

УДК 665.52

## ІННОВАЦІЙНІ ПІДХОДИ ДО ВИРОБНИЦТВА НАТУРАЛЬНИХ АРОМАТИЗАТОРІВ

Силка І.М.

Національний університет харчових технологій

У статті розглянуто нові підходи до виробництва натуральних ароматизаторів з ефіроолійної сировини. Досліджено асортимент сировини для виробництва ароматизаторів, яка містить ароматичні речовини оригінального аромату. Представлені результати теоретично розрахованих та практично відпрацьованих режимів фракційної перегонки ефірної олії кмину звичайного. Проведено газохромографічний аналіз ефірної олії кмину та продуктів її переробки.

**Ключові слова:** ароматизатор, ефірна олія, кмин звичайний, фракційна перегонка.

**Постановка проблеми.** Завдяки успіхам сучасної хімії, кількість синтезованих ароматичних речовин постійно зростає. Багато з них володіють тонким ароматом, добре імітують запах натуральних ефірних олій і подібні за хімічним складом (ідентичні натуральним). Інші синтетичні ароматизатори мають оригінальний своєрідний аромат, який не має аналогів у природі. Багато компонентів, які входять до композицій штучних ароматизаторів, зовсім чужі людському організму і потребують досконалого та поглибленого вивчення.

На теперішній час вивчена дія на організм далеко не всіх синтетичних ароматичних речовин, а особливо їх композицій, які можуть проявляти комбіновану дію [1]. Хоча ароматизатори порівняно з іншими класами харчових добавок, як правило, використовують в значно менших концентраціях, це не гарантує повної безпеки для здоров'я людей.

Постійне нарощування виробництва штучних ароматизаторів та поширення їх використання населенням, їхня токсичність, негативний вплив на обмін речовин, наявність віддалених ефектів свідчать про необхідність зменшення їх використання [2]. Тому, виробництву натуральних ароматизаторів надається все більшої уваги як за кордоном, так і в Україні.

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** Натуральні ароматичні речовини забезпечують ви-

соку якість і приємний смак виробів. Головними країнами, які ведуть активне патентування винаходів по натуральним ароматизаторам і способам їх введення в харчові продукти виступають США, Японія, Англія, Швейцарія, ФРН, Франція.

Як свідчить практика, для створення нових ароматизаторів необхідно: висококваліфікований персонал, інноваційні розробки орієнтовані на потреби клієнтів, дослідження з урахуванням передових тенденцій в області харчових технологій, постійний зв'язок з технологами харчових підприємств.

Комерційний успіх сучасного підприємства-виробника, за свідченнями виробників ароматизаторів [3], визначається наявністю фахівців здатних розробляти і розвивати інноваційні процеси за рахунок створення нових технологій, форм та способів організації виробництва.

Одним із сучасних напрямів виробництва натуральних ароматизаторів є удосконалення переробки ефіроолійної сировини. В Україні вивченням та застосуванням нових малопоширених рослин займаються Нікітський ботанічний сад (Ялта) та Національний ботанічний сад ім. Н.Н. Гришко НАН України (Київ), де особливу увагу приділяють групі ефіроолійних рослин [4].

Переробленням рослинної сировини з виділенням ароматичних речовин займаються заводи, оснащені дистиляційними, екстракційними та іншими необхідними установками. Не дивля-

чись на те, що рослинна біомаса відноситься до відновлюваних природних ресурсів, питання її комплексної переробки актуальні як з економічної точки зору, так і з екологічної позиції. Одним з найбільш перспективних напрямків перероблення ефіроолійної сировини є виробництво ароматизаторів.

**Виділення невіршених раніше частин загальної проблеми.** Встановлено, що перспективною сировиною для отримання ароматизаторів може бути ряд ефіроолійних рослин, які можна поділити за запахом на три групи: гвоздичні, пряні, ароматичні. Історично так склалося, що у харчовій промисловості найчастіше використовують рослини гвоздичних та прямих запахів: кмин звичайний, коріандр посівний, кріп, чабер садовий, полин лимонний, майоран садовий. М'ята котяча, шавлія мускатна, васильки еugenolні та м'ята перцева в більшій мірі використовуються в фармакології. Однак, особливого інтересу набувають і рослини ароматичної групи, властивості яких ще не до кінця досліджені.

Для вдалого впровадження ефіроолійної рослини у виробництво натуральних ароматизаторів обов'язковою умовою є високий вміст ефірних олій. До таких ефіроносів можна віднести кмин звичайний, коріандр посівний, змієголовник молдавський та полин лимонний. Аромат та вміст основних ароматичних речовин приведено в табл. 1.

Таблиця 1  
Хімічний склад ефірних олій та їх ароматичні характеристики

Ефірна олія	Основні компоненти	Вміст, % мас	Аромат
Кмину	l-карвон d-лімонен	50...60 30...40	кминний лімонний
Коріандру	d-ліналоол α-пінен гераніол	67...70 7...10 10	коріандровий хвойний трояндковий
Змієголовника молдавського	цитраль гераніол	20...40 30	цитрусовий трояндковий
Полину лимонного	ліналоол гераніол цитраль	15...20 10 40	квітковий трояндковий цитрусовий

Незважаючи на необхідність та економічну обґрунтованість, ефіроолійна галузь промисловості на сьогодні знаходиться у стані занепаду. Підприємства, які приносили раніше великі прибутки економіці Криму та України, дійшли до критичного стану і не можуть забезпечити нормальну діяльність своїх трудових колективів, змушені скорочувати виробництво.

Рішенням цих проблем є впровадження сучасних технологічних рішень, проведення технічного переоснащення діючих підприємств з переходом на тепло- й електрозберігаюче обладнання, впровадження автоматизованих систем управління і контролю, сучасних методів управління виробництвом, комплексне використання сировини.

**Формулювання цілей статті.** У даній статті запропоновано нові підходи до удосконалення перероблення ефіроолійної сировини з метою отримання натуральних харчових ароматизаторів. Предметом дослідження виступає ефіроолійна рослина, а саме кмин звичайний та продукти її переробки.

**Виклад основного матеріалу дослідження.** Кмин звичайний відноситься до промислової ефіроолійної сировини, культивується в багатьох європейських країнах в тому числі в Україні. Головним товарним продуктом є насіння, яке широко використовується як пряність у хлібопекарстві, сироробстві, консервуванні та лікєро-горілчаному виробництві.

Для успішного впровадження нових ефіроолійних культур у виробництво ароматизаторів необхідне детальне вивчення складу та фізико-хімічних властивостей ефірних олій цих рослин. Вміст ефірної олії в насінні кмину звичайного коливається в межах 4,0...6,5% в залежності від сорту рослини, місця вирощування, ступеню зрілості насіння. До складу ефірної олії входить близько 50 ароматичних речовин, основними з яких є карвон та лімонен. Їх загальна кількість становить 87...95%. Промислова ефірна олія зазвичай містить близько 50...65% карвону та до 40% лімонену, а також 1,5...2% дигідрокарвону і дигідрокарвеолу та невелику кількість монотерпенових і сесквітерпенових вуглеводів.

Хімічний склад зразків ефірної олії кмину досліджували методом газової хроматографії на газовому хроматографі «ХРОМ-4» згідно [6].

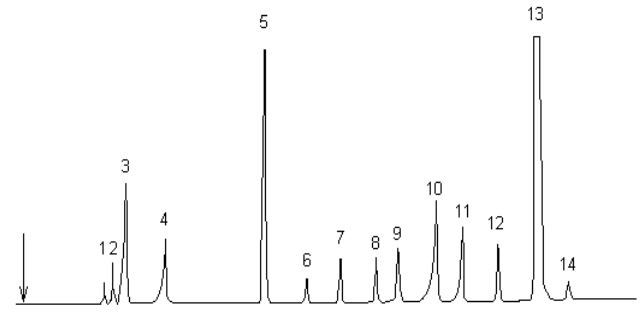


Рис. 1. Хроматограма ефірної олії кмину звичайного

Застосовували тридцятиметрову кварцеву колонку НР-5 (полімер 5% дифеніл – 95% диметилсилоксан) з внутрішнім діаметром 0,25 мм і товщиною плівки нерухокої фази 0,25 μm. Газ-носії – гелій з постійною швидкістю 1 мл/хв. У хроматограф вводили 1 мкл 1...2%-ного спиртового розчину ефірної олії з розділенням потоку 20 : 1. Температура інжектора-випарювача: 280°C. Температура колонки: 50°C (2 хв), 50–200°C (4°C/хв), 200–280°C (20°C/хв), 280°C (5 хв). Було проведено ідентифікацію компонентного складу та розраховувало масові частки складових (табл. 2).

Проведені газохроматографічні дослідження показали, що ефірна олія плодів кмину звичайного складається з двох компонентів лімонену та карвону, які становлять близько 95% від загальної кількості. Тому ефірну олію кмину можна вважати джерелом лимонного (лімонен) та пряного (карвон) напряму аромату.

До класичних методів переробки ефіроолійної сировини відносяться механічний, мацерація, сорбція, екстракція леткими розчинниками та інертними газами, селективна адсорбція та перегонка з водяною парою. Найбільш розповсюдженим є метод парової перегонки, заснований на властивості ефірної олії відганятися з водяною парою. Його доцільно застосовувати

Таблиця 2

## Хімічний склад ефірної олії кмину звичайного

№ на хроматограмі	Назва компоненту	Вміст, % мас	№ на хроматограмі	Назва компоненту	Вміст, % мас
1	$\alpha$ -гуйен	0,01	8	цисепоксилімонен	0,15
2	сабінен	0,04	9	трансепоксилімонен	0,18
3	$\beta$ -мірцен	1,24	10	$\alpha$ -терпінеол	1,06
4	$\rho$ -цимен	0,06	11	дигідрокарвон	0,58
5	лімонен	39,71	12	цискарвеол	0,27
6	ліналоол	0,05	13	карвон	56,39
7	цитраль	0,16	14	каріофілен	0,10

Таблиця 4

## Робочі режими фракційної перегонки ефірної олії кмину

Етапи фракціонування	Температура, °С		Тиск, кПа	Флегмове число
	кубу	дефлегматора		
Прогрівання колонки	50,0...85,0	18...20	2,64	$\infty$
Фракція проміжна 1	85,0...112,0	20...29	1,5	1:7
Фракція 1 (лімонен)	112,0...118,0	29...37	0,5	1:10
Фракція проміжна 2	120,0...130,0	23...30	0,5	1:5
Кубовий залишок / Фракція 2 (карвон)	-	-	-	-

для технології натуральних харчових ароматизаторів, оскільки даний метод, порівняно з попередніми, має ряд значних переваг: вилучення із сировини тільки легких з водяною парою ароматичних речовин; простота апаратурного обладнання, висока продуктивність; не токсичність та пожежобезпечність.

У промисловості для надання ефірним оліям товарного вигляду проводять ряд спеціальних технологічних операцій, серед яких чільне місце посідає фракційна перегонка. Даний метод дозволяє розділити ефірні олії на фракції, збагачені цільовими компонентами, та видалити ароматичні речовини з грубим запахом. Це значно розширює застосування ефірних олій в якості ароматизаторів в різних галузях народного господарства.

У ході досліджень фракційної перегонки ефірної олії кмину звичайного, яку розглядали як бінарну суміш лімонену та карвону, розраховані масові та мольні частки ключових компонентів, продуктивність автоматизованої установки фракційної перегонки по вихідній сировині та дистилляту. Теоретично розраховані режими фракційної перегонки ефірної олії кмину наведені в табл. 3.

Таблиця 3

## Режими фракційної перегонки ефірної олії кмину

Параметри	Значення
Продуктивність автоматизованої установки фракційної перегонки по вихідній сировині	600
Продуктивність автоматизованої установки фракційної перегонки по дистилляту, мл/добу	240
Тиск, кПа	0,5...1,5
Температура колонки, °С	Не більше 200
Флегмове число $R_{\min}$	6,62
Флегмове число дійсне $R$	8,6...9,93
Число теоретичних тарілок мінімальне $n_{\min}$	9
Коефіцієнт корисної дії автоматизованої установки фракційної перегонки, %	0,65
Число теоретичних тарілок дійсне $n_d$	13

За теоретично розрахованими режимами проводили сплановане розділення ефірної олії кмину на дві фракції: фракція 1, в якій згідно заданих умов повинно міститися 95% мас. лімонену, фракція 2, в якій міститься 96,8% мас. карвону. У ході проведення серії фракційних перегонки ефірної олії кмину були встановлені робочі режими (табл. 4).

Представлені режими фракційної перегонки дозволяють розділити ефірну олію кмину відповідно попередньому плану, тобто на дві фракції: фракція 1 (лімонен) та фракція 2 (карвон). Однак, у ході досліджень виникає потреба відокремити проміжні фракції, які містять решту ароматичних речовин, що присутні в ефірній олії.

Особливу увагу було надано на зміну органолептичних властивостей в залежності від температурних режимів перегонки та кількості відібраних фракцій. Результати перегонки ефірної олії кмину представлені у табл. 5.

При фракційній перегонці багатокомпонентних сумішей прийнято зображати процес графічно, а саме лініями залежності «температура кипіння – відсоток відбору», які називають кривими розгонки або кривими фракційного складу (рис. 2).

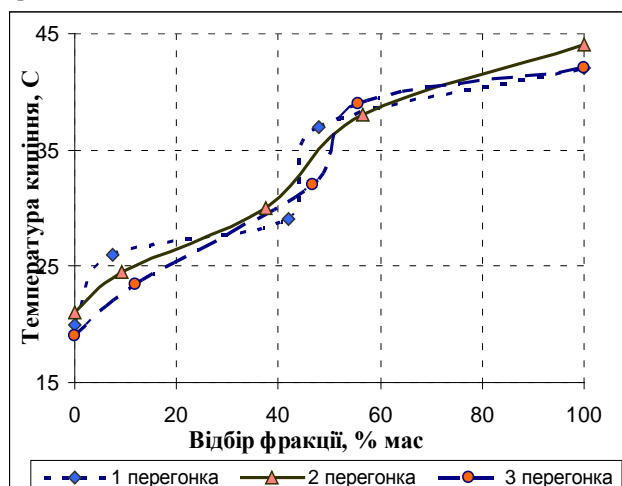


Рис. 2. Криві фракційної перегонки ефірної олії кмину

Характеристика фракцій ефірної олії кмину

Серія перегонки	Номер фракцій	Температурні інтервали кипіння, °С	Тиск, кПа	Кількість відібраної фракції, мас%	Напрям аромату фракції
1	1	26-29	2,64	7,4	Аромат свіжості
	2	29-37	2,64	34,6	Аромат лимону та апельсину
	3	37-42	2,64	5,8	Цитрусовий аромат із тоном кмину
	Кубовий залишок	–	–	52,2	Кминний аромат
2	1	24-30	1,5	10,2	Злагожене поєднання аромату герані з лимонними тонами
	2	30-38	1,5	28,4	Запах лимону
	3	38-44	1,5	18,8	Приємне поєднання цитрусових та кмину
	Кубовий залишок	–	–	45,6	Насичений аромат зрілого насіння кмину
3	1	24-32	0,5	11,8	Аромат лимонної шкірки з пряними відтінками
	2	32-39	0,5	34,8	Насичений пряний аромат лимону
	3	39-42	0,5	9,0	Кминний аромат з лимонними тонами
	Кубовий залишок	–	–	44,4	Насичений терпко-пряний аромат кмину з цитрусовими нотами

При чіткому розділенні суміші отримують криві істинних температур кипіння (криві ІТК), а при нечіткому розділенні – криві фракційної розгонки [8]. На рис. 2 показані графіки залежності температури кипіння від кількості відбору фракцій при залишковому тиску, тобто криві фракційних перегонки ефірної олії кмину. Неспівпадання графіків свідчить про багатоваріантність процесу фракційної перегонки навіть при незначних змінах температурних режимів, а відповідно і різноманітність хімічного складу отриманих фракцій.

За результатами сенсорного аналізу встановлено, що оптимальним варіантом слід вважати другу серію перегонки ефірної олії кмину (див. табл. 6). Саме за таких режимів виділяється чотири фракції гармонійного аромату. Аналіз компонентного складу кожної фракції проводили методом високоефективної газорідинної хроматографії за умовами наведеними вище по тексту, що давало можливість спостерігати за динамікою збагачення фракцій ключовими компонентами. Результати хроматографічного дослідження представлено на рис. 3.

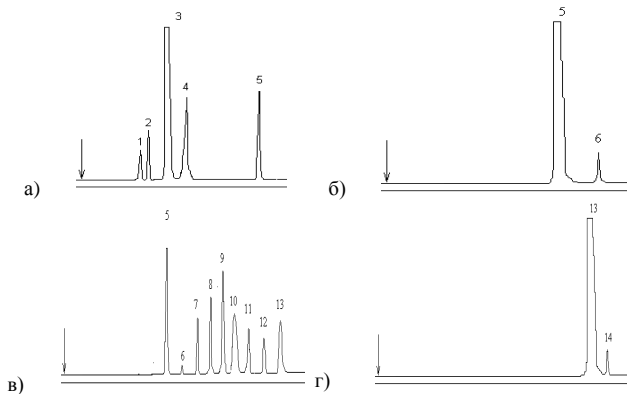


Рис. 3. Хроматограми фракцій ефірної олії кмину: а) фракція 1, б) фракція 2, в) фракція 3, г) фракція 4

Вміст компонентів фракцій ефірної олії кмину (табл. 6) представлено відповідно номерів на хроматограмі.

Таблиця 6

Хімічний склад фракцій ЕО кмину, % мас

№ на хроматограмі	Назва компонента	Фракція 1	Фракція 2	Фракція 3	Фракція 4
1	$\alpha$ -туйен	5,32	-	-	-
2	сабінен	10,53	-	-	-
3	$\beta$ -мірцен	53,72	-	-	-
4	$p$ -цимен	13,4	-	-	-
5	лімонен	17,03	95,19	17,21	2,8
6	ліналоол	-	3,81	0,6	-
7	цитраль	-	-	5,85	-
8	цисепоксилімонен	-	-	7,46	-
9	трансепоксилімонен	-	-	9,68	-
10	$\alpha$ -терпінеол	-	-	22,54	-
11	дигідрокарвон	-	-	11,47	-
12	цискарвеол	-	-	8,68	-
14	каріофілен	-	-	-	0,8

З даних таблиці можна відзначити, що основними компонентами фракцій є: 1 фракція –  $\beta$ -мірцен, 2 фракція – лімонен, 3 фракція –  $\alpha$ -терпінеол, 4 фракція – карвон. Ці ароматичні речовини обрано ключовими компонентами і подальші дослідження спрямовані на максимальне збагачення цими речовинами відповідних фракцій, що забезпечить стабільність і виражену тональність аромату готових ароматизаторів.

Результати хроматографічного аналізу фракцій ефірної олії кмину показали, що спланованому на початку складу відповідає фракція 2 та кубовий залишок першої серії розгонки.

**Висновки і пропозиції.** За результатами роботи, крім температурних режимів встановлювалися органолептичні характеристики отриманих фракцій та перспективність їх використання при створенні нових ароматизаторів.

Встановлено, що аромат фракцій змінюється залежно від температурних режимів. При цьому встановлено, що тривалість одного дослідження фракційної перегонки 200 мл ефірної олії кмину

становить 8...10 год. Тому для повного планування їх складу існуючих розрахунків не достатньо, оскільки в них відсутній етап визначення температурних режимів фракційної перегонки, які необхідно встановлювати дослідним шляхом.

Для промислового отримання фракцій спланованого компонентного складу й аромату необ-

хідно попередньо проводити серію паралельних дослідів для встановлення чітких значень технологічних режимів, а саме визначення температур кипіння фракцій. З огляду на це, подальші дослідження будуть скеровані на пошук нових способів визначення температурних режимів фракційної перегонки ефірних олій.

### Список літератури:

1. Grundschober F. European and International Flavour Regulations / F. Grundschober // Instrumental analysis of food. – 2002. № 5 – P. 1–16.
2. Векуа Д. А. Ароматное путешествие Del'Ar / Д. А. Векуа // Пиво и напитки. – 2008. – № 1. – С. 36–37.
3. Борисенко Е. В. Инновационные технологии при производстве пищевых ароматизаторов / Е. В. Борисенко // Пищевая промышленность. – 2007. – № 9. – С. 42–43.
4. Кротова И. Возможности рационального использования эфиромасличных растений / Ирина Кротова, Александр Ефремов // Химия растительного сырья. – 2002. – № 3. – С. 29–33.
5. Фролова Н. Е. Використання малопоширених видів пряно-ароматичних рослин у виробництві ароматизаторів / Фролова Н. Е., Силка І. М. // Актуальні проблеми розвитку харчових виробництв, ресторанного господарства і торгівлі: всеукр. наук.-практ. конф. молодих вчених і студентів, 20 квітня 2010 р.: тези доп. – Х., ХДУХТ, 2010. – 154 с.
6. Олії ефірні. Загальні настанови щодо хроматографічних профілів: ДСТУ ISO 11024-1:2005. – [Чинний від 2005-01-10]. – К.: Держспоживстандарт України, 2005. – 42 с. – (Національний стандарт України).
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. 30.06.05; опубл. 15.12.05, Бюл. № 15.
8. Коган В. Б. Равновесие между жидкостью и паром / Коган В. Б., Фридман В. М., Кафаров В. В. – Л.: Наука, 1976. – 645 с.

#### Сылка И.Н.

Национальный университет пищевых технологий

### ИННОВАЦИОННЫЕ ПОДХОДЫ К ПРОИЗВОДСТВУ НАТУРАЛЬНЫХ АРОМАТИЗАТОРОВ

#### Аннотация

В статье рассмотрено новые подходы к производству натуральных ароматизаторов с эфиромасличного сырья. Исследовано ассортимент сырья для производства ароматизаторов, которое содержит ароматические вещества оригинального аромата. Представлены результаты рассчитанных теоретически и отработанных практически режимов фракционной перегонки эфирного масла тмина обыкновенного. Проведено газохроматографический анализ эфирного масла тмина и продуктов его переработки.

**Ключевые слова:** ароматизатор, эфирное масло, тмин обыкновенный, фракционная перегонка.

#### Silka I.N.

National University of Food Technologies

### INNOVATIVE APPROACHES TO THE PRODUCTION OF NATURAL FLAVORINGS

#### Summary

The article is devoted to current issues of new approaches to the production of natural flavors from aromatic raw materials. Investigated range of raw materials which contains original aromas for production of natural food flavors. The results of fractional distillation of essential oil from thymus vulgaris were calculated theoretically and verified practically. The gaschromatographic analysis of of essential oil from thymus vulgaris and its refined products was conducted.

**Keywords:** flavor, essential oil, thymus vulgaris, fractional distillation.