловий і т. ін.;
- + *прості та складні ефіри* — етилацетат, пропілацетат, ізоамілацетат, ефіри терпенів і т. ін.;
- + *альдегіди та кетони алифатичні* — нонаналь, дециловий і т. ін. та *ароматичні* — бензойний, куміновий, коричний і т. ін.;
- + *карбонові кислоти* — міристинова, пальмітинова, геранієва;
- + *терпенові сполуки*

1) *моно- та сесквітерпенові вуглеводні* — мірцен, лімонен, терпінолен, фелландрен; бісаболлен, кадінен, каріофелен і т. ін.;

2) *терпенові та сесквітерпенові спирти* — ліналоол, гераніол, терпінеол, борнеол тощо;

3) *моно- та бітерпенові кетони* — ментон, піперитон, туйон, камфора тощо;

4) *терпенові лактони*.

Для дослідження АР сучасна наука використовує метод газової хроматографії. Однак вивчення АР соків та екстрактів безпосередньо газохроматографічним аналізом не забезпечує достовірних результатів. Це зумовлено незначною концентрацією АР в максимально допустимій для газохроматографічного аналізу пробі, що вимагає попереднього концентрування АР — продувкою інертним газом, екстракцією рідкою вуглекислою, селективною екстракцією, сорбцією різними сорбентами [4, 5].

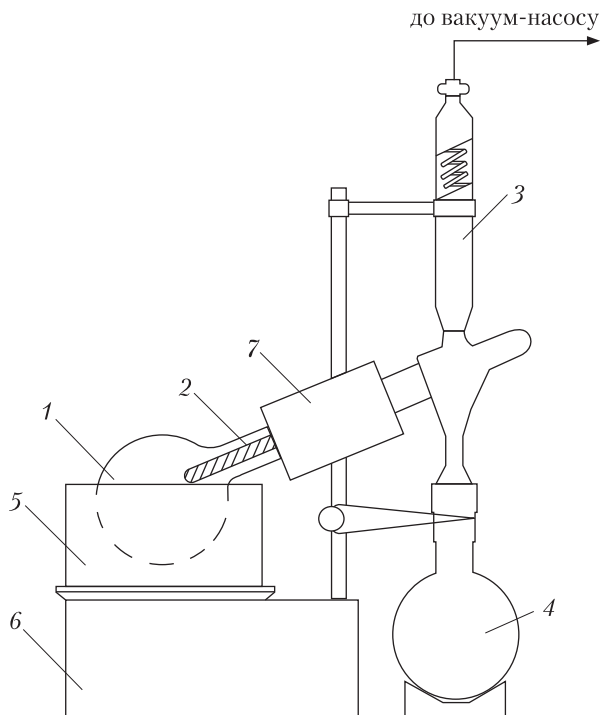
При цьому істотні результати можна отримати газохроматографічним аналізом безпосередньо парової фази соку або екстракту, яка вводиться у кількості 1–2 мл безпосередньо у випарник хроматографа. Це забезпечує практичну безвтратність АР, що підвищує точність аналізу. Водночас мусимо констатувати, що повною мірою у парову фазу переходять лише АР, що стають леткими за максимально допустимої температури нагріву пробі, яка не викликає жодних хімічних змін.

Саме ці обставини зумовили дослідити можливість використання адсорбційного концентрування АР з газового середовища з десорбцією безпосередньо в газохроматографічну систему [6].

Таким чином, достовірне визначення якісного та кількісного складу АР соків та екстрактів може бути забезпечене, *по-перше*, адсорбцією та сконцентруванням АР вихідного продукту, *по-друге*, термодесорбцією АР з безвтратним їх переведенням до газохроматографічної системи з наступним аналізом.

На рис. 1. показано принципову схему мікролабораторної установки для дослідження АР. Принципова схема реалізована в мікролабораторній установці, апаратурне оформлення якої передбачало використання роторного випарника, працюючого під вакуумом. Це дало можливість створити умови переходу більшої частини АР у паровий простір з наступною адсорбцією АР у мікроколонці-концентраторі, яка за своєю конструкцією є металевою тонкостінною трубкою розмірами 5 × 80 мм. При цьому окрім високої кратності концентрування пробі забезпечується і прийнятна збереженість хімічного складу як АР, так і інших біологічно активних





**Рис. 2.** Апаратурне оформлення мікроработорної установки, працюючої у режимі концентрування та адсорбції ароматичних речовин: 1 – випарювальна колба роторного випарника; 2 – адсорбційна мікроколонка-концентратор; 3 – холодильник; 4 – приймач дистиляту; 5 – станина з нагрівальним елементом; 6 – пристрій живлення роторного випарника; 7 – привід роторного випарника

речовин (БАР). Режими упарювання становили: температура –  $50\div 60$  °С, залишковий тиск – 0,01 МПа. Апаратурне оформлення мікроработорної установки, працюючої у режимі упарювання та адсорбції АР, показано на рис. 2. Температуру адсорбції підтримували на рівні температури кипіння АР, враховуючи значення залишкового тиску. Це запобігає конденсації АР та парів води або спирту на адсорбційній поверхні, перевантаженні її молекулами води та спирту, можливого проскакування АР.

На основі проведеної оцінки адсорбційно-десорбційних властивостей окремих адсорбентів було встановлено ефективність градієнтно-селективного вловлювання АР. Введений термін «*градієнтна селективність*» означає поступову зміну по довжині колонки селектив-

ності адсорбції АР за обраними фізико-хімічними характеристиками внаслідок підбору відповідних адсорбентів. Це забезпечує послідовний розподіл АР по довжині адсорбційної колонки-концентратора і дає можливість максимально вловлювати їх поверхнею адсорбції колонки-концентратора, і, як наслідок, полегшувати процес десорбції. В дослідженнях використовувалися адсорбенти, здатні ефективно втримувати та концентрувати АР з парів води (для соків) або водно-спиртових розчинів (для екстрактів) [5].

Підготовку адсорбційної мікроколонки-концентратора до експерименту проводили за стандартною методикою виготовлення хроматографічних колонок з її адаптацією для безвтратної десорбції АР з адсорбенту.

Центральне місце у виготовленні мікроколонки займає підготовка адсорбентів і наступне її заповнення. Однією з важливих передумов ефективності роботи такої колонки є відсутність значних перепадів тисків на вході та виході з неї, що може викликати осередки вихрової дифузії, створювати великий опір та порушувати сталу швидкість газу-носія. Було встановлено, що мікроколонку-концентратор доречно заповнювати однорідними частинками адсорбентів діаметром  $0,5\div 0,6$  мм.

Не менш важливою частиною досліджень було забезпечення повноцінної і легкої десорбції АР з адсорбованої поверхні. Було встановлено доцільність проведення десорбції АР тепловим полем у потоці азоту. Такий спосіб є безпечним та технічно виправданим, оскільки дозволяє виділити хімічно чисті компоненти без структурних змін та повністю регенерувати адсорбент у потоці азоту.

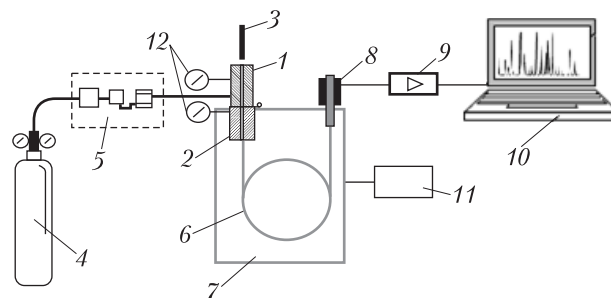
Пропонуємо розроблену нами принципову блок-схему установки для термодесорбції АР, наведену на рис. 3. Повний перехід ароматичних речовин забезпечується конструктивними особливостями мікроколонки-концентратора, яка конусоподібним нижнім кінцем щільно з'єднується з хроматографічною колонкою, а різьбовий верхній кінець пристосований для її



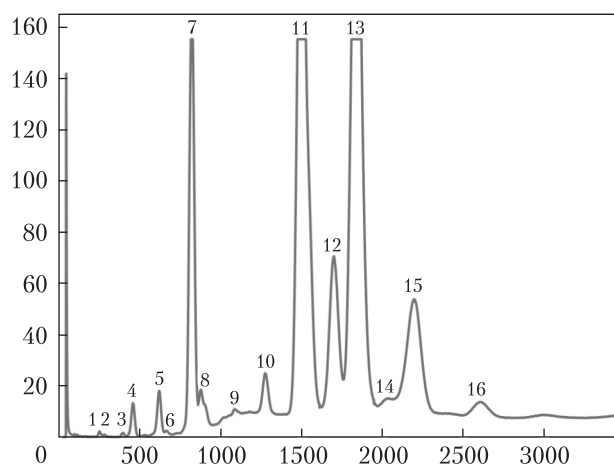
введення у десорбційну камеру. Така конструкція дає можливість в експерименті і у виробничих умовах швидко і результативно змодельовувати і дослідити практично безвартний адсорбційно-десорбційний цикл вловлювання і десорбції АР при концентруванні дослідного зразка соку, екстракту.

Доцільно виділити важливі особливості роботи мікролабораторної установки:

- ✦ збільшення динамічної ємності адсорбційної поверхні мікроколонки-концентратора за рахунок використання градієнтно-селективного вловлювання АР за їх селективністю;
- ✦ забезпечення практично безвартної термодесорбції АР в газохроматографічну колонку завдяки щільному з'єднанню колонки-концентратора з газохроматографічною системою;
- ✦ програмування температури десорбції у межах від 80 до 450 °С;
- ✦ можливість регулювання та контролю швидкості потоку газу-носія через десорбційну та продувну камеру термодесорбера;
- ✦ забезпечення попередньої продувки адсорбента газом-носієм у продувній камері для витіснення з його поверхні молекул кисню, здатних окислювати АР під час термодесорбції, завдяки конструкції термодесорбера;
- ✦ регенерація адсорбенту відбувається у десорбційній камері, а підготовка мікроколонки до наступного аналізу — у продувній камері термодесорбера.



**Рис. 3.** Принципова блок-схема мікролабораторної установки для термодесорбції ароматичних речовин: 1 — продувочна камера десорбера; 2 — десорбційна камера десорбера; 3 — шток; 4 — балон із стисненим газом-носієм; 5 — блок газопідготовки; 6 — хроматографічна колонка; 7 — термостат колонки; 8 — детектор; 9 — підсилювач електричного струму; 10 — реєструючий пристрій; 11 — регулятор температур



**Рис. 4.** Хроматограма концентрату ароматичних речовин м'яти перцевої

Склад ароматичних речовин, виділених з екстракту м'яти перцевої

№ піка	Компонент	Вміст, %	№ піка	Компонент	Вміст, %
1	$\alpha$ -пінен	0,02	9	неідентифікований	0,1
2	неідентифікований	0,005	10	1,8-цинеол	1,01
3	камфен	0,06	11	ментон	25,94
4	$\beta$ -пінен	0,57	12	ізоментон+неоментон	5,64
5	<i>n</i> -цимен	0,82	13	ментол	45,68
6	неідентифікований	0,004	14	неідентифікований	0,005
7	лімонен	11,23	15	ментилацетат	4,2
8	неідентифікований	0,59	16	каріофілен	—



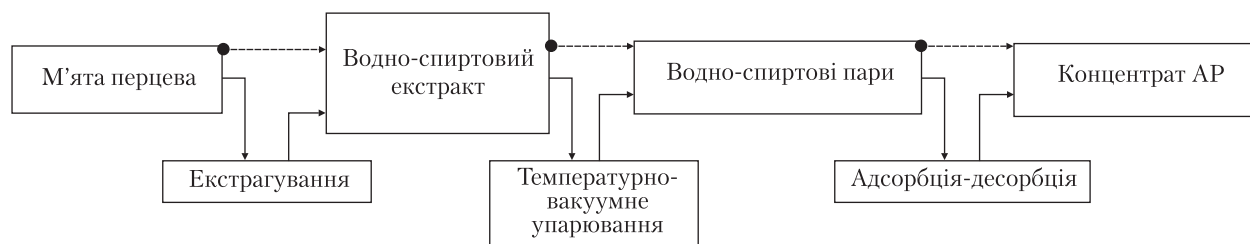


Рис. 5. Послідовність операцій отримання концентрату ароматичних речовин м'яти перцевої

Представлена мікролабораторна установка використовується як для досліджень ароматичної складової соків та екстрактів з рослинної сировини з проведенням газохроматографічного аналізу їхнього складу, так і для вивчення можливостей адсорбентів вловлювати і десорбувати АР різних сталих фізико-хімічних характеристик (молекулярної маси, розмірів, полярності).

#### ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ

Об'єктом дослідження було обрано водно-спиртовий екстракт листя м'яти перцевої.

М'ята перцева (*Mentha piperita*) – багаторічна рослина, що широко використовується у харчовій промисловості, фармакології та медицині. Листя містить ефірну олію (1,5÷3,5 %) та комплекс БАР. Основний компонент м'ятної олії – *ментол* – володіє антисептичною, знеболюючою і подразнюючою властивістю. Доведено перспективність концентрованих екстрактів та напоїв м'яти перцевої для харчової промисловості та фармації.

Для отримання екстракту проводили 7-добове настоювання висушеного та подрібненого листя м'яти перцевої з 70%-им водно-спиртовим розчином у співвідношенні *сировина* : *розчин* 1 : 5. Отриманий екстракт володіє приємним яскраво вираженим м'ятним ароматом свіжих тонів. Другий настій листя м'яти має легкий м'ятний аромат.

Дослідження АР, що виділялися при упарюванні екстракту, здійснювали за схемою, наведеною на рис. 1. Було отримано хроматограму концентрату АР м'яти перцевої, яка наведена на рис. 4.

Кількісне співвідношення АР, виділених з екстракту м'яти перцевої, визначено методом нормалізації; якісне – шляхом ідентифікації за індексами Ковача. Результати обробки хроматограми програмою «Хромпроцесор 7» наведено у таблиці.

Дослідженнями встановлено перехід у паровий простір ароматичних речовин з температурою кипіння більше навіть за 200 °С: *ментол* – 216 °С, *ізоментон* – 218 °С, *ментилацетат* – 227–228 °С тощо, що відбувається через збільшення леткості АР за рахунок використання водно-спиртового екстрагування та температурно-вакуумного упарювання. Отримані результати щодо складу АР екстракту м'яти перцевої вказують на наявність у значних кількостях таких компонентів, як ментол (49,81 %) та ментон (25,94 %) із запахом м'яти та лімонен (11,33 %) з лимонним ароматом. Дані якісного аналізу відповідають сучасним відомостям про склад АР м'яти перцевої, кількісний склад має деякі розбіжності, що пояснюється зовнішніми факторами впливу на ароматоформування рослини та викликає необхідність проведення досліджень на представленій мікролабораторній установці.

Отже, переробкою м'яти перцевої за нижченаведеною схемою (рис. 5) з використанням мікролабораторної установки можна отримати природний концентрат АР і провести його дослідження.

#### ВИСНОВКИ

Таким чином, запропонована мікроустановка дає можливість оперативно отримувати та





проводити аналіз якісного та кількісного складу АР. Установка перспективна для систематичних досліджень ароматичних властивостей фруктових та ягідних соків, екстрактів як з пряно-ароматичної, так і з нової ароматичної сировини, а також різних смако-ароматичних композицій рослинного походження. Отримана інформація щодо складу аромату рослинної сировини дасть змогу вирішити питання збереження вихідного натурального аромату в процесі її переробки шляхом розробки нових способів уловлювання та концентрування АР на різних стадіях технологічного процесу.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Шобингер У. Фруктовые и овощные соки / Шобингер У.; перевод с нем. — М.: Профессия, 2004. — 750 с.
2. Смирнов Е.В. Пищевые ароматизаторы / Химия и технология пищевых продуктов. Аромат пищевых продуктов растительного происхождения. Всероссийский институт научной и технической информации, 1993, Т. 5. — М.: Профессия, 2008. — 734 с.
3. Другов Ю.С. Газохроматографическая идентификация загрязнений воздуха, воды, почвы и биосред. Практическое руководство / Другов Ю.С., Зенкевич И.Г., Родин А.А., 2-е изд., перераб. и доп. — М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2010. — 528 с.
4. Українець А.І. Новий підхід до вирішення проблеми вловлювання ароматичних речовин при концентруванні соків та екстрактів / А.І.Українець, Фролова Н.Е., Науменко К.А. // Донецький вісник технології та обладнання харчових виробництв. — 2009. — № 22. — С. 226–231.
5. Науменко К.А. Підбір і оцінка адсорбентів для уловлювання ароматичних речовин під час концентрування соків та екстрактів / Науменко К.А., Фролова Н.Е., Українець А.І., Усенко В.О. // Наукові праці НУХТ. — 2010. — № 33. — С. 68–70.

Н.Э. Фролова, К.А. Науменко,  
А.И. Українець, В.А. Усенко

#### МИКРОЛАБОРАТОРНАЯ УСТАНОВКА ИССЛЕДОВАНИЯ АРОМАТИЧЕСКОЙ СОСТАВНОЙ СОКОВ И ЭКСТРАКТОВ ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

Представлены результаты исследований ароматобразующих веществ растительного сырья с использованием микролабораторной установки. Конструкция и принципы исследования предусматривают адсорбционное градиентно-селективное концентрирование ароматических веществ с последующей термодесорбцией непосредственно в газохроматографическую систему. Это даёт достоверную информацию про качественный и количественный состав ароматобразующих веществ предмета исследования, что необходимо как для пополнения информационной базы, так и для практического использования в промышленных условиях при изучении адсорбционно-десорбционных циклов.

*Ключевые слова:* ароматобразующие вещества, растительное сырьё, концентрирование, адсорбция, термодесорбция, газовая хроматография.

N.E. Frolova, K.A. Naumenko, A.I. Ukrainets, V.A. Usenko

#### MICRO-LABORATORY UNIT FOR RESEARCH OF AROMATIC COMPONENT IN JUICES AND EXTRACTS FROM PLANT RAW MATERIAL

The results of herbal aromatic substances using micro-laboratory unit are presented. The design and principles of the research provide adsorption gradient-selective concentration of aromatic component with the subsequent thermal desorption directly into the gas-chromatographic system. This gives adequate information about the qualitative and quantitative composition of aromatic component of substances, which is necessary both for completing the information base and practical use in industrial conditions during the study of adsorption-desorption cycles.

*Key words:* aromatic substances, plant raw materials, concentration, adsorption, thermal desorption, gas chromatography.

Надійшла до редакції 24.01.11

