

Учреждение образования
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ»

В. С. Болтовский, В. А. Флейшер

ТЕХНОЛОГИЯ НАТУРАЛЬНЫХ ЭФИРНЫХ МАСЕЛ И СИНТЕТИЧЕСКИХ ДУШИСТЫХ ВЕЩЕСТВ

*Рекомендовано
учебно-методическим объединением высших учебных заведений
Республики Беларусь по химико-технологическому образованию
в качестве пособия для студентов высших учебных заведений,
обучающихся по специальности 1-48 02 01 «Биотехнология»
специализации 1-48 02 01 03 «Технология жиров, эфирных масел
и парфюмерно-косметических продуктов»*

Минск 2009

УДК 665.52.011(075.8)

ББК 35.68я73

Б79

Р е ц е н з е н т ы:
кафедра аналитической химии Белорусского
государственного университета;
доктор химических наук, заведующий лабораторией
органического катализа ГНУ «Институт физико-органической
химии НАН Беларуси» *Н. Г. Козлов*

Все права на данное издание защищены. Воспроизведение всей книги или ее части не может быть осуществлено без разрешения учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет».

Болтовский, В. С.

Б79 Технология натуральных эфирных масел и синтетических душистых веществ : пособие для студентов специальности 1-48 02 01 «Биотехнология» специализации 1-48 02 01 03 «Технология жиров, эфирных масел и парфюмерно-косметических продуктов» / В. С. Болтовский, В. Л. Флейшер. – Минск : БГТУ, 2009. – 182 с.

ISBN 979-985-434-920-6

В пособии рассмотрены важнейшие виды эфиромасличного сырья, его характеристики, классификация, требования к приемке и хранению. Приведены основы биосинтеза некоторых компонентов эфирных масел, рассмотрены теоретическая база процессов и технологии производства эфирных масел, а также технологические схемы переработки некоторых видов эфиромасличного сырья. Даны основные способы получения синтетических душистых веществ, описаны химизм процессов, условия протекания реакций и технологии их получения.

УДК 665.52.011(075.8)

ББК 35.68я73

ISBN 979-985-434-920-6

© УО «Белорусский государственный технологический университет», 2009

© Болтовский В. С., Флейшер В. Л., 2009

ВВЕДЕНИЕ

Натуральные эфирные масла и синтетические душистые вещества широко применяются в качестве пахучих компонентов, ароматизаторов, лекарственных препаратов в пищевой, парфюмерно-косметической и фармацевтической промышленности, медицине, бытовой химии и других отраслях производства для получения туалетного мыла, косметических изделий, одеколona, духов, моющих средств и других необходимых человеку продуктов.

Применение природных душистых веществ известно с древнейших времен развития человечества, чему способствовало широкое их распространение в природе: они содержатся в эфирных маслах, душистых смолах и других сложных органических смесях, выделенных из многочисленных эфиромасличных растений (растений-эфироносков) и продуктов животного происхождения. Еще несколько тысячелетий назад в Древнем Египте извлекали из растений душистые вещества и применяли их в ритуальных обрядах, для умягивания кожи и волос, лечения болезней, сохранения умерших фараонов и богатых людей бальзамированием.

При археологических раскопках в Египте были обнаружены сосуды, изготовленные от трех до пяти тысяч лет тому назад, с остатками душистых мазей, масел и порошков. Так, в гробнице Тутанхамона был найден сосуд, запечатанный египетскими жрецами еще в XIV в. до н. э., содержащий ладан, сохранивший присущий ему запах спустя 3300 лет. Аналогичные сосуды были найдены также в Китае, Индии, Греции.

Растения для приготовления благовоний не только привозили из стран, где они произрастают, но и культивировали в специальных ботанических садах, например, выращивание аниса для получения из него ароматных смесей известно еще с I в. до н. э.

Самым ранним письменным упоминанием об использовании душистых веществ, применяемых в качестве духов, благовоний, заменявших ладан при богослужениях, для успокоения, а также как лекарства от астмы считается «папирус Эберса», написанный в 1500 г. до н. э.

Наибольший размах производство и применение эфирных благовонных масел получило в Древней Греции и в период заката Римской империи, когда греки переняли у египтян искусство получения и применения душистых веществ, а также позднее во времена Средневековья во многом благодаря развитию алхимии, которая внесла значительный вклад в науку, заложив основы создания лабораторной посуды, мето-

дов анализа, получения и применения различных веществ и т. п. Именно алхимики разработали новые направления применения душистых вод и эфирных масел в лечебных целях (ятрохимия), получившие в настоящее время название ароматерапии.

В конце X в. появилось подробное описание методов перегонки эфирных масел, а в XVI в. список полученных эфирных масел составил более ста наименований. В начале XVII в. в Европе уже в больших количествах научились выделять из растений эфирные масла перегонкой с водяным паром. В это время к методам переработки растений дистилляцией и мацерацией прибавились анфлераж и механический метод, а во второй половине XIX в. – экстракция летучими растворителями.

Постепенно дикорастущие эфирноносные растения превратились в возделываемые земледельческие культуры, что способствовало возникновению производства культурных эфирных масел в промышленных масштабах.

В настоящее время для промышленного производства эфирных масел используют около 200 растений-эфироносов и получают около 200 различных видов эфирных масел.

В период зарождения искусства парфюмерии и вплоть до XIX в. природные продукты служили единственным источником душистых веществ, а парфюмерные композиции готовили за небольшим исключением только на основе натуральных (природных) эфирных масел, содержащих душистые вещества. Первое изделие в виде спиртового раствора ароматических веществ, являющееся прообразом современной парфюмерии, было изготовлено в начале XIV в. королевой Венгрии Изабеллой, которая получила водно-спиртовой раствор эфирного масла из розмарина, известного под названием «Вода королевы Венгрии».

В XIX в. в результате изучения химического состава эфирных масел и других ароматических веществ удалось установить строение ряда душистых веществ и некоторые из них синтезировать. Первыми синтетическими аналогами природных благовоний были ванилин и 2-фенилэтиловый спирт.

В конце XIX – начале XX в. значительное развитие получила парфюмерно-косметическая промышленность, чему в немалой степени способствовало применение более дешевых по сравнению с натуральными эфирными маслами синтетических душистых веществ.

В последние десятилетия были разработаны и освоены методы синтеза не только почти всех душистых веществ, получавшихся ранее

из природного сырья (например, ментола, цитраля, многих веществ с запахом амбры, мускуса), но и благовоний, не найденных в природе, – жасминальдегида с запахом жасмина, гидроксцитронеллаля с запахом листьев липы, ландыша и др.

Получение синтетических душистых веществ позволило удовлетворить возрастающие потребности в этих продуктах, расширить их ассортимент, сохранить многие виды растений и животных (известно, например, что для получения 1 кг розового масла необходимо переработать до 3 т лепестков розы, а для выработки 1 кг мускуса – уничтожить около 30 тыс. самцов кабарги).

В настоящее время в мире выпускается около 100 тыс. т в год душистых веществ (более 850 наименований), получаемых либо синтетическим путем, либо выделяемых из натуральных масел (в СНГ – около 6 тыс. т в год, более 150 наименований). Потребление синтетических душистых веществ в парфюмерии и косметике в 5–6 раз превышает потребление натуральных продуктов.

В то же время увеличение производства синтетических душистых веществ не исключает необходимость получения натуральных эфирных масел, являющихся не только основой многих парфюмерных композиций, но и сырьем для синтеза различных душистых веществ.

В настоящее время изучены свойства около 5000 эфирных масел, из которых около 300 пригодны для коммерческого использования и только около 100–200 являются промышленно важными. Остальные производятся в небольшом количестве и их применение является эпизодическим.

Согласно подсчетам за 1993 год, объем мирового производства двадцати наиболее значимых эфирных масел, получаемых из культурных и дикорастущих растений-эфироносов, составил около 56 тыс. т в год (исключая скипидар – около 26 тыс. т) на сумму 340 млн. долларов. При этом производство выпускаемого в наибольшем количестве апельсинового эфирного масла оценено в 26 тыс. т, а находящегося на 20-м месте эфирного масла пачули – 600 т (табл. 1).

Точная оценка объемов производства эфирных масел затруднительна, так как большое количество эфирных масел используется по месту производства и не регистрируется. Число эфироносов, используемых для получения масла, также трудно оценить, так как в различных регионах произрастают не только промышленные, но и местные селекционные формы, применяемые для получения эфирного масла. Число растений, служащих для получения экономически важных эфирных масел, не превышает 50 наименований, с объемом,

составляющим 95% от мирового. Еще 50 растений дают 4%, а остальные растения – 1% от общего объема эфирных масел.

Таблица 1

Мировое производство основных видов эфирных масел

Эфирное масло	Объем, т	Стоимость, млн. долл.	Средняя цена за 1 кг, долл.
Апельсина	26 000	58,5	2,25
Мяты японской	4300	34,4	8,00
Эвкалипта цинеольного	3728	29,8	7,99
Цитронеллы	2830	10,8	3,82
Мяты перичной	2367	28,4	12,0
Лимона	2158	21,6	10,01
Эвкалипта лимонного	2092	7,3	3,49
Гвоздичного дерева, листьев	1915	7,7	4,02
Кедра американского	1640	9,8	5,98
Листей	1005	17,1	17,01
Сассафраса	1000	4,0	4,00
Лайма бразильского	973	7,3	7,5
Мяты карвонной	851	17,0	19,98
Кедра китайского	800	3,2	4,0
Лавандина	768	6,1	7,94
Сассафракса китайского	750	3,0	4,0
Коричника камфарного	725	3,6	4,97
Кориандра	710	49,7	70,0
Грейпфрута	694	13,9	20,03
Пачули	563	6,8	12,08

В мировом производстве цитрусовые эфирные масла (апельсиновое, лимонное) составляют около 40%. Это широко применяемые и самые дешевые эфирные масла, так как они являются сопутствующими продуктами при производстве цитрусовых соков. До 13% в мировом производстве эфирных масел составляет мятное масло.

К крупнотоннажным эфирным маслам относятся цитронелловое (11,4% от мирового производства), эвкалиптовое (7%), гвоздичное (5,8%).

Наибольшую значимость в мировом производстве эфирных масел в порядке убывания имеют: мятное, розовое, группа цитрусовых (апельсиновое, лимонное).

Основной объем производства эфирных масел сосредоточен в странах Северной и Южной Америки (40% от мирового производства). Бразилия производит около 6 тыс. т эфирных масел в год, США – 5 тыс. т. На долю Африки приходится 30%, Европы – 25% (Испания – до 1500 т,

Франция – 1000 т, Италия – основной производитель цитрусовых масел, Болгария производит лучшие в мире розовое и укропное масла).

Одними из крупнейших производителей эфирных масел являются Китай (высокоментольное эфирное масло из мяты японской) и Австралия (эвкалиптовое эфирное масло).

Наиболее крупным импортером и экспортером эфирных масел на мировом рынке является США. В основе экспорта – апельсиновое, мятное, лимонное, кедровое эфирные масла, а импорта – более 30 видов эфирных масел.

В СССР вырабатывалось от 800 до 1300 т эфирных масел (кориандровое, мятное, розовое, лавандовое и шалфейное). После упадка в 90-х гг. в России начинает возрождаться производство эфирных масел, например, налажен выпуск пихтового масла, которое экспортируется во многие европейские страны.

В настоящее время основными проблемами при производстве натуральных эфирных масел являются:

- трудности в обеспечении дешевой рабочей силы и посевными площадями (в промышленно развитых странах). Выход – организация совместного производства с развивающимися странами;

- производство других более конкурентоспособных и экономически важных продуктов, например, в Бразилии и Аргентине спрос на кофе и сою выше;

- развитие производства синтетических душистых веществ, успешно заменяющих натуральные.

Для Республики Беларусь ценным сырьем в синтезе многих биологически активных и душистых веществ являются широко распространенные и постоянно воспроизводимые в природе монотерпеновые соединения, представленные в основном углеводородами и кислородсодержащими соединениями, которыми богат скипидар, являющийся одним из основных видов продукции лесохимической промышленности.

В настоящее время в Республике Беларусь имеется много различных предприятий, выпускающих парфюмерно-косметическую продукцию, однако практически нет собственного производства натуральных эфирных масел и синтетических душистых веществ.

В то же время в Республике имеются перспективы развития технологии переработки эфиромасличного сырья, обусловленные наличием сырьевой базы (мята, полынь, укроп, кориандр, тмин и др.), предприятий пищевой, медицинской и лесохимической промышленности, обеспечивающих его переработку, потребностью различных отраслей народного хозяйства в получаемой продукции.

1. ОБЩИЕ ПОНЯТИЯ ОБ ЭФИРНЫХ МАСЛАХ, ИХ ХАРАКТЕРИСТИКА, ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ

1.1. Общие понятия об эфирных маслах

Все травянистые и древесные растения содержат и выделяют в воздух большое количество летучих веществ, которые часто обладают своим характерным запахом. Различными методами эти вещества можно извлечь из растений или уловить из воздуха и сконцентрировать до состояния жидкости или полужидкой массы. При этом получается продукт, который традиционно называется эфирным маслом, несмотря на то, что такое исторически сложившееся название терминологически бессмысленно, так как не имеет никакого отношения ни к эфиру, ни к маслу в общепринятом понимании этих терминов.

Понятие эфирного масла может отражать два состояния летучих веществ одного растения. Одно из них характерно для растения, не подвергнувшегося физико-химическим воздействиям. Весь комплекс летучих веществ в таком растении соответствует природному состоянию. Запах растения определяется составом природной формы эфирного масла.

Другое состояние – это концентрированная форма летучих соединений растения, выделенных различными методами.

Между этими двумя понятиями существуют большие различия, связанные с техническими особенностями извлечения и концентрирования природной формы эфирного масла. Концентрированная форма эфирного масла может существенно отличаться от природной как по запаху, так и по физическому состоянию в зависимости от способа выделения. Общепринятое (коммерческое) понятие об эфирном масле связывается с концентрированной формой. В дальнейшем речь будет идти только о коммерческих эфирных маслах, получаемых из сравнительно небольшого числа растений-эфирноносителей, хотя, в принципе, эфирное масло можно получить практически из любых пахучих растений, которых в природе насчитывается десятки тысяч.

Эфирные масла – жидкие многокомпонентные смеси различных химических соединений (терпенов, спиртов, альдегидов, кетонов, углеводов и др.), вырабатываемые эфиромасличными растениями и обладающие характерным специфическим запахом и вкусом. В отли-

чие от жирных масел они полностью испаряются и не оставляют на бумаге жирных пятен.

В состав эфирных масел входят терпены (более 500 наименований) и множество веществ ароматического и алифатического рядов. Каждое эфирное масло состоит из большого числа компонентов, среди которых один или несколько содержатся в большем количестве и считаются главными (доминирующими), определяя направление запаха и ценность эфирного масла. Например, из 120 обнаруженных компонентов розового эфирного масла главными считаются спирты с различными оттенками запаха розы – цитронеллол, гераниол, нерол, фенилэтиловый спирт; среди 40 компонентов лавандового эфирного масла главные – линалилацетат (запах бергамота) и лавандулилацетат (цветочный запах). В мятном масле содержится около 100 соединений, основными из которых являются ментол, ментон и ментилацетат.

Именно содержание главных компонентов и соотношение между ними в основном обуславливают парфюмерные достоинства и ценность эфирного масла, например, в лавандовом эфирном масле при общем содержании сложных эфиров не менее 38% четвертая часть их должна состоять из лавандулилацетата; в розовом масле еще более сложная зависимость между его парфюмерной оценкой и содержанием главных компонентов. Однако в ряде случаев эфирные масла, отвечая указанным требованиям, имеют низкую парфюмерную ценность из-за присутствия других компонентов с неприятными запахами или жгучим вкусом в количествах, превышающих допустимые нормы. Поэтому технические условия на эфирные масла должны включать ограничительные нормы содержания таких веществ.

В целом же аромат эфирных масел в растениях определяется микроколичествами целого ряда соединений. Среди эфиромасличных растений существуют такие, которые продуцируют эфирные масла, состоящие практически из одного компонента (монокомпонентные), например, анис, мята, гвоздика (анисовое масло на 95% состоит из *транс*-анетола; высокоментольное мятное масло содержит более 80% *L*-ментола; гвоздичное масло из цветочных почек – 80–85% эвгенола).

Очень часто в эфирном масле растворено некоторое количество нелетучих соединений. Это может определить внешний вид масла как вязкий, полужидкий и даже воскообразный. Наличие таких соединений, обычно высокой молекулярной массы и не имеющих

запаха, часто придает маслу качество «фиксатора», то есть способность длительно поддерживать аромат без изменения его силы и качества. Такое свойство фиксаторов основано на их способности уменьшать летучесть эфирных масел благодаря образованию их растворов в фиксаторе.

В зависимости от цвета входящих в эфирное масло веществ оно может быть или бесцветным, или окрашенным в различные оттенки желтого, оранжевого, красного, голубого и зеленого цветов, причем часто эфирное масло, полученное из одних и тех же источников, может иметь разные оттенки цвета. Это объясняется особенностями конкретного технологического процесса, чистотой технологических операций и применяемой аппаратуры.

Практически все компоненты эфирного масла химически неустойчивы и через некоторое время претерпевают сложные химические изменения, связанные с воздействием света и кислорода воздуха. Это приводит к изменению свойств масел, что отражается на их внешнем виде (консистенция, цвет) и аромате. Обычно происходит увеличение вязкости, вплоть до полной потери текучести и затвердения. Цвет масла при этом темнеет и становится коричневым. Запах масла меняется и становится слабее. Такие масла часто обладают сильным аллергическим действием и не пригодны для использования. Иногда, чтобы исправить качество такого масла, проводят повторную очистку паром или гидродистилляцией.

В зависимости от способа получения различают следующие виды душистых веществ: натуральные эфирные масла и синтетические эфирные масла.

Натуральные эфирные масла – натуральные душистые вещества, выделенные различными методами (экстракцией, перегонкой с паром, дистилляцией и др.) из растений-эфироносков.

Синтетические эфирные масла (идентичные натуральным) – это эфирные масла, искусственно воспроизведенные на основе синтетических душистых веществ и полностью идентичные натуральным по качественному и количественному химическому составу.

Такие эфирные масла намного дешевле натуральных, но чаще всего имитируют лишь запах натурального масла, что позволяет использовать их в парфюмерно-косметических целях, но не в фармацевтике и ароматерапии, поскольку синтетические компоненты, применяемые для воспроизведения состава масла, являются, как правило, рацематами (оптически неактивными смесями двух оптически активных изомеров, левовращающих и правовращающих плоскость поляризации в

равном соотношении), содержат различные примеси и не дают ожидаемого физиологического эффекта. Синтетические масла не обладают активностью натуральных эфирных масел. В действительности они идентичны натуральным не полностью и в отношении запаха. Неповторимость запаха, тонкость букета натурального эфирного масла воспроизвести так и не удастся.

Искусственные эфирные масла – композиции, которые создаются с целью имитации запаха, но не состава. Содержат некоторое количество натурального эфирного масла в сочетании с синтетическими душистыми веществами. Использование искусственных и синтетических эфирных масел целесообразно и оправдано в парфюмерии для создания оригинальных парфюмерных композиций, но неприемлемо в медицинских целях.

Душистые смолистые вещества (смолы и бальзамы) – сложные смеси органических соединений в основном дитерпенового строения, имеют вязкую консистенцию, нелетучи с водяным паром, растворимы в этиловом спирте и других растворителях.

В смолах много циклических смоляных кислот с общей формулой $C_{20}H_{30}O_2$, кроме того, в их состав входят смоляные спирты, сложные эфиры смоляных кислот и различных спиртов, углеводороды, дубильные вещества, фенолы и др.

Как правило, смолистые вещества присутствуют совместно с эфирными маслами в широком диапазоне концентраций. Содержание смолистых веществ в различных видах эфиромасличного сырья различно, например, в цветках розы – 0,5%, в молодых ветвях ладанника – до 26% от массы абсолютно сухого вещества.

Бальзамы получают из смолистых выделений на коре некоторых кустарников и деревьев. Эти выделения образуются на месте естественных (вредители) или искусственных (надрезы или ожоги) повреждений на поверхности коры. Выделяющаяся смола, поначалу жидкая, со временем твердеет и превращается в бальзамические смолы или бальзамы. В состав бальзамов входит некоторое количество летучих веществ (5–60%), составные части которых обладают запахом и обуславливают аромат бальзамов. Перегонкой с водяным паром бальзамов получают эфирные масла, которые представляют некоторую ценность для парфюмерии.

Воски и воскообразные вещества извлекаются из эфиромасличного сырья совместно с эфирными маслами и смолами при их переработке способом экстракции растворителями.

Воски – жироподобные, нелетучие вещества, твердые при обычной температуре, легко плавятся при нагревании, растворимы в гидрофобных растворителях.

Растительные воски – сложная смесь высокомолекулярных соединений, основу которых составляют сложные эфиры высших монокарбоновых кислот от C_{10} до C_{36} и высших одноатомных спиртов C_{16} – C_{30} . В состав эфиров, образующих воски, наиболее часто входят пальмитиновая и перотиновая кислоты, а из спиртов – цетиловый, цериловый и мирициловый. Кроме того, в восках содержатся также свободные кислоты и спирты, кетоны и углеводороды C_{11} – C_{31} .

В зависимости от метода выделения эфирных масел и соответственно их состава различают следующие продукты: отто, конкрет и абсолютное масло.

Отто – эфирные масла, получаемые при переработке растительного эфиромасличного сырья с водяным паром после отделения их от водного слоя. Водные отстои после получения отто, представляющие собой слабые растворы душистых компонентов, часто используют для приготовления ароматических душистых вод.

Конкрет (экстракт) – это смесь эфирного масла, смол и восков, выделенная из сырья методом экстракции. Эфирное масло составляет летучую часть конкрета и обуславливает его качество.

Абсолютное масло (абсолю) – это часть конкрета, растворимая в этиловом спирте. В состав абсолю входят кислородсодержащие компоненты эфирных масел и смолы. Нерастворимую часть составляют воски.

1.2. Химический состав и основные свойства эфирных масел

1.2.1. Химический состав натуральных эфирных масел

Основными элементами эфирных масел, придающими им функциональные свойства, являются углерод, водород и кислород.

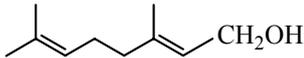
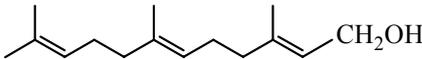
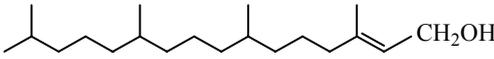
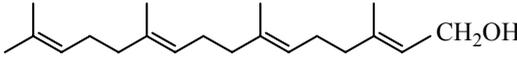
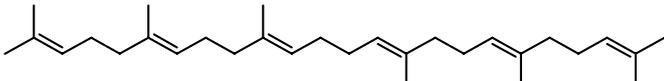
Химический состав эфирных масел представлен различными соединениями: фенолами, альдегидами, спиртами, эфирами, кислотами, углеводородами и т. д.

В составе многих эфирных масел преобладают терпеновые соединения (природные углеводороды с общей формулой $(C_5H_8)_n$) и их кислородных производных – терпеноидов). Среди терпенов наиболее многочисленны монотерпены $(C_5H_8)_2$ и сесквитерпены $(C_5H_8)_3$.

Соединения группы терпенов можно рассматривать как производные изопрена. Согласно правилу Ружички, изопреновые звенья в терпеновых соединениях связаны по принципу «голова к хвосту», например гераниол; редко «хвост к хвосту», например сквален – два фарнезола «хвост к хвосту» (табл. 2).

Таблица 2

Ряды терпенов

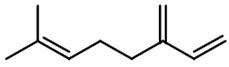
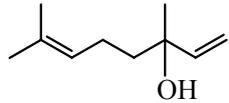
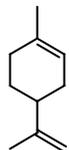
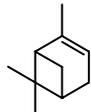
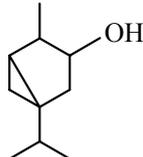
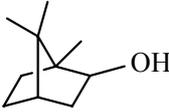
Тип (C ₅ H ₈) _n	Число атомов углерода	Пример
Гемитерпены, <i>n</i> = 1	5	 Изопрен
Монотерпены, <i>n</i> = 2	10	 Гераниол
Сесквитерпены, <i>n</i> = 3	15	 Фарнезол
Дитерпены, <i>n</i> = 4	20	 Фитол
		 Геранилгераниол
Тритерпены, <i>n</i> = 6	30	 Сквален
Тетратерпены, <i>n</i> = 8	40	Фитоин
Политерпены, <i>n</i> в пределах (1,5–60) · 10 ³	От 7,5 · 10 ³ до 3 · 10 ⁵	Каучук

Монотерпены делят на три основных типа: ациклические, циклогексаноидные (моно-, ди-, трициклические), циклопептаноидные (табл. 3).

Монотерпены в той или иной степени присутствуют во всех эфирных маслах. Наиболее богаты ими растения семейства губоцветных, сложноцветных, сосновых (*Labiatae*, *Umbeliferae*, *Pinaceae*).

Таблица 3

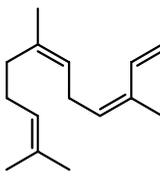
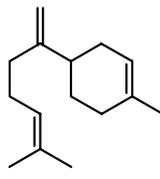
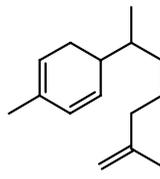
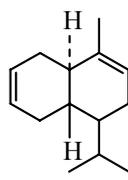
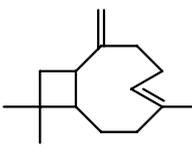
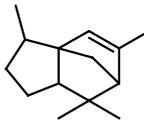
Классификация монотерпенов

Тип	Название	Строение	Источник
Ациклические	Мирцен		Лаванда, лемонграсс, кориандр
	Линалоол		Лаванда, кориандр
<i>Циклические. Моноциклические</i>			
По типу ментана	Лимонен		Кожура citrusовых (+)
<i>Бициклические</i>			
По типу пинана	α -Пинен		Сосна, ель, пихта
По типу туйана	Туйиловый спирт		Полынь
По типу карана	3-Карен		Лиственница, пихта
По типу камфана	Борнеол		Лаванда, лавр, розмарин
	Камфара		Камфарный лавр (+), сибирская пихта (-)
Трициклические	Трициклен		Сибирская пихта

И только растения семейства фиалковых (*Violaceae*) не продуцируют монотерпены. Сесквитерпены встречаются в эфирных маслах вместе с монотерпенами. Наиболее богаты сесквитерпенами растения семейства магнолиевых, рутовых, кизиловых, астровых (*Magnoliaceae*, *Rutaceae*, *Cornaceae*, *Asteraceae*). Не накапливают сесквитерпены только представители семейства лютиковых (*Ranunculaceae*). Различные виды сесквитерпенов представлены в табл. 4.

Таблица 4

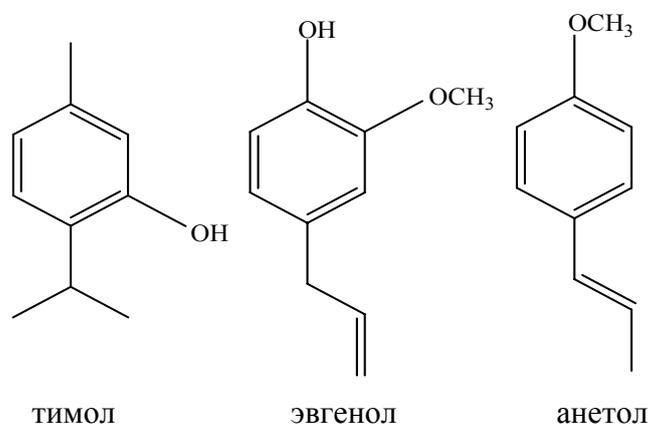
Классификация сесквитерпенов

Тип	Название	Строение	Источник
Ациклические	Сесквицитронеллен (фарнезен)		Цитронелла
Моноциклические	Бисаболен	 β-форма	Бергамот
	Цингиберен	 β-форма	Имбирь, герань
Бициклические	Кадинен α и β	 β-форма	Можжевельник, кипарис
	Кариофилен	 β-форма	Гвоздика
Трициклические	Цедрен		Можжевельник

Для парфюмерной продукции большое значение имеют компоненты, соотношение которых в составе эфирного масла обеспечивает букет запаха. В то же время в ряде случаев не менее важной является биологическая активность компонентов эфирного масла. Терпены и терпеноиды обладают высокой и разнообразной биологической активностью.

Компоненты эфирных масел представлены различными соединениями, обладающими бактерицидной активностью. Наиболее биологически активные компоненты эфирных масел – спирты, альдегиды, кетоны, фенолы; наименее активные – углеводороды. Для цветковых растений характерен синтез кислородсодержащих производных моно-терпенов, спиртов, кетонов, сложных эфиров, оксидов, обладающих высокой биологической активностью.

Кислоты, спирты, альдегиды и другие соединения являются исходными продуктами образования ряда биологически активных веществ или промежуточных продуктов на пути их синтеза. Некоторые терпеноиды осуществляют окислительно-восстановительные процессы, регулируют активность генов растений, участвуют в фотохимических реакциях, поглощая световую энергию, которая идет на биосинтез компонентов эфирных масел.



Отдельные компоненты эфирных масел (энолы), например, тимол, эвгенол, анетол и другие имеют сходство структур с известными активаторами биоэнергии.

Такие терпеноиды, как линалоол, гераниол, фарнезол, будучи связанными с иными химическими структурами, входят в различные биокаталитические системы. Некоторые терпеноиды являются предшественниками ферромоннов. Углеродные цепи гераниола, линалоола, неролидола и фарнезола являются ключевыми промежуточными про-

дуктами на пути биосинтеза таких биологически активных веществ, как стероидные гормоны, ферменты, антиокислители, витамины D, E, K, желчные кислоты.

Синтез компонентов эфирного масла из исходных полупродуктов контролируется ферментами, направленность образования которых запрограммирована в молекулярной структуре ДНК. Таким образом, компоненты эфирного масла являются либо исходными продуктами образования многих биологически активных веществ, либо промежуточными продуктами на пути их биосинтеза.

В зависимости от компонентного состава эфирные масла можно разделить на 7 групп, содержащих специфические вещества: терпеновые спирты и соответствующие эфиры (1-я группа), альдегиды (2-я), кетоны (3-я), лактоны (4-я), фенолы (5-я), эпоксиды (6-я) и терпены (7-я группа).

Некоторые авторы делят эфирные масла в соответствии с их основным составом на три группы: углеводородные (богатые терпенами), оксигенированные и сульфированные.

Каждый вид эфирных масел имеет свой, характерный только для него компонентный состав. Он весьма сложен и информация о нем постоянно корректируется в связи с усовершенствованием методов исследования. Так, в эфирном масле герани определено около 300 компонентов, в эфирных маслах розы, бергамота, лимона, мандарина, апельсина – около 500 компонентов в каждом. Некоторые эфирные масла содержат до 800 компонентов, при этом обычно преобладает один или два из них. На долю многих компонентов приходится одна десятая, сотая и даже тысячная процента, но некоторые из них играют определенную роль в формировании запаха и биологической активности.

1.2.2. Органолептические, физические и химические свойства эфирных масел

Эфирные масла – это бесцветные или окрашенные жидкости. Например, эфирное масло аира болотного желтоватое, ромашки и тысячелистника – синее, тимьяна – красноватое, корицы – коричневое. Эфирные масла легколетучи при комнатной температуре, слабовязкие.

Запах и вкус эфирных масел специфичен, все имеют жгучий или пряный вкус.

Эфирные масла как природные композиции натуральных душистых веществ, содержащие легко-, средне- и труднолетучие соединения,

имеют запах, свойственный растению-эфироносу, из которого они получены. Поэтому при нанесении капли эфирного масла на полоску фильтровальной бумаги его аромат во времени будет постепенно меняться, вследствие различной летучести составляющих его компонентов. Вначале чувствуется запах легколетучих соединений (мирцена, оцимена, лимонена, пинена, цитраля и т. д.), затем через некоторое время (15–20 мин) основной запах, обусловленный испарением менее летучих соединений (цитронеллола, линалоола, линалилацетата, метилантранилата и др.), и, наконец, завершающий запах, который остается после длительного испарения масла и обусловлен труднолетучими веществами (сесквитерпеноидами и др.).

Большинство эфирных масел легче воды и лишь некоторые из них имеют плотность больше единицы (масло гвоздики, базилика, корицы). В среднем плотность эфирных масел составляет 0,8–1,2 г/см³.

Эфирные масла мало или практически нерастворимы в воде. При взбалтывании с водой образуют эмульсии, придают воде запах и вкус. Эфирные масла растворимы в натуральных продуктах (вине, меде, молоке, сливках), в жирных (подсолнечное и др.) и минеральных (вазелиновое) маслах, этиловом спирте, этиловом эфире, ацетоне, бензине и других органических растворителях. Эфирные масла хорошо растворяют смолы, воск, парафин, жиры и резину, что необходимо учитывать при выборе материала для упаковки эфирных масел и их закупоривания.

Температура кипения эфирных масел обычно колеблется от 140°C до 260°C, причем фракция монотерпенов кипит при 150–190°C, фракция сесквитерпенов – при 230–300°C. Температура вспышки наиболее распространенных эфирных масел – 53–92°C.

Эфирные масла оптически активны. Реакция масел нейтральная или кислая. Эфирные масла перегоняются с водяным паром, причем монотерпены перегоняются хорошо, сесквитерпены – труднее.

Многие эфирные масла имеют в своем составе компоненты с высокой температурой плавления, которые в чистом виде являются кристаллическими соединениями. При охлаждении эфирных масел такие компоненты выкристаллизовываются (например, анетол, ментол, тимол, камфора). Твердую часть эфирного масла называют стеароптен, жидкую часть – элеоптен.

Компоненты эфирных масел легко вступают в реакции окисления, изомеризации, полимеризации; по двойным связям легко гидрогенизируются, гидратируются, присоединяют галогены, кислород, серу; дают реакции, характерные для их функциональных групп.

1.3. Применение эфирных масел

Эфирные масла применяются в пищевой, ликеро-водочной, табачной, лакокрасочной промышленности, производстве парфюмерно-косметической продукции, средств гигиены, бытовой химии, синтетических душистых веществ, в медицине.

Наиболее широкое применение эфирные масла находят в пищевой промышленности (50% от общего объема производства), затем в парфюмерии (30%), фармацевтике (15%), косметике (5%) и медицинской ароматерапии (около 1%).

1.3.1. Применение эфирных масел в пищевой промышленности

В пищевой промышленности эфирные масла и пищевые ароматизаторы (многокомпонентные смеси натуральных эфирных масел, экстрактов, душистых веществ, в том числе синтетических) используются в производстве напитков, кондитерских и ликеро-водочных изделий, жевательных резинок, колбас, соусов, в хлебопечении, консервной и рыбной промышленности.

Наиболее широко в пищевой промышленности применяют мятное эфирное масло (в производстве кондитерских изделий, квасов, безалкогольных напитков), анисовое и натуральный анетол (при консервировании и хлебопечении, в кондитерских изделиях), цитрусовые эфирные масла (в производстве напитков, кондитерских изделий, жевательных резинок и т. д.), эфирное масло бергамота (в настоях, микстурах, для ароматизации чаев).

В производстве ликеро-водочных изделий для ароматизации используют высушенные травы, семена эфирноносителей и пряности – ваниль, корицу, мускатный орех. Семенами базилика и кориандра ароматизируют ликеры. Имбирь и тмин используются в производстве немецкого пива, ядра можжевельника – при изготовлении джинов. Эфирное масло полыни, иссопа и фенхеля используется в производстве полынной водки – абсента, вызывающей опьянение особого рода, благодаря наличию туйона. У людей, злоупотребляющих полынными водками и вермутом, возможно развитие так называемой полынной эпилепсии.

Настой листьев эвкалипта, зверобоя и сосновых почек является основой тонизирующего напитка «Байкал».

Эфирные масла можно использовать для консервирования соков и прохладительных напитков. Например, добавление эфирного

масла розы, жасмина, мяты к фруктовым сокам приводит к увеличению срока хранения и приданию дополнительных полезных свойств: жасмин тонизирует, мята стимулирует сердечно-сосудистую систему.

Однако при применении некоторых эфирных масел в пищевых изделиях, алкогольных и безалкогольных напитках необходимо соблюдать ряд ограничений. Например, предписаниями Комитета по пищевым ароматизаторам Европейского союза ограничения распространяются на следующие вещества, содержащиеся в эфирных маслах растений (табл. 5).

Таблица 5

**Ограничения по применению некоторых веществ,
содержащихся в эфирных маслах растений**

Вещество	Растение-эфиронос	Ограничение		Характер воздействия при превышении допустимого содержания
		Допустимая концентрация (мг/кг), не более	Объект применения	
1	2	3	4	5
Туйон (α - и β -форма)	Мох дубовый, пижма, полынь горькая и обыкновенная, туя западная, тысячелистник, шалфей	0,25	Сахаросодержащие пищевые изделия; безалкогольные напитки; алкогольные напитки – крепостью ниже 25° – крепостью выше 25°	Наркотическое воздействие
		0,5		
		10		
		35		
Кумарин	Бобы тонка, душистый колосок	2	Безалкогольные напитки и пищевые изделия; алкогольные напитки и карамели	Наркотическое и канцерогенное действие
		10		
Сафрол	Иланг-иланг, камфорное дерево, орех мускатный, сасафрас бразильский и китайский	1	Безалкогольные напитки; алкогольные напитки крепостью более 25°; пищевые изделия, содержащие мускатный орех	Психотропное и канцерогенное действие
		5		
		15		
Пулегон	Мята перечная, кудрявая	25	Пищевые изделия; безалкогольные напитки; алкогольные напитки; мятные конфеты	Токсичное действие
		100		
		250		
		350		

Окончание табл. 5

1	2	3	4	5
Синильная кислота	Миндаль горький, сладкий, вишня, абрикос	1 1 5 25	Безалкогольные напитки; на каждый градус крепости в алкогольных напитках; фруктовые соки; конфеты	Токсичное действие

1.3.2. Применение эфирных масел в табачной промышленности

Для ароматизации табачных изделий применяют синтетические ароматизаторы и эссенции, в состав которых могут входить эфирные масла мяты перечной, кориандра, валерьяны, пальморозовое масло, абсолютное масло из бобов тонка, содержащих кумарин, склареол.

1.3.3. Применение эфирных масел и натуральных душистых веществ в парфюмерии

Парфюмерия является индивидуальной областью применения эфирных масел. В ее основе лежат часто недостаточно изученные закономерности взаимодействия психики человека и пахучих веществ.

Несмотря на то, что процесс приготовления парфюмерных композиций известен и описан достаточно подробно, создание эффективных и долговечных парфюмов во многом является загадочным неповторимым действием, значительно зависящим от искусства парфюмера.

Содержание парфюмерной композиции в изделиях зависит от их функционального назначения. Различают

– духи («*Parfum*», «*Extrait*»), содержащие 15–25% парфюмерной композиции;

– туалетные духи и парфюмированные воды («*Eau de Parfum*», «*Parfum de Toilette*», «*Esprit de Parfum*»), содержащие 7–15% парфюмерной композиции;

– туалетные и душистые воды – 3–8%;

– одеколоны «*Eau de Cologne*» – 1,5–8%.

Важными свойствами эфирных масел при получении парфюмерных композиций являются наличие стойкого и сильного специфического запаха, летучесть и способность легко испаряться при комнатной температуре, хорошая растворимость в спирте и других органических растворителях, способность контактировать с жирами и восками.

Аромат композиции развивается во времени и зависит от скорости испарения душистых веществ.

В парфюмерных композициях условно фиксируется три ступени развития запаха:

– начальная или головная – воспринимается сразу после испарения спирта. Для его формирования используются легколетучие масла (бергамотное, цитрусовые, розмариновое, можжевеловое, лавандовое и др.);

– срединная ступень запаха или «сердце» композиции обычно содержит компоненты средней летучести (эфирные масла розы, жасмина, ириса, герани, иланг-иланга, мускатного шалфея и др.). Срединный запах определяет характер парфюмерного изделия;

– конечная или завершающая ступень композиции (шлейф) обеспечивается за счет слаболетучих масел, действующих одновременно и как фиксаторы запаха (ветиверовое, пачулиевоe, сандаловое, абсолю и резиноид дубового мха).

В целом композиция создает облик духов.

Важнейшими современными направлениями запахов в парфюмерии являются:

– цветочное (особую роль играют абсолю и конкрет розового и жасминового масел);

– фантазийное (на основе различных масел, например, абсолю дубового мха, пачули, бергамота, ладанника и др. Запах таких композиций в природе не встречается и является фантазией самого парфюмера);

– восточное;

– овощное.

Прогнозируется рост интереса к амбровым, альдегидным и овощным нотам.

Существует и чисто «парфюмерная» классификация ароматов. Так, в 1999 г. разработана классификация, насчитывающая семь групп композиций, разбитых в свою очередь на ряд подгрупп:

1. Цитрусовые (пряные, цветочные, древесные и т. д., например, цитрусовые-шипро-цветочные духи *Eau Sauvage* Кристиана Диора).

2. Цветочные (моно- и полицветочные, лавандовые, альдегидные, зеленые, фруктовые, морские и т. д.).

3. Фужерные или папоротниковые (цветочные, амбровые, пряные, фруктовые, ароматические и т. д.).

4. Шипровые (фруктовые, цветочные, альдегидные, кожаные, ароматические, зелени и т. д.).

5. Древесные (цитрусовые, хвойные, пряные, амбровые, ароматические, кожанные, морские и фруктовые).

6. Амбровые (цветочные, пряные, цитрусовые, древесные и фруктовые).

7. Кожанные (цветочные, табачные и т. д.).

Наибольший объем продаж парфюмерных изделий осуществляет Франция, Германией, Англией, Италией и США. Ежегодный объем продаж в США только духов на основе эфирных масел превышает 5 млрд. долларов. Япония производит парфюмерную продукцию на сумму около 5 млрд. долларов, что соответствует 10% мирового производства и второму месту в мире после США.

Следует отметить, что современная парфюмерная промышленность использует главным образом синтетические душистые вещества. Фактически, натуральными являются только эфирные масла, которые очень часто заменяются фальсификатами. Практически ни одно из парфюмерных изделий не получается без применения синтетических веществ, что вызывает все больший протест различных общественных организаций, осуществляющих контроль за безопасностью применения подобных веществ с точки зрения их влияния на здоровье.

Широкое применение синтетических душистых веществ обусловлено тем, что эфирные масла, как натуральные компоненты, очень дороги и, кроме того, во многих случаях могут менять свои ароматические характеристики в зависимости от происхождения. Вследствие этого их применение часто экономически не выгодно, но они используются в парфюмерии высокого качества.

Использование эфирных масел для создания ароматных композиций определяет их пахучие свойства. Состав композиций разнообразен и зачастую довольно сложен. При создании композиции предварительно готовят концентрат духов («компаунд») – концентрированный жидкий состав из смеси ароматических материалов синтетического и естественного (натурального) происхождения. Обычно парфюмерное изделие содержит 10–45% компаунда. В табл. 6 приведен пример некоторых основных групп душистых веществ, которые составляют основу «компаунда» для получения парфюмерно-косметических продуктов.

При создании композиций эфирные масла «наслаивают» друг на друга согласно основным направлениям запаха. При этом получаются сложные сочетания, в которых опытный парфюмер «видит» будущее своих составов.

Таблица 6

Группы некоторых основных веществ, составляющих основу «компаунда» для парфюмерно-косметических средств

Эфирные масла и экстракты до 30%			Ароматичные вещества 70–100%			Ароматические вещества, выделенные из животных
			натуральные	синтетические		
Дистиллированные эфирные масла	Прессовые эфирные масла	Экстракционные эфирные масла (конкреты и абсолю)	«Изоляты» из эфирных масел, полученные фракционной перегонкой и содержащие группу веществ или преимущественно один доминирующий компонент	Модифицированные химическим путем компоненты эфирных масел («изоляты»), полученные из них фракционной перегонкой	Вещества, полученные химическим синтезом (аналогичные натуральным или искусственные)	Настойки секретов и желез животных, растворенные в спирте
Цветочные: иланг-иланг. Из листьев: эвкалипт. Из семян и бутонов: гвоздика, кардамон. Из травы: ветиверия, лимонграсс. Древесные: сандал	Цитрусовые	Цветочные: жасмин, роза. Из смол: (бальзамы) бензоин, ладан. Из мхов: дубовый мох	Иланг-иланг (сорта высший, I, II, III) Цитронелла Кориандр (линалоол)	Скипидар: α-пинен – линалоол. Лемонграсс: цитраль – ионон. Гвоздика: эвгенол – ванилин. Ветиверия: ветиверол – ветиверилацетат. Кориандр: линалоол – оксцитронеллаль	Фенилэтиловый спирт, бензил-ацетат, метилантранилат, эвгенол, мускусный ксилол	Бобровая струя, цибетин из цибеты, олений мускус, серая амбра

1.3.4. Применение эфирных масел в косметическом производстве

Все виды косметической продукции при парфюмировании изделий можно разделить на четыре класса:

– на водной основе, содержащие много воды, масла и активных компонентов (тонизирующие лосьоны или легкие дневные кремы). Для этих целей чаще используют эфирные масла цитрусовых, лавандовое, розмариновое, масло чайного дерева, мятное, розовое;

– содержащие воду, значительное количество жировых компонентов и небольшое количество активных веществ. Высокое содержание воды обеспечивает хорошую летучесть, легкий выход аромата, с другой стороны, значительное количество жировых компонентов может стать причиной появления неприятного запаха жировой основы, поэтому необходимо использовать отдушки с сильным ароматом. В таких системах эфирные масла неустойчивы, особенно натуральные;

– содержащие воду, значительное количество жировых компонентов и наибольшее количество активных веществ (кремы интенсивного действия). Для отдушивания используются эфирные масла розы, бергамота, иланг-иланга, герани. Эфирные масла в таких системах неустойчивы;

– косметические изделия на жировой основе либо на основе растительного масла. Содержат много жира и активных компонентов. Достаточно трудно подобрать отдушку. Используется сильное парфюмирование (эфирные масла бергамота, лаванды, гвоздики, ириса, иланг-иланга, розы, ванили, масло кедрового дерева, резеноиды ладанника и дубового мха).

При использовании эфирных масел для парфюмирования косметических изделий необходимо учитывать следующие затруднения:

– косметические изделия являются многокомпонентными, при этом отдельные компоненты могут вступать во взаимодействие с некоторыми душистыми веществами эфирного масла;

– при введении отдушек может произойти изменение вязкости, смешиваемости, «захват» душистых веществ косметической основой, что приводит к изменению запаха во времени;

– может измениться товарный вид изделия, например, появиться неприятный оттенок;

– безвредные по отдельности компоненты при смешивании могут оказать раздражающее действие на кожу, поэтому надо тестировать изделие в целом.

Кроме того, при использовании эфирных масел в косметическом производстве необходимо учитывать определенные ограничения. Так, в 2004 г. вошла в силу поправка, обязывающая производителей декларировать в информации для потребителей и контрольных органов наличие 26 потенциально аллергических натуральных и синтетических душистых веществ, в том числе, например и таких, которые имеют широкое распространение и применение: α -амилкоричный спирт, амилкоричный альдегид, бензиловый спирт, бензилсалицилат, коричный спирт, коричный альдегид, цитраль, кумарин, эвгенол, гераниол, гидроксцитронеллаль, изоэвгенол, анисовый спирт, бензилбензоат, бензилциннамат, цитронеллол, фарнезол, гексилкоричный альдегид, лимонен, линалоол, метилгептинкарбонат, иралия, экстракт дубового мха.

Вещество должно быть указано в перечне компонентов, если его концентрация превышает 0,001% в несмываемых продуктах и 0,01% – в смываемых.

1.3.5. Применение эфирных масел в медицине

Наиболее часто лекарственные средства на основе эфиромасличного сырья используют для лечения заболеваний желудочно-кишечного тракта, печени, верхних дыхательных путей сердечно-сосудистой системы.

Фармакологическое действие эфирных масел зависит от:

- состава эфирного масла;
- сопутствующих ему биологически активных веществ (флавоноидов, тритерпеновых кислот, дубильных веществ и др.);
- места введения эфирного масла (кожа, слизистые внутренних органов);
- места и органа выведения эфирного масла (кишечник, почки, печень, верхние дыхательные пути).

Например, наличие фенольных соединений в составе эфирных масел определяет, как правило, антисептическое действие. Сопутствующие вещества – флавоноиды – способствуют спазмолитическому действию, а дубильные вещества – вяжущему, антисептическому, противовоспалительному. При наружном применении отдельные компоненты эфирных масел раздражающе действуют на кожу и слизистые. Используют в виде мази, линиментов, спиртовых растворов, а при болезнях носа и горла – в виде ингаляций.

Действие основных и второстепенных компонентов эфирного масла определяется в суммации или потенцировании эффекта, т. е. совместное действие компонентов значительнее и сильнее, чем действие каждого из них в отдельности.

Так, ментол при нанесении на слизистые оболочки или втирании в кожу раздражает нервные окончания, вызывает ощущение холода и покалывания. Это отвлекающее средство при невралгиях («меновазин») и мигрени («ментоловый карандаш»). Раздражение холодových рецепторов приводит к сужению поверхностных кровеносных сосудов (в случае насморка уменьшаются выделения из носа – «бороментол») и к рефлекторному расширению сосудов внутренних органов, в том числе коронарных (облегчаются боли при стенокардии – препарат «валидол»).

Анисовый сироп и анисовая настойка, содержащие 2,8% эфирных масел, обладают отхаркивающим действием. При респираторных заболеваниях дыхательных путей применяют ингаляции мятным маслом, эфирные масла хвойных (пихтовое, еловое, сосновое), эвкалиптовым маслом с высоким содержанием 1,8-цинеола.

Болгарские розовые масла применяются в стоматологии, при лечении кожных заболеваний, герпеса, желчнокаменной болезни.

В качестве обезболивающих и противовоспалительных средств при остеохондрозе, артритах, радикулитах и невралгиях используют мази, пластыри, спиртовые растворы, содержащие сосновое, рутовое, горчичное, лавандовое эфирные масла и скипидар. Например, мазь «Золотая звезда» (Вьетнам) содержит эфирное масло гвоздики, эвкалипта, мяты, корицы. Мазь «Випрасол» кроме яда гадюки содержит камфару и пихтовое масло.

Для коррекции вкуса и запаха лекарственных веществ применяют ароматные воды, которые могут проявлять и собственное терапевтическое действие (мятная вода – для полоскания полости рта, укропная вода – в детской терапии, розовая вода – в глазных примочках и как косметическое средство).

При приеме внутрь эфирные масла всасываются в желудочно-кишечном тракте и затем выделяются через бронхи, почки, печень, раздражая их, например:

- ментол раздражает рецепторы слизистой желудка и кишечника, вызывает усиление перистальтики;

- терпинеол из эфирного масла можжевельника раздражает почки, усиливает фильтрацию в почечных клубочках, тормозит обратную десорбцию ионов натрия и хлора в извилистых канальцах почек, следовательно, оказывает мочегонное действие;

- анетол из эфирного масла аниса и фенхеля выделяется через бронхи, способствует усилению секреции слизистых оболочек трахеи, гортани, бронхов, разрыхлению воспалительных налетов, разжижению

мокроты, повышению активности реснитчатого эпителия дыхательных путей, следовательно, ускоряет эвакуацию мокроты и, кроме того, рефлекторно возбуждает дыхание («грудной эликсир», «нашатырно-анисовые капли»).

Эфирные масла и их компоненты легко проходят через эпителий капилляров, они свободно преодолевают плаценту, самый надежный биологический барьер.

С помощью транспортных молекул-носителей, находящихся в биологических мембранах, молекулы ароматических веществ проникают через клеточные мембраны и взаимодействуют с рецепторами внутриклеточных биологических комплексов: ДНК, РНК, генов. Они взаимодействуют с ферментной, эндокринной, иммунной и другими системами.

В то же время необходимо учитывать, что эфирные масла раздражают слизистые оболочки и повышают секреторную функцию бронхов (при ингаляциях и при приеме внутрь) лишь в малых дозах. В больших концентрациях эфирные масла вызывают сухость и першение в глотке. Поэтому передозировка недопустима. Возможны и другие нежелательные эффекты и побочные действия, например:

- при передозировке лекарственных средств тимьяна и чабреца развивается тошнота. Противопоказаны препараты при беременности, декомпенсации сердечной деятельности, болезнях печени и почек;

- использование ментола для лечения детей раннего возраста (до года) противопоказано, так как возможны рефлекторное угнетение и остановка дыхания;

- большие дозы эфирного масла ромашки аптечной вызывают головную боль и общую слабость;

- передозировка препаратами валерианы вызывает сонливость, чувство подавленности, угнетения, снижение работоспособности; длительное применение приводит к расстройству работы желудочно-кишечного тракта.

Эфирные масла и эфиромасличное сырье используют не только как лекарственные средства, но и как корректирующие вещества для улучшения и изменения вкуса и запаха. Например, ментол, эвгенол – компоненты эфирных масел базилика эвгенольного, гвоздичного – являются стимуляторами размножения клеток, тимол – компонент эфирных масел монарды, ажгона – обладает очень высокой бактерицидной активностью широкого спектра действия.

В последние годы вновь получило развитие применение эфирных масел в ароматерапии. При ароматерапии эфирные масла необходимо

использовать в том компонентном составе, в котором они были получены из растений, поскольку каждый компонент эфирного масла играет свою определенную роль, а весь компонентный состав в целом создает гармонию запахов и определяет его целебные свойства.

Наиболее широко в ароматерапии применяются эфирные масла следующих эфиромасличных растений:

апельсина – стимулирует нервную систему, повышает иммунитет, снимает депрессию и сильную усталость;

лаванды – обладает ранозаживляющим, противовоспалительным действием. Эффективно при бессоннице, раздражении, чувстве страха;

ладана – оказывает антистрессовое действие, поднимает общий тонус, создает чувство покоя;

лимона – обладает бактерицидным, жаропонижающим и обезболивающим действием, улучшает кровообращение. Снимает депрессию, помогает концентрации внимания;

мелиссы – оказывает антивирусное действие. Нормализует сон, помогает избавиться от страха;

розы – благотворно влияет на работу почти всех систем организма. Снимает нервное напряжение, повышает работоспособность;

сосны – эффективно при бронхитах, оказывает противовоспалительное действие. Помогает восстановить душевное равновесие, стимулирует умственную деятельность.

Ароматы кедрового, розмаринового, базиликового, мандаринового, лимонного эфирных масел способствуют улучшению памяти.

Врачи французского Центра человека доказали, что запах имбиря помогает избежать морской болезни. Достаточно просто капнуть 2–3 капли имбирного масла на платок и вдыхать носом целебный аромат.

Кроме того, необходимо особо подчеркнуть, что натуральные эфирные масла используются при производстве ряда душистых веществ, например, ментола, лимонена, анетола, эвгенола, линалоола, карвона и др., поскольку выделение их из соответствующих эфирных масел является экономически целесообразным по сравнению с производством их из химического сырья.

2. ТЕХНОЛОГИЯ НАТУРАЛЬНЫХ ЭФИРНЫХ МАСЕЛ

2.1. Характеристика эфиромасличного сырья

2.1.1. Распространение эфиромасличных растений

Эфирные масла получают из различных растений, обладающих определенным запахом, известных под общим названием эфиромасличных душистых или ароматических. В настоящее время применяется также термин «растения-эфироносы».

Растения-эфироносы широко представлены в мировой флоре. Более 40% их произрастает в тропиках и сухих субтропиках, около 1100 видов – на территории СНГ.

В распределении растений прослеживается следующая тенденция:

– с продвижением на юг число эфироносов увеличивается;

– на юге в растениях-эфироносах накапливается больше эфирного масла.

Это объясняется тем, что высокая солнечная радиация и сухость воздуха уменьшают давление в межклеточных пространствах тканей растений-эфироносов, кислород воздуха с трудом проникает в ткани, снижается белковый обмен, углеводородный синтез и увеличивается синтез терпенов.

Основными регионами произрастания эфиромасличных растений являются (в скобках приведены наиболее характерные и крупнотоннажно выпускаемые эфирные масла):

Южная, Центральная и Северная Америка: Ямайка (апельсин, лиметта); Гаити (ветиверия, сандал американский, нероли); Гватемала (цитронелла, лемонграсс, кардамон); Мексика, Гондурас (цитронелла, лемонграсс); Парагвай (петигрейн-парагвай); Аргентина (лемонграсс, цитронелла, лаванда, эвкалипт, фенхель); Бразилия (эвкалипт, сассафрас, цитрусовые, базилик); США (мятное и цитрусовых, анис, кедр, полынь, хвойные);

Азия, особенно юго-восточные и южные районы: Турция (роза); Вьетнам (цитронелла, бадьян, цитрусовые); Индонезия (цитронелла, пачули, кананга, кайепут. Вывозится сырье: сандал, пачули, ветиверия); Китай (цитронелла, мята); Индия (лемонграсс, эвкалипт, ветиверия, пачули, ажгон, имбирь, роза, сантал индийский); Шри-Ланка (цитронелла, кардамон, коричное);

Северо-Восточная, Северо-Западная, Западная, Экваториальная и Южная Африка: Гвинея (цитрусовые); Занзибар (гвоздичное дерево);

Марокко, Тунис, Алжир (герань, нероли, розмарин, эвкалипт, роза); Конго (эвкалипт, ветиверия, лемонграсс); Мадагаскар (иланг-иланг, гвоздичное дерево); Реюньен (герань, иланг-иланг).

Европа: Польша (мята, кориандр, анис, тмин, морковь, петрушка, шалфей, еловое, можжевельное); Болгария (роза, мята, анис, лаванда и лавандин); Испания и Португалия (эвкалипт, розмарин, мята, чабрец); Италия (бергамот (Калабрия)), мятное, нероли, роза, герань, базилик); Россия (кориандр, мята); Украина (лаванда и лавандин, шалфей мускатный, кориандр, полынь таврическая, мята).

Растения тропиков и субтропиков на территории Республики Беларусь в диком виде не произрастают и не могут культивироваться в открытом грунте. Их культивируют в странах ближнего зарубежья: в Средней Азии, Грузии, Азербайджане.

В Краснодарском крае России и в странах ближнего зарубежья (Молдавии, Украине, в том числе в Крыму) культивируют растения Средиземноморья (анис, кориандр, фенхель, тимьян, шалфей), используемые в медицинской практике. Растения семейства сельдерейных культивируют и в центральных черноземных областях России (Воронежской, Белгородской).

Эфираносы встречаются и в умеренном климате: в зонах лесной, лесостепной, степной. На севере их меньше, чем на юге. В тундровой зоне из эфираносов растет лишь багульник болотный, а в лесной – душица, чабрец, девясил, аир, тмин, хмель и многие другие.

В Республике Беларусь эфиромасличные растения в промышленных масштабах не культивируются, но произрастают дикорастущие – мята, укроп, кориандр, тмин, петрушка и др., имеются достаточные для промышленного использования запасы древесины хвойных пород, можжевельника, дубового мха, аира.

Эфиромасличные растения представлены 87 семействами. Особенно богаты эфирными маслами многочисленные виды семейства губоцветных (мята, лаванда, шалфей, базилик) и зонтичных (анис, фенхель, тмин, кориандр, укроп). Ценные эфирные масла получают из растений семейства розоцветных (розовое), рутовых (цитрусовое, неролиевое), миртовых (эвкалиптовое, миртовое, чайного дерева, гвоздичное), сложноцветных (полынное), гераниевых (герани розовой), бобовых (масло акации), злаковых (лемонграссовое и пальморозовое) и сосновых (сосновое, пихтовое).

Однако промышленное значение имеют только около 200 видов, которые содержат эфирные масла нужного качества и в количествах, достаточных для промышленной переработки. Эти растения

используются в качестве эфиромасличного сырья. У остальных, либо «неинтересный» состав, либо низкое содержание эфирного масла.

Эфирные масла распределяются в различных органах и тканях растений неравномерно. Чаще всего они сосредотачиваются в каком-то одном органе: в листьях (мята, эвкалипт), цветках (роза, жасмин), семенах (тмин, фенхель), кожуре плодов (цитрусовые), коре (корица), цветочных почках (гвоздика), древесине (кедр, камфарное дерево), корнях (ирис, аир). Содержат эфирные масла и некоторые виды лишайников, например, так называемый дубовый мох. Поэтому в промышленности принято использовать не все растение, а только ту его часть, которая содержит наибольшее количество эфирного масла. Эта промышленная часть растений-эфироносителей и является промышленным сырьем.

2.1.2. Образование натуральных душистых веществ в растениях

Основными компонентами эфирных масел являются смесь терпенов, родственных им соединений и производных ароматических углеводородов, кипящих при температуре выше 100°C, но обладающих хорошей летучестью. Углеводородный состав монотерпенов включает 10 атомов углерода, связанных по типу димера изопрена (2-метилбута-1,3-диена). Сесквитерпены содержат три изопреноидные единицы, а дитерпены – четыре. Терпены и терпеноиды образуются в растениях в результате ферментативных реакций из углеводов, являющихся продуктами фотосинтетической деятельности растительной биомассы.

Процесс осуществляется за счет поглощения энергии солнечного света, которая преобразуется в энергию химических связей, и сопровождается выделением свободного кислорода.

Образовавшиеся при этом моносахариды превращаются в растениях в целлюлозу, гемицеллюлозы, крахмал, лигнин, жирные спирты, кислоты, их эфиры, жиры, аминокислоты, воски, витамины, эфирные масла, алкалоиды (рис. 1).

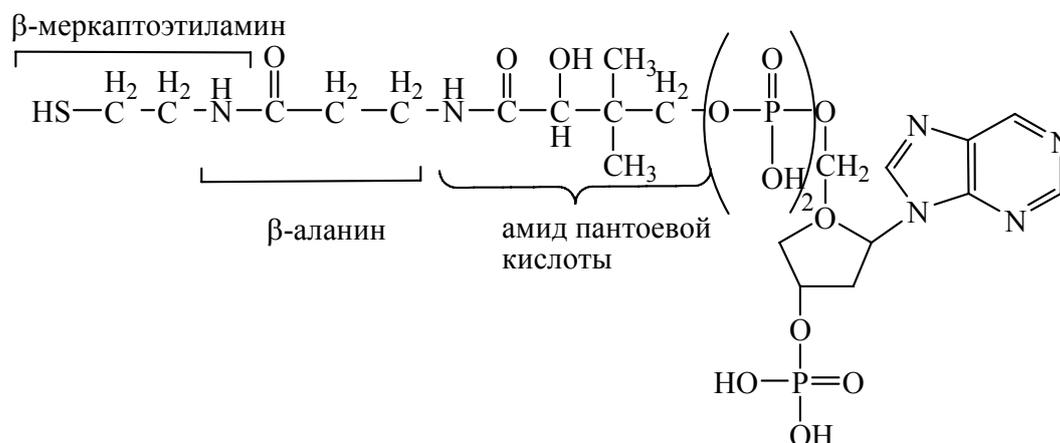
Основы биосинтеза терпенов и терпеноидов

Ферментативный синтез терпенов алифатического и ациклического ряда из моносахаридов и производных жирных углеводов осуществляется с участием кофермента А (CoA), являющегося производным аденозинтрифосфорной кислоты и обеспечивающего главным образом перенос ацетильных групп.



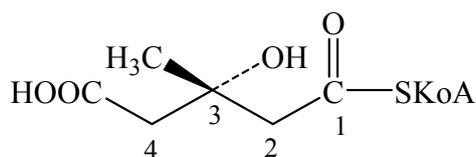
Рис. 1. Схема образования основных компонентов растительной биомассы из моносахаридов

Кофермент А имеет следующую структуру:

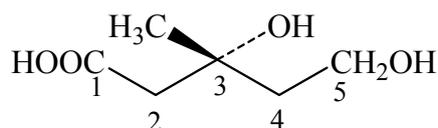


Кроме кофермента А важную роль играют еще несколько веществ:

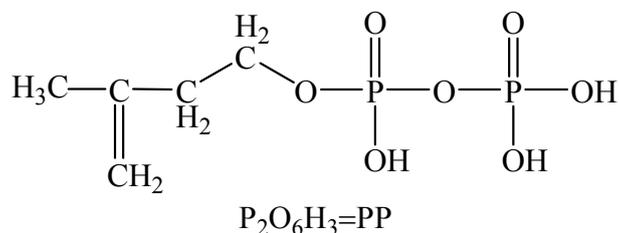
1) 3-метил-3-гидроксиглутарил-КоА:



2) мевалоновая кислота (3,5-дигидрокси-3-метилвалериановая кислота) – может заменять Ас-КоА в качестве фактора роста и включается в молекулу холестерина. Кроме этого, мевалоновая кислота – универсальный биогенетический предшественник всех терпеноидов:



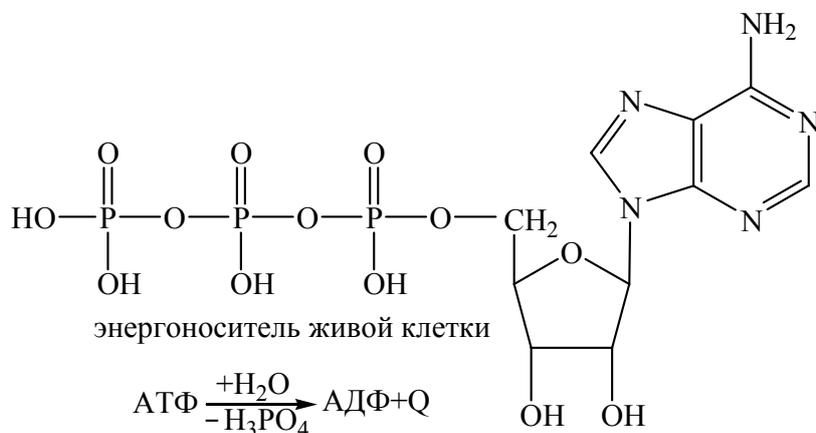
3) изопентилпирофосфат (ИПП):

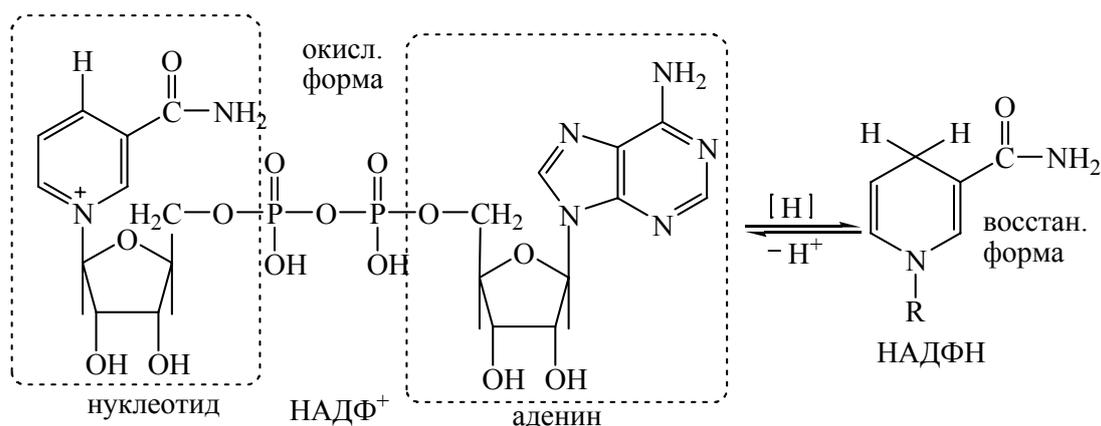


Изопентилпирофосфат играет роль «активного изопрена», изомеризуясь в определенных условиях в диметилаллилпирофосфат.

В присутствии кофакторов, АТФ (аденозинтрифосфата), ионов Mg^{2+} и НАДФН (никотинамидадениндинуклеотидфосфата), мевалоновая кислота, ИПП (изопентилпирофосфат) и ДМАПФ (диметилаллилпирофосфат) способны превращаться в гераниол, фарнезол, сквален и другие алифатические терпены;

4) никотинамидадениндинуклеотидфосфат (НАДФН) – кофермент, участвующий в реакциях окисления и восстановления в организме растений и животных:



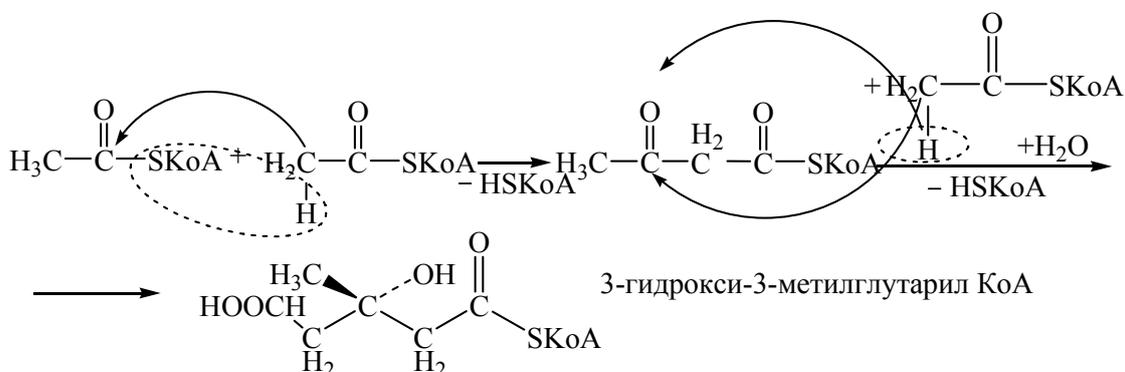


Процесс биосинтеза терпеноидов целесообразно разделить на 4 этапа:

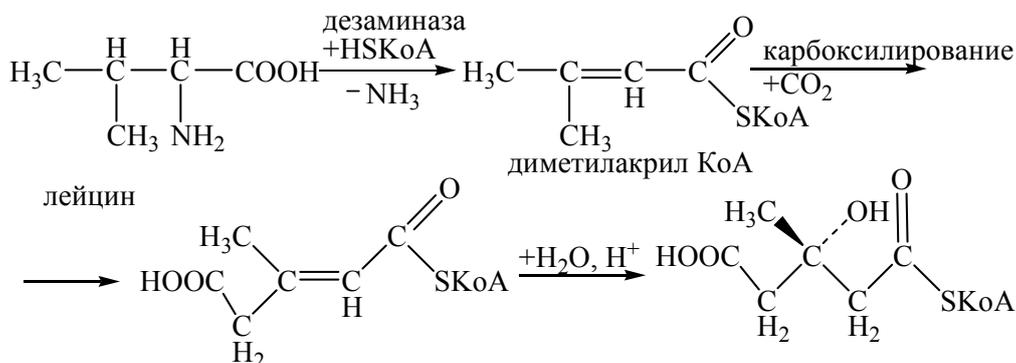
- образование ИПП;
- олигомеризация ИПП в геранил-, фарнезил- и другие полипренилфосфаты, сквален и каучук;
- стадия циклизации;
- образование индивидуальных терпеноидов в результате гидросилирования, перегруппировок и других реакций.

Образование ИПП

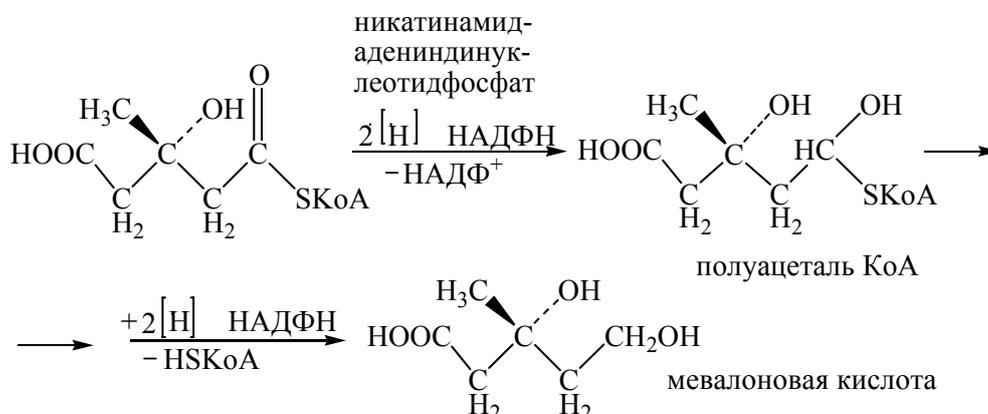
3-гидрокси-3-метилглутарил КоА образуется при альдольной конденсации 3 моль Ас-SКоА по схеме:



Побочный путь биосинтеза гидроксиметилглутарил КоА из лейцина:

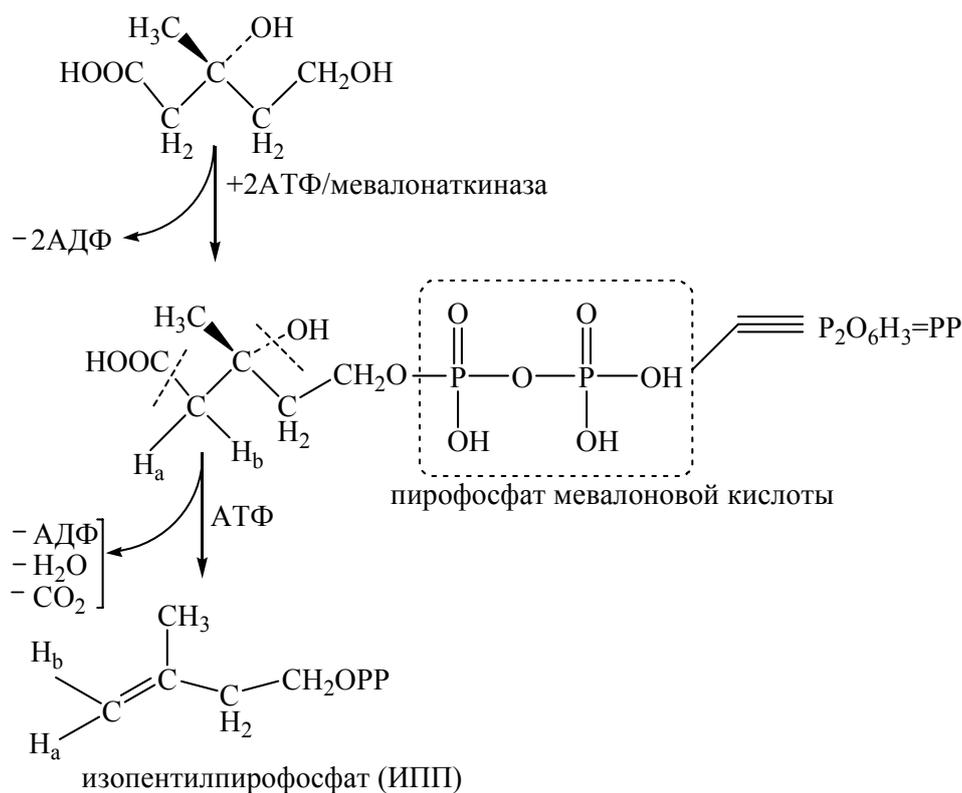


Далее следует восстановление в мевалоновую кислоту (ключевая стадия в биосинтезе, необратимая).



Для превращения мевалоновой кислоты в ИПП необходим аденозинтрифосфат (АТФ) и Mg^{2+} , который играет роль энергоносителя.

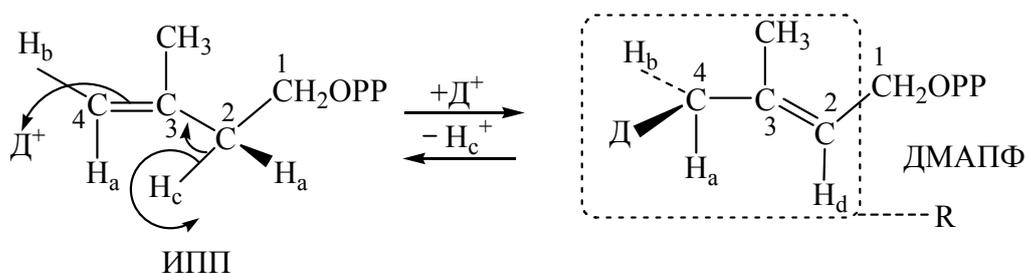
Образование монофосфорилированного производного мевалоновой кислоты и АТФ катализируется мевалонаткиназой.



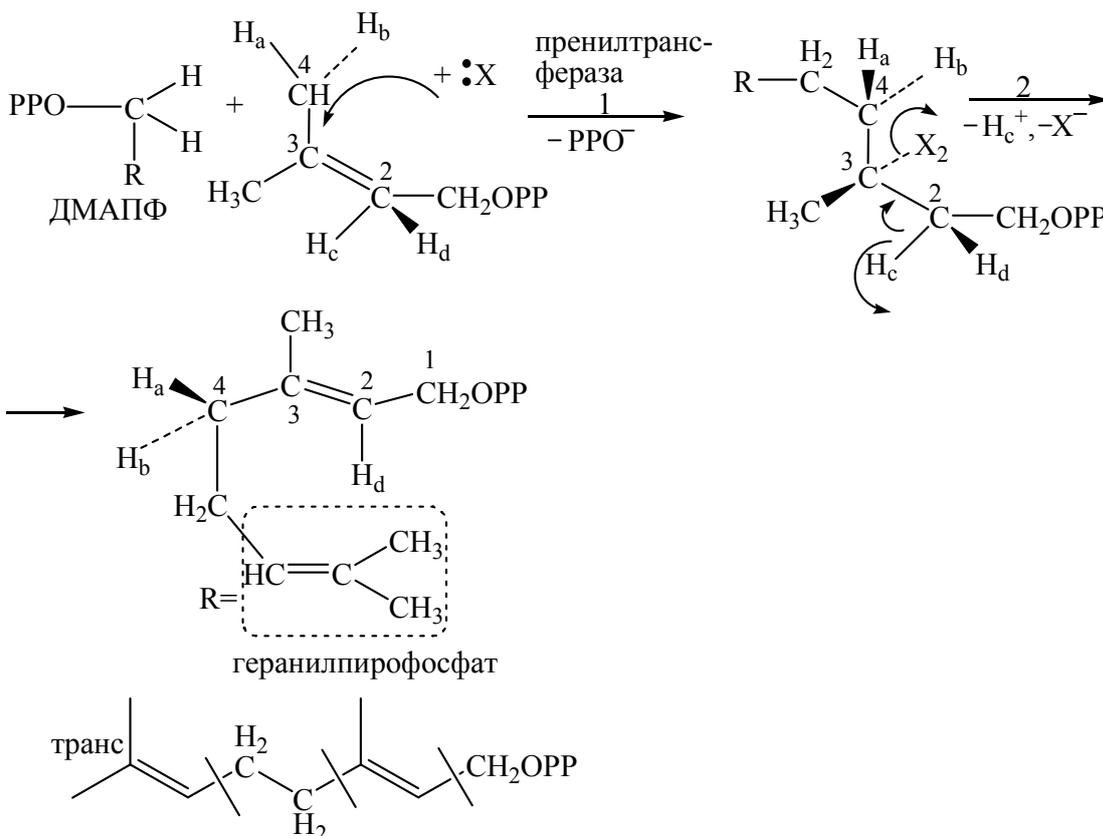
Далее пирофосфат мевалоновой кислоты подвергается одновременно дегидратации и декорбоксилированию, протекающих по согласованному механизму. Для их осуществления требуется 3-я молекула АТФ.

Олигомеризация ИПП (изопентилпирофосфата)

Хотя ИПП является тем фрагментом, который обеспечивает удлинение цепи в биосинтезе изопреноидов, но инициатором (стартером) олигомеризации служит его изомер – диметилаллилпирофосфат (ДМАПФ). Изомеризация ИПП в ДМАПФ включает элиминирование протона от С-2 атома ИПП и присоединение H^+ к С-4:



Эта реакция обратима. Далее следует алкилирование ДМАПФ, которое приводит к образованию полимергомологичных полипренилпирофосфатов. Эта реакция катализируется пренилтрансферазой:



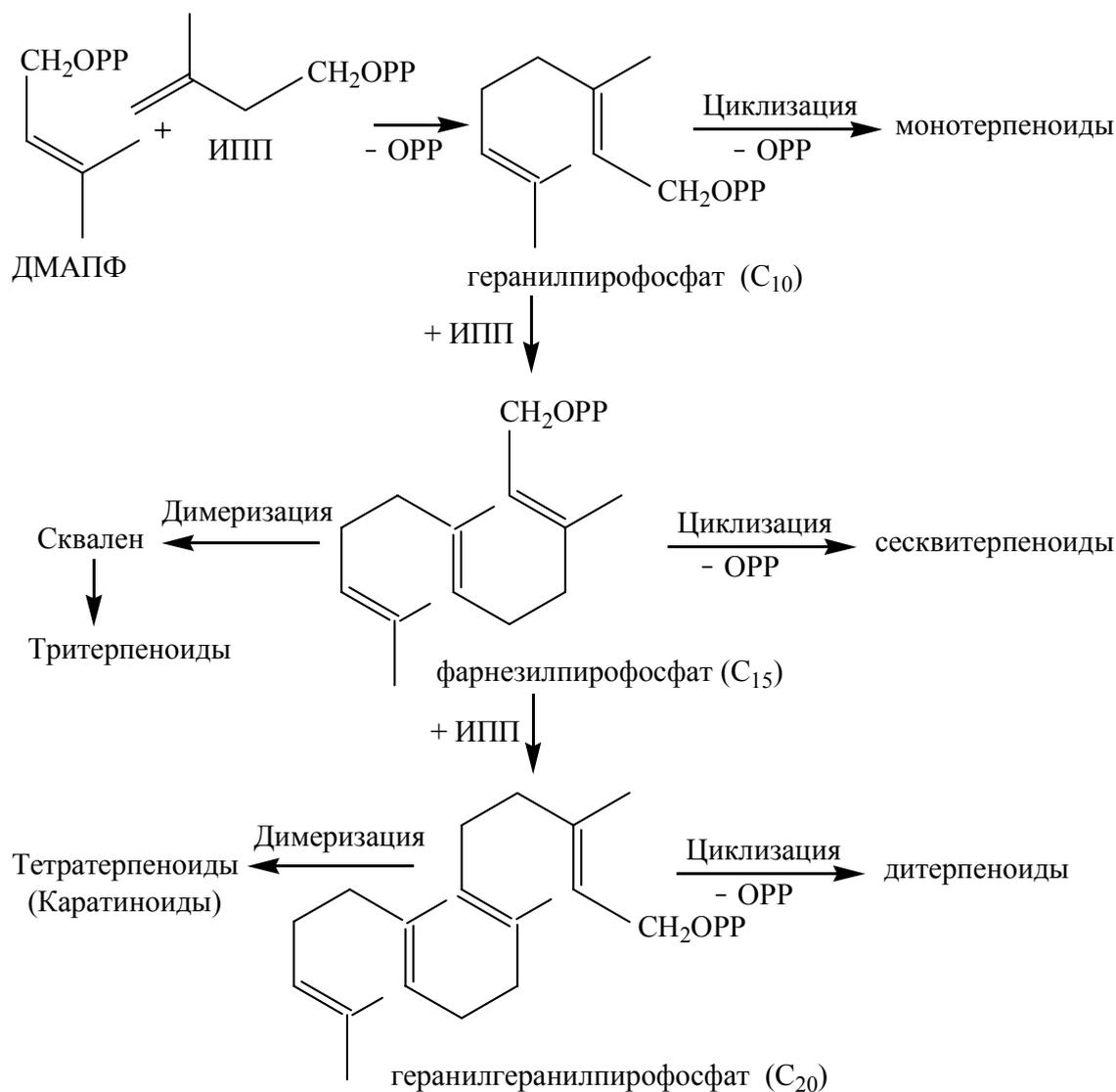
На первой стадии происходит трансприсоединение аллильного фрагмента к ИПП и электродонорной группы X по двойной

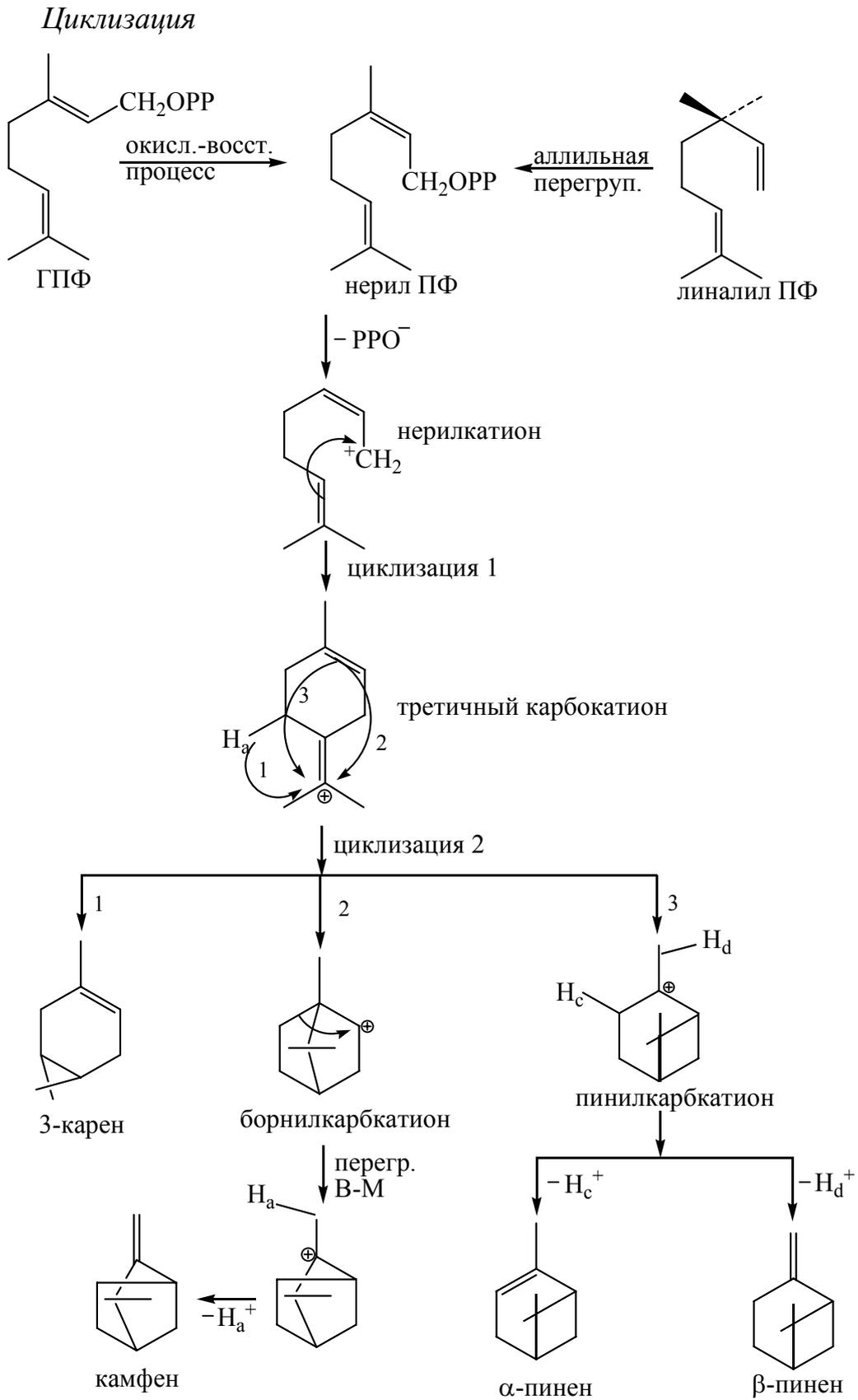
связи, которое сопровождается обращением конфигурации при С-1-атоме ДМАПФ, связанном с пирофосфатной группой. Вторая стадия включает элиминирование Х-группы и Н_c-атома от С-2.

Таким образом, при удвоении ИПП образуется геранилпирофосфат, который в процессе последующего алкилирования превращается в фарнезилпирофосфат.

Фарнезилпирофосфат и геранилпирофосфат идентифицированы как предшественники сквалена. Установлено, что полипренилпирофосфаты и геранилпирофосфат являются родоначальниками моно-, сескви-, ди- и сестертерпеноидов и каротиноидов.

Процесс олигомеризации ИПП с образованием различных терпеноидов представлен следующей схемой:





2.1.3. Классификация эфиромасличного сырья

Промышленная переработка эфиромасличного сырья в значительной степени зависит от его вида, формы связи эфирных масел с другими веществами (главным образом углеводородами) и места их локализации в тканях сырья.

В зависимости от вида растительного сырья и того, в какой части растения эфирноса накапливается эфирное масло, можно выделить четыре основные группы эфиромасличного сырья:

- цветочное (цветки, соцветия, цветочные бутоны) – роза, жасмин крупноцветный, фиалка душистая, лилия, нарцисс, тубероза, шалфей мускатный, лаванда, лавандин, сирень и др.;

- цветочно-травянистое (соцветия, листья, стебли) – лаванда, мята перечная, герань розовая, полынь, базилик эвгенольный, пачули, лавр благородный, анис и др.;

- зерновое (плоды, семена) – анис, кориандр, укроп, тмин, фенхель и др.;

- корневое (корни, корневища, клубни) – аир, ирис, ветиверия.

Особую пятую группу составляет сырье для получения фиксаторов: лишайник (дубовый мох) и ладанник.

Каждый вид промышленного сырья, как правило, служит источником какого-то одного эфирного масла. Это характерно для растений-эфироносов, в которых эфирное масло находится либо в одном органе, либо в нескольких, но содержащих близкое по составу эфирное масло, например, листья и соцветия мяты, листья и ветви лавра благородного, а также анис и фенхель, все надземные органы которых содержат эфирное масло, близкое по составу эфирному маслу из зрелых плодов. Поэтому анис и фенхель можно рассматривать как источники двух видов сырья (зернового и травянистого) и одного вида эфирного масла.

Однако в некоторых растениях эфирное масло из различных органов резко отличается по составу и, соответственно, по запаху. Такие растения являются источниками различных видов сырья и получения нескольких видов эфирных масел. Так, из молодых ветвей цитрусовых получают петигреновое эфирное масло, главный компонент которого – линалилацетат, обеспечивающий запах бергамотного направления, а из цветков – неролиевое эфирное масло, содержащее метилантранилат с характерным запахом цветков цитрусовых; из плодов лимона, апельсина, мандарина и других – соответствующие эфирные масла с присущим данному виду плодов запахом. К таким растениям относится фиалка душистая, кориандр, ирис, укроп, табак и др.

В большинстве случаев эфирные масла образуются во всех частях растения, но накапливаются в определенных органах и тканях (цветки, плоды, листья, корни, стебли, кора или древесина).

Содержание эфирного масла в различных видах эфиромасличного сырья колеблется в широких пределах, например, в соцветиях акации белой – 0,04%; в цветках розы – 0,06–0,2%; в соцветиях лаванды – 1–2%; в плодах фенхеля – 4–6% и бадьяна – до 11,5%; бутонах гвоздичного дерева – до 22%.

В зависимости от формы связи эфирные масла в растениях могут находиться в свободном и связанном состояниях. В первом случае эфирные масла свободно улетучиваются из растения, придавая ему характерный аромат. Если масло содержится в связанном состоянии, то растение не обладает запахом, присущим тому или иному эфирному маслу, так как его компоненты находятся в соединении с гликозидами. В этом случае выделение эфирного масла возможно только после гидролиза или ферментативного расщепления гликозидов. Оно обладает ароматом, не свойственным данному растению при жизни, например, корни ириса только после ферментации приобретают аромат фиалки.

Сырье первой группы содержит эфирные масла только в свободном состоянии (все зерновое, большая часть травянистого сырья). Сырье второй группы – только в связанном состоянии (например, ирис). Сырье третьей группы – как в свободном, так и в связанном состояниях (роза, жасмин, лилия, пачули и др.). От характера связи эфирного масла зависят способы хранения и переработки сырья.

Локализация эфирных масел и восков в растениях

Эфирные масла в связанном виде находятся в растворенном или эмульгированном состоянии в клеточном соке растения и обычно распределяются равномерно по тканям промышленной части сырья и не имеют строго ограниченной локализации. Само по себе эфирное масло нерастворимо или мало растворимо в воде, однако, комплексные соединения эфирного масла с полисахаридами в воде растворимы и относительно устойчивы. Свободное эфирное масло и смолистые вещества находятся в специальных эфиромасличных вместилищах на поверхности или внутри растительных тканей.

Восковые вещества, входящие в состав конккрета, находятся на поверхности всех органов растений. В наружных стенках клеточных оболочек кожицы (эпидермиса) они образуют кутикулярные слои, чередующиеся с целлюлозой. Из них состоит в основном кутикула или надкожица, покрывающая эти клетки. Воски в виде мелких зернышек, тонких палочек или сплошных корочек образуют восковый налет над

кутикулой и на поверхности кожицы. Толщина кутикулы и воскового налета у различных растений и органов не одинакова.

Тип и строение эфиромасличных вместилищ имеет первостепенное значение в технологии переработки каждого вида сырья, оказывает решающее влияние на потери эфирного масла при уборке, транспортировке и хранении.

Эфирные масла продуцируются экзогенной (внешней) и эндогенной (внутренней) секреторно-выделительными системами растений.

По месту локализации в сырье вместилища подразделяют соответственно на экзогенные (внешние, рис. 1) и эндогенные (внутренние, рис. 2).

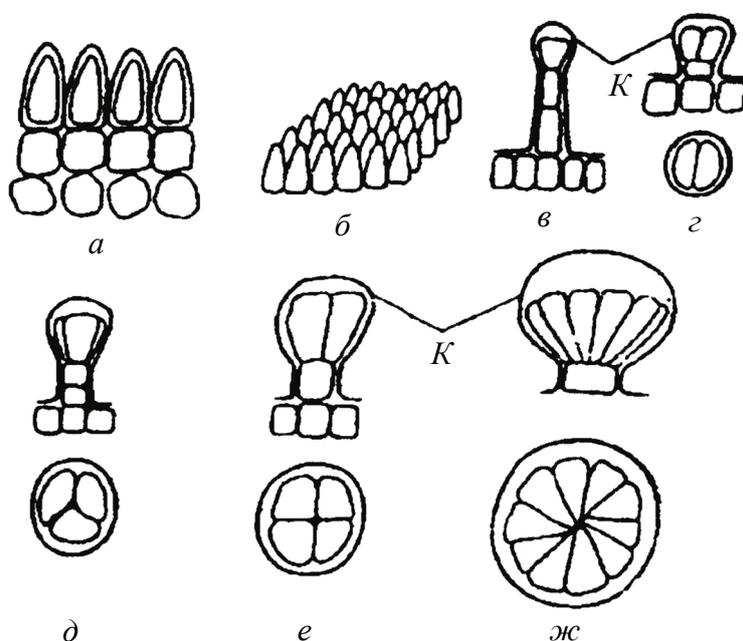


Рис. 1. Внешние эфиромасличные вместилища:

- а* – сосочковидный волосок; *б* – часть поверхности лепестка розы и жасмина крупноцветного с сосочковидными волосками; *в* – железистый волосок герани; *г* – двухклеточный железистый волосок пачули; *д* – трехклеточный железистый волосок мяты перечной; *е* – четырехклеточный железистый волосок лаванды; *ж* – эфиромасличная железка (железистая чешуйка) мяты; *К* – кутикула

Кроме того, в некоторых растениях часть эфирного масла в виде капель находится в межклетниках внутренних тканей листьев (семейство зонтичных и др.).

К внешним вместилищам относятся железистые волоски двух видов и эфиромасличные железки или железистые чешуйки.

Органы экзогенной секреции формируются под кутикулой эпидермиса – кожицы растений. Чаще всего они развиваются из клеток эпидермиса.

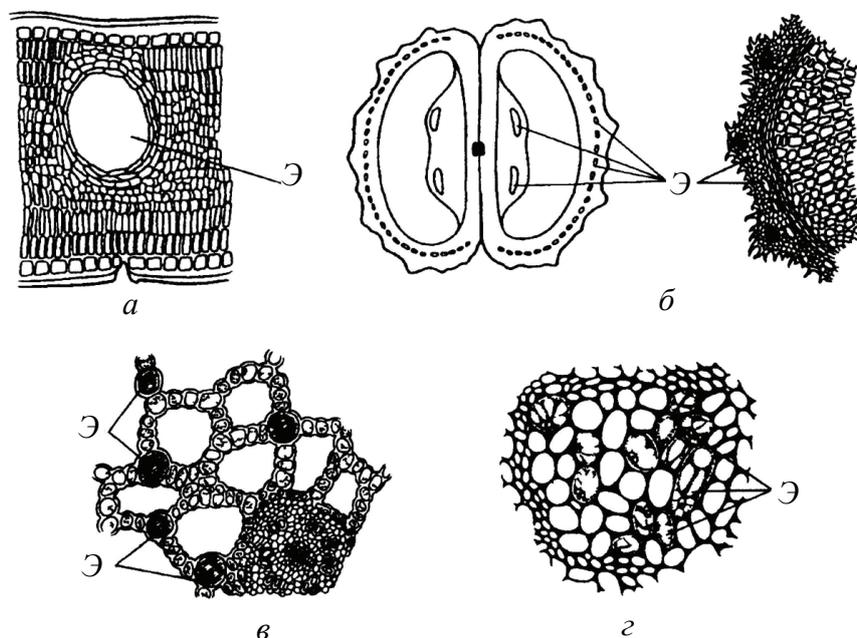


Рис. 2. Внутренние эфиромасличные вместилища (Э):
 а – внутренняя секреторная железа листа эвкалипта;
 б – эфиромасличные каналы в плодах аниса
 (поперечные срезы целого плода и лузги);
 в – цепочки выделительных эфиромасличных клеток корневищ аира;
 г – идиобласты герани

Внешние эфирные вместилища образуются из клеток эпидермиса, покрывающих органы растения.

Железистые волоски включают железистую головку (секреторно-выделительного органа) и ножку, состоящую обычно из одной клетки. Железистые волоски бывают простые (с одноклеточной головкой), как у герани розовой, и сложные (с многоклеточной головкой), как у хмеля (рис. 3).

Простейшие железистые волоски – сосочки – представляют собой выросты клеток эпидермиса в форме сосочков, которые не отделяются от них перегородкой и составляют с ними одно целое. Поверхность их не покрыта кутикулой. Сосочки характерны и для лепестков цветов, например 2/3 верхней поверхности лепестков розы, жасмина, сирени состоит из таких клеток. Скопление вместилищ такого типа и называют железистыми пятнами.

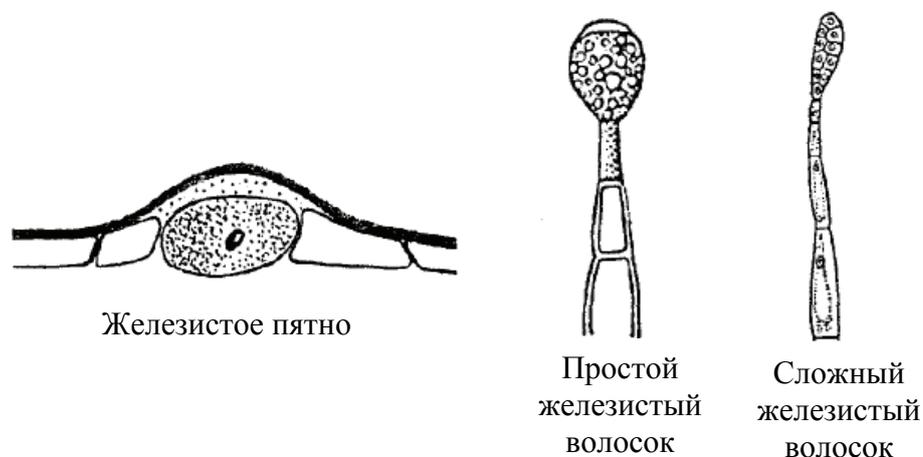


Рис. 3. Экзогенные (внешние) железы

Железистые пятна – наиболее просто устроенные внешние железы. Они образуются при радиальном растяжении клеток эпидермиса, что приводит к отслоению кутикулы от клеточной стенки, при этом формируются свободные пространства, где и скапливается эфирное масло. Железистые пятна встречаются обычно в зубчиках листьев и на кончиках лепестков цветков, обладающих запахом (например, фиалки, розы).

Компоненты эфирного масла синтезируются органоидами самих клеток, перемещаются внутри и накапливаются в вакуолях, остаются в протопласте, а также диффундируют через клеточную оболочку на поверхность и испаряются.

Ввиду параболической формы клеток и относительно малого содержания масла (большая его часть улетучивается по мере образования) такой тип вместилищ характеризуется огромной удельной поверхностью массообмена, что создает возможность быстрого извлечения масла при его переработке, а также способствует большим его потерям за счет испарения до уборки на плантации и при хранении свежееубранного сырья.

Железистые волоски – более сложные образования по сравнению с сосочками. Они развиваются также из клеток эпидермиса, но отделяются от них и состоят из ножки и головки. Ножка может быть образована одной или несколькими клетками, а головка – одной, двумя или четырьмя. Поверхность волоска, как и всего эпидермиса, покрыта кутикулой.

Эфирное масло синтезируется в клетках головки, периодически вытесняется путем осмоса через оболочку и скапливается под кутикулой. Когда его напор превышает сопротивление кутикулы, она лопается и эфирное масло растекается по поверхности и испаряется в воздух.

Кутикула состоит главным образом из кутина, восковых веществ и тритерпеновых соединений. Основу кутина, формирующего структуру кутикулы, составляют жирные оксикислоты (диоксипальмитиновая, оксистеариновая, триоксистеариновая и др.). Воски пропитывают кутины и тритерпеноиды.

Кутикула хрупкая. Кутин и воски легко плавятся при повышении температуры, растворяются в гидрофобных растворителях.

Строение железистых волосков свидетельствует о возможности очень быстрого извлечения эфирного масла в процессах переработки сырья.

Эфиромасличные железки или железистые чешуйки отличаются от волосков короткой ножкой и многоклеточной головкой, состоящей из 6, 8, 10 или 12 радиальных клеток.

Железистые чешуйки внешне напоминают булабочные головки на очень коротких ножках. В период маслонакопления общая кутикула клеток головки вздувается, образуя резервуар, наполненный маслом. Кутикула лопается, и масло выливается из резервуара наружу (например, у мяты, лаванды).

Железистые чешуйки чаще всего размещаются в углублениях эпидермиса, что в некоторой степени предотвращает их от механических повреждений (характерны для мяты, лаванды, базилика, розмарина и др.).

Органы эндогенной секреции формируются во внутренних тканях растений. К ним относятся выделительные ходы или эфиромасличные каналы, внутренние железы, идиобласты и цепочки клеток выделительных тканей, заполненные эфирным маслом. Железистые клетки расположены одиночно или образуют слой. Так, одиночные железистые клетки расположены, например, в корневищах айра и листьях мирта (вместилища правильной шаровидной формы). В месте соприкосновения трех или четырех клеток образуется одна железистая и выделяет эфирное масло в межклеточное пространство. Такой способ образования полостей вытеснением называется шизогенным. Способ образования полости-вместилища за счет растворения стенок соседних клеток называется лизогенным. По такому принципу образуются шарообразные вместилища в кожуре цитрусовых плодов.

Внутренние эфиромасличные вместилища – железы внутренней секреции и выделительные ходы – образуются преимущественно в результате расслоения клеток внутренних паренхимных тканей (схизогенный способ) или же путем растворения клеток паренхимы (лизигенный способ).

Выделительные ходы или эфиромасличные каналы имеют вытянутую форму, обычно заостренную по концам. Оболочка их выстлана эпителиальными клетками, в которых осуществляется биосинтез компонентов эфирного масла.

Эфиромасличные каналы характерны для растений семейства зонтичных (кориандр, анис, фенхель, укроп), в которых они представлены тремя видами и находятся во всех органах растений – от корней до плодов.

Железы внутренней секреции – полости округлой формы с оболочкой из эпителиальных клеток, заполненные эфирным маслом. Находятся во внутренних тканях листьев эвкалипта, лавра, зверобоя, цитрусовых и др. Цепочки выделительных клеток с эфирным маслом, окружающие пути проводящих тканей, характерны для корневищ аира.

Идиобласты – одиночные крупные водоносные клетки, включенные в глубоколежащие ткани стеблей, черенков и пластинок листьев. Изучены мало, обнаружены в листьях чая, молодых ветвях и черенках листьев герани. Эфирное масло находится в них в виде капель.

Эфирное масло во внутренних вместилищах хорошо сохраняется и трудно извлекается из них. Сырье с такими вместилищами можно высушивать и хранить без заметных потерь масла. Однако при его переработке необходимо измельчение для раскрытия вместилищ и интенсификации извлечения масла.

В большинстве случаев эфиромасличные вместилища в одном и том же сырье различаются типом, строением, локализацией и составом масла.

2.1.4. Характеристика основных видов эфиромасличного сырья

Зерновое эфиромасличное сырье представлено зрелыми плодами и семенами растений семейства зонтичных: кориандра, аниса, фенхеля и тмина. Особенности этого сырья являются внутренние эфиромасличные вместилища в форме каналов и низкая влажность. Это позволяет транспортировать его на большие расстояния и длительно хранить без заметных потерь эфирного масла (см. табл. 7 на с. 49).

Эфирное масло содержится во всех органах от корней до плодов как во внутренних, так и во внешних вместилищах. Внутренние вместилища представлены тремя видами каналов, отличающихся по месту расположения в тканях и размеру. Каналы первого вида расположены в коре корней, под поверхностными слоями клеток стебля и

ветвей, черенков и прожилок листьев, лучей зонтиков, лузги плодов (плодовой оболочки). Каналы второго вида находятся в глубоких внутренних тканях центрального стебля и ветвей, третьего вида – во внутренних поверхностях семян и внутри плодов и отличаются наиболее крупными размерами.

Содержание эфирного масла во вместилищах изменяется по мере развития растения. Его максимальное содержание в каналах первого и второго видов в зеленых органах наблюдается до цветения, в каналах первого и третьего видов в плодах – в период их молочной спелости. После созревания плодов и пожелтения листьев эфирное масло полностью исчезает из вместилищ первого вида в ветвях и листьях, иногда в плодах (например, кориандра), в каналах второго и третьего вида оно хорошо сохраняется в созревших плодах и уменьшается в железистых волосках со старением листьев. Состав эфирного масла из различных вместилищ может быть различен.

Для промышленного сырья, представленного в основном целыми плодами (кориандр, анис), применяют термин «семена».

Травянистое эфиромасличное сырье включает большую группу растительных культур, в том числе таких многотоннажных, как герань розовая, мята перечная, базилик эвгенольный, укроп огородный, лавр благородный (см. табл. 7 на с. 50).

Цветочное эфиромасличное сырье быстро теряет эфирное масло после уборки и перерабатывается в свежем состоянии. Многие виды содержат эфирное масло не только в свободном, но и связанном состоянии.

Многотоннажно культивируемым цветочным эфиромасличным сырьем в странах СНГ является роза, лаванда настоящая, шалфей мускатный, в меньших количествах – лавандин, жасмин крупноцветный, сирень. Заготавливаются также соцветия дикорастущей азалеи, соцветия акации белой и подбеленной (мимозы) и др.

Характеристика некоторых наиболее важных для промышленной переработки видов цветочного сырья приведена в табл. 7.

Корневое эфиромасличное сырье в странах СНГ представлено аиром, ветиверией, ирисом. Промышленным сырьем аира и ириса являются корневища, ветиверии – корни. Корневое сырье перерабатывают в сухом виде. Его можно длительно хранить без заметных потерь эфирного масла и транспортировать на большие расстояния (см. табл. 7 на с. 53).

Характеристика других видов сырья, распространенных в Республике Беларусь, приведена в табл. 8.

Таблица 7

Характеристика основных видов эфиромасличного сырья

Вид сырья	Показатели					
	Распределение по основным тканям и органам	Содержание эфирного масла в органах растения, %	Масличность промышленного сырья, %	Число основных компонентов	Основные компоненты эфирного масла	Требования к уборке, хранению, переработке
1	2	3	4	5	6	7
<i>Зерновое</i>						
Кориандр (<i>Coraandrum sativum</i> L.) (коляндра, кишнец, кинза), однолетнее растение	Плоды	В зависимости от сорта 0,50–3,24 (при влажности 13%)	1,5 (при содержании в плодах 1,92)	20	Линалоол (не менее 65%)	Сырье принимается согласно техническим требованиям (влажность 13%, содержание сорной примеси 2%)
Анис (<i>Pimpinella anisum</i> L.) (ганус, ганучи), однолетнее растение	Плоды	4	2,7–2,8	20	Анетол (более 85%)	Переработка сразу после уборки. Потери эфирного масла за 4 ч хранения превышают 13%
Фенхель (<i>Foeniculum vulgare</i> M.) (волошский укроп), одно-, дву- или многолетнее растение	Перерабатывают сухие (в основном) плоды и целые свежие растения	6	0,80	9	Анетол (в плодах не менее 60%, из целых растений не менее 40%)	Могут перерабатываться целые растения, так как семена легко осыпаются
<i>Травянистое</i>						
Фиалка душистая (<i>Viola odorata</i> L.), семейство фиалковых (<i>Violaceae</i>), многолетнее растение	Листья	До 0,01% эфирного масла	0,03–0,07	24	Нонадиен-2,6-аль (30–58%)	Скашивают в сухую погоду. Перед переработкой подвяливают 3–5 ч. Длительное хранение снижает выход конкрета

Продолжение табл. 7

1	2	3	4	5	6	7
Герань розовая, семейство гераниевых (<i>Geraniaceae</i>), многолетнее тропическое растение, кустарник. В СНГ культивируется как однолетняя культура	Листья Стебли Эфиромасличные вместилища состоят из многоклеточной ножки и одноклеточной головки – в основном на нижней поверхности листьев, часть в идиобластах	0,3 0,01	Зависит от соотношения листьев и стеблей. Качественное сырье – 60% листьев и 40% стеблей. 98% эфирного масла содержится в листьях	Около 20 спиртов, 10 карбонильных соединений и др.	Основными компонентами спиртовой фракции являются цитронеллол и гераниол (55–69%), карбонильной – ментон и изоментон (до 15–18%)	За период от начала до конца уборки масличность снижается от 0,27–0,21% до 0,06–0,04%. Чем раньше собран урожай герани, тем выше качество масла
Мята, семейство губоцветных (<i>Lamiaceae</i>)	Листья, чашечки цветов (в цветках на 20–25% эфирного масла больше, чем в листьях, в стеблях практически нет). Эфиромасличные вместилища – железистые чешуйки и сосочковидные волоски	2,1–2,4 (в сухих листьях и соцветиях)	Масличность подвяленной мяты зависит от состояния отдельных органов растений и влажности	Более 60	(–)-Ментол свободный и в связанном состоянии. В масле не менее 47%	Сроки уборки зависят от района возделывания. Скошенные растения оставляют в поле в валках на 1,5–2 дня для подвяливания или на 3–4 дня для подсушивания
Укроп огородный, семейство зонтичных (<i>Anethum graveolens</i> L.), однолетнее растение	Во всех органах растения. Эфиромасличные вместилища – внутренние и внешние	В зависимости от стадии созревания масличность соцветий 1,14–1,23% листьев 0,28–0,44, стеблей 0,12–0,21	0,24–0,63	Более 10	Углеводороды с содержанием карвона 60% (в масле из семян). В эфирном масле 20–45% карвона	Приемка сырья на заводе осуществляется в соответствии с техническими условиями

Продолжение табл. 7

1	2	3	4	5	6	7
Базилек эвгенольный, полукустарник, семейство губоцветных (<i>Lamiaceae</i>), многолетнее тропическое растение	Листья Соцветия Эфиромасличные вместилища – внешние железки с четырехклеточной головкой	0,8–0,9 0,6–0,8 (в стеблях в 50 раз меньше)	Масличность сырья 66–70%. При своевременной уборке достигается 0,7%, но практический средний выход составляет 0,28–0,31%	Около 10	Эвгенол	Трудно перерабатываемая культура. Сырье – вся надземная часть куста. Уборка осуществляется в сухую погоду, утром после испарения росы. Период от уборки до переработки – не более 2–4 ч
Лавр благородный (<i>Laurus nobilis</i> L.), семейство лавровых (<i>Lauraceae</i>), вечнозеленый кустарник или дерево	Все органы: листья молодые побеги древесина кора корни цветки плоды Полости округлой формы с оболочкой из эпителиальных клеток во внутренних тканях листьев	0,7–5,1 0,4–0,5 0,1–0,2 0,3–0,37 0,18–0,22 0,45–0,47 0,35–0,51	Промышленное сырье – молодые облиственные ветви, масличность 0,5–1,0%	40	1,8-Цинеол	На завод принимаются свежесрезанные облиственные ветви влажностью 50%
Ладанник, (цистус), семейство цитрусовых (<i>Cistaceae</i>), многолетний вечнозеленый кустарник. В природе насчитывается около 20 видов	Листья, молодые ветви. Эфиромасличные вместилища – внешние (железистые волоски), простые и сложные	Содержание экстракта в ветвях 2–5% (существуют сорта с содержанием 20–25% от массы абсолютно сухого вещества)	0,15–0,2	15	Ароматические смолы, фиксаторы, душистые вещества	Промышленное сырье – высушенная надземная облиственная часть куста в фазу созревания семян

Продолжение табл. 7

1	2	3	4	5	6	7
<i>Цветочное</i>						
Роза (<i>Rosa</i>) эфиромасличная, семейство розоцветных (<i>Rosaceae</i>). Насчитывается примерно 400 видов и 25 тыс. сортов. Многие из них декоративные. К эфиромасличным видам относятся роза Дамасская, Казанлыкская, Галльская или Красная, Столистная, Мускатная, белая, Майская и др.	Цветок: лепестки (87,1% от массы цветка), чашечка (18,3% от массы)	97,9% 81,4% нелетучих веществ (абсолю 41,5%, конкрета 32,3% от общего содержания в цветке). Самое большое содержание связанного эфирного масла в цветке IV фазы развития, свободного – в V	Зависит от сорта, условий возделывания, уборки, соотношения цветков IV, V, VI фаз развития. Содержание в цветке эфирного масла составляет 0,088–0,185%; конкрета – 0,275–0,370%, в т. ч. абсолютного масла 0,175–0,262%	120	Гераниол, цитронеллол, нерол, фенилэтиловый спирт, эвгенол, линолоол, розеноксид, дамасценол, ионон, дамаскон	Максимальное количество свободного и связанного эфирного масла содержится в только что раскрывшихся цветках (утром от 5 до 7 часов). Затем снижается, особенно резко в солнечную погоду. Сырье должно быть свежесобраным в негреющем состоянии, без посторонней влаги доставлено на завод в течение 2 ч после уборки
Азалея, азалея понтийская (<i>Azalea pontica</i> L.), рододендрон желтый (<i>Rhododendron flammula</i> D.), семейство вересковых (<i>Ericaceae</i>), кустарник	Эфиромасличные вместилища – внешние	В цветках 0,15–0,35% конкрета, в котором 60–65% абсолю	Промышленное сырье – соцветия в фазу полного цветения	В составе абсолю более 80 соединений	В основном сескви-, ди- и тритерпеновые соединения с различными функциональными группами	Сбор проводят не ранее 10–11 ч утра, так как содержание абсолю днем в 2 раза, а вечером в 1,5 раза выше, чем утром. Выдерживает довольно длительное хранение. Можно заготавливать на расстоянии 10–12 ч езды от завода

Продолжение табл. 7

1	2	3	4	5	6	7
Лаванда настоящая (<i>Lavandula vera</i> D.-C.), семейство губоцветных (<i>Lamiaceae</i>), многолетний вечнозеленый полукустарник	Промышленной частью являются соцветия со стеблем. В составе сырья: 40–43% цветков, 20–22% листьев, 35–36% стеблей. Эфиромасличные вместилища – внешние, волоски с одно-, двух- и четырехклеточной головкой на одно- или двухклеточной ножке и железки с шести-, восьми- и двенадцатиклеточной головкой	4,5–4,8% 0,10–0,21% 0,03–0,06%	Увеличивается в процессе цветения и продолжает повышаться в течение 10–12 дней после его завершения. В качественном сырье должно быть н. м. 96,5% эфирного масла в цветках и только 3,5% в стеблях и листьях	Свыше 40 (6 сложных эфиров, 8 спиртов, 7 карбонильных соединений, 5 оксидороды, свободные кислоты)	(–)-линалил-ацетат, (–)-лавандулилацетат. Общее содержание сложных эфиров в пересчете на линалил-ацетат до 55% в т. ч. лавандулилацетата 12–15%. В эфирном масле около 20% спиртовой фракции, основной компонент (–)-линалоол (до 25% к маслу)	Уборка проводится в период, когда на соцветиях осталось 50% нерасцветших бутонов и продолжается в течение 15 дней. Сроки уборки определяются конкретно для каждого сорта и района возделывания. Уборка только днем, переработка на заводах в течение 16 ч
Жасмин крупноцветный (<i>Gasminum grandiflorum</i> L.), семейство масличных (<i>Oleaceae</i>), многолетний кустарник	Промышленное сырье – свежераспустившиеся венчики цветков. Эфиромасличные вместилища – внешние – простейшие волоски или сосочковидные клетки на верхней поверхности лепестков	Экстракцией – 0,24% экстракта и 0,11% абсолютного масла. Динамической сорбцией и экстракцией – 0,27% сорбционного масла и 0,09% абсолю		Более 100	Бензилацетат (26–34%), индол (2,5–5%), жасмон (2,5–3,5%), метилжасмонат (0,6–1,7%), цис-3-гексенилбензоата (0,8–1,3%), жасмолактона (~1,5%)	Сбор утром после росы и немедленная доставка на завод. На заводе продолжительность хранения должна быть минимальная

Продолжение табл. 7

1	2	3	4	5	6	7
Шалфей мускатный (<i>Salvia sebarea</i> L.), семейство губоцветных (<i>Lamiaceae</i>), многолетнее растение	Соцветия: венчики цветков 24,7%; чашечки цветков 24,7%; прицветные листья 6,4%; стебли, ветви 46,6%; безчерешковые листья 22,2%. Эфиромасличные вместилища – внешние – волоски восьми типов и железки двух типов	0,3% 0,7% 0,2% 0,12%	0,06–0,28	Более 30	Линалилацетат (50–84%), линалоол (8–10%), гераниол и др.	Уборку начинают в фазе молочно-восковой спелости семян (15–20 дней), когда осыпалось 70–75% венчиков цветов, а завершают в фазу побурения семян. Убранное сырье поступает сразу на переработку. При хранении целых соцветий в течение 3 ч теряется 40% эфирного масла, из измельченных – больше
<i>Корневое</i>						
Аир (<i>Acorus calamus</i> L.), семейство ароидных (<i>Araceae</i>), многолетнее травянистое растение. Растет по берегам рек, болот, озер. Наиболее распространено в Республике Беларусь	Корневища и корешки. Эфиромасличные вместилища – эндогенные – цепочки выделительных клеток с утолщенными оболочками равномерно распределенных по всему сечению корневища и корешков	Промышленное сырье – сухие отрезки корневища, очищенные от листьев, стеблей, корешков (более 7% эфирного масла)	Выход из сырья 2,5–4,0%	Более 40 (терпеноиды, ароматические и алифатические соединения)	Кислородсодержащие сесквитерпеноиды: каламенол, каламендиол и их сложные эфиры, каламон, бисаболол, акорон, изоакорон, неоакорон	Корневища убирают осенью или в начале зимы в период снижения уровня воды в водоемах. Корневища выкапывают, моют водой, освобождают от других частей, нарезают на отрезки длиной 15–30 см, провяливают на решетках и досушивают в сушилке при 25°C до влажности 14%. При хранении в течении двух лет потери эфирного масла составляют 40%

Окончание табл. 7

1	2	3	4	5	6	7
Ирис, семейство ирисовых (<i>Iridaceae</i>), многолетнее травянистое растение. Из 300 видов в промышленности используют только три (<i>Iris florentina</i> , <i>I. pallida</i> , <i>I. germanica</i>)	Эфирное масло содержится во всех органах растений. Промышленное значение имеют корневища и цветки. Промышленное сырье – очищенные корневища, в которых эфирное масло находится в связанном состоянии	Выделение эфирного масла – расщеплением гликозидов под действием ферментов или гидролитических реагентов	Выход эфирного масла из корневищ 0,16–0,48%	Основные носители запаха фиалки – 6 изомеров ирона	Конкрет содержит 80–90% миристиновой кислоты	Корневища очищают, сортируют, измельчают, сушат на солнце или в сушилке до влажности 8–10% при температуре 40–45°C. После сушки сразу на переработку или хранение от нескольких дней до 1 года

Таблица 8

Характеристика эфиромасличного сырья, распространенного в лесах Республики Беларусь

Вид сырья	Показатели				
	Распределение по основным тканям и органам	Содержание эфирного масла в органах растения, %	Число компонентов	Основные компоненты эфирного масла	Требования к уборке, хранению, переработке
1	2	3	4	5	6
Лапка древесины хвойных пород, семейства сосновых (<i>Pinaceae</i>); различные виды сосны (<i>Pinus</i> L.), ели (<i>Picea</i> L.), пихты (<i>Abies</i> H.)	Ветви, лапки диаметром не более 8 мм. Эфиромасличныеместилища – смоляные ходы в ветвях и хвое	Изменяется в широких пределах в зависимости от соотношения хвои и ветвей, возраста, вида растения, места произрастания и т. д.	Более 100	Пинены, 3-карен, камфен, феландрен, терпинолен, кардинен, лимонен, борнеол и др.	Сырье должно содержать н. м. 60% хвои, органических примесей не более 10%, пожелтевшей хвои не более 10% и одревесневших ветвей не более 30%

Окончание табл. 8

1	2	3	4	5	6
«Дубовый мох» (термин, укоренившийся в эфиромасличной промышленности) – лишайник (<i>Evirnia prunastri</i> Ach.), семейство уснеевых (<i>Usneaceae</i>). Произрастает не только на дубе, но и других лиственных и хвойных деревьях и кустарниках	Промышленное сырье – слоевище лишайника. Душистые вещества и лишайниковые кислоты равномерно диспергированы внутри клеток слоевища	В СНГ дубовый мох экстрагируют. Экстракт этиловым спиртом – резиноид. Выход 9,5–13% (из лишайника с коры дуба – 9,8%, бересты – 16,8%, дикой яблони – 26,7%)	Смолы, лишайниковые кислоты и их сложные эфиры с этанолом. Не обладают запахом, но имеют фиксирующие и антимикробные свойства	Присутствуют гераниол, цитронеллол, ванилин, α , β -туйоны, камфара, цинеол, борнеол и др.	Качество резиноида повышается при произрастании на старых деревьях и ветвях старше 15 лет. Выход резиноида повышается при длительном хранении
Можжевельник обыкновенный (<i>Juniperus communis</i> L), семейство кипарисовых (<i>Cupressaceae</i>), вечнозеленый кустарник или небольшое дерево	Промышленное сырье – можжевеловые ягоды в стадии полного созревания	Эфирное масло содержится во всех органах растения. Выход 0,5–2,0%	Идентифицировано 174 компонента	α -Пинен, камфен, терпинен, фелландрен, терпинолен, терпинеол, изоборнеол, лимонен	Уборка ягод осуществляется осенью в период полного созревания ягод

Выход эфирного масла из эфиромасличного сырья любой категории в большинстве случаев не превышает 1%, а чаще – еще меньше. Как исключение можно привести только выход эфирного масла из нераспустившихся почек гвоздичного дерева, растущего на Мадагаскаре, иногда достигающий 24%.

У травянистых частей растений выход колеблется от 0,3 до 0,07%. Цветочное сырье дает еще более низкий выход эфирного масла от 0,1% (масло шалфея мускатного) до 0,03–0,04% (розовое масло). Исключения составляют цветки лаванды, дающие выход в количестве 1,1–1,3%.

Сравнительно высок выход эфирного масла из зернового сырья (аниса, фенхеля, тмина) – 2,4–4,0%, иногда до 7%. Исключением является, например, кориандровое масло, получаемое с выходом 0,9%.

При переработке высушенного или подвяленного сырья выход соответственно увеличивается, т. к. при сушке в первую очередь из растения удаляется вода, а эфирное масло остается.

2.2. Уборка, приемка и хранение эфиромасличного сырья

Основными показателями эфиромасличного сырья, влияющими на эффективность производства эфирных масел, являются:

- масличность сырья, определяемая в процентах от массы абсолютно сухого сырья;
- сбор эфирного масла с 1 га плантации (в кг эфирного масла в сырье, полученного с 1 га плантации);
- качество эфирного масла.

Выход эфирного масла зависит в основном от его масличности, технологических методов переработки сырья и определяет технико-экономические показатели производства.

Сбор эфирного масла с 1 га – суммирующий показатель масличности и урожайности, характеризует эффективность эфиромасличного производства в целом, начиная с возделывания сырья.

Эти показатели зависят от сорта растения, почвенно-климатических условий, агротехнических приемов возделывания, состава промышленного сырья, способа транспортирования, продолжительности и условий хранения, методов и технологических режимов переработки.

Решающую роль в эфиромасличном производстве имеет определение сроков уборки каждой культуры и их соблюдение при определенных климатических условиях.

Уборка каждой культуры проводится на стадии технологической спелости, которой соответствует определенная фаза развития растения-

эфироноса, характеризующаяся необходимым для производства содержанием и качеством эфирного масла. Каждое растение на этой стадии обладает характерными признаками, по которым определяют готовность плантации к уборке урожая.

Оптимальная продолжительность периода уборки и переработки большинства культур (сезон) составляет 10–20 дней (герани розовой, базилика эвгенольного – значительно больше). Растягивание сроков уборки приводит, как правило, к большим потерям эфирного масла и в большинстве случаев – к снижению урожайности. При этом, несмотря на повышенную масличность, сбор эфирного масла уменьшается в результате того, что подсыхание растений опережает испарение эфирного масла и урожайность падает.

Удлинение сроков уборки не всегда сопровождается уменьшением урожайности, например, у таких культур, как базилик эвгенольный и герань розовая она даже увеличивается. Но сбор эфирного масла с 1 га в целом падает вследствие резкого снижения масличности.

Влияние метеорологических условий на содержание эфирного масла в наибольшей степени проявляется для травянистого и особенно цветочного сырья. Наибольшее содержание эфирного масла для соцветий цветков наблюдается в тихие, ясные, солнечные дни. Появление слабого ветра, облаков, периодического или непрерывного дождя уменьшает содержание масла, например, в соцветиях лаванды на 4,5%, 12% и 41% соответственно.

Дождливая погода не только уменьшает содержание эфирного масла, но приводит к ухудшению условий хранения мокрого сырья, способствует развитию биохимических процессов под действием микроорганизмов, что повышает потери, затрудняет извлечение эфирного масла и ухудшает его качество.

Для многих растений характерно изменение содержания эфирного масла и его качества в течение суток, причем эти изменения индивидуальны для соответствующих культур.

С целью получения максимального выхода эфирного масла высокого качества разрабатываются почасовые графики уборки сырья и его поставки на завод, что сокращает потери масла.

Сырье сдается и *принимается* партиями (любым количеством сырья, поступившим одновременно в одной транспортной единице от одного поставщика, оформленным одной товарно-транспортной накладной).

Качество партии устанавливается по результатам анализа среднего образца. Например, для зернового сырья выделяют средний образец из общей пробы, состоящей из разовых проб. Разовые пробы отбира-

ют из различных мест массы зернового сырья в зависимости от метода его транспортировки. В автомашинах разовые пробы берут из пяти мест поверхности по всей глубине насыпи.

В вагонах (до 20 т) разовые пробы отбирают щупом в пяти местах, в вагонах большей грузоподъемности – в 11 местах из трех слоев (верхнего на глубине 10–15 см т поверхности, среднего – на половине высоты насыпи и нижнего – у пола).

Угловые пробы отбирают в автомашинах на расстоянии 50 см от бортов, в вагонах – 50–75 см от стен.

Общая масса отобранных разовых проб должна быть не менее 0,1 кг на 1 т сырья.

Из мешков разовые пробы отбираются щупом: из раскрытых – в трех точках по высоте; из зашитых – из одного угла мешочным щупом.

Средний образец цветочного и травянистого сырья составляют в процессе разгрузки партии. От каждой транспортной единицы отбирают равные пробы из пяти разных мест, смешивают их, получая средний образец массой не менее 3 кг.

Средний образец сырья снабжают этикеткой, на которой указывается организация, доставившая сырье, дата и час отбора образца и немедленно передают в лабораторию для анализа, где определяют содержание примесей, поверхностной влаги в свежем сырье, влажность сухого или подвяленного сырья согласно соответствующей для данного вида сырья нормативно-технической документации (ГОСТ, ОСТ, ТУ, СТБ).

При анализе примесей особенно важным является определение эфиромасличных примесей других растений, присутствие которых строго ограничивается, так как они существенно влияют на ухудшение качества эфирного масла.

Масличность сырья определяют по различным методикам в зависимости от вида сырья и метода его переработки.

Продолжительность и условия *хранения* сырья зависят от его вида и влажности, в отдельных случаях и от других показателей.

Влажность должна находиться в пределах 12–14%. В сухом состоянии перерабатываются все виды зернового и корневого сырья, дубовый мох, часть мяты, лавра, эвкалипта и некоторых других. Сухое сырье выдерживает длительное хранение при незначительном изменении содержания эфирного масла. Повышенная влажность и сорность, зараженность вредителями повышают потери эфирного масла. Особенно важное значение при хранении сырья имеет его влажность. Во влажном сырье создаются благоприятные условия для развития различных микроорганизмов, в результате жизнедеятельности которых

происходит утилизация белков, жиров, углеводов, сопровождающаяся выделением воды и тепла, приводящего к повышению температуры в массе сырья. В результате протекающих при этом биохимических процессов происходит потеря значительной части эфирных масел, изменение его состава и запаха, необратимо искажается его аромат. Поэтому поступающее на завод влажное сырье перед хранением обязательно подсушивают до нормативного для данного вида сырья значения влажности.

Основная масса некоторых видов эфиромасличного сырья поступает на заводы в свежем состоянии влажностью, достигающей 90%, или в подвяленном состоянии влажностью 40–60%, не выдерживает длительного хранения и должна перерабатываться в кратчайшие сроки.

При вынужденном хранении на заводе слой сырья не должен превышать 0,5 м, площадка должна быть защищена от прямых солнечных лучей и сквозняков.

2.3. Вспомогательные материалы в производстве эфирных масел

В эфиромасличном производстве используют следующие вспомогательное сырье и материалы: воду, растворители, хлорид натрия, тару и упаковочные материалы.

Вода. Применяется для получения технологического пара, конденсации паров и охлаждения воды, эфирных масел, растворителей, ферментации и гидродистилляции розы, промывки оборудования, полупродуктов и готовой продукции и других целей.

Для технологических целей применяется вода, соответствующая требованиям стандарта с общей жесткостью не выше 7 мг-экв/л. Температура воды для конденсации и охлаждения паров растворителя должна быть не выше 15–17°C, для других целей – 23–25°C.

Поваренная соль. Применяют в производстве розового эфирного масла в качестве консерванта при ферментации цветков в водно-солевом растворе и высаливающего агента в процессе гидродистилляции ферментированной массы розы, а также и промывке экстракта ладанника, в лабораторных анализах по контролю производства.

Растворители. С их помощью извлекают конкреты, смолы, резиноиды, СО₂-экстракты из сырья, абсолютные масла из конкретов, эфирные масла из адсорбентов, разделяют некоторые конкреты на составные части, удаляют отгонкой остатки воды из эфирных масел и некоторые углеводороды из конкретов.

В качестве растворителей применяют: петролейный эфир, бензин (марки А), этиловый спирт, диэтиловый эфир, сжиженный диоксид углерода и в производстве склареола – ацетон.

Тара. Масла абсолютные жидкие и розовое эфирное масло упаковывают в бутылки для пищевых жидкостей вместимостью 0,8 л и стеклянные банки вместимостью до 1 л, которые помещают в банки из белой жести с прокладкой из ваты, лигнина или асбестового волокна и герметично закрывают.

Масла абсолютные твердые, конкреты и резиноиды упаковывают в банки: стеклянные вместимостью до 1 л, из белой жести со съемной крышкой вместимостью до 1 л, металлические для консервов вместимостью до 10 л, металлические для химических продуктов вместимостью до 10 л.

Масло эфирное кориандровое фасуют в бочки (вместимостью до 200 л), стальные сварные с обручем катания на обечайке, стальные сварные толстостенные для химических продуктов из нержавеющей стали и титана.

Все остальные эфирные масла упаковывают в стальные банки вместимостью до 40 л, бидоны, фляги и бочки.

Банки из белой жести помещают в дощатые ящики, плотно перекаладывают сухим прокладочным материалом, стружкой, опилками, соломой, лигнином и закрывают крышкой.

2.4. Методы переработки эфиромасличного сырья

2.4.1. Общая характеристика методов получения натуральных душистых веществ

Эфиромасличное сырье перерабатывают физико-химическими методами: перегонкой эфирных масел с водяным паром при нормальном, повышенном или пониженном давлении, экстракцией летучими растворителями, экстракцией нелетучими растворителями (мацерация), сорбцией различными сорбентами (анфлераж и динамическая сорбция) и механическими методами (прессованием или соскабливанием).

Выбор метода переработки зависит от:

- свойств сырья;
- типа эфиромасличных вместилищ;
- состава эфирного масла и свойств его компонентов;
- характера связи эфирного масла с сырьем. Если эфирное масло находится в связанном состоянии, то перед процессом переработки или одновременно с ней осуществляется ферментация сырья.

При содержании в сырье сравнительно большого количества эфирного масла, которое является термостабильным, используют метод перегонки с водой (гидродистилляция) и различные способы перегонки с водяным паром при нормальном, повышенном или пониженном давлении.

Если компоненты эфирного масла термолабильны и подвергаются деструкции при гидродистилляции и перегонке с водяным паром, то используют метод экстрагирования, осуществляемый в следующих вариантах:

- экстракция низкокипящими растворителями (этиловый эфир, хлористый метил, петролейный эфир, ацетон и др.);
- экстракция сжиженным газом (пропан, бутан, диоксид углерода);
- экстракция жирами (мацерация цветочного сырья жирным маслом с нагреванием и без него и анфлераж – поглощение выделяющегося из свежесобранного сырья эфирного масла (преимущественно из цветков) сорбентами (твердые высококачественные жиры либо адсорбент)).

Если эфирное масло находится в больших количествах в крупных вместилищах (например, в околоплоднике цитрусовых), то используют механический способ методом прессования или выжимания.

Полученные сырые эфирные масла могут подвергаться дальнейшей технологической переработке различными способами. Для улучшения качества эфирного масла проводят его очистку, удаляя из него некоторые нежелательные соединения. Очистка проводится перегонкой масла при пониженном давлении вакуум-ректификацией. При удалении моно- и/или сесквитерпеновых углеводородов такой процесс может называться детерпенизацией. Иногда отгоняют легколетучие компоненты (жирные альдегиды, сульфиды), обладающие неприятным запахом. Вариантом ректификации может быть повторная перегонка эфирного масла с водяным паром. Из промышленных эфирных масел ректификации обязательно подвергаются эвкалиптовое и мятное эфирные масла. Ряд эфирных масел (иланг-иланг, мята перечная) подвергают вакуумной ректификации для получения 5–6 фракций различного химического состава, которые используют в изделиях различного качества. Кроме того, мятное масло невысокого качества подвергают вымораживанию для получения обогащенного ментола, который используется для ароматизации медицинских препаратов и технических изделий.

Технологические отходы и их смеси применяются как дешевые заменители эфирных масел или просто как дешевые ароматические композиции.

В общем виде способы переработки эфиромасличного сырья и натуральных душистых веществ можно представить следующей схемой, изображенной на рис. 4.



Рис. 4. Способы переработки эфиромасличного сырья и получения натуральных душистых продуктов

Перегонка с водяным паром (дистилляция) – наиболее распространенный способ получения эфирных масел. При методе прямой перегонки с паром растительное сырье загружается в дистиллятор и подвергается обработке паром. Летучие компоненты сырья смешиваются с паром и отгоняются из аппарата. Затем паровая смесь конденсируется и эфирное масло отделяется от воды при помощи декантации.

Отжатие под прессом (холодное прессование) применяется для получения цитрусовых масел. В результате мягкого прессования масло выжимается из измельченного наружного слоя кожуры.

Метод экстрагирования с помощью различных неполярных растворителей используется, прежде всего, при производстве абсолютных масел без примесей. Эфирные масла извлекаются растворителями, которые затем отгоняются, а оставшийся воскообразный осадок обрабатывается спиртом для удаления воска. После отгонки спирта получают конечный продукт – абсолютно чистое масло (абсолю).

Иногда для получения эфирных масел различные древесные материалы (например, можжевельник) нагревают в вакууме (деструктивная дистилляция). При этом компоненты аромата улетучиваются, часть древесины разрушается и образуется ряд фенольных соединений, которые придают полученному эфирному маслу запах «выделанной кожи». Такое эфирное масло обладает рядом целебных свойств, оно также применяется в парфюмерии при изготовлении духов для мужчин.

При получении эфирных масел методом перегонки с паром или путем экстракции летучими растворителями их выход составляет 1–2% и около 10% соответственно. Оставшуюся растительную массу можно рассматривать в качестве ценного потенциального сырья для выделения натуральных биологически активных препаратов.

Растительные отходы (шроты) содержат много ингредиентов, представляющих интерес при получении парфюмерно-косметических изделий. Так, шроты лаванды, мяты перечной, базилика, герани розовой содержат хлорофилл, каротиноиды, флавоноиды, токоферолы, стерины, фосфолипиды. В отходах герани особенно много дубильных веществ и алкалоидов, в отходах базилика – гликозидов и сапонинов, в отходах лаванды в большом количестве присутствует урсоловая кислота (4–5%), а в пропаренных лепестках розы – редуцирующие моносахариды и флавоноиды. После отгонки масла растительные отходы подвергаются дальнейшей переработке и в зависимости от способа переработки получают другие натуральные душистые продукты.

Конкрет – продукт мазеобразной консистенции, получаемый в результате экстракции эфиромасличного сырья летучими растворителями, содержащий эфирные масла, смолы, пигменты (хлорофилл и др.) и воскообразную часть. Конкрет называют по наименованию растения-эфироноса, из которого он выделен, например, конкрет розы, конкрет, шалфея и т. д.

Конкреты из отходов базилика, герани, мяты и лаванды представляют собой полутвердую мазеобразную массу с ароматом, присущим переработанному эфироносу. Изучение группового состава конкретов показало, что они содержат органические кислоты, эфиры, гидроксильные, карбонильные и ненасыщенные соединения, в их состав входят производные хлорофилла, каротиноиды и токоферолы, представляющие большой интерес для использования в косметических целях.

Абсолютные масла (абсолю, абсолюты) – продукт переэкстракции конкретов этиловым спиртом крепостью 90% при охлаждении с последующей фильтрацией и отделением воскообразной части. Из очищенного фильтрата отгоняют спирт и получают абсолютное масло, хорошо растворимое в спирте при комнатной температуре.

Резиноиды – продукт смолообразной консистенции, получаемый так же, как и конкреты, путем экстракции эфиромасличного сырья органическими растворителями. Типичным резиноидом является резиноид дубового мха, получаемый экстракцией растительной массы лишайника *Evernia prunastri* спиртом, бензолом или гексаном.

Анфлеражные абсолюты получают из цветочных помад методом анфлеража. Помады подвергают переэкстракции этиловым спиртом с вымораживанием из фильтрата нерастворимых в спирте веществ и последующей фильтрацией. Из очищенного фильтрата отгоняют спирт и получают анфлеражные абсолюты. Этот способ выделения абсолю является одним из старейших и хорошо описан как в научной, так и художественной литературе, например, в романе П. Зюскинда «Парфюмер». «...Помаду снова выносили из подвала, осторожнейшим образом подогревали в закрытых горшочках, добавляли чистейший винный спирт и с помощью встроенной мешалки, которую приводил в действие Гренуй, основательно перемешивали и вымывали. Возвратившись в подвал, эта смесь быстро охлаждалась, спирт отделялся от застывшего жира помады, и его можно было слить в бутылку. Теперь он представлял собой нечто вроде духов, но огромной интенсивности, в то время как оставшаяся помада теряла большую часть своего аромата. Таким образом, цветочный аромат еще раз переходил

в другую среду. Но на этом операция не заканчивалась. После основательной фильтрации через марлю, где застревали мельчайшие комочки жира, Дрюо наполнял ароматизированным спиртом маленький перегонный куб и медленно дистиллировал его на самом слабом огне. После испарения спирта в емкости оставалось крошечное количество бледно окрашенной жидкости... Это было сплошное, чистейшее, сияющее цветочное масло, голый аромат, тысячекратно сконцентрированный в лужице *Essence Absolue*. Эта эссенция уже не имела приятного запаха. Она пахла почти с болезненной интенсивностью, остро и едко. И все же, достаточно было одной ее капли, растворенной в литре алкоголя, чтобы снова обонятельно воспроизвести целое поле цветов... Всего три флакона аромата оставалось от сотен тысяч цветов. Но они стоили целое состояние».

Мацераты – продукты, получаемые настаиванием преимущественно свежих цветов нелетучими растворителями. При мацерации животными жирами получают цветочные помады, при мацерации жидкими растительными маслами получают античные или благовонные масла.

Настойки, или *тинктуры*, – растворы, получаемые настаиванием свежего или высушенного эфиромасличного сырья в этиловом спирте различной концентрации. Таким образом получают пищевые и косметические ароматизаторы.

СО₂-экстракты, или углекислотные экстракты, – маслянистые или мазеобразные продукты, легко растворимые в жировых основах. Получают из высушенного, преимущественно пряно-ароматического сырья путем экстракции сжиженным диоксидом углерода. Содержат жирные и эфирные масла, нейтральные и слабоокисленные липиды, в том числе токоферолы и каротиноиды, минимум пигментов (хлорофилл). Отличаются прекрасным ароматом, близким к естественному.

Углеводородные экстракты, полученные из растительных шротов лаванды и шалфея, содержат пигменты группы каротина и хлорофилла, токоферолы, триглицериды, стерины, высокомолекулярные углеводороды нормального строения, являющиеся компонентами растительных восков.

В экстрактах из растительных отходов мускатного шалфея содержится склареол, который может быть локализован как индивидуальное душистое вещество, например в отдушках для табака, но еще больше ценится как сырье для получения заменителей натуральной амбры – амбриала и амброксиды.

В процессе паровой отгонки эфирных масел образуются дистилляционные воды в объеме 30–120% к массе переработанного растительного сырья. Они содержат растворенные в воде компоненты эфирных масел, биологически активные вещества сока эфиромасличных растений.

При переработке эфиромасличного сырья часто применяется комплексный подход, предусматривающий использование различных методов и получение разнообразных душистых веществ, например, комплексная переработка плодов кориандра. Методом перегонки с паром из плодов кориандра получают около 1,2% эфирного кориандрового масла; растительные отходы после паровой перегонки (шрот) подвергают экстракции углеводородным растворителем (бензин марки А), в результате чего получают жирное кориандровое масло с выходом 17% от массы сырья. Кориандровое жирное масло применяют в мыловарении, производстве олеиновой кислоты, в металлургии в виде смазки. Шрот плодов кориандра после выделения эфирного и жирного масел используют в качестве корма для скота.

Комплексная переработка базилика, герани, мяты и лаванды, кроме эфирных масел, извлекаемых перегонкой с паром, дает возможность получать из растительных отходов путем экстракции углеводородными растворителями ценные с промышленной точки зрения конкretы, содержащие производные хлорофилла и каротиноиды. Разработан способ переработки конкretов, содержащих хлорофилл, с получением двух натуральных продуктов для косметических изделий: биоконцентрата и очищенного воска.

Биоконцентраты из растительных отходов цветочно-травянистого эфиромасличного сырья (базилик, герань, лаванда, мята) – это пастообразные продукты темно-зеленого цвета, содержащие не менее 1,5% спирто- и водорастворимых производных хлорофилла; 0,05–0,07% токоферолов; 35–55% воды, а также натриевые соли органических кислот, тритерпеновые спирты, стеролы, фитол. Они хорошо растворимы в воде и растворах спирта. При введении в количестве 0,3–0,5% окрашивают косметические изделия в приятный зеленый цвет.

Биоконцентраты обладают эффективным противовоспалительным и ранозаживляющим действием. В соответствии с техническими условиями биоконцентраты должны быть в виде однородной пастообразной массы темно-зеленого цвета с запахом, характерным данному виду сырья, отсутствием горечи, иметь рН 2%-го раствора – 9,5–10,3.

Срок хранения биоконцентратов в герметичной таре в условиях складского помещения – до пяти лет.

Из отходов лаванды и мяты могут быть получены очищенные воски – пастообразные продукты желто-коричневого цвета с приятным цветочно-травянистым запахом с оттенком лаванды или соответственно мяты. Образуют стойкую эмульсию с водой и состоят, в основном, из высокомолекулярных углеводов нормального строения, фитостероинов, содержат каротиноиды (0,15–0,20%). В промышленных масштабах выпускается воск отходов лаванды с содержанием β -каротина 0,15–0,20%. После дополнительной очистки из очищенного воска отходов лаванды получают продукт под названием «липиды лаванды», который в отличие от исходного воска имеет более светлую окраску и предназначен для использования в косметических кремах, губных помадах и других средствах декоративной косметики.

Комплексный способ переработки мускатного шалфея (*Salvia sclarea* Z.) позволяет получить четыре ценных натуральных продукта: эфирное масло мускатного шалфея, душистый продукт склареол, душистые воды и лечебный концентрат салмус.

2.4.2. Перегонка эфирных масел с водяным паром

Используется чаще всего тогда, когда эфирного масла в растениях достаточно много. Дистилляционные методы включают простую дистилляцию (гидродистилляция), дистилляцию с паром и фракционную дистилляцию. Эти процессы могут осуществляться при атмосферном или пониженном давлении, однако при дистилляции с паром степень понижения давления ограничена. Дистилляцию растений обычно проводят при атмосферном давлении, так как этот метод и его аппаратное оформление наиболее просты; однако при такой обработке сырья состав эфирных масел иногда меняется. Например, в процессе дистилляции при атмосферном давлении может теряться от 30 до 90% исходного количества некоторых эфиров терпеновых спиртов и, кроме того, могут образовываться новые продукты.

Гидродистилляция. Простейший вариант заключается в отгонке воды в присутствии растения-эфироноса. В промышленности применяется достаточно редко, например, при получении розового масла. Наиболее часто используется в лабораторных условиях.

Перегонка с водяным паром (паровая дистилляция) – самый распространенный метод получения эфирных масел. Метод основан на летучести эфирных масел с парами воды. Осуществляется под атмосферным давлением при температуре около 100°C. Такая низкая температура извлечения масел, компоненты которых имеют температуру кипения в пределах 150–300°C, является одним из главных достоинств

метода. Сущность метода заключается в том, что при обработке эфиромасличного сырья паром компоненты эфирных масел переходят в паровую фазу и в смеси с водяным паром направляются на конденсацию и охлаждение дистиллята до заданной температуры, а затем отделение от воды. В общем виде принципиальная схема процесса представлена на рис. 5.

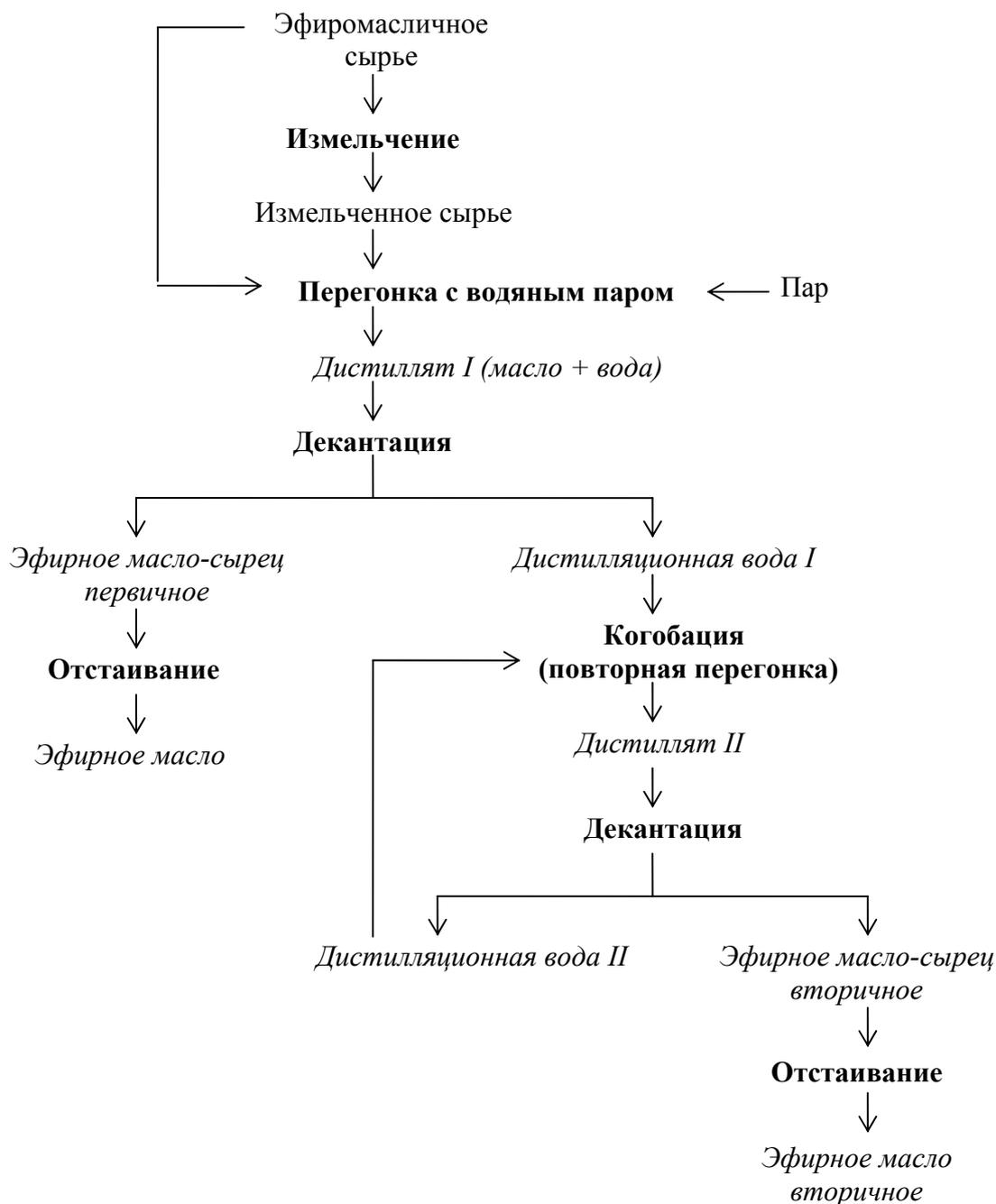


Рис. 5. Принципиальная схема процесса получения эфирных масел перегонкой эфиромасличного сырья с водяным паром

После отстаивания и разделения дистиллята в приемнике-маслоотделителе (флорентине) получают первичное эфирное масло-сырец и дистилляционная вода. В дистилляционной воде остается некоторое количество эфирного масла в растворенном и взвешенном состоянии, которое извлекают, как правило, повторной перегонкой (когобацией). При этом отгоняют 4–30% вторичного дистиллята и получают повторное эфирное масло-сырец. Масло-сырец (первичное и вторичное) содержит воду в растворенном и взвешенном состоянии. Для удаления воды его подвергают отстаиванию, вакуум-сушке или комбинации этих двух методов. Механические примеси отделяют фильтрацией.

Некоторые эфирные масла, например, анисовое, мятное, обязательно подвергают повторной перегонке с водяным паром с целью улучшения запаха, вкуса и цвета. Этот процесс в практике эфиромасличного производства известен под названием ректификации с водяным паром. При этом эфирное масло обогащается основным компонентом и очищается от различных примесей, придающих маслу неприятный запах, горький вкус и окраску. После вторичной перегонки получают эфирное масло-ректификат.

Достоинства метода перегонки с водяным паром: простота, относительно низкая температура процесса, пожаробезопасность, высокая производительность труда (90% сырья перерабатывается в аппарате непрерывного действия), безвредность производства.

Недостатки: ухудшается качество эфирного масла за счет химических изменений компонентов, особенно таких, как терпеновые спирты и их сложные эфиры, а также потери ценных душистых веществ не летучих с водяным паром.

2.4.3. Экстракция эфирных масел растворителями

Метод паровой перегонки эфирных масел неэффективен, если растения-эфироносы содержат небольшое количество эфирного масла. В этом случае эфирное масло либо полностью растворяется в дистилляте, либо образует стойкую эмульсию с водой. Для многих важных ароматических растений (роза, жасмин, резеда, нарцисс, фиалка, гелиотроп, ладан, гиацинт, сирень) перегонка с паром вообще не дает результата или приводит к получению масла совершенно непригодного для использования. Поэтому для таких видов сырья применяют экстракционные способы выделения эфирного масла, основанные на использовании их свойства растворяться в органических растворителях.

Способ выделения душистых веществ эфирных масел с помощью летучих растворителей называется экстракцией, а нелетучих – мацерацией.

Экстракция эфирных масел летучими растворителями. Метод основан на растворимости душистых веществ растений в органических растворителях и жидком диоксиде углерода. При этом, кроме компонентов эфирного масла из сырья, извлекаются труднолетучие смолистые и воскообразные вещества, обладающие фиксирующими свойствами и интересными запахами.

Полученный экстракт представляет собой полужидкую или твердую массу темного цвета – конкрет, выход которого всегда выше, чем эфирного масла, а запах почти передает аромат растений, вследствие извлечения всего комплекса душистых веществ и отсутствия химических изменений компонентов. Содержание эфирного масла в конкрете – 5–20%.

Следует отметить, что состав экстрактивных эфирных масел (конкретов и абсолю) может существенно отличаться от состава дистилляционных эфирных масел, полученных из одного и того же вида растительного сырья. Особенно при использовании сырья, в котором эфирные масла находятся в связанном состоянии. В этом случае в составе экстрактивного эфирного масла будут отсутствовать компоненты, получаемые при обработке сырья паром или горячей водой. Например, в составе ромашкового конкрета будет отсутствовать хамазулен, образующийся только при паровой дистилляции ромашки, но будет входить матрицин – предшественник хамазулена, растворимый в органических растворителях. Если ромашковый конкрет обработать горячей водой, то в нем образуется хамазулен. С другой стороны, экстрактивные эфирные масла обогащены компонентами, легко разрушающимися водяным паром.

Основные достоинства метода: повышенный выход и высокое качество экстракционных эфирных масел, высокие экономические показатели производства.

Сущность метода заключается в обработке эфиромасличного сырья растворителем. При этом экстрактивные вещества переходят в растворитель, далее из образующегося раствора (мисцеллы) растворитель отгоняют и получают экстракт – конкрет.

Для экстракции применяют целый ряд растворителей, однако чаще всего используют петролейный эфир или экстракционный бензин марки А, а также этиловый спирт, диэтиловый эфир и четыреххлористый углерод. Экстракцию проводят при температуре окружающей среды, в отдельных случаях при 40–50°C, с последующей отгонкой из образовавшегося раствора (мисцеллы) растворителя.

При выборе растворителя следует учитывать его чистоту, летучесть и нейтральность. В растворителе не должны присутствовать

токсичные вещества, а также вещества, обладающие запахом (которые будут изменять аромат эфирного масла). Летучесть растворителя определяет температуру, при которой происходит экстракция. Чем ниже температура кипения растворителя, тем в более мягких условиях происходит процесс извлечения эфирного масла и дальнейшего удаления растворителя из конкрета. Нейтральность растворителя не позволяет проходить химическим реакциям в процессе выделения эфирного масла. Однако, даже такой «чистый» растворитель, как этиловый спирт способен в определенных количествах этерифицировать содержащиеся в растительных тканях органические и жирные кислоты. При этом образуются весьма пахучие этиловые эфиры, способные сильно изменить аромат эфирного масла. Обычно применяются диэтиловый и петролейный эфиры, которые удовлетворяют большинству требований к экстракции.

Для экстракции также применяют сжиженные газы (диоксид углерода и фреоны). Они позволяют проводить процесс экстракции и получения конкрета значительно более эффективно, но для этого требуется выполнять предварительную подготовку сырья, часто несовместимую с сохранением его парфюмерного качества. Применение CO_2 -экстракции наиболее перспективно при использовании пряно-ароматического сырья. Экстракты сохраняют яркий аромат, вкус и биологически ценные компоненты, присущие растениям (витамины группы E, ди- и тритерпеноиды и др.). Они стерильны и обладают антиокислительными свойствами. Разработаны условия процесса для выделения концентратов из свежих фруктов (яблоки, груши, апельсины), пряностей (черный перец, гвоздика, корица) и пряно-ароматических растений (айр, кардамон, майоран).

В лабораторных условиях для экстракции эфирных масел из растений используют аппараты Сокслета. Процесс экстракции может продолжаться долго, но обычно 12–24 ч. После окончания экстракции растворитель упаривается до остаточного объема, пригодного для дальнейшей работы.

При экстракции по методу Сокслета во время почти всего периода экстракции экстракт находится при температуре кипения растворителя, что может привести к разложению термически неустойчивых веществ, и получаемый экстракт обычно сильно разбавлен растворителем. Поэтому применение низкипящих растворителей является предпочтительным. Концентрируют экстракт, как правило, испаряя избыток растворителя в токе инертного газа, но это приводит к потере летучих компонентов.

Если экстракция по методу Сокслета проводится с использованием низкокипящих растворителей, например, фреона 12 (дифтордихлорметана), аммиака или диоксида углерода, аппарат Сокслета необходимо поместить в камеру высокого давления, чтобы давление внутри и вне аппарата было одинаковым. Из числа перечисленных экстракционных агентов особый интерес представляет диоксид углерода.

Используя при экстракции по методу Сокслета вместо традиционных растворителей жидкий диоксид углерода, можно получать более концентрированные пробы и полнее извлекать низкокипящие компоненты, а также получать биологические экстракты, сенсорная или биологическая активность которых вполне соответствует аналогичным характеристикам исходного образца.

Более эффективным способом для непрерывного извлечения эфирных масел в лабораторных условиях, чем в аппаратах Сокслета, является сочетание паровой дистилляции и экстракции растворителем, осуществляемое в аппарате Ликенс – Никерсона.

Растительный материал помещают в колбу 1 (рис. 6) и заливают водой. В колбу 2 наливают растворитель легче воды (пентан, диэтиловый эфир, петролейный эфир, гексан). После закипания воды в колбе 1 водяной пар, содержащий эфирное масло, через трубку 3 (с вакуумной рубашкой во избежание преждевременной конденсации) поступает в холодильник 4 (охлаждаемый проточной водой), где конденсируется на стенках в виде капель. Одновременно в колбе 2 происходит кипение растворителя, который также поступает в холодильник 4 и конденсируется. Одновременное присутствие в холодильнике 4 растворителя и воды с эфирным маслом приводит к тому, что содержащееся в каплях воды эфирное масло переходит в растворитель. Сложная смесь воды и растворителя с эфирным маслом капает непрерывно в сборник 6 и отстойник 7. В отстойнике происходит расслаивание воды и растворителя с эфирным маслом. Легкий растворитель сливается в колбу 2, а вода возвращается в колбу 1. Процесс идет непрерывно,

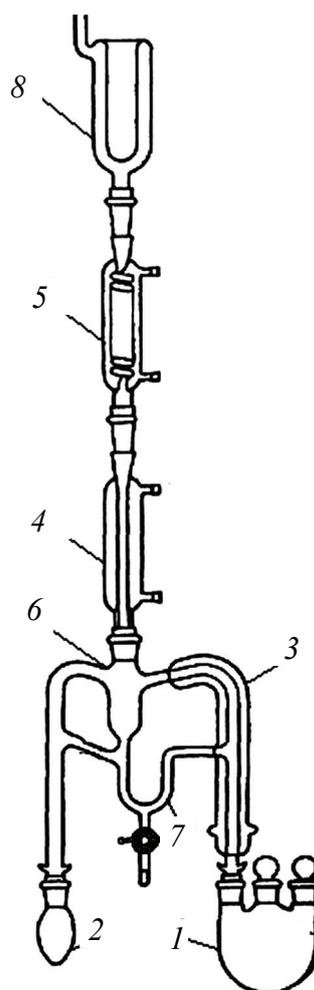


Рис. 6. Установка Ликенс – Никерсона

обеспечивая автоматическое разделение эфирного масла и воды. После завершения отгонки (12–24 ч), колбу 2 отсоединяют и упаривают растворитель, получая конкрет.

В установке Ликенс – Никерсона для эффективного улавливания растворителя и летучих фракций эфирного масла дополнительно можно использовать холодильник 5 (охлаждение холодной водой по сложному контуру) и холодильник 8 (охлаждение сухим льдом).

В промышленных условиях процесс экстракции эфиромасличного сырья летучими растворителями осуществляется методами погружения или орошения.

Полученные экстракты, кроме эфирного масла, могут содержать также большое количество (10–90%) жирного масла. В некоторых случаях это имеет положительное значение, так как жировая часть в сочетании с ароматической компонентой представляет собой хороший биологически активный комплекс, пригодный для применения как самостоятельный лечебный препарат, так и в составе косметических изделий. Для применения в парфюмерных препаратах такое сочетание неприемлемо, так как экстракты необходимо растворять в спирте, в то время как жировая основа, нерастворимая в спирте, будет выпадать в осадок.

Конкреты в чистом виде в парфюмерии не используются в виду наличия воскообразных веществ, нерастворимых в этиловом спирте.

Из конкрета, полученного как в лабораторных, так и промышленных условиях, эфирное масло чаще всего извлекают этиловым спиртом. Для этого конкрет растворяют в спирте. При этом в раствор переходят 20–60% конкрета. Нерастворившиеся вещества отфильтровывают при сильном охлаждении для отделения восков, а спиртовой раствор обесцвечивают адсорбентом, выпаривают под вакуумом и получают абсолютное масло («абсолю»), которое чрезвычайно ценится в парфюмерии.

В полученном конкрате всегда присутствуют остатки растворителя, который необходимо удалить как можно полнее.

В общем виде процесс экстракции эфиромасличного сырья летучим растворителем можно представить следующей схемой (рис. 7).

Образовавшийся при экстракции раствор конкрета концентрацией 0,1–0,3% подвергают двухступенчатой дистилляции: на I ступени при атмосферном давлении укрепляют до концентрации 8–10%, на II – под вакуумом отгоняют оставшийся растворитель. Растворитель из отходов (оставшегося сырья) регенерируют перегонкой с водяным паром.

Некоторые виды сырья из групп фиксаторов, которые почти не содержат летучих веществ, экстрагируют непосредственно этиловым спиртом (дубовый мох и ладанник).

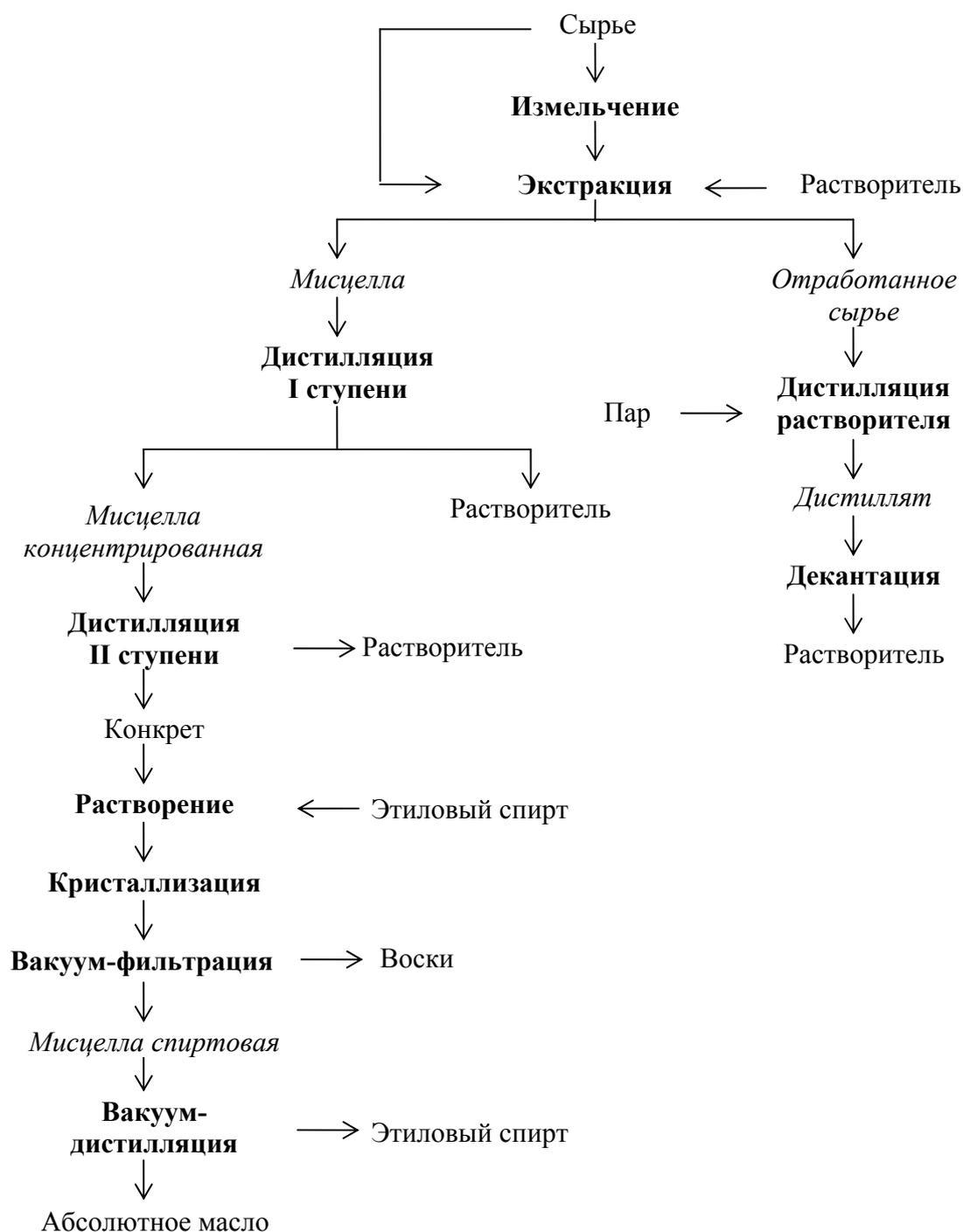


Рис. 7. Принципиальная схема процесса получения эфирного масла экстракцией летучим растворителем

Способом экстракции из сырья извлекается на 10–30% больше эфирного масла, чем при перегонке с водяным паром.

Экстракция эфирных масел нелетучими растворителями (мацерация). Это один из древнейших методов извлечения душистых

веществ из растений. Данным методом перерабатывают только цветочное сырье.

Метод основан на растворимости душистых веществ в нелетучих растворителях, в качестве которых применяются:

- высококачественные животные жиры (говяжий, свиной или их смеси, называемые *корпусом*);
- растительные масла (оливковое, миндальное, косточковое из абрикосов или персиков);
- труднолетучие органические соединения, например бензилбензоат.

При использовании животных жиров получается помада, в остальных случаях – благовонное (античное) масло.

Сущность метода заключается в извлечении душистых веществ из сырья нелетучими растворителями путем настаивания и выделения их из смеси экстракцией этиловым спиртом.

Технологический процесс состоит из следующих стадий:

- подготовка растворителя;
- настаивание;
- отделение помады или благовонного (античного) масла;
- выделение цветочного экстракта;
- получение цветочного масла;
- регенерация растворителя из обработанного сырья.

В растворитель, подогретый до заданной температуры, погружают цветки и выдерживают определенное время (до 48 ч), продолжительность которого зависит от вида сырья, растворителя и температуры.

После настаивания из массы отфиговывают растворитель, который сразу же используется для следующего настаивания на свежем сырье. Смена цветков производится до 25 раз.

В конце процесса насыщенный душистыми веществами растворитель сушат безводным сульфатом натрия и фильтруют.

Помаду и благовонное масло используют непосредственно в косметике, а благовонные масла, приготовленные на труднолетучих органических соединениях, растворимых в этиловом спирте – в парфюмерных композициях.

В большинстве случаев помады и благовонные масла обрабатывают этиловым спиртом, спиртовую вытяжку (цветочный экстракт) используют непосредственно в парфюмерии или получают из нее цветочное масло путем отгонки этилового спирта под вакуумом.

Цветочный экстракт выпускают под номерами, отражающими количество сырья в килограммах, израсходованного на приготовление 10 л экстракта.

Цветочное масло из помады отличается от абсолютного масла из того же сырья наличием балластных веществ, извлекаемых этиловым спиртом из нелетучего растворителя. Благодаря этому оно имеет твердую консистенцию.

Вследствие необходимости применения для осуществления процесса мацерации большого количества высококачественных жиров, высокой трудоемкости, недостаточной степени извлечения душистых веществ из сырья, этот метод в настоящее время практически не применяется и основным методом экстракционной переработки эфиромасличного сырья является экстракция летучими растворителями.

2.4.4. Сорбционный метод извлечения эфирных масел

Данный метод отличается тем, что позволяет получать из сырья эфирного масла больше, чем содержится в нем при поступлении на переработку, благодаря совмещению физико-химических процессов извлечения с продолжающимися биохимическими процессами маслообразования. Применяется для тех видов сырья, в которых процессы образования масла не прекращаются после уборки (жасмин крупноцветный, лилия и др.).

Метод основан на способности животных, растительных жиров, нелетучих растворителей и некоторых твердых сорбентов поглощать выделяемые растениями-эфироносами душистые вещества из воздуха.

Сущность метода заключается в том, что из цветков, помещенных в замкнутое пространство, выделяются в воздух душистые вещества, которые сорбируются в газообразном состоянии жидкими или твердыми сорбентами, а затем извлекаются из них летучими растворителями.

Метод осуществляется двумя способами в зависимости от характера сорбента.

По первому способу чаще всего в качестве сорбента используют корпус из жиров, а также растительные жирные масла или труднолетучие органические соединения (также как при мацерации), получая вначале помаду или благовонное масло соответственно. При обработке продукта аналогично методу мацерации получают цветочный экстракт и абсолютное масло из помад, которое ценится выше цветочного масла из помады, полученного по методу мацерации.

При анфлераже происходит бесконтактная абсорбция жирами. Применяется только для цветочных лепестков, легко испаряющих

душистые компоненты. В этом случае душистые вещества из жидкой (или твердой) фазы сначала диффундируют в газовую фазу (испаряются), а затем адсорбируются другой жидкой фазой с дальнейшим выделением их из жира экстракцией летучими растворителями. После испарения растворителя получают чистое эфирное масло.

Для осуществления процесса анфлеража применяют специальные деревянные рамы (шасси) размерами 50×50 см и 90×60 см, толщиной 5–8 см со вставленными в середину толстостенными стеклами. На обе поверхности стекла наносят тонкий слой (3–5 мм) корпуса. Подготовленные шасси устанавливают в горизонтальном положении и на стекло насыпают сырье слоем, не превышающим высоту борта. Шасси с сырьем накладывают друг на друга по 30–40 шт. в батарее. При этом сырье в батареях находится в замкнутых камерах между двумя слоями корпуса. По истечении 12–72 ч (в зависимости от вида сырья) цветки стряхивают, прилипшие к корпусу снимают пинцетом. Корпус перепоачивают и разравнивают. Шасси переворачивают, снова загружают партией сырья и устанавливают в батарее. Количество смен сырья зависит от поглощающей способности корпуса и достигает 30. Насыщенный корпус (помаду) снимают со стекла, плавят и фильтруют в тару и присваивают номер, численное значение которого, деленное на 10, отражает расход сырья в кг на 1 кг корпуса.

Процесс при использовании корпуса отличается чрезвычайно высокой трудоемкостью.

При анфлераже жидкими сорбентами стекло шасси заменяют металлическими сетками, на которые укладывают куски объемной ткани, пропитанной сорбентом. Благовонное масло извлекают из ткани прессованием и последующей экстракцией этиловым спиртом получают цветочное масло.

Применение жидких сорбентов упрощает процесс, но снижает выход целевого продукта.

По второму способу – *динамическая сорбция* – применяют сорбенты, например, березовый активный уголь (БАУ), а извлеченное экстракцией диэтиловым эфиром из угля эфирное масло называется адсорбционным.

Анфлераж и динамическую сорбцию осуществляют при температуре окружающей среды. В цветках после сорбции остается часть летучих компонентов и весь комплекс ценных нелетучих веществ. Поэтому их экстрагируют петролейным эфиром и получают по первому способу конкрет и абсолютное масло из шасси, по второму – конкрет и абсолю после динамической сорбции.

2.4.5. Механический метод извлечения эфирных масел

Данный метод экономически выгоден и применяется при переработке плодов цитрусовых культур (бергамота, лимона, мандарина, апельсина и др.), в которых эфирное масло находится в крупных, легкодоступных эфиромасличных вместилищах, расположенных в поверхностных тканях кожуры. Метод осуществляется:

- соскабливанием или натиранием целых плодов, при котором разрушается поверхность кожуры;
- прессованием целых плодов или одной кожуры, отделенной от мякоти.

Самый примитивный ручной способ прессования не дает полного извлечения масла, но позволяет максимально сохранить натуральные свойства и свежесть аромата обрабатываемых плодов. Небольшие количества лимонного и апельсинового масла до сих пор производятся таким методом. Плод разрезается пополам, мякоть удаляется. Половинки помещаются в теплую воду, которая освежает их и делает более эластичными. Затем из кожуры тем или иным способом выдавливается эфирное масло с различными примесями (например, в губку, из которой затем отжимается в темноте). При длительном отстаивании эфирное масло отделяется от примесей. Существуют и специальные машины, в которых зрелые плоды цитрусовых обрабатываются на горизонтальных перфорированных вращающихся дисках или в цилиндрах, снабженных множеством вертикальных игл. Иглы вскрывают находящиеся в кожуре вместилища эфирных масел, и через отверстия в диске или цилиндре масло стекает в приемник. В Испании апельсиновое масло получают прессованием апельсиновых корок на гидравлическом прессе.

В Бразилии и США, при многотоннажном производстве сока цитрусовых, существуют установки, на которых плоды цитрусовых измельчают, полученную пульпу центрифугируют с разделением на твердую часть и жидкую эмульсию. Жидкая эмульсия расслаивается и из верхнего слоя отделяется масло.

На современных линиях по переработке плодов цитрусовых получают сок, эфирное масло и жом или продукты переработки жома: пектин, лимонную кислоту, жирные масла, корм для скота и др.

Эфирное масло, полученное механическим методом, не подвергается тепловым воздействиям и поэтому обладает натуральным ароматом. Однако, в составе цитрусовых много углеводов (до 90%), ограничивающих растворимость их в этиловом спирте, что очень важно в парфюмерном производстве. В связи с этим эфирные масла цитрусовых подвергают детерпенизации (обогащению кислородсодержащими

компонентами), применяя вакуум-дистилляцию или жидкостную экстракцию парными растворителями.

Кроме того, недостатком прессовых масел цитрусовых является содержание в них примесей фототоксинов. Эти вещества при нанесении на кожу активируют солнечный свет, что приводит к ожогам кожи. Для предотвращения этого явления фототоксины удаляют химическим путем. Полученное масло, проверенное на биологических объектах, уже не токсично и безопасно для использования. После прессования в сырье остается до 30% эфирного масла, которое отделяют перегонкой с паром. Полученное дополнительно дистилляционное масло имеет худшее ароматическое качество, но достаточное для применения в качестве дезодоранта. Его достоинством является то, что оно не содержит фототоксины.

Выход эфирного масла из целых плодов апельсина составляет 0,30–0,35%, лимона – до 0,60%, мандарина – 0,20–0,35%, бергамота – 0,38%.

Эфирное масло плодов цитрусовых широко применяют в парфюмерно-косметическом производстве и в различных отраслях пищевой промышленности.

Метод прессования используют в странах с развитым производством плодов цитрусовых (США, Италия, Португалия, Испания и др.).

2.5. Производство эфирных масел методом перегонки с водяным паром

2.5.1. Теоретические основы получения эфирных масел перегонкой с водяным паром

В эфиромасличном производстве перегонку с водяным паром применяют для:

- извлечения эфирных масел из сырья;
- очистки эфирных масел повторной перегонкой;
- извлечения эфирных масел из дистилляционных вод (когобация);
- обезвоживания эфирных масел (вакуум-сушка);
- извлечения эфирных масел из конкретов;
- регенерации растворителей из отходов экстракции и адсорбентов.

Понятие «перегонка с паром» в наибольшей степени относится и с достаточной полнотой характеризует процессы очистки эфирных масел, извлечения их из конкрета, когобации и вакуум-сушки, так как эти процессы осуществляют в жидкой фазе при непосредственном контакте эфирного масла и воды. Процесс можно рассматривать как перегонку смеси жидкостей.

При перегонке с паром эфирных масел из сырья осуществление процесса осложняется тем, что эфирные масла находятся в растительных тканях и на начальных стадиях отделены от непосредственного контакта с водяным паром, т. е. процесс протекает в системе твердое тело – пар.

Перегонка с водяным паром эфирных масел, не связанных с сырьем. Большинство эфирных масел характеризуются одним или двумя главными компонентами, а остальные компоненты, содержащиеся в незначительных количествах, обладают химическим сродством с главными, что позволяет отнести их к последним. Поэтому при рассмотрении процесса перегонки с водяным паром эфирных масел, не связанных с сырьем, принимается допущение, что эфирные масла и вода взаимно нерастворимы и эфирное масло состоит из одного или в отдельных случаях из двух компонентов.

В общем случае этот процесс рассматривается как бинарная система взаимно нерастворимых жидкостей – масла (по главному компоненту) и воды.

Основными показателями, характеризующими процесс перегонки смеси, являются температура, давление и состав фаз (т. е. концентрация компонентов в жидкой и паровой фазах). Максимальное число показателей данной системы, которые могут изменяться независимо один от другого без нарушения числа фаз или числа степеней свободы (C), определяется по правилу фаз Гиббса:

$$C = K - \Phi + 2,$$

где K – число компонентов; Φ – число фаз.

Процесс перегонки эфирных масел с паром, который с учетом принятых допущений относится к перегонке бинарных систем, согласно правилу фаз Гиббса, характеризуется одной степенью свободы, так как в данной системе два компонента (эфирное масло и вода) и три фазы (две жидкие и одна газообразная).

Это значит, что при перегонке данной системы один из заданных показателей точно определяет другие. Так как процесс перегонки эфирного масла проводится при постоянном давлении, то температура и состав паровой фазы также будут постоянными независимо от того, будет меняться состав жидкости или нет, т. е. эфирные масла перегоняются с водяным паром в виде азеотропов.

В процессе перегонки бинарной смеси взаимно нерастворимых жидкостей каждый из компонентов полностью сохраняет свои свойства и ведет себя так, как если бы он был один. Для основных параметров процесса характерны следующие особенности:

– парциальное давление пара каждого компонента не зависит от присутствия второго компонента и равно давлению пара чистого компонента при данной температуре;

– общее давление паров системы не зависит от концентрации компонентов в каждой фазе и в соответствии с законом Дальтона равно сумме парциальных давлений эфирного масла и воды;

– температура процесса не зависит от содержания компонентов в смеси жидкостей. Смесь кипит при такой температуре, при которой общее давление паров равно внешнему давлению. При этой температуре парциальное давление пара каждого компонента меньше внешнего давления, т. е. температура кипения смеси ниже температуры кипения каждого из компонентов, в данном случае ниже температуры кипения воды. Поэтому температура перегонки эфирных масел с парами воды под атмосферным давлением всегда ниже 100°C ;

– состав пара не зависит от концентрации компонентов в жидкости. Содержание компонентов в парах прямо пропорционально парциальному давлению и молярной массе этих компонентов. Количество одного из компонентов в паровой фазе тем больше, чем меньше произведение парциального давления на молярную массу другого компонента. Поэтому малая молярная масса воды является одним из преимуществ перегонки с водяным паром таких высококипящих жидкостей, какими являются эфирные масла. На основании состава пара рассчитывается концентрация эфирных масел в паровой фазе;

– одним из основных показателей перегонки эфирных масел является расход пара. Он выражается количеством водяного пара в кг, необходимым для отгонки 1 кг эфирного масла.

Таким образом, основные особенности перегонки эфирных масел с водяным паром заключаются в следующем.

1. Температура процесса перегонки эфирных масел с насыщенным водяным паром всегда ниже температуры кипения воды при данном давлении (т. е. при атмосферном давлении она ниже 100°C).

2. Количественное соотношение эфирного масла и воды в смеси паров зависит только от парциальных давлений данных компонентов и не зависит от соотношения их в жидкой фазе, т. е. состав паровой фазы постоянен до тех пор, пока в жидкости присутствуют оба компонента.

3. Расход водяного пара на перегонку эфирного масла тем больше, чем ниже произведение парциального давления на молярную массу основного компонента.

Эффективность перегонки эфирных масел выражается отношением расхода пара в идеальных условиях (G) к реальному расходу ($G_{\text{пр}}$) при том же давлении.

$$\varphi = G / G_{\text{пр}} \cdot 100, \%$$

В реальных условиях расход пара всегда выше, что связано с неполным насыщением паровой фазы эфирным маслом, т. е. с более низкими парциальным давлением и концентрацией эфирного масла по сравнению с идеальными условиями.

При перегонке эфирных масел из жидкой смеси реальный расход пара превышает расчетный на 8–12%.

Перерасход пара, обусловленный снижением насыщения паровой фазы эфирными маслами, объясняется следующими причинами:

- частичной растворимостью эфирного масла в воде, которая снижает парциальное давление, а, следовательно, и содержание эфирного масла в паровой фазе;
- наличием в эфирном масле второстепенных компонентов, понижающих парциальное давление главного компонента;
- тепловыми потерями, т. е. конденсацией пара, которая зависит от конструкции перегонного аппарата и способа ведения процесса.

Перегонка эфирных масел с насыщенным водяным паром под повышенным давлением. С повышением давления при перегонке возрастают температура перегоняемой жидкости и парциальное давление компонентов. Причем парциальные давления веществ, входящих в эфирное масло (за исключением низкокипящих углеводородов), увеличиваются в большей степени, чем воды, что обуславливает повышение концентрации эфирного масла в паровой фазе и, следовательно, – снижение расхода пара.

Однако в производстве эфирных масел перегонка с водяным паром под повышенным давлением применяется очень ограниченно. При извлечении эфирных масел из сырья такой процесс протекает только в нижней части перегонных аппаратов. При этом давление обычно не превышает 127 кПа, при котором температура насыщенного водяного пара равна 105,2°C.

Перегонка эфирных масел с насыщенным водяным паром под вакуумом. Перегонка эфирных масел при пониженном давлении снижает парциальное давление эфирных масел в большей степени, чем водяного пара, при этом концентрация эфирных масел в паровой фазе уменьшается и увеличивается расход пара.

Этот способ применяется с целью сокращения теплового воздействия на термолабильные компоненты эфирных масел, особенно таких, как линалолацетат, линалоол и т. п. Однако снижение температуры процесса при перегонке под вакуумом приводит к увеличению его длительности за счет малой концентрации масла в паровой фазе и, следовательно, малой скорости перегонки, что способствует образованию нелетучих смолистых веществ из термолабильных компонентов, существенно снижает эффективность процесса и ограничивает его применение в промышленных условиях.

Перегонка эфирных масел с перегретым водяным паром. Перегонка эфирных масел с перегретым водяным паром увеличивает парциальное давление и содержание эфирного масла в паровой фазе и, следовательно, уменьшает расход пара, что является основным преимуществом этого метода.

Отличительной особенностью метода является более высокая температура смеси паров воды и эфирного масла, чем точка кипения воды при применяемом для процесса давлении. Температура перегретого пара не зависит от давления, и перегонка всегда протекает при температуре его перегрева. Поэтому при осуществлении этого процесса нельзя достигнуть такого снижения температуры, как при использовании насыщенного пара. В то же время повышение температуры перегрева ограничивается в каждом отдельном случае:

- свойствами компонентов эфирных масел, их химической устойчивостью при высокой температуре в присутствии воды, органических кислот, кислорода воздуха, оксидов железа;

- влажностью сырья, т. е. перегретый пар, обладая способностью высушивать материал, в контакте с влажным сырьем переходит в насыщенное состояние.

Однако перегонку эфирных масел с перегретым паром можно осуществлять и при невысоких температурах (100°C и ниже), проводя процесс под вакуумом. Это позволяет существенно снизить расход пара по сравнению с перегонкой с насыщенным паром при одинаковом давлении и при атмосферном давлении при одинаковой температуре.

Извлечение эфирных масел из сырья перегонкой с водяным паром. Процесс извлечения эфирного масла из сырья существенно отличается от перегонки эфирного масла, выделенного из растений, и находящегося в контакте с водяным паром.

По сравнению с процессом перегонки эфирных масел, выделенных из растений, процесс их выделения из сырья характеризуется низким содержанием эфирных масел в паровой фазе, что, соответст-

венно, приводит к значительному увеличению расхода пара на перегонку и существенному снижению эффективности процесса.

Так, при перегонке кориандрового эфирного масла, выделенного из сырья, его концентрация в парах составляет 19,0%, а при извлечении из сырья на аппарате непрерывного действия – 3,8%, в связи с чем расход пара при извлечении эфирного масла из сырья в 6,5 раз превышает его расход на перегонку эфирного масла, не связанного с сырьем. Соответственно при этом эффективность процесса перегонки эфирного масла, выделенного из сырья, составляет 90,6%, а его извлечения из сырья – всего 15,3%.

При извлечении эфирных масел из сырья перегонкой с водяным паром большое значение имеет тип эфиромасличных вместилищ.

При переработке сырья с внешними эфиромасличными вместилищами водяной пар отделен от эфирного масла кутикулой или клеточной оболочкой вместилища, которая легко разрушается при механических воздействиях и повышении температуры. При этом эфирное масло растекается по поверхности сырья и из него в первую очередь отгоняются углеводороды, обладающие высокой упругостью паров. Поэтому масло, полученное вначале процесса, богато углеводородами.

Если эфиромасличные вместилища внутренние и не вскрыты при измельчении, то вначале преимущественно извлекаются кислородсодержащие соединения. В этом случае в сырье между водяным паром и эфирным маслом кроме оболочки вместилища находятся многочисленные клетки тканей сырья, отделяющие вместилища от поверхности. Поэтому компоненты эфирного масла должны продифундировать к поверхности частиц, омываемых паром. В связи с этим скорость и последовательность извлечения компонентов из внутренних вместилищ зависит от растворимости их в воде, а не от упругости пара, что и определяет опережающую скорость извлечения кислородсодержащих компонентов масла, которые лучше растворимы в воде. Например, при переработке тмина вначале преимущественно извлекается карвон, а затем лимонен, температура которого на 47°С ниже; из эвкалипта вначале отгоняется 1,8-цинеол (температура кипения 206,5°С), а затем α -пинен с температурой кипения 156°С.

Это явление используется в производстве для фракционирования эфирных масел непосредственно при извлечении из сырья, для получения масла с преимущественным содержанием определенных компонентов и обладающих различным качеством. Так, при переработке эвкалипта получают вначале процесса высококачественное эфирное

масло, обогащенное 1,8-цинеолом, а затем – менее ценное с большим содержанием α -пинена и других углеводородов.

Уменьшить влияние растворимости компонентов на процесс отгонки масла можно путем высвобождения его из вместилищ, т. е. вскрытия при измельчении. Процесс извлечения компонентов эфирного масла из сырья состоит из их переноса изнутри частиц к его поверхности (внутренняя диффузия), с поверхности сырья в паровую фазу (конвективная диффузия) и транспортировки с паровой фазой и удаления из аппарата.

Влияние отдельных факторов при отгонке масла на процесс внутренней диффузии (массопередачи) описывается I уравнением Фика

$$dG = -DF \left(\frac{dC}{dx} \right) dt,$$

согласно которому, количество диффундирующего вещества (dG) прямо пропорционально площади сечения (F), через которую осуществляется диффузия, градиенту концентрации $\left(\frac{dC}{dx} \right)$, концентрации (C) в направлении (x), перпендикулярном этому сечению, и продолжительности диффузии (dt). Знак минус показывает, что перенос вещества происходит в направлении снижения концентрации. D – коэффициент диффузии (массопередачи) – представляет собой количество вещества, переносимое в единицу времени через единицу поверхности при градиенте концентрации, равном единице. Он отражает интенсивность теплового движения молекул и выражается формулой:

$$D = \left(\frac{R \cdot T}{N} \right) \cdot \left(\frac{1}{6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r} \right),$$

где R – газовая постоянная; T – температура; N – число Авогадро; η – вязкость среды; r – радиус диффундирующих молекул.

Как видно из формулы, коэффициент диффузии зависит от температуры, вязкости среды и размеров диффундирующих молекул. С повышением температуры увеличивается кинетическая энергия молекул, что приводит к ускорению их движения и скорости диффузии. Повышение температуры также приводит к уменьшению вязкости среды и повышению коэффициента диффузии. Увеличение размеров диффундирующих молекул приводит к уменьшению скорости теплового движения среды вследствие увеличения сопротивления ее движению и,

соответственно, уменьшению коэффициента диффузии и скорости процесса массопередачи.

В целом, количество вещества, переносимое в процессе внутренней диффузии, прямо пропорционально температуре, площади поверхности, через которую осуществляется диффузия, градиенту концентрации, продолжительности процесса и обратно пропорционально вязкости среды и размеру молекул извлекаемого вещества.

При конвективной диффузии процесс переноса вещества осуществляется под действием внешних сил и количество переносимого вещества в наибольшей степени зависит от скорости и режима движения пара, характера поверхности и других технологических параметров. Влияние факторов, определяющих процесс внутренней диффузии, на процесс конвективной диффузии незначительно.

В общем виде графическое изображение процесса извлечения эфирного масла из сырья во времени имеет вид кривой с перегибом, характеризующим два периода процесса (рис. 8). В первый период контакта пара с сырьем градиент концентрации внутри частиц равен нулю, движущая сила процесса массопередачи отсутствует, извлечение масла осуществляется только с поверхности. Скорость массопередачи (от твердой фазы в паровую) зависит от скорости движения пара, температуры и поверхности частиц. Процесс идет с постоянной скоростью.

В конце первого периода происходит постепенное снижение скорости массопередачи. Во втором периоде количество эфирного масла на поверхности раздела фаз зависит от скорости диффузии изнутри частиц сырья, которая резко снижается за счет уменьшения концентрации масла внутри частиц.

Таким образом, процесс извлечения эфирного масла из сырья будет протекать тем эффективнее, чем выше относительная скорость движения пара и сырья в первом периоде и чем выше температура, особенно во втором периоде.

Влияние технологических параметров на степень, скорость извлечения эфирного масла и на расход пара существенно зависит от вида сырья и типа эфиромасличных вместилищ. Основное влияние на эффективность извлечения эфирных масел оказывает

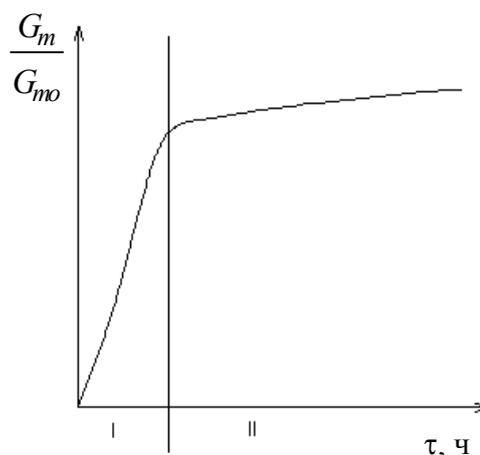


Рис. 8. Общий вид кривой процесса извлечения эфирного масла из сырья

степень измельчения сырья, гидродинамический режим процесса и расход пара.

Степень измельчения характеризуется размерами частиц или насыпной массой, которая увеличивается с уменьшением их размера. При измельчении также вскрываются внутренние эфиромасличные вместилища, что приводит к увеличению количества эфирного масла на поверхности частиц.

С уменьшением размеров частиц увеличиваются скорость извлечения эфирного масла, его количество, отгоняемое в первом периоде, и общий выход, сокращается продолжительность процесса. Например, при переработке плодов бадьяна (сырья с внутренними эфиромасличными вместилищами и большим содержанием эфирного масла) с насыпной плотностью 500 кг/м^3 процесс перегонки заканчивается практически через 3 ч с выходом масла 96% от теоретически возможного. Дальнейшая перегонка при тех же параметрах пара практически невыгодна, так как приводит к большому перерасходу пара.

Из грубоизмельченного сырья с насыпной массой 220 кг/м^3 за 3 ч отгоняется всего 40–50% масла. Для более полного извлечения масла требуются большие продолжительность и затраты пара и характерна более низкая производительность.

Степень измельчения сырья влияет на расход пара. При насыпной плотности сырья $\rho = 500 \text{ кг/м}^3$ эффективность отгонки эфирного масла в конце первого периода равна 92,6%, а для грубоизмельченного сырья ($\rho = 220 \text{ кг/м}^3$) она составляет только 16,7%. Однако после отгонки 80% масла расход пара увеличивается и эффективность его использования при 90%-м извлечении масла снижается до 61,3% для сырья мелкого помола ($\rho = 500 \text{ кг/м}^3$) и до 21,6% для более крупного ($\rho = 381 \text{ кг/м}^3$).

Гидродинамический режим характеризуется только скоростью движения пара относительно сырья, так как в аппарате периодического действия сырье неподвижно, а в непрерывнодействующих – скорость движения мала и ею можно пренебречь (скорость движения пара может быть выражена количеством сконденсировавшегося пара в кг на 1 кг сырья в час или более распространенным в эфиромасличном производстве показателем, показывающим количество сконденсированного пара, т. е. дистилляционной воды в процентах к емкости аппарата).

Скорость движения пара в диапазоне 5–40% к емкости аппарата практически не зависит от степени измельчения сырья и протекает с низким насыщением паровой фазы эфирным маслом и его выходом.

При извлечении эфирного масла из тонкоизмельченного сырья с хорошо вскрытыми эфиромасличными вместилищами с более высокой скоростью пара роль гидродинамического эффекта значительно возрастает и приводит к увеличению выхода масла и сокращению продолжительности процесса. Увеличение скорости пара при обработке неизмельченного сырья вызывает повышенный расход пара без сокращения продолжительности процесса.

Поэтому при выборе оптимального гидродинамического режима необходимо учитывать распределение эфирного масла в сырье – чем его больше, тем больше может быть скорость отгонки. Интенсификация гидродинамического режима снижает расход пара за счет сокращения продолжительности процесса. Однако с истощением сырья скорость извлечения масла и его концентрация в газовой фазе снижается. В этих условиях высокая скорость гонки способствует перерасходу пара и определяется главным образом диффузионными явлениями.

Процесс извлечения эфирного масла с водяным паром с целью уменьшения расхода пара рекомендуется осуществлять в две стадии, отличающиеся по скорости гонки. При этом на конечной стадии расход пара может быть уменьшен путем увеличения температуры и интенсификации таким образом диффузионных процессов.

При производстве эфирных масел методом перегонки с водяным паром дистилляционная вода, образующаяся при декантации в приемниках-маслоотделителях, используется для получения вторичных эфирных масел повторной перегонкой воды – *когобацией*.

При когобации дистилляционных вод происходит обогащение паровой фазы эфирным маслом и его концентрация в паровой фазе становится во много раз больше, чем в дистилляционной воде. Например, при когобации дистилляционных вод герани содержание эфирного масла в парах в 13 раз выше, чем в жидкости, а при когобации дистилляционных вод от кориандра – в 34 раза.

В промышленных условиях отгоняется различное количество вторичного дистиллята в зависимости от содержания в нем эфирного масла и его физико-химических свойств. В большинстве случаев достаточно отогнать около 5% вторичного дистиллята от количества поступившей дистилляционной воды. При когобации дистилляционных вод, содержащих эфирное масло с низкой упругостью пара (базиликовое, гвоздичное и др.), отгоняется свыше 30% вторичного дистиллята, а эфирное масло с относительно высокой взаимной растворимостью масла и воды (розовое масло) – не менее 50% вторичного конденсата.

Такой процесс экономически нецелесообразен и вторичное розовое масло извлекается другим методом.

Растворимость эфирного масла в воде, как правило, не превышает 0,2% мас., а концентрация эфирного масла в дистилляционных водах, поступающих на когобацию, находится в пределах 0,03–0,20% мас., или 0,0002–0,0012% мол. Поэтому к данной системе применимы законы разбавленных растворов (Рауля, Генри и Дальтона).

Согласно расчетам на примере процесса когобации дистилляционных вод от кориандра концентрация эфирного масла в паровой фазе в 172 раза выше, чем в жидкой (0,08% и 13,75% соответственно) и полное извлечение его достигается при отгонке 0,6% дистиллята от массы дистилляционной воды, поступающей на когобацию. На практике отгоняют не менее 3,5% для гарантии полного извлечения масла.

Интенсификация процесса разделения жидких смесей может быть достигнута применением метода *солевой ректификации*, заключающегося в том, что в жидкой фазе присутствует нелетучее вещество, выполняющее функции разделяющего агента. В качестве таких веществ используют различные соли, в том числе и соли органических кислот.

Разделяющий агент изменяет условия фазового равновесия «жидкость – пар» в желаемом направлении. При этом наиболее важными факторами, определяющими влияние соли на фазовое равновесие «жидкость – пар», являются гидратация ионов, их электростатические характеристики. Важную роль играют также растворимость вещества, свойства и состав разделяемой смеси. В результате действия прибавляемой соли более полярный компонент – вода стремится сгруппироваться вблизи ионов, происходит гидратация ионов соли молекулами воды и менее полярный компонент выталкивается из поля иона, т. е. высаливается, происходит увеличение парциального давления масла.

В эфиромасличной промышленности этот способ применяют при гидродистилляции розового эфирного масла и широко используют в лабораторной практике. Разделяемым агентом, как правило, служит поваренная соль. Соль повышает парциальное давление розового масла на 40–50%, соответственно сокращается расход пара и продолжительность процесса.

Вакуум-сушка эфирного масла является одним из методов его обезвоживания. Декантированное из дистиллята масло-сырец представляет собой раствор воды в эфирном масле (менее 1 мол. %), который принимается за трехкомпонентную систему (одним является вода, двумя другими – основные компоненты углеводородной и кислородсодержащей частей эфирного масла), в которой вода характеризу-

ется самой высокой упругостью пара, что позволяет отогнать ее ранее других компонентов. Но вместе с водой в составе азеотропа отгоняются компоненты эфирного масла, прежде всего – терпеновые углеводороды. Процесс перегонки в этом случае описывается законами Рауля по отношению к компонентам эфирного масла и Генри по отношению к воде. В процессе вакуум-сушки следует добиваться минимального содержания кислородсодержащих компонентов эфирного масла в отгоне. Для обогащения отгоняемой части эфирного масла углеводородами необходимо обеспечить дефлегмацию.

2.5.2. Технология получения эфирных масел методом перегонки с водяным паром

В общем виде установка для переработки эфиромасличного сырья методом перегонки с водой или с водяным паром состоит из перегонного аппарата, холодильника (конденсатора), приемника-маслоотделителя (флорентины) и сборника масла.

Гидродистилляция осуществляется экстракцией эфирного масла из сырья водой и отгонкой его из разбавленных водных растворов.

При этом способе сырье загружают в аппарат, в который уже залита вода. Применяют аппараты, снабженные рубашкой или змеевиками, для нагрева массы глухим паром и барботерами для подачи острого пара (для перемешивания массы отгонки эфирного масла).

Способ применяется в тех случаях, когда перегонка с паром не дает должных результатов из-за большого уплотнения сырья (за счет слеживаемости), что препятствует проникновению пара. В промышленности этим способом перерабатывают цветочное сырье (розу, цветки citrusовых культур, лилию, иланг-иланг). Данный метод находит широкое применение в лабораторной практике при определении маслосодержания сырья.

Основным недостатком метода является низкая степень насыщения паровой фазы эфирным маслом, что обуславливает малую скорость извлечения масла, высокий расход пара и большое количество дистилляционных вод.

Кроме того, способ характеризуется относительно большими потерями масла с кубовым остатком и отработанными дистилляционными водами; химическим изменением компонентов масла (особенно сложных эфиров) вследствие длительного контакта при высокой температуре с кислотами, образующимися при высокотемпературной обработке сырья; возможностью подгорания сырья; низкой удельной производительностью аппаратов.

При *паровой дистилляции* сырье, загруженное в перегонный аппарат, обрабатывают острым паром, подаваемым из парогенератора. Паровая перегонка по сравнению с гидродистилляцией отличается:

- повышенным насыщением паровой фазы эфирным маслом;
- большими скоростью и степенью извлечения масла;
- меньшим расходом пара и количеством дистилляционных вод;
- улучшенным качеством эфирного масла;
- отсутствием пригорания сырья и экстрагируемых водой веществ;
- простотой регулировки скорости отгонки;
- более высокой удельной производительностью перегонных аппаратов.

Технологическая схема паровой перегонки состоит из перегонного аппарата и вспомогательного оборудования – измельчителя сырья, холодильника, приемника-маслоотделителя, сборников эфирного масла и дистилляционных вод, когобационной установки и отстойников для обезвоживания масла либо вакуум-перегонной установки.

Для паровой перегонки эфирного масла из сырья применяют аппараты периодического и непрерывного действия.

Аппараты периодического действия, применяемые в странах СНГ, представлены двумя конструктивными вариантами: опрокидными кубами различного объема и аппаратами-контейнерами с самосвальным устройством, устанавливаемыми на тележках или самоходных машинах.

Опрокидные аппараты применяются для переработки малотоннажных культур (тмина, фенхеля, айра, эвкалипта, лавра и др.), при переработке малых объемов сырья, а также при выполнении научных исследований.

Аппарат имеет цилиндрический корпус, полусферическое днище и крышку с болтами, снабжен ложным решетчатым днищем, на которое загружается сырье, барботером для подачи острого пара в нижней части аппарата, промежуточными сетками, используемыми при переработке слеживающегося сырья, штуцерами для слива конденсата и удаления паров, содержащих эфирные масла. Аппарат установлен на опорах с обеспечением возможности переворачивания после окончания процесса перегонки для выгрузки сырья.

Процесс перегонки ведется со скоростью 5–6% дистиллята от объема аппарата в час. Образовавшийся конденсат сливают перед разгрузкой аппарата.

Аппарат-контейнер рекомендуется использовать для переработки мяты, шалфея мускатного и других аналогичных по составу и свойствам видов сырья. Аппарат загружается в поле пневмотранспортом

уборочной машины с одновременным измельчением. Сырье загружается на ложное решетчатое днище, под которым находится барботер пара. Затем аппарат доставляют на завод, подсоединяют барботер к магистрали острого пара, а холодильник – охлаждающей воды. После перегонки контейнер разгружают от отходов самосвальным способом через откидную заднюю стенку.

Эти аппараты отличаются:

- высокой механизацией погрузочно-разгрузочных работ;
- устранением потерь эфирного масла при транспортировке на завод;
- устранением стадии измельчения сырья на заводе и связанных с этим потерь эфирного масла;
- меньшей трудоемкостью и более рациональной технологией процесса.

Перегонные аппараты периодического действия имеют следующие недостатки:

- неравномерность обработки частиц сырья паром;
- снижение скорости движения пара относительно частиц по высоте аппарата за счет конденсации пара;
- перегретым паром обрабатывается только часть сырья, находящаяся над барботером;
- конденсат орошает сырье при прогреве (до перегонки эфирного масла).

Указанные недостатки обуславливают:

- длительность обработки;
- понижение качества эфирного масла;
- большой расход пара.

Качество масла можно повысить перегонкой в две стадии, резко отличающиеся по скорости гонки (перегонки).

Аппараты непрерывного действия делятся на три типа:

- горизонтально-шнековые – для переработки слеживающегося и трудно перерабатываемого сырья, например герани и базилика эвгенольного;
- колонные, состоящие из вертикальной колонны и горизонтального цилиндра;
- комбинированные, представляющие собой колонну, соединенную с горизонтальной нижней камерой, снабженной шнеком или перемещающим устройством, а также устройствами для загрузки и выгрузки сырья и подачи пара.

Получение эфирных масел перегонкой с водяным паром является в настоящее время не только самым простым, но и экономически

эффективным способом. Этот способ является универсальным, поскольку позволяет извлекать эфирное масло как из свежего растительного сырья, так и из высушенного, а также и некондиционного. Вместе с тем получение эфирного масла из эфиромасличных растений методом паровой перегонки имеет и ряд недостатков, сказывающихся на выходе и качестве получаемых масел. Они заключаются в том, что при воздействии высокой температуры термолабильные вещества эфирных масел изменяются, водорастворимые компоненты частично теряются. Некоторые же вкусовые вещества, получаемые из пряно-ароматических растений, например, пиперин, содержащийся в черном горьком перце, не перегоняются с водяным паром и остаются в кубовом остатке. Поэтому аромат эфирных масел, полученных паровой перегонкой, всегда в той или иной степени отличается от аромата исходного растительного сырья. Метод перегонки ароматических веществ с этиловым спиртом в некоторой мере способствует улучшению качества конечного продукта по сравнению с обычным методом паровой перегонки. Перегонка с паром в атмосфере инертного газа позволяет уменьшить воздействие высокой температуры на компоненты эфирного масла и снизить их окисление.

Кроме вышеописанных способов возможно применение различных аппаратов усовершенствованных конструкций, например, струйного типа, в которых время извлечения масла составляет несколько секунд при рабочей температуре 105–120°C. Благодаря малой продолжительности процесса эфирное масло не претерпевает химических изменений и не содержит окрашенных продуктов осмоления. Аппараты подобного типа обеспечивают улучшение качества эфирного масла и сохраняют в сырье в неизменном виде весь комплекс полезных веществ.

Измельчение сырья в виде соцветий и ветвей осуществляется перед переработкой в аппаратах непрерывного действия в типовых измельчителях различных конструкций и производительности. При измельчении сырья разрушается часть эфиромасличных вместилищ, что сопровождается потерями эфирного масла, которые возрастают при интенсивном обдувании воздухом поверхности частиц.

Для конденсации паров и охлаждения дистиллята применяют типовые конструкции трубчатых теплообменников вертикального и горизонтального типов.

Выделение эфирных масел из дистиллята. Эфирное масло находится в дистилляте во взвешенном и растворенном состояниях. Масло, находящееся во взвешенном состоянии, выделяется в приемниках-маслоотделителях (флорентинах) гравитационным методом (отстаиванием).

Эффективность отделения эфирного масла от дистилляционной воды при отстаивании зависит от скорости всплывания частиц масла и от соотношения скорости всплывания масла к скорости прохождения дистиллята через сечение аппарата. Чем выше это соотношение, тем выше эффективность процесса декантации (всплывания масла).

Кроме этого, на процесс декантации влияют диаметр частиц масла, плотность масла и воды, динамическая вязкость воды.

Температура процесса влияет как на снижение вязкости и плотности, так и на количество растворенного масла. Кривая растворимости эфирного масла имеет два минимума – при 20–25°C и 40–45°C. Максимальный съем эфирного масла достигается при оптимальной для каждого масла температуре дистиллята, например, 44–55°C для кориандрового и анисового эфирных масел. Большинство других масел декантируют при температуре 28–35°C.

В промышленности применяют приемники-маслоотделители различных конструкций. Самыми распространенными являются цилиндрические и секционные. Секционные маслоотделители имеют внутри несколько перегородок, удлиняющих путь масла, что способствует лучшему его осаждению.

Рекуперация эфирных масел из дистилляционных вод. С дистилляционными водами из маслоотделителя уносится значительное количество эфирного масла в растворенном состоянии и в виде тонкой эмульсии. В зависимости от вида масла потери составляют от 3–5 до 20% и более для некоторых видов эфирных масел. Например, при переработке лаванды, кориандра потери составляют 3–5%, а для базилика эвгенольного – до 70% от выделенного (т. е. до отстаивания). Рекуперацию эфирного масла из дистилляционных вод можно осуществлять методами когобации, адсорбции и жидкостной экстракции летучим растворителем.

В настоящее время наиболее распространенным методом является когобация. Адсорбция применяется для извлечения из дистилляционных вод розового масла, жидкостная экстракция – в лабораторной практике, в промышленности для масла пачули.

Переработка дистилляционных вод методом когобации осуществляется непрерывным способом на ректификационных насадочных или колпачковых колоннах. Наиболее высокими технико-экономическими показателями обладают колпачковые колонны. Установка включает когобатор (колонну), теплообменник, холодильник и приемник-маслоотделитель.

Когобационная установка (рис. 9) работает следующим образом: дистилляционная вода, поступающая от приемников-маслоотделителей

в сборник 1, насосом 2 перекачивается в напорную емкость 3, расположенную над когобатором. Из емкости 3 дистилляционная вода поступает в теплообменник 4 для подогрева отработанной воды, из него – в теплообменник 5 для подогрева парами вторичного эфирного масла и воды. Нагретая до температуры 90°C дистилляционная вода поступает в оросительное устройство, расположенное в верхней части когобационной колонны 6, где при ее противоточном движении с водяным паром, образующимся в кубе, постепенно истощается эфирным маслом, окончательно обрабатывается глухим паром и выводится из куба в теплообменник 4, в котором охлаждается до 40°C , и далее направляется в канализацию.

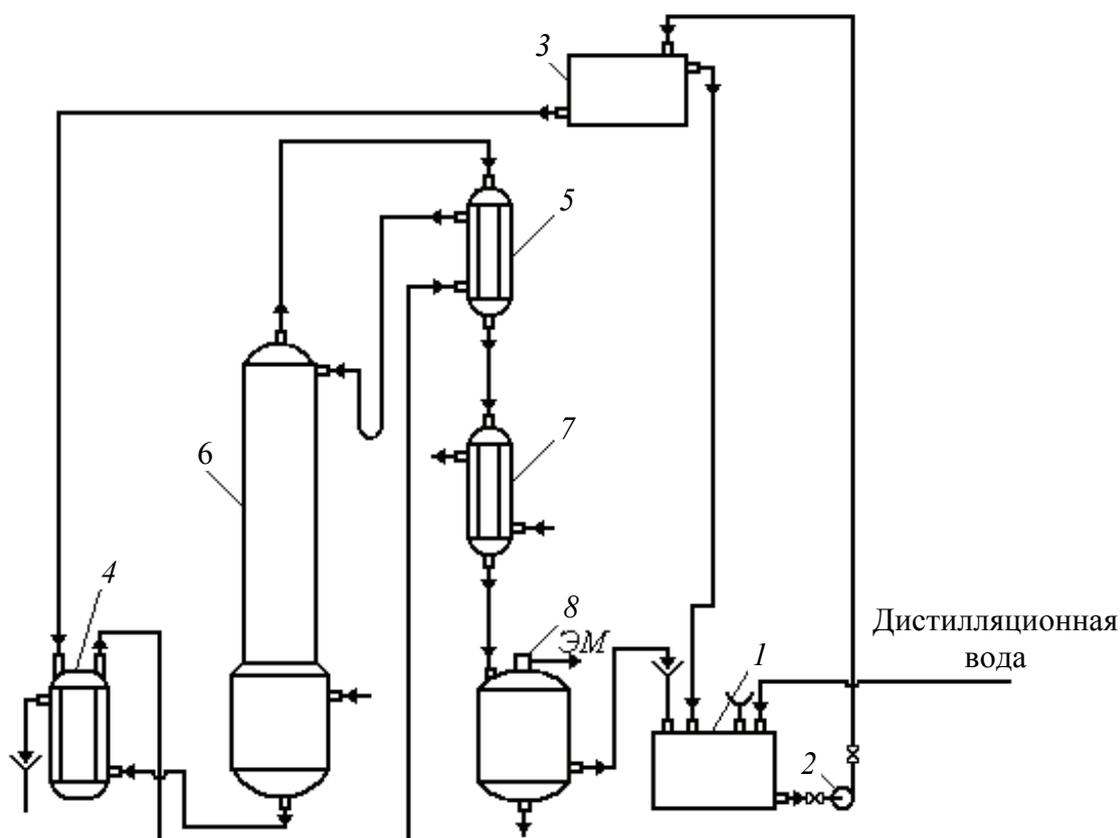


Рис. 9. Когобационная установка:

- 1 – сборник дистилляционных вод; 2 – насос;
 3 – напорная емкость; 4, 5 – теплообменники; 6 – когобатор;
 7 – холодильник; 8 – приемник-маслоотделитель

Водяной пар, поднимаясь вверх по колонне, обогащается эфирным маслом, конденсируется в теплообменнике 5. Образовавшийся дистиллят охлаждается до заданной температуры в холодильнике 7 и направляется на отстаивание в приемник-маслоотделитель 8, где декантирует-

ся вторичное эфирное масло, которое направляется на доработку или на купажирование с первичным маслом.

Вторичная когобационная вода возвращается на когобацию в сборник 1, так как содержит эфирное масло такой же концентрации, что и первичная. Количество этой воды для большинства случаев составляет 3,5–4,0% от первичной.

Обезвоживание и фильтрация эфирных масел. Эфирное масло-сырец, декантированное в приемниках-маслоотделителях, содержит до 4% воды в растворимом и взвешенном состоянии, а также различные примеси, придающие ему нетоварный вид. Вода отрицательно влияет на хранение эфирных масел, способствует протеканию нежелательных химических реакций. Поэтому масло-сырец подвергают обезвоживанию и фильтрации.

Обезвоживание осуществляют:

- отстаиванием при температуре окружающей среды (1–4 сут.) в цилиндрических аппаратах. Влажность масла после отстаивания – 1,0–1,5%;
- ускоренным отстаиванием при повышенной температуре (до 70–80°C). При этом разрушается эмульсия вода-масло и происходит укрупнение частиц воды, что способствует более легкому ее осаждению. Для этой цели применяют аппараты с рубашкой, обогреваемые горячей водой с температурой 90°C. Вместимость аппарата не должна превышать 1500 л, чтобы сократить продолжительность нагрева масла с целью предотвращения химических изменений его компонентов.

Вакуум-сушкой обеспечивается наиболее полный съем влаги. Влажность высушенного масла составляет около 0,2%. Сушку осуществляют в вакуум-перегонном аппарате, снабженном рубашкой для обогрева горячей водой и насадочным дефлегматором для укрепления паровой фазы легколетучими компонентами. Вакуум-сушку проводят под давлением 13,3 кПа и температуре до 70°C.

Иногда обезвоживание осуществляют безводным сульфатом натрия. Процесс основан на образовании кристаллогидрата $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Применяется для масел с высокой плотностью, например таких, как базиликовое. Количество безводного сульфата натрия составляет 2,5–3,0% от массы масла. Влажность масла после обезвоживания – не менее 0,5%.

Фильтрация масла осуществляется в зависимости от объема производства с использованием нутч-фильтров, пластинчатых, патронных, бумажных складчатых фильтров, тампонов из ваты и марли.

Облагораживание эфирного масла, т. е. удаление летучих веществ с неприятным запахом или труднолетучих интенсивно окрашенных

веществ из масла-сырца осуществляют с применением повторной (одно- или двукратной) перегонки острым паром с отбором трех фракций:

- головной, со скоростью гонки 2,0–2,5% вместимости аппарата;
- товарной – 7,5–8,0%;
- конечной – 10%.

Выход товарной фракции повышают повторной перегонкой головной и конечной фракций.

Упаковка, маркировка и хранение эфирных масел. Сухое чистое эфирное масло фасуют в тару из стекла, белой жести и стали, оцинкованного железа. Слянки плотно закупоривают, верхние отверстия жестяных банок пропаивают. Закрытые банки испытывают на герметичность переверачиванием и выдерживанием в различных положениях. На банки наклеиваются этикетки, на которых указываются ведомство (министерство), завод-изготовитель, название эфирного масла, год изготовления, номер партии, номер анализа, масса брутто и нетто.

Упакованные в тару эфирные масла хранятся в затемненных складских помещениях при температуре от 5 до 25°C и относительной влажности воздуха не выше 70%.

2.5.3. Производство кориандрового эфирного масла

Кориандр является одним из широко распространенных видов зернового эфиромасличного сырья. Комплексная переработка кориандра (на эфиромасличном и экстракционном производствах) позволяет получать эфирное масло, жирное масло и шрот – корм для скота.

Кориандровое масло – подвижная бесцветная или желтоватая жидкость с сильным запахом линалоола.

Основными компонентами кориандрового эфирного масла являются: линалоол (65–78%), гераниол (0,5–3%), геранилацетат (1,0–3,5%), α -терпинеол (0,5–1,5%), камфара (4–6%), α -пинен (3–7%), лимонен (2–5%), γ -терпинен (2–7%), мирцен (0,5–1,5%).

Выход эфирного масла от массы абсолютно сухого сырья составляет 1,10–1,35%.

Хранение и подготовка сырья к переработке. Натуральное промышленное сырье содержит до 20% и более сорной примеси и часто характеризуется повышенной влажностью, достигающей 20–24%. При хранении сырья повышенной влажности с сорными примесями, содержащими микрофлору микроорганизмов, потребляющих в качестве субстрата белки, углеводы и жирное масло, протекают биохимические процессы, сопровождающиеся выделением тепла и воды. Это приводит к самосогреванию сырья, потерям компонентов, изме-

нению химического состава сырья и ухудшению качества эфирного масла и шрота. При хранении сырья с влажностью 20–21% в течение 20 дней теряется 19,3% эфирного масла, 12% жирного масла и 18% белков и углеводов. Кроме того, повышенная температура приводит к потерям эфирного масла за счет испарения. Саморазогревание сырья при неблагоприятных условиях может привести к его самовозгоранию.

Влажность, при которой практически полностью прекращаются биохимические процессы и качество сырья не изменяется при длительном хранении, равна 10%. Сырье с такой влажностью может храниться на складах силосного типа слоем высотой до 30 м. При хранении необходимо осуществлять строгий контроль температуры сырья. Сырье влажностью 11–13% можно хранить в складах амбарного типа слоем до 7 м. Хранение сырья более высокой влажности не допускается.

Подготовка засоренного влажного сырья осуществляется по схеме: первая очистка – сушка – вторая очистка. Сырье, имеющее по результатам анализа влажность в допустимых для хранения пределах, должно проходить только очистку в одну или две стадии в зависимости от содержания сорных примесей.

Технологическая схема переработки кориандра представлена на рис. 10.

Основные стадии процесса:

- прием сырья;
- подготовка сырья к переработке, т. е. очистка и измельчение (вскрытие эфиромасличных вместилищ повышает скорость извлечения эфирного масла, их выход и качество, сокращает расход пара, увеличивает производительность);
- получение первичного и вторичного эфирного масла;
- переработка сора;
- получение товарного эфирного масла.

Сырье поступает в завальную яму, объем которой рассчитан на 8–12 ч запас. Предварительно сырье очищается в сырьевом цехе или установленном перед завальной ямой бурате (сортировке) от крупных примесей. Для транспортировки сырья применяется система шнеков и норий.

Малозасоренное сырье проходит однократную очистку, с большим содержанием примесей – двукратную на сепараторах (I и II степени очистки) 5 и 7, принцип действия которых основан на различии геометрических размеров аэродинамических свойств сырья.

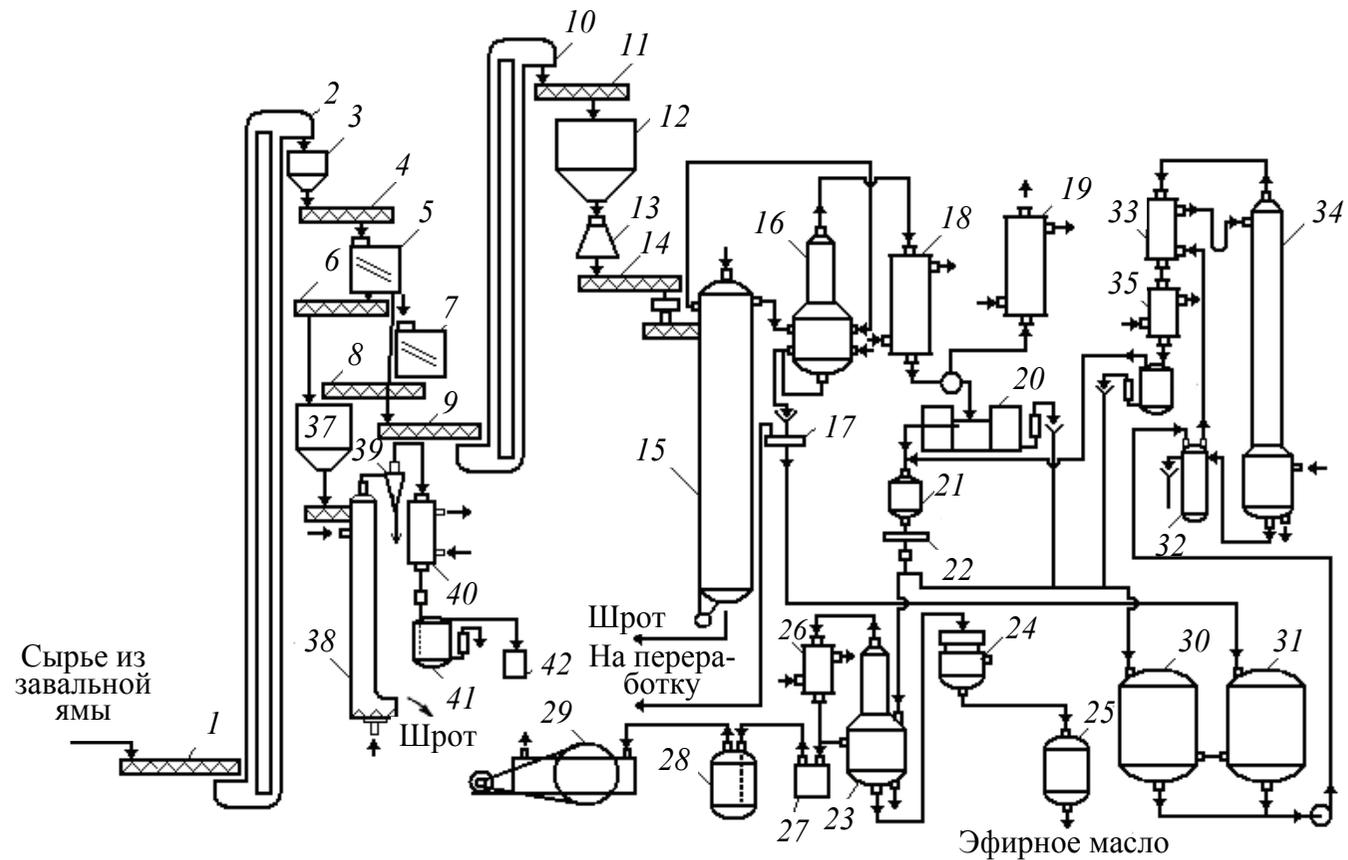


Рис. 10. Технологическая схема переработки кориандра:

- 1, 4, 6, 8, 9, 11, 14 – шнековые конвейеры; 2, 10 – нории; 3 – автоматические весы;
 5, 7 – сепараторы I и II степени очистки; 12, 37 – бункеры; 13 – вальцовые станки;
 15, 38 – перегонные аппараты; 16 – ловушка; 17 – решето; 18, 26, 35, 40 – холодильники;
 19 – обратный холодильник; 20, 36, 41 – приемник-маслоотделитель; 21, 25, 42 – сборники масла;
 22 – весы; 23 – перегонный вакуум-аппарат; 24 – нутч-фильтр; 27 – приемник;
 28 – ресивер; 29 – вакуум-насос; 30 – контрольный приемник-маслоотделитель;
 31 – сборник дистилляционных вод; 32, 33 – теплообменники; 34 – когобатор; 39 – циклон

Измельчение кориандра (как и других видов сырья) всегда сопровождается потерями эфирного масла (до 8% от масличности), причем потери возрастают при транспортировке измельченного сырья к перегонным аппаратам. Поэтому вальцовые станки 13 размещают над перегонными аппаратами под бункером 12, обеспечивающим двухчасовой запас сырья для их бесперебойной работы.

Производительность вальцовых станков в зависимости от типа составляет 45 и 80 т/сут. Качество вальцевания контролируется по фракционному составу и насыпной массе. Процесс измельчения зависит от влажности сырья. С ее увеличением ухудшается качество помола и затрудняется извлечение эфирного масла в перегонном аппарате 15.

Процесс перегонки в вертикальном колонном аппарате осуществляется при давлении пара в линии подачи $6,08 \cdot 10^2$ кПа и скорости гонки 0,3 л на 1 кг сырья, т. е., например, при производительности аппарата по сырью 5000 кг/ч, скорость гонки составит около 1500 л/ч. Содержание эфирного масла в отходах – 0,01%. Переработка последовательно в двух аппаратах обеспечивает содержание эфирного масла в отходах 0,008%.

Пары после перегонного аппарата 15 через ловушку 16, работающую по принципу циклона, где улавливаются мелкие частицы унесенного сырья, поступают на конденсацию в холодильник 18, где дистиллят охлаждается до температуры 40–60°C и поступает в приемник-маслоотделитель 20. Шлам из ловушки поступает на решето 17 для отделения частиц сырья и воды. Сырье возвращается в перегонный аппарат, а вода в сборник дистилляционных вод 31. Воздух, вносимый в перегонный аппарат с сырьем, выводится из системы через воздушный патрубок. Его температура на 10–15°C выше температуры дистиллята. С целью сокращения потерь эфирного масла с уносимым воздухом на воздушной линии установлен обратный холодильник 19.

Дистилляционная вода с содержанием эфирного масла 0,06–0,08% направляется в контрольный маслоотделитель 30 и через сборник дистилляционных вод поступает в теплообменник 32 когобационной установки, укомплектованной когобатором 34, теплообменником 33, холодильником 35, приемником-маслоотделителем 36 с ротаметром.

В отработанной дистилляционной воде эфирного масла практически нет. Вторичная дистилляционная вода поступает в контрольный приемник-маслоотделитель 30. Количество вторичного масла не превышает 3%, его купажируют с первичным маслом.

Первичное и вторичное эфирное масло из соответствующих приемников-маслоотделителей поступает в сборник масла 21, установленный на весах 22, где осуществляется частичное обезвоживание при отстаивании.

Масло-сырец, полученное за смену, поступает в вакуум-аппарат 23, снабженный мешалкой, насадочным дефлегматором и пароводяной рубашкой. Он также укомплектован холодильником 26, приемником 27, вакуум-насосом 29 и ресивером 28. В вакуум-сушильном аппарате масло подогревается до температуры 75–85°C, затем создается вакуум, и давление постепенно понижается с 48 до 35 кПа. Продолжительность сушки 20–40 мин в зависимости от количества масла. Если в пробе при анализе присутствует вода, сушку продолжают еще 10–15 мин.

После вакуум-сушки эфирное масло охлаждают до 20–25°C в течение 1–2 ч и фильтруют на нутч-филт্রে 24 (продолжительность фильтрации 40–50 мин) в одну из емкостей 25 для хранения. Отгон разделяется на легколетучую фракцию масла, которая содержит 6–23% линалоола. Потери эфирного масла при сушке и фильтрации составляют 0,3% от массы масла-сырца.

Обезжиренные отходы транспортером направляют на сушку и экстракцию жирного масла.

Сорные примеси после сепараторов содержат от 0,08 до 0,20% эфирного масла. Их направляют в перегонный аппарат периодического действия 38, где происходит отгонка эфирного масла с водяным паром.

С целью улучшения запаха и устранения окраски кориандровое эфирное масло подвергают повторной перегонке с водяным паром. Она может быть однократной и двукратной. При перегонке образуются фракции: головная, товарная, конечная, смолы и потери.

Головная фракция имеет зеленовато-желтый цвет и состоит в основном из легколетучих веществ с неприятным запахом.

Товарная фракция бесцветная, содержит 70–73% линалоола.

В конечной фракции, имеющей интенсивный желтый цвет, также много линалоола.

Переход от одной фракции к другой контролируется органолептически и по показателю преломления.

Из головной и конечной фракций повторной перегонкой выделяют 45% эфирного масла от массы товарного масла, за счет чего повышается его выход при одинарной перегонке на 3,6%, при двойной – на 5,6%. Дистилляционная вода содержит 0,08% эфирного масла и направляется на когобацию.

Качество кориандрового эфирного масла должно соответствовать следующим показателям: $d_{20}^{20} = 0,864-0,870$; $n_D^{20} = 1,462-1,468$; кислотное число не выше 1,5 мг КОН/г; содержание линалоола в эфирном масле должно быть не ниже 65%, камфары не выше 6,0%; растворимость одного объема масла в трех объемах 65%-го этилового спирта.

С целью выделения парфюмерных фракций D и K до 20% перерабатываемого эфирного масла подвергают вакуум-ректификации. При этом дополнительно получают скипидарную фракцию с содержанием α -пинена 80–87% и гераниол K. Общий выход парфюмерных фракций D и K равен 82% от исходного масла, выход скипидарной фракции – 8,9%, гераниола K – 3,4%. Во фракции D содержится 90% линалоола, во фракции K – 60%.

Эфирное масло используется для приготовления парфюмерных композиций и отдушек для косметических, табачных, ликеро-водочных изделий, продуктов бытовой химии, в медицине, производстве синтетических душистых веществ.

Основными потребителями кориандрового эфирного масла являются предприятия по производству синтетических душистых веществ. Свыше 70% вырабатываемого масла используется для получения многоотоннажных душистых веществ, обладающих разнообразными запахами: цитраля (запах лимона), цитронеллаля (цветочный запах), цитронеллола (запах розы), гидроксцитронеллаля (запах лилии, липы), веществ с различными оттенками запаха фиалки: ионона, метилионона, изометилионона (иралия), линалоола D парфюмерного (запах ландыша), линалилацетата D (запах бергамота).

С целью совершенствования существующей технологии переработки кориандра разработан способ переработки кориандра перегретым паром в аппаратах струйного типа. При этом обеспечивается совмещение процессов измельчения сырья и перегонки эфирного масла в одном аппарате, использование смеси паров воды и эфирного масла для когобации дистилляционных вод, применение перегретого пара с температурой 260–280°C, очень малая продолжительность процесса (несколько секунд), подсушивание сырья в процессе перегонки до влажности 5–6%.

Сырье из бункера 1 через шлюзовый питатель 2 поступает в перегонный аппарат 3 (рис. 11), снабженный устройствами для измельчения сырья, вращающимся ротором и барботером острого пара для извлечения масла. Измельчение кориандра происходит в среде острого перегретого пара при температуре 120–125°C и пониженном

давлении. При этом из сырья происходит извлечение масла и испарение влаги.

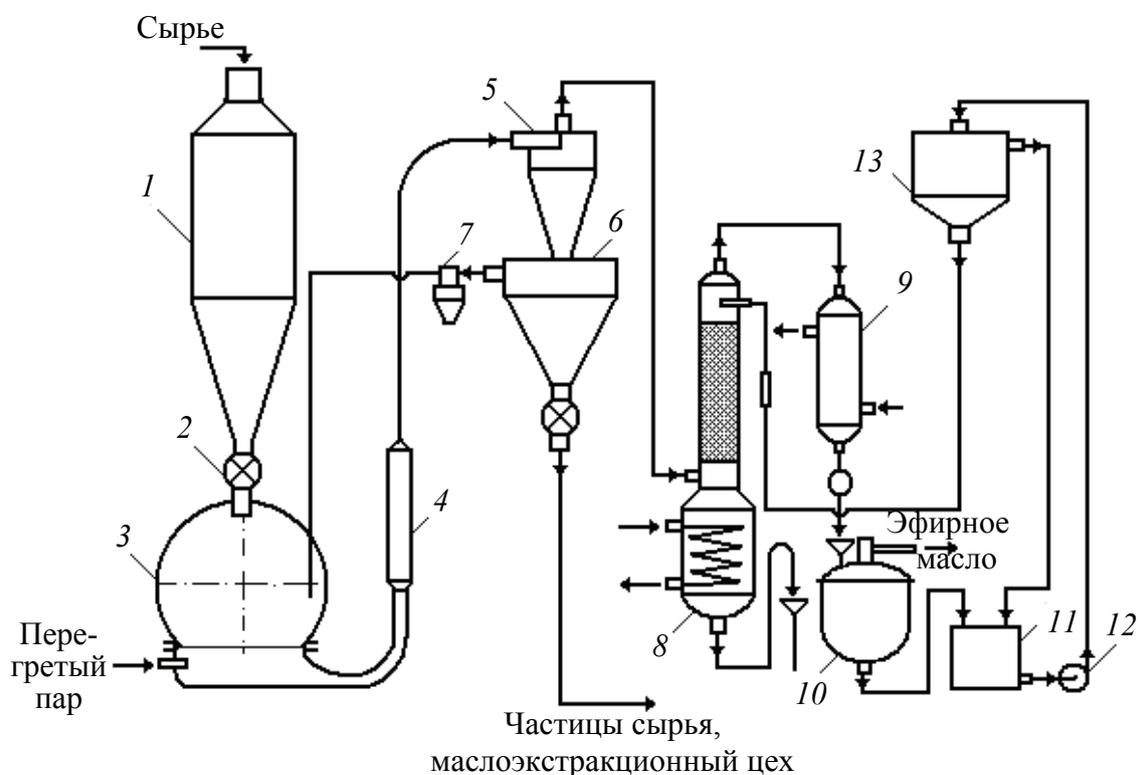


Рис. 11. Технологическая схема переработки

очищенного кориандра на аппаратах струйного типа:

- 1 – бункер; 2 – шлюзовый питатель; 3 – перегонный аппарат;
 4 – массообменная камера; 5 – циклон; 6 – бункер-накопитель;
 7 – фильтр; 8 – когобатор-шротоловушка; 9 – теплообменник;
 10 – приемник-маслоотделитель; 11 – емкость;
 12 – насос; 13 – напорная емкость

Измельченные частицы попадают в эжекторную камеру, а из нее со струей перегретого пара (из сопла) поступают в массообменную камеру 4 и далее в циклон 5. Частицы сырья, не содержащие эфирного масла, нагретые до температуры 55–70°C, отделяются в циклоне от паров и направляются в экстракционный цех. Часть паров из бункера-накопителя 6 возвращается через фильтр 7 в перегонный аппарат для компенсации разряжения, созданного вращающимся ротором и эжектором пара.

Смесь паров и воды из циклона направляется в когобатор-шротоловку 8 (под насадку), где смесь паров извлекает эфирное масло из поступающей сверху дистилляционной воды. Пары воды и эфирного масла конденсируются в теплообменнике 9 и одновременно

нагревают дистилляционную воду перед когобацией. Охлажденный до 50–55°C дистиллят разделяется на эфирное масло и дистилляционную воду в приемнике-маслоотделителе 10.

Использование аппаратов струйного типа позволяет сократить продолжительность обработки сырья паром с 35–40 мин до нескольких секунд, устранить потери эфирного масла при измельчении, что характерно для традиционных технологий, повысить степень его отгонки из сырья в начале процесса и обеспечить высокое качество эфирного масла.

2.5.4. Производство мятного эфирного масла

Мятное масло-сырец – подвижная желтая или слабо-желтого цвета жидкость с запахом мяты, охлаждающим вкусом без горечи.

Основными компонентами масла перечной мяты являются: ментол (32–49%), неоментол (2–6%), ментон (13–20%), изоментон (2–8%), ментилацетат (2–8%), ментофуран (1–8%) пулегон (до 0,35%), 1,8-цинеол (3–8%), лимонен (1–3%), *транс*-сабиненгидрат (0,1–3,0%), актан-3-ол (0,1–2,0%), кариофиллен (1,0–3,5%).

Мятное эфирное масло получают из:

- целых подвяленных растений влажностью 40–60%;
- сухих обмолоченных листьев и соцветий влажностью 14%.

Переработка целыми подвявленными растениями устраняет потери сырья и существенно повышает сбор эфирного масла с 1 га плантации. Выход эфирного масла-сырца из подвяленной мяты влажностью 55% составляет 0,35–0,40% или 1,9–2,3% в пересчете на сухие листья-соцветия.

Товарная продукция – мятное эфирное масло-ректификат, содержащее свободного и связанного ментола – не менее 50%, ментона – не выше 30%; растворимость в четырех объемах 70%-го этилового спирта. Оно должно соответствовать следующим показателям: $d_{20}^{20} = 0,900–0,910$; $n_D^{20} = 1,459–1,470$; кислотное число не выше 0,7 мг КОН/г.

При переработке подвяленной мяты в *аппаратах-контейнерах*

- повышается выход эфирного масла на 20% по сравнению с использованием аппаратов непрерывного действия;
- уменьшается расход электроэнергии;
- увеличивается производительность;
- улучшаются условия труда.

Процесс переработки подвяленной мяты в аппаратах-контейнерах осуществляется следующим образом.

Аппараты-контейнеры загружаются на поле валками мяты. Заполненный контейнер отсоединяется от уборочной машины и транспортируется на завод при помощи трактора. На заводе контейнер подсоединяют к трубопроводу с паром, загрузочный люк закрывается крышкой, соединенной трубопроводами с холодильником и приемником-маслоотделителем, образуя перегонную установку. Прогрев паром проводят в течение 20–30 мин. Скорость гонки 500–600 л/ч, продолжительность перегонки составляет 2 ч. Через каждые 30–40 мин сливают конденсат. Период полного цикла работы контейнера, содержащего 2800 кг сырья при удалении от плантации до 5 км, составляет 230 мин, до 15 км – 290 мин.

Декантация мятного масла осуществляется при температуре 45–50°C. Концентрация эфирного масла в дистилляционной воде после приемника-маслоотделителя составляет 0,06%, поэтому дистилляционная вода далее направляется на когобационную установку.

Вторичное масло содержит ментола больше, чем первичное. Поэтому их купажируют, обезвоживают отстаиванием и подвергают ректификации.

При *переработке мяты на аппаратах непрерывного действия* производительность зависит от типа применяемых непрерывнодействующих аппаратов и составляет по перерабатываемому сырью 1,25–2,5 т/ч. Скорость гонки зависит от влажности сырья и составляет при влажности 40–45% – 0,5 л на 1 кг сырья (400–450 кг/ч), при влажности 55–60% – 0,3 л на 1 кг сырья (550–700 кг/ч).

При перегонке эфирного масла с водяным паром отбирают три фракции с различной скоростью гонки. Головную фракцию (содержание ментола 15–20%) и конечную (более 60% ментола) подвергают повторной перегонке. Дистилляционные воды и конденсат после отделения смол отправляют на когобацию. Товарная фракция обезвоживается отстаиванием.

Вакуум-ректификация мятного эфирного масла-сырца осуществляется под давлением 3,3 кПа в две стадии (на двух ректификационных колоннах). На первой стадии получают обогащенное масло и головные фракции, на второй – масло-ректификат и смолы.

Оптимальный режим отбора головных фракций обеспечивается температурой в парах 68–69°C и флегмовым числом не менее 14. Отбор масла-ректификата регулируется удельной нагрузкой роторно-пленочного испарителя.

При ректификации стандартного масла-сырца (содержащего общего ментола 47%) получается около 92% масла-ректификата и 2–3% головных фракций.

Выход ментола составляет 98%, 1,5% остается в смолах, остальное – в головных фракциях.

2.5.5. Производство укропного эфирного масла

Укропное масло представляет собой бесцветную или зеленоватую жидкость. Запах подобен запаху укропа, особенно, если масло получено из недозрелого укропа.

Выход эфирного масла составляет 0,3–0,63% от абсолютно сухого сырья.

Химический состав укропного масла не постоянен. Он зависит от степени зрелости перерабатываемого укропа и его сорта. Так, в масле из зелени (*Weed Oil*) преобладает α -фелландрен (иногда до 60%), а по мере созревания растения его количество уменьшается, но увеличивается содержание карвона. Продажные сорта укропного эфирного масла обычно имеют в своем составе 10–20% α -фелландрена, 30–40% лимонена, 30–40% карвона. Кроме этого, в масле также присутствуют дигидрокарвон, карвеол и др.

Оптимальная фаза развития укропа – молочная спелость плодов центрального зонтика. В сырье, скошенном на более поздних фазах, повышается содержание эфирного масла и карвона, но одновременно уплотняются ткани плодовых оболочек семян, в которых находятся эфиромасличные каналы, содержащие около 80% эфирного масла от имеющегося в растении. Это затрудняет переработку сырья и увеличивает время извлечения эфирного масла, изменяет режим работы перегонных аппаратов.

Переработка сырья в непрерывнодействующих аппаратах возможна только при переработке растений, скошенных на ранних стадиях созревания плодов.

Сырье поступает на завод в снопиках по 20 кг и насыпью. Продолжительность хранения сырья не должна превышать 4–5 ч со времени уборки. При хранении насыпью высота слоя должна быть не более 50 см. Хранение свыше 5 ч способствует самосогреванию сырья и развитию микроорганизмов, что снижает выход и качество эфирного масла.

При измельчении сырья вскрываются эфиромасличные каналы, увеличивается насыпная масса. Измельчение способствует равномерному распределению частиц сырья в объеме аппарата и, соответственно, равномерной обработке их паром, увеличивает транспортабельность сырья в непрерывнодействующих аппаратах, улучшает уплотнение в узлах загрузки и выгрузки.

Степень измельчения сырья зависит от применяемого оборудования и может колебаться в пределах от 0,5 до 8 см.

Укроп перерабатывается на аппаратах непрерывного действия при давлении насыщенного пара 304–506 кПа. Производительность по сырью и скорость гонки зависят от конструкции применяемых аппаратов.

Процесс декантации эфирного масла осуществляется при температуре дистиллята 28–35°C. Дистилляционная вода с концентрацией эфирного масла 0,05–0,06% поступает на когобацию.

Количество вторичного когобационного масла составляет 4–8%. Оно обладает запахом семян укропа и тмина и содержит до 84,5% карвона и купажируется с первичным. Однако, по мнению специалистов, оно ухудшает качество первичного масла и его лучше использовать для производства карвона или в кулинарии.

Укропное масло должно соответствовать следующим показателям: $d_{20}^{20} = 0,870–0,920$; $n_D^{20} = 1,481–1,490$; кислотное число не более 0,7 мг КОН/г; содержание карвона 20–45%; растворимость не более чем в шести объемах 95%-го этилового спирта.

2.5.6. Производство айрного эфирного масла

В Республике Беларусь в диком виде айр произрастает по берегам рек или в заболоченных местах.

Эфирное масло получают отгонкой с водяным паром в аппаратах периодического действия, как правило, из сухих измельченных корней. Иногда возникают трудности при отделении масла от водного дистиллята из-за близости их удельных весов. Выход масла составляет 2,6–2,7% от массы абсолютно сухого сырья.

Известно, что айр существует в нескольких полиплоидных формах. Это существенно влияет на химический состав эфирного масла и на его физические и медико-токсикологические характеристики. Так, масло айра, произрастающего в Индии, содержит в своем составе 75–90% β -азарона. Европейское же масло обычно содержит в своем составе не более 5% β -азарона. В нем больше терпеновых и сесквитерпеновых углеводородов.

Запах айрного масла определяется не наличием β -азарона, который в чистом виде вообще ничем не пахнет, а присутствием небольших количеств 4,7-декадиенала.

β -Азарон обладает канцерогенным действием. В США запрещено использовать айрное масло в пищевых изделиях, а в Европе установлены жесткие нормы его применения: для пищевых продуктов и

безалкогольных напитков не более 0,1 мг/кг, а для спиртовых напитков – 1 мг/кг.

Аирное масло представляет собой вязкую жидкость от темно-желтого до коричневого цвета со своеобразным запахом с пряной нотой и жгучим вкусом.

Аирное масло должно отвечать следующим показателям: $d_{20}^{20} = 0,95-0,97$; $n_D^{20} = 1,500-1,508$; кислотное число не более 3,0 мг КОН/г; эфирное число 5–15 мг КОН/г; полная растворимость масла в 0,6 объемах 90%-го этилового спирта.

Технологический процесс включает следующие стадии:

- измельчение сырья;
- отгонка масла с водяным паром;
- декантация первичного масла;
- когобация дистилляционных вод;
- купажирование первичного и вторичного масла;
- обезвоживание;
- фильтрация.

Измельчение осуществляют на дробилке до состояния мелких крупинок с примесью муки. Отгонку эфирного масла проводят в аппарате периодического действия. После загрузки сырья в аппарат постепенно подают пар под давлением 0,6–0,7 МПа, постепенно доводя скорость гонки до 6% вместимости аппарата. Продолжительность отгонки масла зависит от объема аппарата. Содержание масла в отходах – 0,05–0,05%. Декантацию первичного масла проводят при температуре 40°C. Дистилляционная вода с содержанием 0,05% масла направляется на когобацию. Степень извлечения масла при когобации – 98%. Масса вторичного масла составляет 8–9% от первичного. Их купажируют, отстаивают в течение двух суток при температуре окружающей среды.

Вследствие того, что тонкоизмельченное сырье слеживается при переработке способом паровой перегонки с целью повышения выхода масла, предложено извлекать эфирное масло, измельченное до крупки диаметром 1–2 мм способом гидродистилляции. Выход масла повышается до 3,8%, т. е. на 40–45% относительно существующего.

Однако такая технология менее эффективна, чем экстракция аира, измельченного до лепестка толщиной 0,16–0,20 мм жидким диоксидом углерода, позволяющая получить выход CO₂-экстракта, идентичного по составу аирному эфирному маслу, 5–6% (иногда более 7%).

Аирное эфирное масло применяют в производстве синтетических душистых веществ (около 70% для получения аирола), в парфюмерно-косметической, мыловаренной, пищевой промышленности: для ароматизации пива, ликеров, фруктовых эссенций, туалетного мыла, косметических препаратов и помад.

2.6. Производство эфирных масел методом экстракции

2.6.1. Теоретические основы экстракции эфиромасличного сырья летучими растворителями

На процесс экстракции в наибольшей степени влияют структура сырья, локализация в нем извлекаемых веществ, их состав, свойства и растворимость в определенном растворителе, вид растворителя, диффузионные и гидродинамические факторы, а также технологические параметры процесса.

Кроме того, на экстракцию эфиромасличного сырья достаточное влияние оказывают биохимические и сорбционные процессы, протекающие при контакте с растворителем, что сказывается на количестве извлекаемого экстракта и его качестве.

Структура сырья. В эфиромасличном производстве структуру сырья перед экстракцией не изменяют, за исключением производства CO₂-экстрактов. Подготовка сырья заключается в его измельчении на частицы размером от 1 до 5–8 см. При этом важные для экстракции характеристики сырья (рельеф поверхности и внутренняя структура, глубина залегания извлекаемых веществ) сохраняются в неизменном виде.

Переработка растений-эфироносов в свежем состоянии с высокой влажностью, достигающей 90% (для соцветий азалеи), приводит к изменению структуры сырья при экстракции вследствие потери упругости и слеживания, выделения клеточного сока.

Требования к растворителю. Эффективность процесса экстракции зависит от растворимости извлекаемых компонентов в растворителе, что обусловлено их физико-химическими свойствами. Чем ближе по величине силы взаимодействия молекул компонентов системы, тем легче они смешиваются и тем больше их взаимная растворимость. Для характеристики силы молекулярного взаимодействия применяют диэлектрическую постоянную. Выбор растворителя зависит от степени гидрофильности извлекаемого вещества. Экстракты эфиромасличного сырья обладают очень небольшой полярностью. Их диэлектрическая постоянная при нормальной температуре равна 3–4. Поэтому они

должны хорошо растворяться в неполярных гидрофобных растворителях с достаточно близким к этой величине значением диэлектрической постоянной. По мере увеличения разности между значениями диэлектрической постоянной растворителя и экстрагируемого вещества растворимость ухудшается.

Экстрагирующая способность одного растворителя может быть усилена добавлением другого, особенно эффективно это при использовании трудноэкстрагируемого сырья.

На скорость массопередачи влияют также вязкость и поверхностное натяжение растворителя. С понижением этих показателей возрастает коэффициент диффузии, т. е. массопередачи.

Растворитель должен отвечать следующим требованиям:

- обладать высокой избирательностью (селективностью), т. е. извлекать нужные вещества и не извлекать балластные;
- быть химически инертным;
- обладать высоким коэффициентом летучести относительно извлекаемых компонентов;
- иметь низкую теплоемкость и небольшую теплоту испарения;
- иметь узкие границы выкипания;
- быть безвредным (не токсичным);
- взрыво- и пожаробезопасным;
- дешевым.

В наибольшей степени этим требованиям отвечают применяемые в промышленности растворители: петролейный эфир, гексан, бензин марки А.

Кинетика процесса экстракции. Основное отличие процесса экстракции летучими растворителями от перегонки с паром заключается в том, что извлекаемые вещества переходят не в газовую (паровую) фазу, а в жидкую.

При движении мисцеллы в процессе экстракции обычно осуществляемой в условиях циркуляции раствора, молекулы извлекаемого вещества, находящиеся внутри частиц, должны пройти путь, который может быть разбит на следующие участки:

- изнутри частицы к ее поверхности;
- через пограничный слой (т. е. от наружной поверхности частицы к наружной поверхности пограничного слоя);
- от наружной поверхности пограничного слоя в движущуюся мисцеллу.

Существенное влияние на выход наиболее ценных частей конкрета (кислородсодержащих компонентов эфирного масла) и на

режим процесса экстракции оказывают *сопутствующие сорбционные процессы*. Поскольку экстракты из эфиромасличного сырья состоят из большого числа компонентов различного строения, обладающих различными свойствами, их распределение между фазами протекает не равномерно. При экстракции в первую очередь извлекаются компоненты с меньшей молекулярной массой и простого строения, затем компоненты более сложной структуры и большой массы.

При этом перешедшие в растворитель в первую очередь спирты, сложные эфиры и другие кислородсодержащие компоненты с относительно малой молекулярной массой сорбируются из мисцеллы поверхностью тех же частиц и чем продолжительнее такой контакт, тем сильнее связи сорбированных молекул вещества с поверхностью частиц, которые не разрушаются даже при последующем экстрагировании чистым растворителем и сорбированная часть конкрета теряется с отходами.

Сорбционные процессы начинают преобладать над диффузионными уже после 1–10 мин экстракции, т. е. в первый период, поэтому именно в этом периоде необходимо предупреждать сорбцию.

Это можно обеспечить следующими приемами:

- повышением температуры;
- применением двухступенчатой экстракции с продолжительностью первой ступени не более 10 мин;
- эффективным гидродинамическим режимом, обеспечивающим смыв веществ со слабой энергией связи;
- отжима мисцеллы перед второй ступенью.

Сопутствующие биологические процессы. При переработке методом экстракции эфиромасличного сырья влажностью до 90% происходят сопутствующие биологические процессы, приводящие к изменению количества и состава экстрагируемых веществ. При этом, с одной стороны, происходит гидролиз гликозидов и повышается содержание эфирного масла, с другой – вследствие глубокого гидролитического распада некоторых веществ образуются низкомолекулярные соединения, извлекаемые растворителем, которые искажают аромат конкрета.

Нежелательные биологические процессы особенно характерны для малотоннажного цветочного сырья (соцветий сирени, акации, ландыша, цветков жасмина и др.). Для хорошего качества конкрета их надо экстрагировать не более 10–15 мин при температуре 0–5°C.

2.6.2. Влияние технологических параметров на скорость и степень извлечения экстрагируемых веществ

Наибольшее влияние на скорость и степень извлечения экстрагируемых веществ из сырья обеспечивается достижением максимальных значений следующих технологических параметров:

- поверхности массообмена (диффузии);
- разности концентраций компонентов эфирного масла в растворе внутри частиц и снаружи;
- соотношения растворителя и сырья;
- продолжительности диффузии;
- температуры.

Максимальная *поверхность массообмена* обеспечивается измельчением сырья, экстракцией во взвешенном состоянии или с перемешиванием при минимальной слеживаемости, своевременным удалением клеточного сока. Измельчению на отрезки 1–8 см в зависимости от вида сырья подвергают соцветия шалфея, лаванды, ветви тысячелистника, листья фиалки и некоторое другое сырье, которое перерабатывают в непрерывнодействующих экстракторах. При этом не происходят изменения внутренней структуры сырья, но вскрываются внутренние эфиромасличные вместилища только по линии разреза. Значительная часть внешних эфиромаслических вместилищ разрушается, обеспечивая растекание эфирного масла по поверхности, что увеличивает поверхность контакта с растворителем и повышает эффективность экстракции.

В производстве СО₂-экстрактов и при переработке отходов табачной промышленности (фарматуры) частицам сырья придают форму тонкого лепестка толщиной менее 1 мм с гладкой поверхностью.

Измельчением достигается увеличение поверхности, вскрывается часть внутренних эфиромаслических вместилищ, сокращается длина диффузионного пути внутри частиц, уменьшается толщина пограничного слоя.

Цветочное сырье (цветки розы, жасмина, лилии) высокой влажности нельзя измельчать, поскольку нарушение клеточной структуры интенсифицирует нежелательные гидролитические процессы образования низкомолекулярных веществ неприятного запаха. Некоторое нежное сырье (жасмин, сирень, акация белая и др.) не рекомендуется даже перемешивать в процессе экстракции.

Состояние частиц сырья в процессе экстракции зависит от конструкции аппарата: непрерывнодействующие – обеспечивают перемешивание, в периодических – для предотвращения слеживаемости по высоте аппарата на расстоянии 12–20 см устанавливают сетки.

Разность концентраций в растворе внутри частиц и снаружи (в мисцелле) является движущей силой процесса. Она зависит от соотношения растворителя и сырья, а также способа и условий проведения процесса. Концентрация экстрагируемых веществ внутри части сырья значительно выше их концентрации в мисцелле, а количество растворителя при экстракции очень велико, что обеспечивает необходимую скорость их диффузии.

В экстракторах непрерывного действия высокая разность концентраций в каждый данный момент процесса поддерживается противотоком сырья и растворителя, проведением процесса в две стадии с отжимом мисцеллы; в периодически действующих аппаратах – дву- и трехкратной сменой растворителя.

Соотношение растворителя и сырья должно обеспечивать максимальную разность концентраций экстрагируемых веществ внутри частиц и снаружи для каждого вида сырья. Этот показатель зависит от способа осуществления и режима экстракции и изменяется в пределах 0,5–16 л/кг.

Эфиромасличное сырье экстрагируется способами *погружения* и *орошения*. Экстракция погружением осуществляется по периодической и непрерывной схемам процесса. При периодической экстракции при двух настаиваниях количество растворителя достигает 11 л/кг, при трех – 16 л/кг.

При непрерывной экстракции способом погружения соотношение сырья и растворителя различно при подаче в аппарат и при экстракции. Считают, что соотношение растворителя и сырья при экстракции в самом аппарате равно 2 л/кг. Однако фактически это соотношение составляет от 5 до 16 л/кг с учетом того, что сырье подается в экстрактор, предварительно наполненный растворителем, а также вследствие малой насыпной массы сырья и его неравномерного распределения по объему аппарата. При экстракции орошением обеспечивается более высокоэффективный режим, соотношение растворителя и сырья ниже (0,5–2,0 л/кг).

Продолжительность экстракции зависит от скорости диффузионных процессов. На нее влияют свойства сырья, температура процесса, способ экстракции и конструкция аппарата. Продолжительность экстракции каждого вида эфиромасличного сырья устанавливается опытным путем, с учетом обеспечения не только высокого выхода, но и качества продукта. В общем случае, чем ближе эфиромасличные вместилища к поверхности частиц сырья или проще структура извлекаемых веществ, выше температура процесса, чем интенсивнее гидродинамический режим экстракции, тем эффективнее происходит процесс.

Наименьшая продолжительность экстракции характерна при переработке некоторых видов цветочного сырья, у которых контакт с растворителем вызывает гидролитические процессы с образованием дурнопахнущих веществ. Конкрет хорошего качества из такого сырья можно получить только настаиванием с растворителем не более 10–15 мин.

Продолжительность процесса также существенно зависит от способа ведения процесса (периодический или непрерывный) и конструкции аппарата.

Повышение скорости диффузионных процессов достигается повышением температуры и скорости движения мисцеллы между частями сырья.

С повышением *температуры* экстракции снижается вязкость мисцеллы и адсорбционная емкость частиц сырья, что способствует интенсификации молекулярной и конвективной диффузии, сокращает продолжительность экстракции, повышает степень извлечения конкрета, предотвращает адсорбцию его из мисцеллы и позволяет увеличить концентрацию мисцеллы.

Например, с повышением температуры экстракции до 45–50°C выход конкрета розы увеличивается на 10–30%, конкрета лаванды – в 2 раза. Причем выход возрастает за счет эфирного масла и смолистых веществ, выход восков при повышении температуры не изменяется.

Повышение температуры процесса позволяет проводить экстракцию при меньших скоростях движения растворителя.

Однако, несмотря на достоинства экстракции при повышенной температуре, возможность ее применения ограничивается свойствами сырья.

Гидродинамические явления, обусловленные главным образом *скоростью движения растворителя*, оказывают существенное влияние на коэффициент массопередачи, степень извлечения конкрета и продолжительность экстракции компонентов эфирных масел из внешних вместилищ и с поверхности частиц. Скорость движения растворителя зависит от способа экстракции и конструкции аппарата, соотношения растворителя и сырья и применения рециркуляции мисцеллы.

Оптимальное значение скорости движения растворителя определяется экспериментально для каждой культуры при заданной температуре и способе осуществления процесса.

Для промышленных экстракторов погружения характерна невысокая скорость движения растворителя (от $0,5 \cdot 10^{-2}$ до $1,2 \cdot 10^{-2}$ м/с), но она может быть повышена путем организации двухступенчатой экстракции. Высокая скорость движения растворителя обеспечивается только в экстракторах орошения.

Концентрация конечной мисцеллы влияет на выход конкрета, продолжительность дистилляции мисцеллы и потери при этом растворителя, производительность дистилляционного оборудования и на количество применяемого растворителя. Определяется экспериментально для каждой культуры в определенных условиях экстракции.

Для получения более концентрированных мисцелл при периодической экстракции их укрепляют повторным настаиванием на свежем сырье, а при непрерывной – путем регулирования соотношения растворителя и сырья, использованием рециркуляции мисцеллы, повышением температуры процесса.

Потери конкрета снижает удаление мисцеллы из отходов. Эфиромасличное сырье характеризуется высокой удерживающей способностью по отношению к растворителю (мисцелле), достигающей 90% от собственной массы. Поэтому отходы экстракции отжимаются. Например, при отжиме отходов розы получают 30–35% мисцеллы от массы сырья, в котором содержится 15–18% конкрета от общего выхода.

Экстракция эфиромасличного сырья сжиженными газами. Одним из главных преимуществ экстракции растворителями по сравнению с перегонкой водяным паром является осуществление процесса экстракции при температуре окружающей среды и температуре кипения растворителя при его отгонке из мисцеллы, что устраняет недостатки, присущие методу перегонки с водяным паром, при котором температура процесса при нормальном давлении составляет 100°C, и методу экстракции органическими растворителями.

Экстракция сжиженными газами протекает под давлением при температуре окружающей среды или несколько ниже ее. Удаление растворителя происходит путем снижения давления, при этом растворитель переходит из жидкого состояния в газообразное. Продолжительность этого процесса предельно мала, температура почти не отличается от температуры экстракции. При этом извлеченные вещества не претерпевают изменений, что позволяет получать эфирные масла, максимально сохраняющие аромат исходного сырья и биологически активные вещества в нативном состоянии.

В качестве сжиженных газов применяют жидкий CO₂, пропан, бутан, различные хладоны и их смеси. В пищевой промышленности наибольшее применение получил жидкий диоксид углерода.

Оптимальная температура для экстракции жидким диоксидом углерода – 0–25°C, а для многих видов сырья оптимальная температура процесса составляет 18–22°C.

Диэлектрическая постоянная жидкого диоксида углерода при 10°C равна 2,68 (неполярный растворитель), поэтому его можно применять для извлечения неполярных и слабополярных веществ – эфирных и жирных масел, карбонильных соединений, жирорастворимых витаминов (А, Д, К, Р), токоферола, стероидов, алкалоидов в виде оснований и др.

Жидкий диоксид углерода пожаро- и взрывобезопасен, химически инертен, не оказывает коррозирующего действия на аппаратуру.

К недостаткам можно отнести необходимость создания высокого давления насыщенных паров, что требует специальной аппаратуры.

2.6.3. Технология экстракции эфиромасличного сырья жидкими летучими растворителями

Для переработки эфиромасличного сырья широко применяются экстракторы непрерывного действия, работающие по принципу погружения при противоточном движении сырья и растворителя (горизонтальные и вертикальные колонно-шнековые аппараты).

Наиболее распространенным *вертикальным* колонно-шнековым аппаратом является экстрактор НД-500 (рис. 12). Продолжительность пребывания сырья в аппарате не превышает 60 мин и изменяется в зависимости от производительности, составляющей 500–800 кг/ч.

Горизонтальные экстракторы в отличие от вертикальных обеспечивают хороший контакт сырья с растворителем на протяжении всего процесса благодаря перемешиванию; клеточный сок выделяется главным образом при отжиме отходов на выходе из экстрактора в значительно меньшем объеме. Горизонтальные экстракторы применяются в вариантах по методу погружения и орошения. В горизонтальных экстракторах орошения диффузионные процессы протекают более интенсивно, что обеспечивает более высокий выход конкрета.

Для экстракции малотоннажного сырья применяют экстракторы *периодического* действия различной вместимостью. Процесс осуществляют дву- или трехкратным настаиванием. Периодически работающие экстракторы разделяются по способу загрузки сырья: насыпью на ложное решетчатое днище либо на сетки со сплошными обечайками высотой 15–20 см, которые крепятся на общем стержне, образуя легковынимаемую кассету, что обеспечивает меньшую слеживаемость сырья.

В настоящее время разработаны экстракционные аппараты периодического действия различных конструкций – ротационные экстракторы вместимостью 3000–4000 л, флотационные экстракторы с

плавающим фильтром емкостью от 150 до 2000 л, экстракторы, работающие по принципу многократной циркуляции экстрагента. Оборудование для экстракции, включая трубопроводы и запорную арматуру, выполняется из нержавеющей стали.

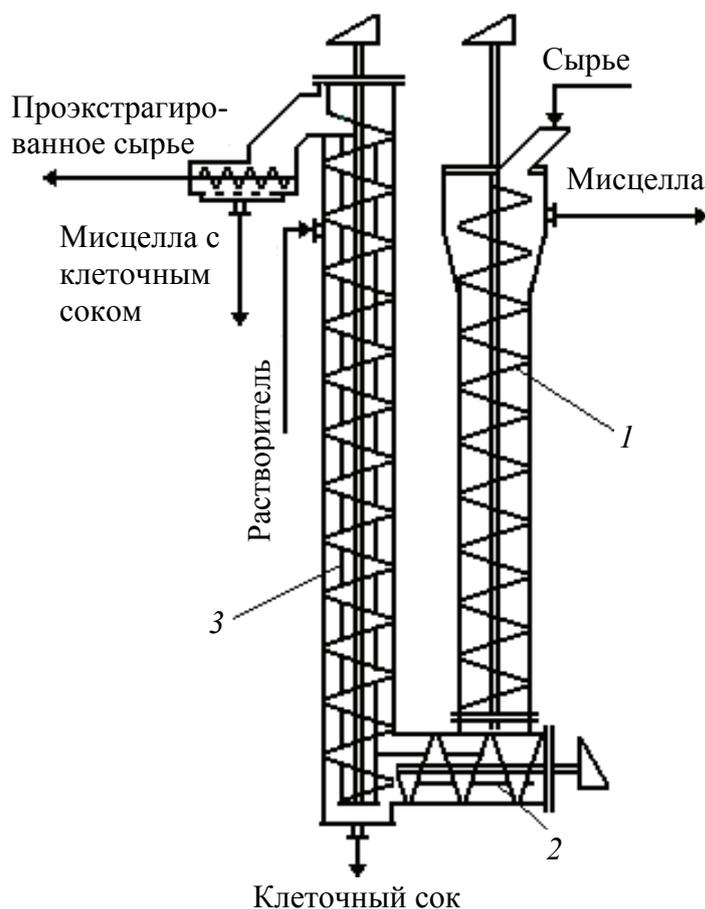


Рис. 12. Колонно-шнековый экстрактор НД-500:
1, 3 – вертикальные шнеки, 2 – горизонтальный шнек

Дистилляция мисцеллы. Концентрация конкрета в мисцелле составляет в зависимости от вида сырья и конструкции экстрактора 0,06–1,0%. Процесс дистилляции осуществляется при давлении, близком к атмосферному и температуре кипения растворителя. Концентрация мисцеллы на первой ступени повышается до 20–30% в аппаратах периодического действия и от 8 до 90% – в непрерывнодействующих аппаратах.

Процесс укрепления мисцеллы с использованием аппаратов периодического действия на первой ступени характеризуется:

- длительностью;
- большими потерями растворителя;

– снижением качества конкreta вследствие химических изменений его компонентов при длительном тепловом воздействии.

На второй ступени при непрерывной дистилляции мисцеллы предусматривается дефлегмация паров.

Для укрепления мисцеллы применяют трубчатые дистилляторы различных конструкций. Температура греющей воды составляет 83–90°C. Продолжительность теплового воздействия на конкрет в трубчатых секциях не более 2 мин. Содержание конкreta в концентрированной мисцелле – 8–12%, иногда до 90%.

На второй ступени осуществляется полная отгонка растворителя под вакуумом. Коэффициент заполнения аппарата 0,60–0,65%, продолжительность процесса 2,5–3,0 ч, давление 21,3–26,6 кПа, температура кипения в начале процесса 46–48°C, в конце – 56–58°C. Время завершения процесса устанавливается по температуре жидкости.

За 25–30 мин до окончания процесса, когда температура достигает 54–55°C, прибавляют этиловый спирт в количестве 0,1 л на 1 кг конкreta. Спирт образует азеотроп с остатками растворителя и способствует его окончательному удалению из конкreta.

Азеотропная дистилляция может быть дополнена барботированием инертным газом, например азотом или диоксидом углерода.

Выделение абсолютного масла из конкreta основано на различной растворимости компонентов абсолю и восков в этиловом спирте высокой концентрации при пониженной температуре либо в разбавленном спирте при температуре окружающей среды. Осуществляется несколькими способами.

Периодическая схема выделения абсолю из конкreta вымораживанием осуществляется следующим образом (рис. 13). В реакторе 1 конкрет растворяют в 96%-ом этиловом спирте в соотношении 1 кг конкreta к 0,8 л этилового спирта в течение 10–12 ч с перемешиванием при температуре 42–45°C.

Полученную гелеобразную массу перегружают вакуумом в кристаллизатор с мешалкой 2, в рубашке которого циркулирует рассол с температурой от –4 до –7°C. Кристаллизация восков (вымораживание) длится 6–7 ч при перемешивании с 10–15 мин паузами через каждые 30 мин.

По окончании процесса массу самотеком спускают на охлаждаемый нутч-фильтр 3, где в течение 9 ч при температуре кристаллизации производится фильтрация спиртовой мисцеллы абсолютного масла под давлением 21,3–26,6 кПа.

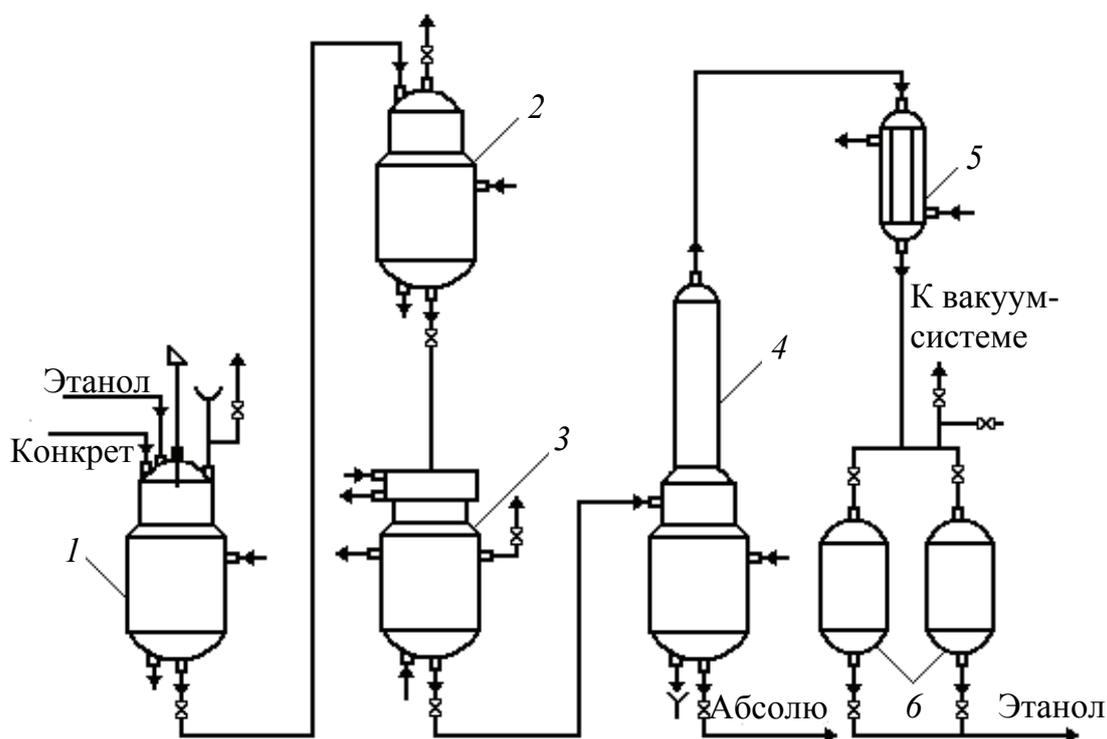


Рис. 13. Периодическая схема выделения абсолютного масла из конкрета:

1 – реактор; 2 – кристаллизатор; 3 – фильтр;
4 – вакуум-аппарат; 5 – холодильник; 6 – приемники

Воски, выделяемые при фильтрации, растворяют в соотношении 1 кг : 4 л в 96,5%-ом этиловом спирте с добавлением к нему спирта, бывшего в употреблении. Растворение восков проводят не менее 3 раз. При содержании в абсолю более 0,5% восков растворение продолжают.

Из полученного фильтрата (мисцеллы) отгоняют в вакуум-аппарате 4 этиловый спирт (давление 5–13 кПа, температура от 42–44°C в начале процесса и до 58–59°C – в конце). По мере отгонки спирта в аппарат догружают мисцеллу после второго и третьего растворов восков, чем одновременно достигается купажирование абсолю, так как его состав изменяется в процессе экстракции спиртом вследствие различной скорости извлечения отдельных компонентов из смеси с восками.

Отгоняемый спирт имеет пониженную концентрацию за счет потерь безводного спирта при фильтрации и вакуум-дистилляции. Наиболее медленной операцией процесса является фильтрация.

Одним из существенных недостатков рассмотренного способа является то, что растворение конкрета при повышенной температуре неблагоприятно отражается на качестве абсолю. Поэтому предлагают

проводить процесс при температуре окружающей среды и интенсивном перемешивании (не менее 8 ч). Нерастворившаяся часть восков имеет вид тонких светлых лепестков и легко отделяется при фильтрации перед охлаждением спиртового раствора.

Фильтрат направляется на охлаждение – кристаллизацию оставшейся части восков. Дальнейшие операции аналогичны рассмотренному выше.

Такой процесс, кроме устранения нежелательного длительного теплового воздействия, улучшает структуру восков и значительно сокращает продолжительность фильтрации (в 2 раза), а, следовательно, и потери спирта. Обязательным условием является высокоэффективное перемешивание при растворении конкрета.

Для эфирных масел, в которых мало летучих соединений, растворимых в разбавленном спирте, применяется способ, основанный на использовании разбавленного этилового спирта концентрацией 60%, например, для выделения абсолю из конкрета и экстракта из отходов шалфея мускатного. Абсолю растворяется в 60%-м этиловом спирте, а воски всплывают и отделяются декантацией.

Спиртовую мисцеллу абсолю укрепляют дистилляцией спирта. При этом она расслаивается: верхний слой – абсолю, нижний – 30%-й этиловый спирт. Нижний слой сливают и производят вакуум-сушку абсолю.

Схема проста, отсутствует операция фильтрации. Но выход эфирного масла значительно ниже, чем по кристаллизации восков вымораживанием.

Принципиально отличается от рассмотренных выше способ, основанный на выделении абсолю из мисцелл конкрета в петролейном эфире или бензине жидкостной экстракцией водным этиловым спиртом.

Оптимальная концентрация мисцеллы 7–10%, этилового спирта 87–90%, соотношение мисцеллы в спирте – 1 : 1.

Преимущества способа:

- устраняется стадия вакуум-обработки концентрированных мисцелл конкрета;
- увеличивается выход абсолю за счет снижения потерь с восками (абсолю шалфея на 6,5%, отходов лаванды – на 18%);
- повышается качество абсолю за счет снижения потерь с отгоняющимся при вакуум-обработке мисцеллы конкрета растворителем;
- уменьшается на 28–47% расход этилового спирта;
- сокращает в 8–10 раз продолжительность процесса за счет его осуществления в непрерывном режиме;

– производство абсолю совмещается с переработкой сырья, т. е. устраняется стадия хранения конкрета.

Операции технологического процесса на установке непрерывного действия:

- жидкостная экстракция абсолю;
- вакуум-дистилляция спиртовой мисцеллы абсолю;
- дистилляция мисцеллы восков в петролейном эфире или бензине;
- регенерация растворителя из смеси.

Производительность установки по абсолю составляет 1,6–2,8 кг/ч.

Процесс осуществляется следующим образом (рис. 14). Этиловый спирт (90%-й) из сборника 1, охлажденный рассолом до $-5...-7^{\circ}\text{C}$, подается в верхнюю часть экстрактора 2 ниже зоны отстаивания восков. В нижнюю часть экстрактора из сборника 3 выше зоны отстаивания спиртовой мисцеллы абсолю подают концентрированную мисцеллу конкрета.

Истощенная мисцелла восков отводится из верхней части экстрактора в сборник 4, откуда направляется на дистилляцию растворителя в вакуум-перегонный аппарат 5, укомплектованный холодильником 6 и приемником 7. Спиртовая мисцелла абсолю через охлаждаемый рассолом сифон 8, поддерживающий уровень жидкости в экстракторе, направляется в сборник 9 с охлаждающей рубашкой для кристаллизации оставшихся восков (3–5% к абсолю). Затем мисцелла поступает на один из охлаждаемых фильтров 10 и через и теплообменник 11 в дистиллятор непрерывного действия 12 с холодильником 13 и приемником 14. Абсолютное масло периодически сливается из куба дистиллятора 12, воски – из вакуум-перегонного аппарата 5.

Основной аппарат – жидкостной противоточный экстрактор, состоящий из экстракционной колонны дифференциально-контактного типа, верхней отстойной камеры истощенной мисцеллы восков и нижней отстойной камеры спиртовой мисцеллы абсолю со змеевиком для охлаждающего рассола температурой от -6 до -7°C . Основной рабочий орган экстрактора – струйные направляющие насадки из нержавеющей стали. Мисцелла конкрета и этиловый спирт на выходе из сопел сталкиваются в виде струй, за счет чего происходит многократное диспергирование фаз и непрерывное истощение абсолютным маслом мисцеллы конкрета, поднимающегося снизу вверх. Насыщение спиртового раствора абсолютным маслом протекает в противоположном направлении. Способ обеспечивает высокую степень извлечения масла (96,3–98,9%).

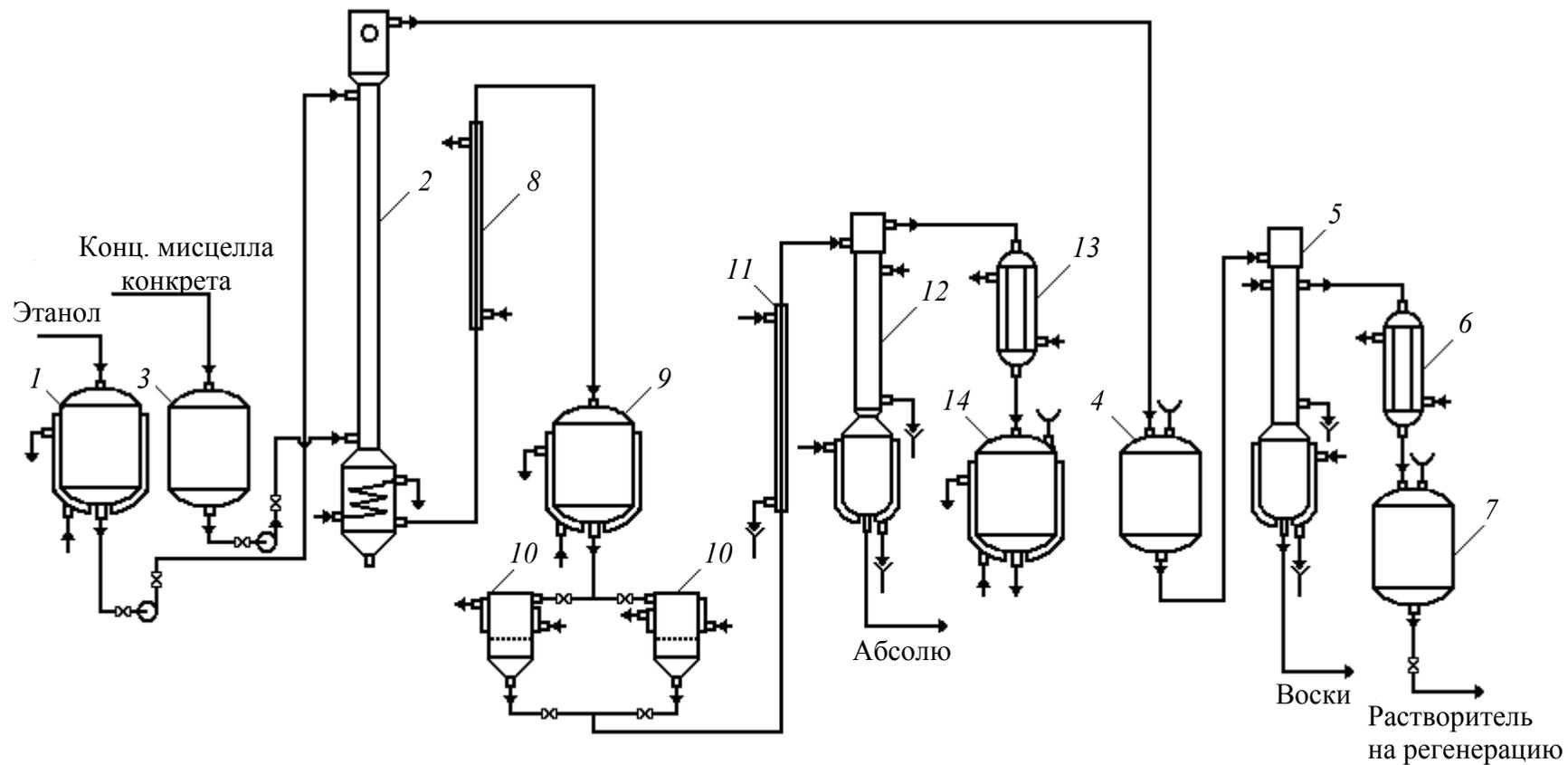


Рис. 14. Схема непрерывной жидкостной экстракции абсолютного масла из концентрированных мисцелл конкрета:
 1, 3, 4, 9 – сборники; 2 – экстрактор; 5 – вакуум-перегонный аппарат; 6, 13 – холодильники; 7, 14 – приемники;
 8 – сифон; 10 – фильтры; 11 – теплообменник; 12 – дистиллятор непрерывного действия

2.6.4. Производство конкрета и абсолютного масла розы

Выход конкрета розы составляет 0,18–0,25%. Он представляет собой мазе- или воскообразную массу с запахом розы оранжевого или коричневого цвета, изменяющегося при хранении до желтого или желто-зеленого.

В конкрете розы должно быть не менее 50% абсолю и не менее 4% веществ, летучих с паром, содержание петролейного эфира не допускается, кислотное число не выше 15 мг КОН/г.

Выход абсолютного розового масла от сырья составляет 0,09–0,13%. Оно представляет собой вязкую жидкость красно-коричневого цвета с запахом розы, содержащую 35–65% летучих с водяным паром веществ, представленных кислородсодержащими компонентами розового эфирного масла, и нелетучие смолистые вещества неизученного строения, обладающие фиксирующими свойствами.

Абсолютное розовое масло должно соответствовать следующим показателям: $d_{20}^{20} = 0,950–0,992$; $n_D^{20} = 1,4920–1,5156$; кислотное число 10–12 мг КОН/г; эфирное число 25–40 мг КОН/г; содержание спиртов в расчете на гераниол в масле, освобожденном от этилового спирта, не менее 50%; этилового спирта не более 8%; терпеновых спиртов не менее 10%.

Первой стадией переработки розы любым методом является ее ферментация. В период от сбора до экстракции в цветках протекают ферментативные, обменные и другие процессы. В результате этого изменяются масса и влажность цветков, содержание и качество конкрета. При благоприятных условиях происходит гидролиз глюкозидов душистых веществ, летучие вещества не испаряются в воздух и не подвергаются химическим изменениям, в цветках повышается содержание эфирного масла и, значит, растет содержание конкрета и абсолю за счет самых ценных компонентов.

В неблагоприятных условиях эфирного масла теряется больше, чем образуется. Гидролиз глюкозидов проходит не полностью. Спирты окисляются до кислот. Ненасыщенные соединения окисляются по месту двойных связей. Резко уменьшается содержание спиртов, особенно терпеновых. Развивается самосогревание, и протекают процессы брожения, образуются низкомолекулярные спирты, кислоты с резкими неприятными запахами, их сложные эфиры с фруктовым ароматом. При этом содержанием конкрета снижается либо остается на первоначальном уровне, но состав его изменяется, качество ухудшается.

Количество и качество конкрета, образующегося при ферментации, зависят от времени сбора цветков. Самые высокие результаты обеспечи-

вают цветки IV и V фаз развития, собранные в утренние часы. Ферментация сырья дневного сбора практически не дает прироста конкрета.

Наилучшие условия для повышения выхода и качества конкрета обеспечиваются при ферментации в анаэробных условиях. Содержание конкрета в цветках розы увеличивается до 0,48%, абсолютного масла – до 0,25%, содержание терпеновых спиртов в абсолютном масле – до 20–30%. Продолжительность ферментации составляет 8–16 ч.

Ферментация самосогреванием повышает содержание конкрета на 10–12% за счет абсолютного масла, качество которого не изменяется.

Ферментация с продуванием охлажденного воздуха сохраняет внешний вид сырья, несколько снижает выход конкрета и абсолю, изменяет качество абсолю за счет уменьшения доли самых ценных летучих компонентов. Избыток кислорода при продувании воздухом изменяет направленность биохимических процессов в цветке; из терпеновых спиртов и других ценных компонентов образуются нелетучие соединения, что снижает выход и качество абсолю.

Ферментация при хранении розы насыпью отличается преобладанием потерь эфирного масла над гидролизом глюкозидов. Вследствие этого количество его в цветках уменьшается через 7–8 ч на 10–15%.

Для снижения потерь самой ценной части конкрета рекомендуют хранить розу в прохладных помещениях или на специальных бетонных площадках с навесом слоем не более 30 см с периодическим перелопачиванием и обрызгиванием водой для снижения температуры и предотвращения самосогревания.

Розу экстрагируют способом погружения в аппаратах непрерывного действия. Экстракция в зависимости от применяемых конструкций экстракторов может осуществляться в различных режимах: при температуре окружающей среды и в условиях изменяющейся температуры с постепенным повышением ее к концу процесса до 50°C.

Мисцелла концентрируется в дистилляторе до содержания конкрета 8–12% и обезвоживается в вакуум-выпарном аппарате, куда в конце процесса загружают этиловый спирт. Конкрет охлаждают до 35°C и помещают в сборники, где хранят его до выделения абсолютного масла.

Эфирное масло из отходов подвергают дистилляции в присутствии поваренной соли. Оно имеет пониженное качество и ценится дешевле.

Конкрет розы находит ограниченное применение, в основном для приготовления настоев. Абсолютное масло вводится в композиции и отдушки.

2.6.5. Производство резиноида дубового мха

Резиноид представляет собой экстракт некоторых видов лишайников, произрастающих на дубе и некоторых других лиственных и хвойных деревьях. Получают его экстракцией высушенного лишайника этанолом, ацетоном, петролейным эфиром или смесью растворителей, с последующей отгонкой.

Выход и качество резиноида зависят от:

- природы растворителя;
- способа его подготовки к переработке;
- времени сбора;
- технологических режимов экстракции и дистилляции мисцеллы.

Выход резиноида составляет 4,5–8% от массы абсолютно сухого вещества.

Резиноид дубового мха – зеленая или коричневая воскообразная масса, обладающая запахом мха с оттенком запахов фенола и кожи. Он должен отвечать следующим показателям: цвет темно-бурый с зеленоватым оттенком; запах приятный, своеобразный; $d_{20}^{20} = 0,980–0,998$; кислотное число 20–30 мг КОН/г; эфирное число 15–20 мг КОН/г; содержание этилового спирта не более 15%; содержание летучей части не менее 5%; нерастворимого осадка не более 6%.

В состав резиноида дубового мха входят α - и β -туйоны – главные летучие компоненты, а также орсин, 2,5-диметилрезорцин, их монометилловые эфиры, метиловый эфир 3-метиллорцеллиновой кислоты, этиловый эфир эверниновой кислоты, высокомолекулярные соединения и другие компоненты.

Абсолютное масло получают обработкой резиноида кипящим этанолом или фреонами с отделением нерастворившегося остатка или перегонкой резиноида при глубоком вакууме. Выход абсолютного масла от массы исходного резиноида при экстракции этанолом 68–76%, при экстракции фреонами – 16–35%, при перегонке – 3,0–4,8%.

Абсолютное масло из дубового мха – сиропообразная масса частично кристаллизующаяся от светло-зеленого до светло-коричневого цвета, обладающая запахом мха, кислотное число 30–60 мг КОН/г, эфирное число 40–85 мг КОН/г, растворимо в этаноле, нерастворимо в воде.

Резиноид дубового мха и абсолютное масло из дубового мха применяются в качестве компонентов парфюмерных композиций и фиксаторов запаха.

На процесс экстракции дубового мха оказывает влияние *природа растворителя*, что обусловлено составом и свойствами лишайнико-

вых кислот, содержание которых обычно находится в пределах 3,5–5,0%, иногда достигает 20%. В дубовом мхе 3% эверновой кислоты, 2,8% атронорина и 0,2–0,5% усниновой кислоты.

Эти кислоты в присутствии гидролизующих агентов и низкомолекулярных спиртов легко подвергаются реакциям гидролиза и переэтерификации. Поэтому в зависимости от характера взаимодействия с лишайниковыми кислотами растворители делят на две группы. К первой относятся метиловый и этиловый спирты, вступающие в химическое взаимодействие с лишайниковыми кислотами. Вторую группу составляют все остальные инертные растворители.

Растворители первой группы обеспечивают больший выход и позволяют получать резиноид сразу готовый к употреблению. При использовании растворителей второй группы получают в несколько раз меньше экстракта, в котором содержится много веществ, нерастворимых в этиловом спирте.

Лишайниковые кислоты лучше растворимы в растворителях второй группы и при экстракции полностью переходят в конкрет, но при выделении абсолютного масла они теряются вместе с восками в виду низкой растворимости в этиловом спирте.

Резиноид дубового мха, полученный экстракцией растворителями первой группы, значительно отличается от конкретов и абсолю, выделенных другими растворителями. Спирты полнее экстрагируют смолистые вещества. При взаимодействии со спиртом при температуре, близкой к температуре его кипения, из лишайниковых кислот образуются растворимые в спирте продукты переэтерификации, гидролиза и декарбоксилирования. Образовавшиеся вещества обогащают состав экстракта и повышают его выход.

На качество резиноида влияет крепость применяемого для экстракции этилового спирта. С ее уменьшением возрастает содержание углеводов и темных пигментов, которые лучше экстрагируются водными растворами спирта. В связи с этим концентрация этилового спирта должна быть не ниже 92%.

Для повышения выхода конкрета применяют ферментацию и увлажнение сырья (выход конкрета после ферментации повышается с 2,0 до 5,6%). Ферментацию проводят при температуре 30°C в течение 6–24 ч погружением дубового мха в теплую воду.

Увлажнение сырья изменяет его структуру, делает более рыхлым, что способствует лучшему проникновению растворителя. Увлажнение мха с 12 до 25% перед экстракцией повышает выход конкрета с 1,8 до 3,4%.

Ферментация дубового мха перед экстракцией этиловым спиртом улучшает запах резиноида, однако экстракция влажного мха обводняет мисцеллу и снижает крепость спирта, увеличивает содержание в резиноиде нерастворимого остатка за счет углеводов, уменьшает интенсивность его окраски, что не приводит к повышению его выхода.

При правильном *хранении* сырья без увеличения влажности качество дубового мха не ухудшается в течение нескольких лет, а в течение года на 2–3% повышается выход резиноида, улучшается его запах. Поскольку дубовый мох гигроскопичен и хорошо впитывает влагу, что может вызывать неконтролируемую ферментацию, его хранение осуществляют в сухих, чистых помещениях с постоянной температурой. Влажность дубового мха, заложенного на хранение, не должна превышать 12%.

Влияние условий экстракции на выход и качество резиноида. С повышением температуры от 30 до 70°C при экстракции спиртом выход резиноида увеличивается на 40% (с 9 до 13%), растет эфирное число, усиливается интенсивность окраски (от светло-зеленой до черной с зеленым оттенком), улучшается запах. Предварительный подогрев спирта увеличивает выход резиноида на 2,5% и интенсивность окраски. С увеличением длительности экстракции с 1,5 до 4,5 ч при температуре 70°C выход резиноида увеличивается только на 6%.

Проведение экстракции в УЗ-поле интенсифицирует процесс извлечения резиноида и улучшает его качество. При 70°C продолжительность экстракции сокращается в 4,5–6,7 раза, уменьшается интенсивность окраски, повышается парфюмерная оценка.

На качество резиноида влияют также условия дистилляции мисцеллы. Температура дистилляции мисцеллы на первой ступени вызывает изменение окраски и аромата резиноида. Проведение дистилляции под атмосферным давлением при температуре 78–80°C способствует карамелизации углеводов, появлению запаха патоки, усилению интенсивности окраски. Поэтому упаривание мисцеллы целесообразно проводить под вакуумом при давлении 80–93 кПа и температуре 30–42°C.

Технология переработки дубового мха. Экстракцию в промышленных условиях проводят в аппаратах непрерывного и периодического действия.

При *непрерывной экстракции* (рис. 15) сырье измельчается на частицы размером 2–3 мм и далее подвергается двухступенчатой экстракции в противотоке к этиловому спирту. Температура процесса 74–

76°C обеспечивается подачей подогретого с помощью паровых рубашек в нижней части экстракторов этилового спирта.

Отходы экстракции содержат 30% этилового спирта и 0,04–0,10% резиноида. Спирт отгоняют в испарителе, купажируют и подвергают ректификации для укрепления до 96%.

Мисцелла из загрузочной колонны первого экстрактора охлаждается до 30–40°C и отстаивается с отделением нерастворимого осадка.

Отстоявшаяся мисцелла очищается на фильтре, выпаривается на испарителях первой ступени под атмосферным давлением и температуре 78–80°C с укреплением ее до 14–18%. Отгоняемый спирт с концентрацией 92–96% направляется на экстракцию.

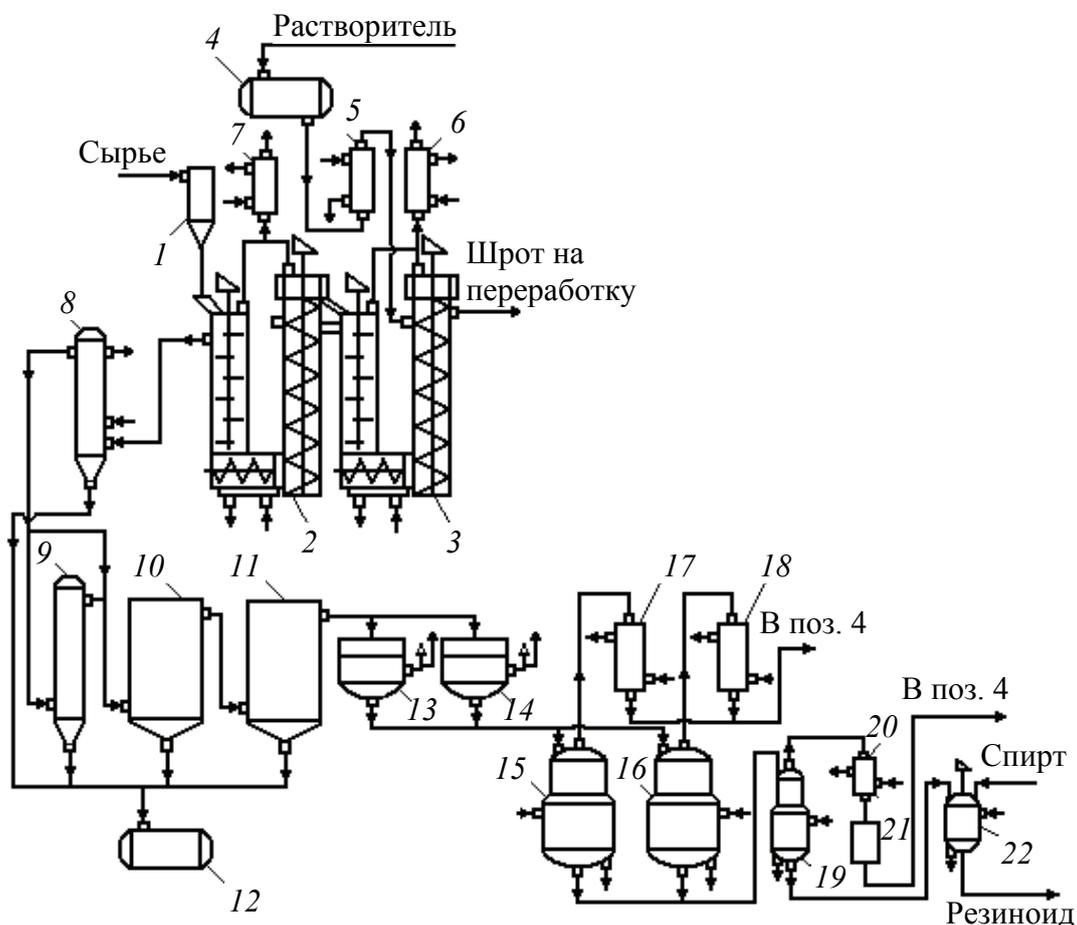


Рис. 15. Технологическая схема экстракции дубового мха в аппаратах непрерывного действия:

- 1 – циклон; 2 – экстрактор первой ступени; 3 – экстрактор второй ступени;
 4 – напорный бак; 5, 8 – теплообменники; 6, 7 – обратные холодильники;
 9, 10, 11 – отстойники; 12 – сборник; 13, 14 – фильтры;
 15, 16 – испарители; 17, 18, 20 – холодильники;
 19 – вакуум-аппарат; 21 – вакуум-приемник; 22 – реактор

Окончательная отгонка спирта и воды из упаренной мисцеллы осуществляется в вакуум-аппарате под давлением 9,3–13,3 кПа и температуре не выше 60°C. Резиноид, выгруженный из вакуум-аппарата, имеет очень вязкую консистенцию, неудобную для фасовки, поэтому его смешивают с 96%-м спиртом в аппарате с мешалкой при температуре 30–33°C.

Периодическая экстракция осуществляется путем трехкратного настаивания: первые два – по 3 ч каждое, третье – 2 ч. Общая продолжительность экстракции – до 10 ч.

Первое настаивание проводят мисцеллой второго настаивания, второе – промывкой мисцеллой третьего настаивания, а для третьего используют свежий растворитель. Концентрация спирта – 90–96°, температура процесса составляет 60–65°C.

Этиловый спирт из отходов отгоняют вначале глухим паром, а в конце – глухим и острым. Концентрация отгоняемого спирта 30–70%. Потери резиноида в отходах 0,4%. Осветление резиноида проводят сорбцией пигментов из 10%-го раствора резиноида в этиловом спирте на различных сорбентах.

Потери раствора резиноида при осветлении составляют 6–12%.

2.6.6. Производство СО₂-экстрактов

Технологическая схема производства СО₂-экстрактов включает две основные стадии:

- подготовка сырья;
- получение экстракта.

Подготовка сырья. Сырье измельчают на дробилке и в большинстве случаев обрабатывают на плющильных вальцах для получения лепестка толщиной 0,12–0,80 мм. Рекомендуется подвергать экстракции сухое сырье.

Получение экстрактов. Процесс экстракции ведется в аппаратах периодического действия под давлением 7 МПа. Для удаления воздуха из пор частиц и пространства между ними он откачивается вакуум-насосом. Затем подается газообразный СО₂ с подъемом давления до 5,8–6,3 МПа во избежание вскипания при подаче жидкого СО₂. Затем подается растворитель – жидкий диоксид углерода. Температура процесса экстракции составляет 20°C, давление – 5,8 МПа.

Мисцелла из экстрактора поступает на испаритель, обогреваемый горячей водой (50°C), при этом жидкий СО₂ переходит в газообразное состояние. Пары СО₂ поступают в поверхностный конденсатор, охлаждаемый рассолом с температурой от 0 до –10°C и через

промежуточную емкость возвращается на экстракцию. В табл. 9 приведены технологическая характеристика некоторых видов сырья и режимы его экстракции.

Таблица 9
Параметры процесса CO₂-экстракции различного сырья

Сырье	Толщина лепестка, мм	Насыпная масса, кг/м ³	Продолжительность экстракции, мин	Выход экстракта, % от массы абсолютно сухого сырья
Аир	0,16–0,20	320	90	5,0–6,0
Кориандр	0,15–0,18	260	120	3,0–3,5
Укроп	0,18–0,20	250	140	4,0–4,7
Хвоя пихты сибирской	0,76	360	95	5,0–6,8
Ромашка аптечная	0,12–0,16	260	210	2,0–2,5

Потребителями CO₂-экстрактов являются фармацевтическое производство, рыбная, маргариновая, консервная, мясомолочная, мыловаренная и пивоваренная отрасли пищевой промышленности, бытовая химия.

Технология производства CO₂-экстрактов на непрерывнодействующей установке. На рис. 16 приведена схема непрерывнодействующей противоточной установки для экстрагирования эфирных масел сжиженными газами. Отличие ее от других установок состоит в том, что с целью более эффективного экстрагирования за счет сохранения оптимальной структуры материала загрузочное и выгрузочное устройства выполнены в виде шлюзовых камер, каждая из которых имеет мешалку, а также подающий и отводящий шнеки с запорными клапанами.

Измельченное растительное сырье норией подается в бункер 1, куда снизу поступают пары растворителя для вытеснения воздуха. Из бункера сырье порциями шнеком загружается в шлюзовую камеру 2. Во время загрузки шнек 4 и рыхлительная мешалка остановлены, клапан выгрузки 5 закрыт. После заполнения камеры сырьем щетка очищает гнездо клапана 3. Клапан 3 закрывается и камера 2 заполняется парами растворителя. Из камеры 2 сырье шнеком выгружается в приемную часть экстрактора 6.

Из приемной части экстрактора 6 сырье шнеками подается в горизонтальную и наклонную части экстрактора. Здесь происходит извлечение ценных компонентов из сырья растворителем, поступающим противотоком из сборника 15.

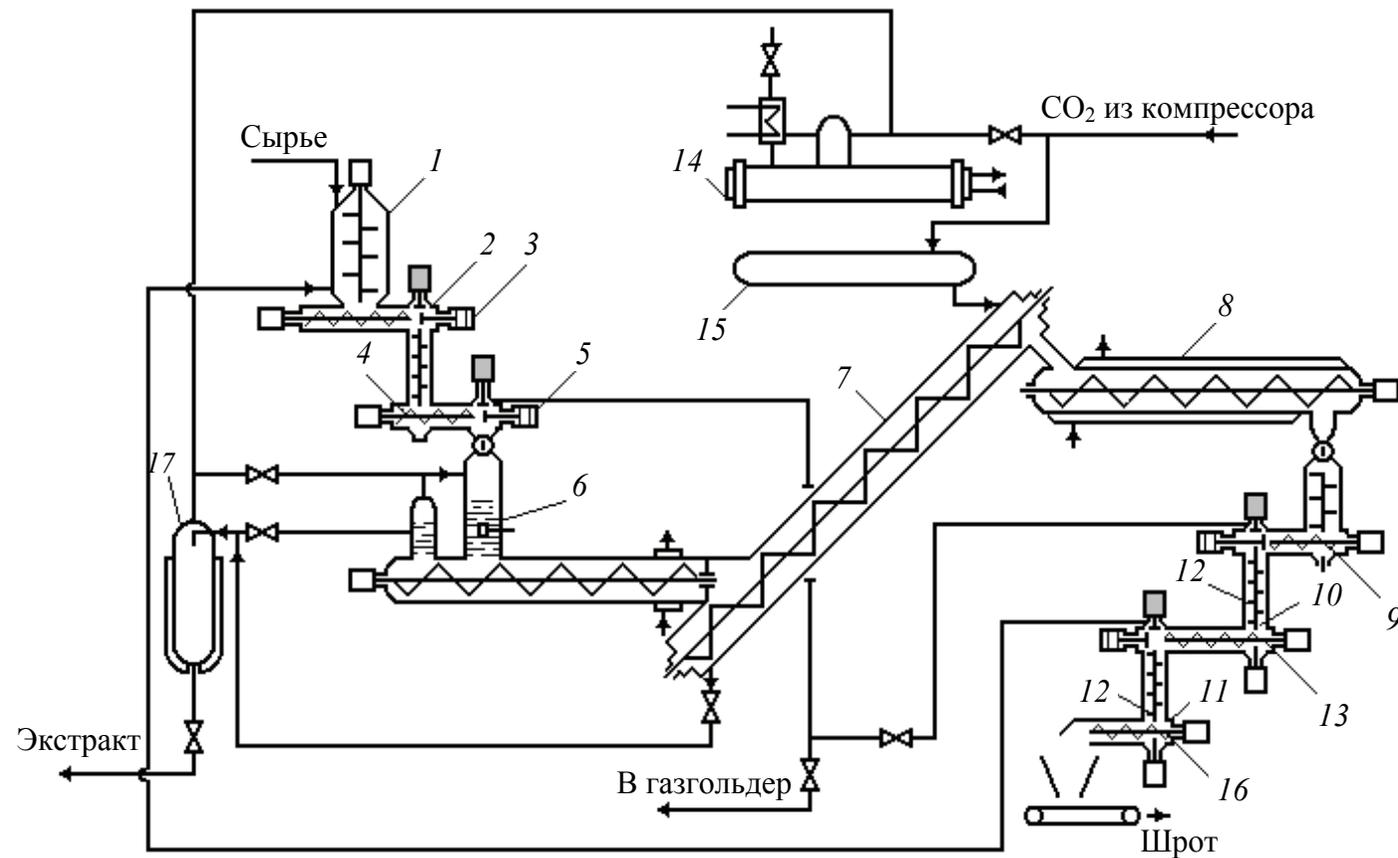


Рис. 16. Схема установки непрерывного действия для экстракции растительного сырья сжиженными газами:
 1 – бункер сырья; 2 – шлюзовая камера; 3, 5 – клапаны; 4 – отводящий шнек;
 6 – приемная часть экстрактора; 7 – наклонная часть экстрактора;
 8 – испаритель шрота; 9, 13, 16 – выгрузочные шнеки; 10, 11 – шлюзовые камеры;
 12 – мешалки; 14 – конденсатор; 15 – сборник растворителя; 17 – дистиллятор

Из наклонной части экстрактора материал поступает в испаритель шрота 8, а мисцелла из отстойника сливается в дистиллятор 17. Из испарителя 8 шрот шнеком 9 подается в шлюзовую камеру 10, заполненную парами растворителя до рабочего давления. Затем включается мешалка 12 и шрот шнеком 13 подается в камеру 11, откуда порции частично спрессованного шрота удаляются шнеком 16.

К недостаткам описанной технологической схемы следует отнести довольно высокую сложность изготовления и наладки установки.

2.7. Утилизация отходов эфиромасличного производства

В состав эфиромасличного сырья помимо эфирных масел входит целый ряд других ценных веществ, например, жирное масло, белки, углеводы, витамины, дитерпеновые и терпеновые соединения, растительные воски, которые можно получать при комплексной переработке сырья.

Направление утилизации отходов зависит от природы сырья. Отходы, содержащие большое количество жирного масла, например, кориандра, аниса (до 24% жирного масла сосредоточено в ядре), используют для получения жирного масла, а оставшийся после экстракции и отгонки растворителя шрот используют в качестве корма для скота. Он должен иметь влажность не выше 8–10%, содержать не более 6% сырого жира от абсолютно сухого вещества и не менее 18% сырого протеина.

Отходы цветочного и травянистого сырья используются для получения кормовой муки.

При переработке некоторых видов сырья, например, кориандра и аниса, широко применяется комплексный подход. Отходы после извлечения эфирного масла из кориандра имеют влажность на 8% выше, чем исходное сырье и являются трудно экстрагируемыми.

По одной из схем для извлечения жирного масла отходы подсушиваются до влажности 8–10%, отделяются от мелкой фракции (менее 1,5 мм), ядра обрушиваются на семенорушках с отделением лузги на семенейках. Ядро подсушивается до влажности 4–5%, подогревается до 105–115°C и измельчается до лепестка.

По другой схеме переработки подсушенные отходы измельчаются на вальцах до частиц размером 1 мм и менее, увлажняются в шнековых смесителях до 20%, нагреваются в четырех чанных жаровнях до 65–75°C и гранулируются в грануляторе. Гранулы подсушиваются воздухом до влажности 6,7% и в нагретом состоянии (50°C) направляются на экстракцию.

Аирное масло извлекается в непрерывнодействующих экстракторах в колонно-шнековом аппарате и ленточном непрерывного действия. Растворитель отгоняется из мисцеллы в три ступени. Окончательная отгонка растворителя из жирного масла достигается обработкой острым паром под вакуумом. Жирное масло, полученное после отгонки растворителя, представляет собой прозрачную темно-коричневую вязкую жидкость, содержащую до 90% глицеридов ненасыщенных кислот, в том числе до 53% петрозелиновой и около 32% олеиновой. Из отходов экстракции растворитель отгоняется глухим и острым перегретым паром.

Жирное масло используется в металлургической, мыловаренной, текстильной, полиграфической промышленности. Шрот применяется в качестве корма для скота.

Из отходов травянистого и цветочного сырья получают кормовую муку. Эти отходы содержат много ценных питательных и биологически активных веществ. Отходы высушиваются в сушильном барабане, измельчаются в молотковой мельнице, и готовая мука через циклон поступает в бункер и на упаковку. Состав кормовой муки, полученной из различных видов отходов растительного сырья, представлен в табл. 10.

Таблица 10

Состав кормовой муки из различных видов отходов растительного сырья

Культура	Содержание в кормовой муке, % от массы абсолютно сухого вещества					Содержание в золе, %	
	сырого протеина	сырого жира	клетчатки	зола	каротина, мг на 1 кг а.с.в.	кальция	фосфора
Мята	13,7	4,7	24,2	9,82	57,8	1,56	0,25
Укроп	10,7	2,6	28,1	8,4	50	0,75	0,18
Роза	6,8	–	10,9	58,0	–	–	–
Люцерна	17	2,0	27,0	11,0	30–110	1,4	0,2

Из некоторых видов отходов извлекаются и другие ценные компоненты. Так экстракцией из отходов шалфея мускатного после извлечения из него эфирного масла получают склареол – ценное химическое сырье для синтеза полноценных заменителей натуральной серой амбры и ряда фармацевтических препаратов. Выход экстракта 0,6–0,7%, в нем содержится не менее 30% склареола.

Окислением склареола получают склареоловый альдегид, и далее, его гидратацией – амбриаль (смесь изомерных альдегидов с амбровым запахом). Изменением режимов окисления получают амброк-

сид – белое кристаллическое вещество, по силе запаха превосходящее амбриаль.

Экстракцией отходов лаванды получают продукт с вереско-степным направлением запаха и фиксирующими свойствами.

Из отходов гиродистилляции розы ферментацией и экстракцией твердой фазы получают до 0,2% экстракта, в котором 70% абсолю очень своеобразного запаха. Продукт может быть использован для введения в отдушки.

Сырье для косметики из отходов. При выделении абсолютных масел из экстрактов в качестве отходов производства получают воски. Светлые воски (азалеи и жасмина) непосредственно применяются в косметике. Темные воски других культур, окрашенные зелеными или коричневыми пигментами, обесцвечиваются.

Из восков розы перед обесцвечиванием выделяют 2,3–2,9% эфирного масла. Его используют в изделиях декоративной косметики.

Из конденсата перегонки мускатного шалфея, содержащего 1–5% нелетучих веществ, большая часть которых обладает биологически активным действием, получают лечебный концентрат, используемый в медицине.

2.8. Методы анализа эфирных масел

2.8.1. Показатели качества эфирных масел

При анализе эфирного масла определяют его подлинность, отсутствие примесей и числовые показатели: плотность, угол вращения, кислотное число, эфирное число до и после ацетилирования.

Подлинность испытуемого масла устанавливают, определяя цвет, запах и вкус масла.

Цвет (и прозрачность) устанавливают, поместив 10 мл эфирного масла в цилиндр из прозрачного бесцветного стекла диаметром 2–3 см, наблюдая в проходящем свете.

Запах определяют следующим образом: 0,1 мл (2 капли) эфирного масла наносят на полоску фильтровальной бумаги длиной около 12 см шириной 5 см так, чтобы масло не смачивало края бумаги, и сравнивают запах испытуемого образца через каждые 15 мин с запахом контрольного образца, нанесенного таким же образом на фильтровальную бумагу. В течение 1 ч запах должен быть одинаков с запахом контрольного образца.

Вкус устанавливают, прикладывая к языку полоску фильтровальной бумаги с нанесенной на нее каплей масла или смеси 1 г сахарной пудры с 1 каплей испытуемого масла.

В эфирном масле определяют следующие примеси:

- спирт этиловый;
- жирные и минеральные масла.

При определении подлинности натуральных эфирных масел выявляют синтетические эфиры щавелевой, янтарной, лимонной, лауриновой, фталевой кислот.

Содержание *воды* устанавливают методом дистилляции. Метод основан на том, что эфирные масла закипают при температуре более 150°C. В пробирку помещают 1–2 мл эфирного масла и нагревают до 120°C. При наличии воды стенки пробирки запотевают. Количество воды можно определить отгонкой 10 мл эфирного масла при 120°C и конденсацией в холодильнике. После прекращения испарения воды (температура термометра, измеряющего температуру паров отгона становится ниже 100°C) ее взвешивают и вес соотносят с весом оставшегося эфирного масла.

При определении качества эфирного масла также определяют физические и химические показатели. К физическим относятся:

- плотность;
- угол вращения плоскости поляризации;
- показатель преломления;
- температура застывания.

К химическим показателям относятся:

- кислотное число;
- эфирное число;
- эфирное число после ацетилирования;
- содержание свободных спиртов;
- содержание фенолов.

Физические показатели определяются общепринятыми стандартными методами.

Кислотное число – это количество мг КОН, необходимое для нейтрализации свободных кислот в 1 г исследуемого вещества. Обычно количество кислот в эфирном масле незначительно, но при длительном хранении в результате распада эфиров количество кислот увеличивается.

Эфирное число – количество мг КОН, необходимое для омыления сложных эфиров, содержащихся в 1 г исследуемого вещества. Эфирное число определяют в растворе, полученном после определения кислотного числа.

Эфирное число после ацетилирования – количество мг КОН, необходимое для омыления суммы сложных эфиров, содержащих-

ся первоначально в 1 г масла и образовавшихся после ацетилирования.

Содержание свободных спиртов определяют исходя из разности между эфирным числом после ацетилирования и эфирным числом.

Общее содержание спиртов выражают суммой связанных и свободных спиртов.

Указанные выше методы дают лишь общую оценку качества эфирного масла. Химический состав и содержание отдельных веществ дает только метод хроматографии.

Хроматографический анализ эфирных масел является наиболее информативным и эффективным методом при исследовании состава эфирных масел. Сущность метода газожидкостной хроматографии, режимы осуществления анализа, способы идентификации компонентов и определения их количественного состава достаточно хорошо разработаны и приводятся в литературе.

Более широкими возможностями идентификации обладает метод хроматографического анализа с использованием хромато-масс-спектрометра, что позволяет проводить идентификацию компонентов эфирного масла автоматически, в ходе газохроматографического разделения компонентов. При идентификации компонентов методом масс-спектропии выходящие из колонки вещества не попадают в детектор с ионизацией в пламени, а направляются в поток электронов, имеющих стандартную энергию (70 эв). Эти электроны разбивают молекулу вещества на заряженные осколки, состав, заряд и количество которых в стандартных условиях для каждого вещества являются постоянными. Эта информация хранится в виде баз данных в компьютерах, обслуживающих работу прибора. Размер такой библиотеки масс-спектров может составлять более 220 тыс. веществ.

Иногда для получения вспомогательной информации (для уточнения идентификации) проводят хромато-ольфактометрию профиля компонентов эфирного масла. Для этого в процессе хроматографического анализа выходной конец хроматографической колонки обнюхивают. Выходящие последовательно компоненты эфирного масла оцениваются экспертами качественно. Наиболее интересные вещества идентифицируются для возможности дальнейшего их синтеза и использования для создания парфюмерных композиций. Этим методом удается четко и наглядно представить себе вклад отдельных составляющих эфирных масел в его аромат. Так было установлено, что в состав эфирного масла розы входят на уровне миллионных долей органические сульфиды, гнилостный запах которых иногда удается

почувствовать в некоторых образцах эфирного масла розы. Некоторые вещества в чистом концентрированном виде обладают неприятным запахом, например, среди компонентов эфирных масел многих цветочных растений (жасмин) содержатся производные индола, имеющие в чистом виде запах человеческих экскрементов. Но при содержании на уровне 0,001% они имеют запах очень похожий на запах жасмина.

Комплексное понимание качества эфирного масла включает в себя два фактора.

Первый фактор – это соответствие типу. Полученные из растений эфирные масла содержат определенный набор главных компонентов, которые в случае применения типового сырья и типовой технологии практически не меняются в течение длительного времени.

Типовое сырье – это определенный ботанический вид растения, а также определенная часть растения (например, плоды, семена, листья, древесина, корни, кора, цветы, целое растение), из которого получено эфирное масло. Эфирное масло, полученное из различных частей растений, отличается по химическому составу и обладает разными свойствами. Важным является также географическое происхождение, сырье, от которого зависят качественные характеристики эфирного масла.

Типовая технология – это определенный способ обработки растения с целью выделения эфирного масла (паровая дистилляция, отжим, экстракция). Нарушение технологии и применение нетипового сырья или типового сырья с примесями – основные причины нарушения химического состава эфирного масла.

Второй фактор – это уровень качества. Уровень качества эфирного масла определяется количественным соотношением типовых компонентов. Если эфирное масло не соответствует типу, говорить об уровне качества нет смысла. Количественное соотношение компонентов нестабильно. Оно меняется в достаточно широких пределах в зависимости от многих факторов, учесть которые в полном объеме не представляется возможным. С другой стороны, присутствующие в эфирном масле некоторые компоненты определяют приоритетное направление его использования (техническое, парфюмерное, медицинское).

При оценке качества и натуральности эфирного масла руководствуются следующими соображениями:

- возможностью его постоянного использования в данной области и способностью давать постоянные результаты при применении;
- устойчивостью химического состава независимо от происхождения.

В соответствии с этим понятие «качество» может быть определено как комбинация признаков или характеристик изделия, которые имеют значение в отношении степени приемлемости изделия пользователю.

Измерение качественных показателей эфирного масла включает сравнение сенсорных, аналитических, и если необходимо, микробиологических данных со стандартами и сертификатами качества. В основном конкретные показатели качества эфирных масел были установлены различными официальными органами стандартизации (*Pharmacopoeias, ISO, Essential Oil Association, Merck Index*).

Понятие качества эфирных масел не является абсолютным. Относительность этого понятия проявляется в том, что качество масла определяется конкретным фактом его применения. Ничего нельзя сказать о качестве масла, не имеющего практического применения. Показатель качества возникает только после того, как маслу будет найдено применение и возникнет мера, по которой можно оценить это качество, например, определенное содержание какого-либо вещества.

Новое эфирное масло, несмотря на предполагаемые перспективы использования, может не найти применения в традиционных рецептах существующих изделий, так как меняет их закрепленный «облик». Единственным способом использования такого эфирного масла может быть создание совершенно новой ароматической, парфюмерной или медицинской композиции, обладающей исключительными свойствами.

В связи с этим заменять одно эфирное масло другим нужно с большой осторожностью, так как каждое эфирное масло уникально и применение его в других условиях в сочетании с другими эфирными маслами приведет к созданию новой специфической композиции.

Показатели качества, разработанные для эфирных масел, основываются на формальных признаках интегрального измерения какого-либо признака, например, плотности, показателя преломления, содержания главных компонентов. При этом фактически не учитывается дифференциальный состав и соотношение отдельных веществ, составляющих эфирное масло. Кроме того, часто качество эфирного масла определяется не содержанием количественно преобладающих веществ, а наоборот, примесей, содержание которых может быть очень незначительно. Например, некоторые партии розового эфирного масла имеют явно гнилостный тон. Вещества, обуславливающие такие запахи (сульфиды), находятся в розовом масле на уровне миллионных долей и фактически их определить очень сложно.

Одни и те же вещества имеют разное значение для качества различных эфирных масел в зависимости от направления их использования. В эфирном масле чайного дерева присутствие 1,8-цинеола и терпинен-4-ола является необходимым для его полноценного использования в медицине. В лавандовом масле, которое используется для ароматерапии и в парфюмерии, присутствие этих же веществ является нежелательным и вредным. Многие эфирные масла, имеющие сильную биологическую активность, имеют неприятные запахи.

Качество эфирного масла определяется возможностью эффективного и стабильного применения, а натуральность эфирного масла – особенностями его химического состава. В то же время натуральность является составной частью качества. Другой составной частью качества эфирного масла является его безопасность, которая также связана с химическим составом и концентрацией определенных компонентов эфирного масла.

Качественный состав эфирного масла зависит от почвы, на которой выращено растение, типа применяемого удобрения (органическое или химическое), места произрастания, климатических условий, времени и условий уборки растения, части растения, используемого для выделения эфирного масла, конструкции аппаратов и режимов процесса. Для получения эфирного масла высшего качества необходимо использовать оборудование, изготовленное из высококачественных сталей или стекла.

Натуральные эфирные масла содержат в своем составе большое число различных химических соединений, многие из которых не идентифицированы, но придают важные терапевтические свойства маслу. Замена натуральных эфирных масел их синтетическими аналогами с сохранением терапевтических свойств не представляется возможной.

На состав веществ эфирных масел существенно влияют способы выделения их из растений. При перегонке с водяным паром, осуществляемой в достаточно жестких условиях (температура 105–250°C, перегретый пар), множество нелетучих компонентов растений начинает разлагаться с образованием веществ, совершенно чуждых натуральным. Особенно подвержены гидролитическому распаду нелетучие сесквитерпеновые лактоны, которые при этом дают целый ряд летучих сесквитерпенов, обогащающих полученное эфирное масло. Иногда количество их может превышать количество нативных летучих компонентов растения (присущих растению, не подвергшихся каким-либо воздействиям). Это касается многих эфирных масел, в

частности, ромашки лекарственной и тысячелистника. Эфирные масла, полученные экстракцией различными растворителями (этиловым спиртом, петролейным эфиром и, особенно, жидким диоксидом углерода), в большей степени соответствуют натуральным. Но при этом меняется привычный физико-химический облик эфирного масла, так как полученные при экстракции конкреты и абсолю обычно твердые или очень вязкие составы и содержат, кроме летучих, много нелетучих окрашенных веществ.

Практически при любом промышленном способе получения эфирных масел получаемые продукты являются не концентрированными копиями душистой части растения, а лишь очень приближенными подобиями. Степень приближения к натуральности определяется способом выделения эфирного масла.

В странах Европы и Америке эфирные масла практически не используются в натуральном виде, а подвергаются различным видам технологической переработки (ректификации, детерпенизации, вымораживанию). При этом получают фракции эфирных масел, которые используются различными фирмами для производства парфюмерно-косметической продукции, а также образуются технологические отходы. Вся эта продукция является по определению Совета ЕЭС натуральной, так как она получена только с применением физических методов (перегонка с паром, вакуумная перегонка, вымораживание). Однако фактически значительная часть продукции на основе эфирных масел, поступающая из Европы и декларированная натуральной, не всегда полностью соответствует этому понятию. В России и в Украине эфирные масла чаще всего не перерабатываются и используются в том виде, в котором они были получены из сырья.

Особую роль в оценке натуральности играет *оптическая активность* компонентов эфирных масел. Это связано с уникальной способностью многих натуральных веществ (в отличие от синтетических) вращать плоскость поляризации луча света, который пропускают через это вещество. Поскольку оптическое вращение зависит от температуры и длины волны света, измерение оптического вращения проводят при 20°C и длине волны линии спектра натрия 589,3 нм.

Смесь оптических форм одного и того же вещества в равных отношениях называют рацематом. Такая смесь не имеет оптической активности и иногда имеет название. Например, смесь право- и левовращающего лимонена называют дипентеном и обозначают как (\pm)-лимонен. Именно в такой форме и существуют вещества, полученные синтетическим путем. Разделить такую смесь очень сложно.

Многие компоненты эфирных масел обладают оптической активностью, при этом компоненты, обладающие левым вращением, компенсируют правое вращение других компонентов. В результате такого смешения эфирное масло обладает результирующим оптическим вращением, которое называется оптическим вращением эфирного масла.

Оптические изомеры одного и того же вещества почти всегда сильно различаются качеством и силой запаха. Чаще всего левовращающие изомеры обладают более сильным ароматом (иногда правовращающие изомеры вообще не имеют запаха), их запах богаче оттенками, качество запаха левовращающих изомеров воспринимается как более приемлемое.

Оптические изомеры одного и того же вещества отличаются друг от друга биологическим действием. Биологическая активность левовращающих изомеров сильнее правовращающих.

До недавнего времени оптическая активность компонентов эфирного масла практически не устанавливалась. В настоящее время хроматографические методы на специальных хиральных (оптически активных) колонках позволяют разделить оптические изомеры и установить факт фальсификации по соотношению содержания оптических изомеров. Обычно в эфирном масле присутствует один из оптических изомеров (90–99%), а в сфальсифицированном соотношении оптических изомеров приблизительно составляет 1 : 1.

В связи с разными подходами к пониманию натуральности эфирных масел и с тем, что большая часть эфирных масел используется в медицине, парфюмерно-косметической и пищевой промышленности для оценки эфирных масел предложены следующие градации натуральности: натуральные, изоляты, частично натуральные, искусственные и синтетические, ароматические композиции.

Натуральные эфирные масла получают из натурального сырья по стандартной (классической) технологии. Степень натуральности определяется степенью отклонения от технологических параметров получения эфирного масла и степенью отклонения качества сырья от предусмотренной правилами.

Однако даже в этом случае эфирные масла чаще всего являются относительно натуральными. Это связано с тем, что химический состав натурального сырья плохо воспроизводится, а также с тем, что переработка эфиромасличного сырья требует, кроме четкого соблюдения технологического регламента, опыта, мастерства и интуиции.

К особой группе натуральных эфирных масел следует отнести азуленсодержащие эфирные масла. Особенностью их состава являет-

ся присутствие изомерных азуленов, которые не содержатся в растениях, а образуются в процессе получения эфирных масел паровой дистилляцией.

Изоляты – эфирные масла, содержащие большое количество одного из компонентов (например, кориандр содержит до 70% линалоола), используют для выделения этого компонента. Указанные продукты (изоляты) используют для получения различных ароматических композиций, добавления в эфирные масла, а также получения из них других веществ химическим путем. Получение изолятов – одно из крупнотоннажных использований эфирных масел.

Частично натуральные эфирные масла состоят из натурального эфирного масла, в которое добавлены некоторые вещества, выделенные из натуральных эфирных масел физическими методами (вакуумной ректификацией, вымораживанием или детерпенизацией). Такие масла можно также назвать обогащенными или скорректированными, так как целью такого добавления является увеличение содержания некоторых компонентов, являющихся важными для качества масла с целью корректировки химического состава. В ряде случаев такое обогащение является формальным, так как не всегда биологическая активность выделенного вещества равноценна биологической активности компонента, содержание которого стараются увеличить. Это связано с тем, что эфирные масла содержат изомеры с разной биологической активностью. Качество такого масла вполне удовлетворительное, если соблюдено соотношение компонентов, характерное для стандартного масла, и добавленные компоненты обладают соответствующей биологической активностью.

Искусственные и синтетические. Если эфирное масло состоит частично или полностью из синтетических веществ, аналогичных натуральным, то такое масло называется искусственным. Если эфирное масло составлено из синтетических веществ, не имеющих аналогов в природе, то оно называется синтетическим.

Ароматические композиции. Очень часто используют смеси натуральных эфирных масел, а также натуральных эфирных масел, растворенных в натуральных жирных маслах и синтетических растворителях – этиловом спирте, пропиленгликоле, высококипящих (т. н. «тяжелых») эфирах типа фталатов, лактатов или бензоатов. С одной стороны, они являются натуральным продуктом, с другой – продуктом, не имеющим аналогов в природе. Такие смеси и растворы эфирных масел чаще всего обладают сложной и непредсказуемой биологической активностью, но их применение возможно после

соответствующего медицинского исследования. Применяются ароматические композиции в ароматерапии и медицине, для ароматизации пищевых продуктов (пряно-ароматические ароматизаторы). Они являются основой для получения парфюмерно-косметических изделий. Их использование должно строго контролироваться.

2.8.2. Некоторые способы фальсификации эфирных масел

Фальсификация означает акт понижения стандарта или свойства изделия дополнением компонентами более низкого качества, и обычно, более дешевыми, без декларирования таких изменений для получения выгоды от их продажи по завышенным ценам. Эфирные масла, а также смолы, абсолю и бальзамы, которые состоят из многих сотен компонентов, особенно подвержены таким манипуляциям.

При этом следует различать мошенническую и технологическую фальсификацию. *Мошенническая* фальсификация подразумевает изменение состава эфирного масла без указания о таком изменении с целью получения выгоды от его продажи. *Технологическая* фальсификация является способом получения более дешевой продукции определенного пониженного качества с указанием характерных особенностей фальсификата.

Хотя все эфирные масла могут легко фальсифицироваться, наиболее часто фальсифицируемыми являются эфирные масла ладана, мирры, лимона, мяты, бессмертника, лаванды и березы.

Фальсифицированные масла вообще лишены каких-либо терапевтических свойств, могут вызывать сыпь и раздражения кожи, а содержащиеся в них растворители – интенсивные аллергические реакции.

Основная цель фальсификаций – сделать возможной продажу по низким ценам дорогих эфирных масел.

Другим способом фальсификации является подмена одного эфирного масла другим, похожим по названию или химическим компонентам, например, если выдать лавандин за лаванду. Истинное масло лаванды дорого и труднодоступно. Большинство продаваемых партий масла лаванды – фактически гибрид (лавандин), который выращивают и дистиллируют в Китае, России, Украине и Тасмании. Затем это масло отправляют во Францию, где его «улучшают» синтетическим линарилацетатом. Масло, отмеченное как «гвоздика», может быть дистиллировано из листьев гвоздичного дерева вместо бутонов. Масло из листьев гвоздичного дерева менее дорогое, менее качественное и не имеет ароматических и терапевтических свойств, подобных эфирному маслу из бутонов гвоздичного дерева.

Часто эфирные масла с наклейкой «корица» являются фактически маслом кассии (китайской корицы).

Главными методами мошеннической коммерциализации являются стандартизация, обогащение, разведение и реконструирование.

Стандартизация. Естественные эфирные масла – смеси химических веществ, концентрация которых может измениться или отклониться от стандартизированных диапазонов из-за климатических и/или экологических причин. Можно стандартизировать содержание характерных веществ, добавляя вещества, например, изолированные из другого естественного источника или произведенного искусственно. Например, добавление цитраля (натурального, выделенного из эфирного масла или синтетического, полученного химическим путем из линалоола), чтобы стандартизировать масло лимона; добавление изоборнилацетата (полученного синтетически из фракций соснового масла), чтобы стандартизировать масло розмарина или пихты.

Обогащение. Разновидность стандартизации для случая, когда стоимость эфирного масла зависит от концентрации основного компонента. Практикуется добавление повышенного количества характерного вещества, чтобы улучшить качество и сделать эфирное масло более ценным. При этом происходит замена характерных компонентов более дешевыми (идентичными) синтетическими веществами, например линалоолом и его ацетатом в бергамоте, лаванде, масле петигрейна и т. д., изоборнилацетатом в пихтовом эфирном масле.

Разведение. Ряд дорогих эфирных масел (роза, нероли) разбавляют нейтральными (так называемыми тяжелыми растворителями), которые не имеют запаха. Эти растворители могут быть синтетическими (пропиленгликоль, изопропилмирикат, дибутилфталат) или аналогичные натуральным (бензилбензоат, триэтилцитрат).

Другие разбавители – продукты детерпенизации, естественные недорогие смолы, а также дешевые абсолю, вводимые, например, в эфирные масла цитрусовых (главным образом *d*-лимонен, полученный при детерпенизации лимонного масла); скипидар – в эфирные масла сосновых; добавление дешевых эфирных масел в дорогие, чтобы реализовать дешевое по цене дорогого.

Реконструирование. Имеются эфирные масла (розовое масло, масло жасмина или нероли – эфирное масло из цветков горького апельсина), которые являются слишком дорогими для применения в экономичной (более дешевой) функциональной парфюмерии как, например, в ароматизаторах для мыла и моющих средств. Поэтому эти натуральные вещества реконструируют, то есть естественную формулу

эфирного масла составляют из смеси натуральных веществ или из так называемых веществ, идентичных натуральным.

Таким образом, наиболее распространенными способами фальсификации являются:

- разбавление эфирного масла растительным;
- разбавление дорогого эфирного масла дешевым (например, масло мяты перечной маслом мяты полевой);
- разбавление одного эфирного масла натуральными компонентами другого (например, лимонного масла терпенами апельсинового);
- добавление к эфирному маслу синтетических веществ (например, синтетического линалоола к неролиевому маслу).

2.8.3. Безопасность эфирных масел

Все эфирные масла являются хорошими органическими растворителями и при контакте с поверхностью мебели, пластмасс легко их повреждают. Эфирные масла пожароопасны, легко загораются при поднесении открытого огня.

В процессе применения в ароматерапии эфирных масел возникает ряд проблем, связанных с их безопасностью, с особенностями отношения к эфирным маслам как веществам природного происхождения. Предполагается, что природные вещества вполне совместимы с человеческим организмом и не могут оказывать вредного влияния. При этом не учитывается, что они находятся в природе в ничтожных концентрациях, а эфирные масла – это высококонцентрированные смеси химических соединений, имеющих в молекуле множество активных групп и связей.

Нельзя применять эфирные масла:

- с зарегистрированными побочными эффектами (особенно коричневое, рутовое, сассафрасовое, пижмовое, вербеновое), без обеспечения достоверной с научной точки зрения информации безопасности и понятных кратких предупреждений по применению;
- полученные из непроверенных источников и неизвестного качества, особенно это касается поставки эфирных масел из хемотипов (т. е. растений с отклонениями от зарегистрированного и проверенного на химический состав ботанического вида);
- без установления их химического состава или с маркировкой, не соответствующей типу масла;
- в качестве лечебных эфирных масел с синтетическими добавками или смеси синтетических веществ.

Нельзя формально распространять действие одного эфирного масла на другое с похожим химическим составом. Например, эфирное

масло тысячелистника имеет в своем составе хамазулен, которого много в эфирном масле ромашки аптечной. Однако эфирное масло тысячелистника не испытано на показатели безопасности и не может служить полноценным заменителем эфирного масла ромашки аптечной в отношении безопасного использования и, тем более, продаваться под именем эфирного масла ромашки аптечной или лекарственной.

Одной из особенностей эфирных масел является та, что они легко растворяются в жирах (липидах), составляющих основу клеточных мембран. При проникновении эфирного масла через кожу часть масла растворяется в поверхностном слое клетки. При этом происходит нарушение проводимости этих мембран и изменение их свойств. Изменение физико-химических свойств мембран перестраивает биологические функции и свойства клеток, искажая метаболические процессы, вплоть до полной потери работоспособности. Так как мембраны клеток определяют все процессы в живых организмах, обеспечивают синхронность работы всех биохимических реакций и взаимодействия клеток, эфирные масла могут сильно влиять на процессы в биологических тканях.

Эфирные масла являются высококонцентрированной смесью ароматов растений. Степень концентрирования по отношению к содержанию их в растениях составляет 50–1000 раз. Поэтому применение эфирного масла при нанесении на кожу должно быть ограничено в большинстве случаев разбавленными (не выше 25%, чаще 5–10%) растворами, обычно в этиловом спирте или жирах (растительных маслах). Такие растворители эфирных масел называются носителями. Растворители, используемые для разбавления эфирных масел, должны быть химически устойчивыми и не обладать посторонними или неприятными запахами. В качестве натуральных носителей используют растительные масла и воски.

Среди *растительных масел* наиболее часто используют миндальное, персиковое, абрикосовое, оливковое, виноградных семечек и расторопши.

Растительные масла, применяемые для растворения эфирных масел, в основном состоят из сложных эфиров глицерина и ненасыщенных жирных кислот (линолевой, олеиновой и линоленовой и др.). Насыщенные жирные кислоты (пальмитиновая и стеариновая) содержатся в небольшом количестве (10–20%). Ненасыщенные кислоты как антиоксиданты предотвращают быстрое окисление эфирных масел. Жирное масло из виноградных семечек содержит, кроме того, фосфолипиды, благотворно влияющие на кожные покровы и фенолы.

Растительные и животные воски. Масло жожоба (относится к классу растительных восков) состоит из высокомолекулярных спиртов, этерифицированных жирными кислотами с длинной цепью (больше чем на 98%) с общим количеством (от 38 до 44) углеродистых атомов.

Ланолин, используемый как «носитель» эфирных масел, получают из сальных желез овцы. Он содержит жирные эфиры (14–24%), эфиры стеролов и тритерпеновых спиртов (45–65%), свободный тритерпеновый спирт (6–20%), стерол и терпены (4–5%). Гидроксилированные жирные кислоты (главным образом оксипальмитат) найдены как в свободном, так и этерифицированном состоянии. Жирные кислоты имеют от 14 до 35 углеродных атомов.

Пчелиный воск также иногда используют как носитель эфирных масел. Его главные компоненты – эфиры пальмитиновой, пальмитолеиновой, оксипальмитиновой и олеиновой кислот и спиртов (C_{30} – C_{32}) (70–80%), углеводороды – гептакозан и нонакозан (10–18%), стеролы (до 2% – холестерин, ланостерол, Р-ситостерол), эфирные масла (гераниол, фарнезол).

Китовый спермацет содержит жирные эфиры (65–95%), но также и триглицериды (5–30%), свободные спирты (1–5%) и кислоты (до 3%). Жирные эфиры – цетилпальмитат (C_{32}) и цетилмиристат (C_{30}). Очищенный спермацет имеет вид светлой массы белых мелких кристаллов. Применяется как в чистом виде, так и в смеси с другими жирными составами (масла, жирные кислоты).

Растительные масла фальсифицируются при смешении их друг с другом. Например, масло жожоба не является индивидуальным маслом, а часто продается с примесью других масел. Для оценки качества жирных масел и восков используют метод хроматографии.

Для работников эфиромасличных заводов и лабораторий по исследованию эфирных масел есть опасность возникновения аллергических заболеваний. Концентрации эфирных масел в воздухе, которые оказывают запаховый эффект, должны находиться на уровне несколько ниже порогового, то есть таком, который начинает различаться человеком.

Важное значение имеет также продолжительность действия. Непрерывное воздействие на живой организм эфирных масел вызывает эффект накопления, так как они очень хорошо растворимы в жировых тканях. Накапливаясь в них, эфирные масла претерпевают различные превращения с появлением продуктов окисления – высокотоксичных пероксидов и эпоксидов, действие которых совершенно непредсказуемо.

3. ТЕХНОЛОГИЯ СИНТЕТИЧЕСКИХ ДУШИСТЫХ ВЕЩЕСТВ

В настоящее время разработаны и освоены методы синтеза не только почти всех душистых веществ, получаемых ранее из природного сырья (например, ментола, цитраля, многих веществ с запахом амбры, мускуса), но и веществ, не найденных в природе (жасминальдегида с запахом жасмина, гидроксцитронеллала с запахом листьев липы, и др.).

Получение синтетических душистых веществ (СДВ) позволяет:

- удовлетворить возрастающие потребности в этих продуктах;
- расширить их ассортимент;

– сохранить многие виды растений и животных. Например, для получения 1 кг розового масла необходимо переработать до 3 т лепестков роз, а для выработки 1 кг мускуса – уничтожить около 30 тыс. самцов кабарги.

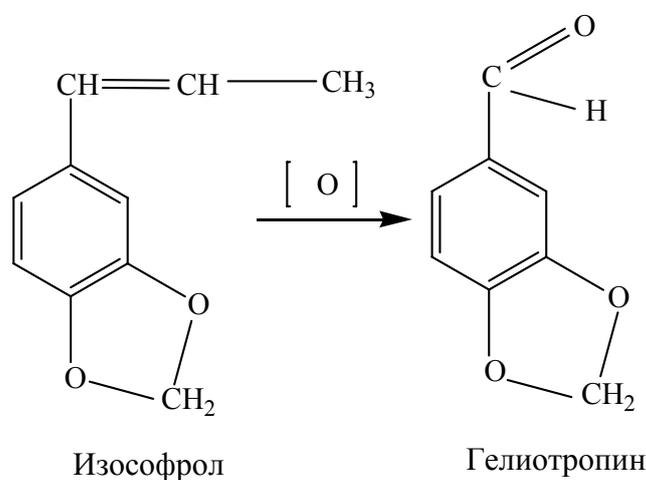
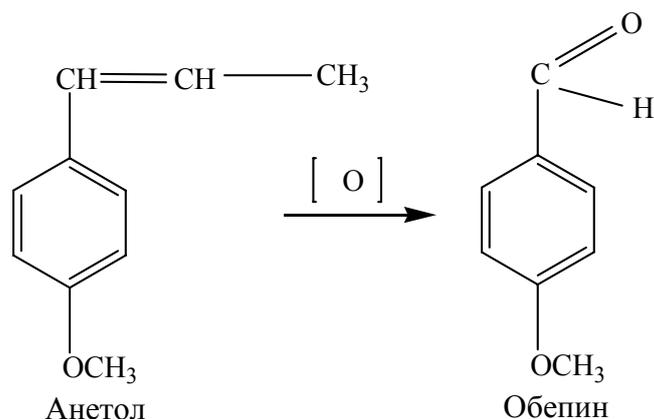
Современное промышленное производство душистых веществ базируется главным образом на химическом и лесохимическом сырье, некоторые душистые вещества получают из эфирных масел.

Получение СДВ осуществляют с использованием главным образом процессов окисления, восстановления, экстракции, переэтерификации, гидролиза, конденсации, изомеризации, циклизации, алкилирования, нитрования, пиролиза, гидратации и дегидратации, гидрогалогенирования.

3.1. Получение синтетических душистых веществ в процессах окисления

Окисление химическими реагентами. В качестве химических окислителей могут применяться галогены, перманганат калия, бихромат натрия или калия, пероксид водорода, азотная кислота, гипохлориты, хлораты, кислород воздуха и др.

Наибольшее распространение в промышленности получил сильный и дешевый окислитель – бихромат натрия или калия в сернокислотной среде. В зависимости от условий реакции бихроматом можно окислить метильную группу до карбоксильной, спиртовую до карбонильной или провести окислительное расщепление по двойной связи с образованием альдегидов.

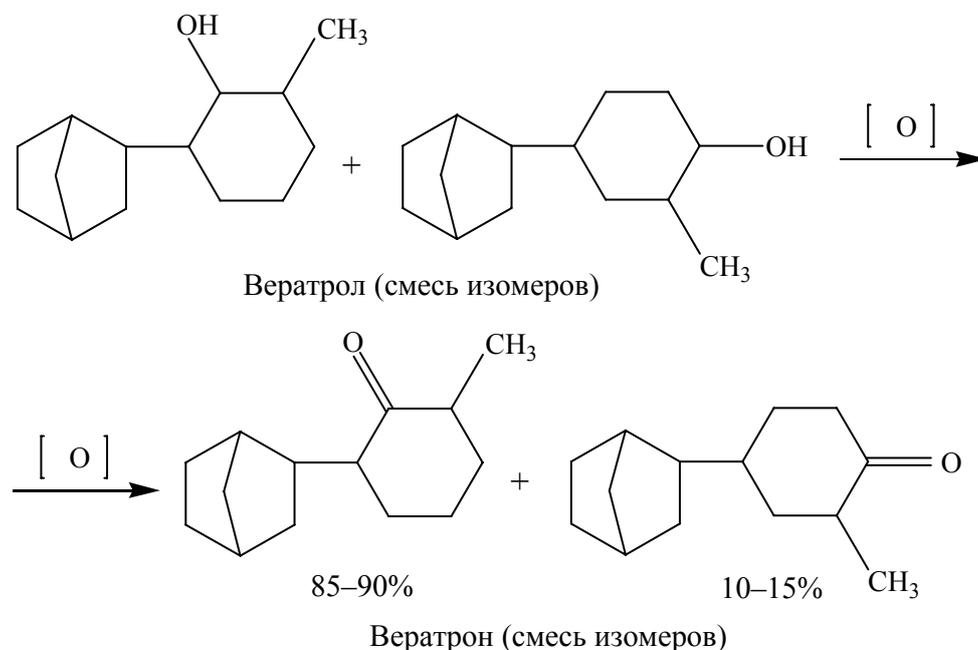


Окисление бихроматом ведется обычно в уксусной кислоте или в серноокислых растворах различных концентраций при температуре 40–90°C. Широко применяется для получения ряда душистых веществ и полупродуктов, например, для получения гелиотропина (вещество с приятным древесным запахом с нотами ванили) путем окисления изо-сафрола при температуре 40°C; для получения обепина (анисовый альдегид) с запахом мимозы или боярышника окислением анетола.

Окисление химическими реагентами чаще всего проводится в водной среде. Органические растворители применяются редко, поскольку они должны быть нейтральными и устойчивыми к действию окислителей. Поэтому часто используется диоксан, ледяная уксусная кислота, что позволяет снизить до минимума количество побочных продуктов. Примером окисления спиртовой группы вератрола до карбонильной с помощью химических окислителей является получение вератрона.

Процесс осуществляется следующим образом. К смеси вератрола, ледяной уксусной кислоты и 40%-го раствора хромпика приливается

концентрированная серная кислота при температуре не выше 40°C. Масса перемешивается в течение 2 ч при 40°C, затем при 60–70°C и добавляется теплая вода. Кислотный водный слой отделяется, раствор вератрона в растворителе промывается до нейтральной реакции и отгоняется растворитель. Готовый продукт очищается вакуумной перегонкой.



Окисление кислородом воздуха. В промышленности для окисления используют кислород, но чаще воздух. Окисление кислородом воздуха осуществляют в присутствии катализаторов при повышенной температуре. Особенно легко окисляются кислородом воздуха ненасыщенные соединения, альдегиды, спирты.

Скорость окисления зависит от степени контакта между газом и жидкостью и от температуры процесса окисления. С повышением температуры, с одной стороны, возрастает скорость окисления, но одновременно увеличивается количество побочных продуктов. Перекиси являются чрезвычайно реакционноспособными соединениями и вступают в различные реакции с исходными углеводородами. Поэтому для достижения хороших выходов часто проводят окисление при низкой температуре.

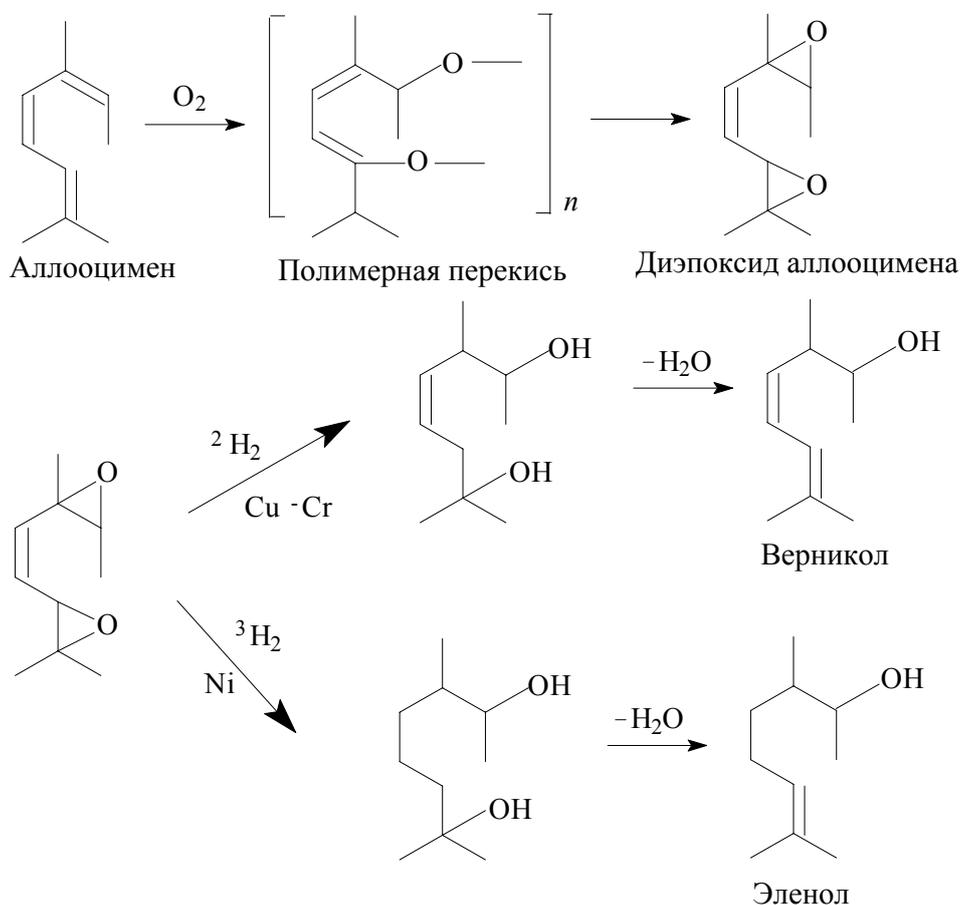
Примером окисления кислородом воздуха ненасыщенных соединений является получение диэпоксида аллооцимена в производстве душистых веществ эленола и верникола.

Аллооцимен, содержащий три сопряженные двойные связи, легко окисляется кислородом воздуха, образуя вязкую полимерную перекись. После поглощения 75% теоретически необходимого количества

кислорода оксидат становится настолько густым, что диспергирование в нем газа прекращается.

Концентрированные растворы полимерной перекиси взрывоопасны. Нагревание даже небольших количеств приводит к бурному вскипанию и выбросу реакционной массы.

Полимерная перекись при комнатной температуре очень медленно изомеризуется, образуя диэпоксид аллооцимена. Процесс резко ускоряется при нагревании. Так, при температуре 100–110°C изомеризация проходит за несколько минут. Образующийся в результате изомеризации диэпоксиаллооцимен легкоподвижен и устойчив к окислению. Технология получения диэпоксида аллооцимена будет рассмотрена далее.



Каталитическое окисление. В зависимости от температуры процесса и применяемого катализатора кислород может окислить исходный углеводород до альдегида или кетона.

Контактное окисление обычно осуществляется при высокой температуре (400–600°C) в паровой фазе, с использованием медных, серебряных, ванадиевых, молибденовых, вольфрамовых катализаторов или их смесей.

Процесс осуществляется с использованием специального оборудования, состоящего из четырех узлов:

- испарителя для исходного сырья;
- подогревателя или перегревателя пара;
- каталитической печи (основной узел);
- конденсационной установки для охлаждения продуктов конденсации.

Таким методом получают, например, бензальдегид каталитическим окислением толуола в паровой фазе.

3.2. Получение синтетических душистых веществ в процессах каталитического дегидрирования

Каталитическое дегидрирование спиртов легче протекает в паровой фазе. Для дегидрирования ненасыщенных спиртов требуются акцепторы водорода, иначе может произойти гидрирование образующегося альдегида. В качестве акцептора водорода чаще всего используют воздух, который подают во время процесса в каталитическую печь. При дегидрировании насыщенных спиртов необходимости в использовании акцепторов нет. В качестве катализаторов дегидрирования применяют соединения меди, серебра, цинка, медно-хромовый катализатор Адкинса.

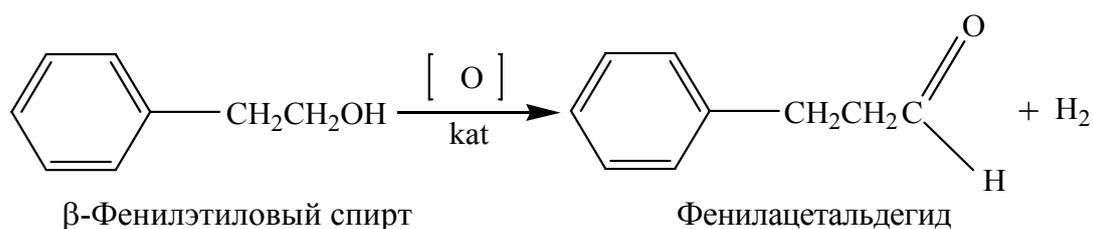
Процесс проводят при температуре 300–400°C. При получении альдегида с температурой кипения ниже 200°C дегидрирование можно вести при атмосферном давлении. Синтез более высококипящих альдегидов осуществляют при пониженном давлении. Процесс дегидрирования ненасыщенных спиртов также предпочтительнее осуществлять при пониженном давлении.

При каталитическом дегидрировании по сравнению с окислением химическими реактивами:

- получают более чистые продукты;
- упрощается выделение продуктов дегидрирования (так как не нужна промывка и нейтрализация);
- нет сточных вод, содержащих значительное количество минеральных солей.

Примером каталитического дегидрирования спиртов в производстве СДВ может служить получение фенилацетальдегида из β -фенилэтилового спирта.

Установка для парофазного дегидрирования аналогична применяемой для каталитического окисления и также состоит из испарителя, каталитической и конденсационной частей.



В испаритель при пониженном давлении 67 кПа непрерывно подают β -фенилэтиловый спирт с такой скоростью, чтобы уровень его в аппарате оставался постоянным. Одновременно в аппарат через барботер поступает воздух. В испарителе β -фенилэтиловый спирт нагревается до кипения, его пары вместе с воздухом поступают в каталитическую печь, представляющую собой медную колонну с электрообогревом, заполненную катализатором – спиральками, скрученными из медной проволоки. Катализатор вначале нагревается до температуры 300–320°C, а затем температура поддерживается за счет теплоты реакции. Пройдя через катализатор, пары фенилацетальдегида в смеси со спиртом поступают в холодильник, где конденсируются и в виде жидкости поступают в приемник.

Для отделения фенилацетальдегида реакционную массу обрабатывают борной кислотой, при этом спирт связывается в борный эфир, а альдегид отгоняется и очищается вакуумной ректификацией.

3.3. Получение синтетических душистых веществ в процессах восстановления

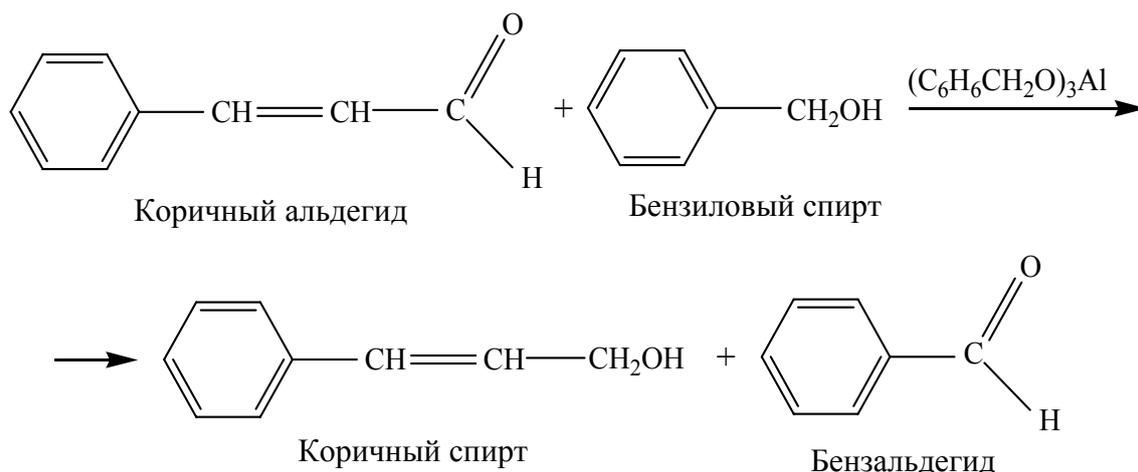
Различают восстановление химическое, каталитическое, электрохимическое и микробиологическое. В химии душистых веществ в основном находят применение первые два метода, особенно каталитическое восстановление, т. е. присоединение водорода в присутствии катализатора. Вместе с тем химические методы имеют большее значение, поскольку превосходят каталитические по избирательности.

Примером химического восстановления может служить получение коричневого спирта из коричневого альдегида с помощью алкоголята алюминия.

Процесс восстановления осуществляется под вакуумом в колонном аппарате и дефлегматором. В куб колонны загружается безводный бензиловый спирт, коричневый альдегид и раствор бензилата алюминия в бензиловом спирте. Восстановление ведется в вакууме при остаточном давлении 3 кПа и температуре 80–100°C. Образующийся бензальдегид отгоняется, одновременно в аппарат загружаются све-

жие порции бензилового спирта. По окончании процесса технический коричный спирт очищается вакуумной ректификацией, а бензальдегид используется в синтезе коричного альдегида, который затем вновь направляется на восстановление.

В промышленности наиболее распространенным является каталитическое восстановление молекулярным водородом в присутствии синтетических катализаторов.



Преимуществом данного метода является получение чистых, не загрязненных химическими восстановителями продуктов, легко выделяемых из смеси.

Процесс осуществляется как при комнатной температуре и нормальном давлении в присутствии платиновых палладиевых катализаторов, так и при более высоких температурах и давлении.

В промышленности широко применяется скелетный никель (никель Ренея), который готовится выщелачиванием никельалюминиевого сплава. Для этого сплав при охлаждении обрабатывается 25%-м раствором гидроксида натрия. В результате реакции, сопровождающейся бурным выделением водорода и разогревом, образуется алюминат натрия.

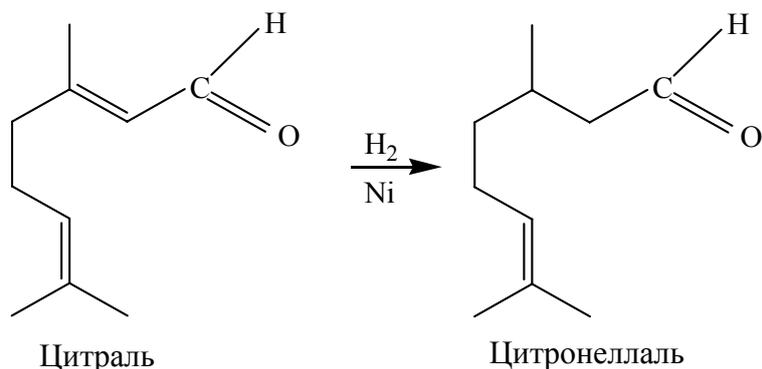
После окончания растворения алюминия масса нагревается до 70–100°C, а затем охлаждается, промывается водой до нейтральной реакции, а потом спиртом. Никель, нерастворимый в щелочи, остается в виде мелкодисперсного порошка. Полученный катализатор содержит небольшое количество алюминия, который оказывает влияние на его активность. Никель Ренея из-за его высокой пирофорности хранят под слоем спирта. По методу Ренея получают также скелетные кобальтовые, железные и медные катализаторы, однако они применяются значительно реже.

Кроме никеля Ренея применение находят непирофорные никелевые катализаторы, которые готовят восстановлением соединений никеля, таких как оксиды, гидроксиды, основные карбонаты или ацетаты, формиаты.

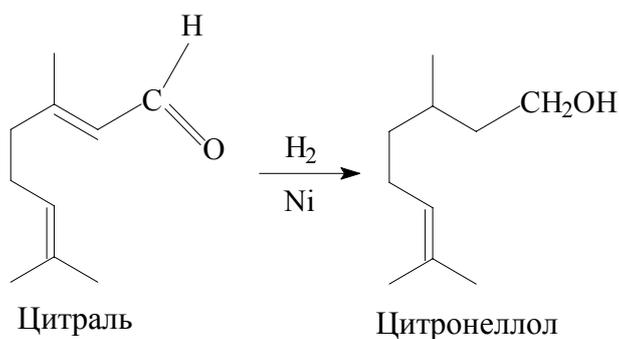
В настоящее время применяют катализаторы на носителях с содержанием никеля 10–40%. В качестве носителей используют кизельгур, пемзу, оксид алюминия, оксид хрома, смешанные оксиды.

Однако не все катализаторы позволяют четко провести восстановление одной из групп, не затрагивая других. Для селективного восстановления необходим тщательный подбор катализатора.

Примером каталитического гидрирования этиленовой связи в присутствии карбонильной группы является получение цитронеллала из цитраля. В качестве катализатора используется формиат никеля. Процесс ведут в растворителе при температуре 95–100°C и давлении 8–14 МПа. В качестве растворителя используют этиловый или изопропиловый спирты. Выход цитронеллала составляет 92–93% от теоретического. Он является промежуточным продуктом в синтезе гидроксцитронеллала.



При восстановлении цитраля со скелетным никелевым катализатором одновременно насыщается и карбонильная группа, и сопряженная с ней двойная связь. В результате такого восстановления получается цитронеллол, душистое вещество с запахом розы.



Процесс гидрирования проводят при температуре 85–90°C и давлении 1,2 МПа до поглощения 2 моль водорода. В качестве побочного продукта образуется около 10% дигидроцитронеллола.

3.4. Получение синтетических душистых веществ в процессе этерификации

Сложные эфиры являются одной из наиболее важных групп душистых веществ, как по числу применяемых соединений, так и по объему их производства. Многие из них используются в пищевой промышленности, например изоамилацетат, применяемый в ароматических эссенциях с запахом груши. В качестве катализаторов для процесса этерификации используют преимущественно кислоты: серную, соляную, ортофосфорную, *n*-толуолсульфокислоту и т. д. Кроме этого, используют и так называемые кислоты Льюиса – цинк хлористый, алюминий хлористый и др.

Минеральные кислоты действуют не только как катализаторы, но и как водоотнимающее средство. Поэтому их часто применяют в количествах, превышающих потребности для каталитического процесса (до 10% от массы карбоновой кислоты).

Процесс этерификации является обратимым, поэтому, чтобы сдвинуть равновесие в сторону продуктов реакции, необходимо постоянно удалять одно из образующихся веществ. Наиболее распространенный метод заключается в удалении воды в виде азеотропной смеси. Для этого процесс проводится при кипении реакционной массы в присутствии органических растворителей, таких как бензол, толуол, ксилол или галогенсодержащие алифатические углеводороды.

Азеотропная смесь разделяется, и растворитель возвращается в процесс. Этот метод значительно сокращает количество минеральной кислоты. Это особенно важно в том случае, если продукты реакции чувствительны к кислой среде.

Скорость образования сложных эфиров зависит от строения исходного спирта и кислоты.

Недостатками этерификации в присутствии кислот и солей являются образование значительного количества сточных вод, коррозия оборудования и трудоемкость операций. Поэтому имеется тенденция замены таких катализаторов на ионообменные смолы, силикагели, цеолиты.

Процесс этерификации может протекать и без добавления катализатора, поскольку сама карбоновая кислота может являться катализатором.

Такие кислоты, как муравьиная, щавелевая образуют сложные эфиры при нагревании со спиртами.

Процесс этерификации применяется, например, при получении этилацетата и изоамилацетата.

В промышленных условиях этилацетат получают нагреванием этилового спирта и уксусной кислоты в присутствии серной кислоты. В этерификатор периодического действия в кислотостойком исполнении загружается этиловый спирт, уксусная кислота и при перемешивании приливается серная кислота. Смесь кипятят с обратным холодильником 6–8 ч до снижения содержания уксусной кислоты до 3%. Затем образовавшийся эфир с избытком спирта отгоняется от серной кислоты. Смесь промывается, нейтрализуется от остатков уксусной кислоты и перегоняется при атмосферном давлении.

Получение изоамилацетата проводят аналогичным образом. Однако вода отгоняется в виде азеотропной смеси с изоамиловым спиртом. Этерификацию ведут до прекращения выделения воды. Реакционная смесь охлаждается, нейтрализуется и промывается. Технический эфир очищается ректификацией.

3.5. Получение синтетических душистых веществ в процессе переэтерификации

При нагревании сложных эфиров со спиртами протекает реакция обмена, называемая переэтерификацией. Реакция этерификации обратима. Для смещения равновесия вправо обычно применяют 3–4-кратный избыток спирта. Процесс осуществляется в присутствии кислых или основных катализаторов. Чаще всего применяется серная кислота или бензолсульфокислота. Кроме этого, широкое распространение получили акоголяты щелочных и щелочноземельных металлов, их гидроксиды, карбонаты натрия и калия, цеолиты, ионообменные смолы.

Метод переэтерификации применяется для получения многих сложных эфиров, которые не могут быть получены непосредственным взаимодействием спирта и кислоты, например, таких как бензилсалицилат, бензилбензоат и др. В частности, бензилсалицилат, используемый в качестве фиксатора запаха, получают переэтерификацией метилсалицилата бензиловым спиртом. В качестве катализатора применяют акоголят метилсалицилата, образующийся при добавлении в реакционную смесь гидроксида натрия.

Примером получения СДВ методом гидролиза может быть получение линалоола из линалилацетата, который содержится во многих эфирных маслах.

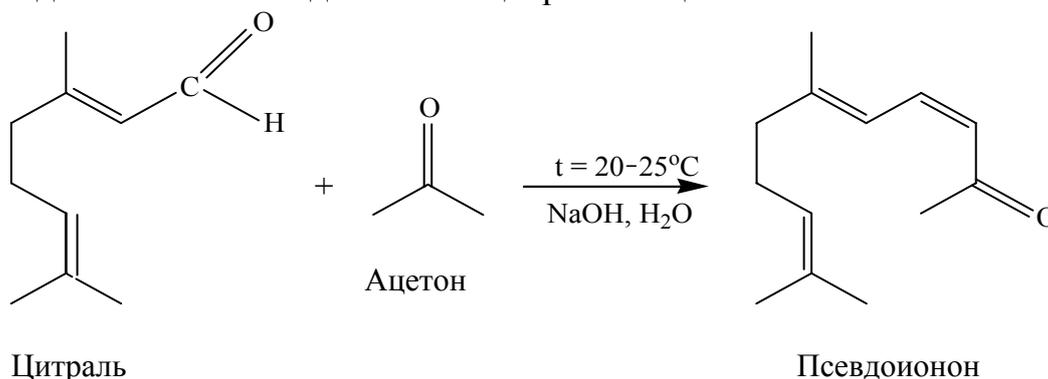
Например, в кориандровом масле содержится около 65% свободного и связанного (в виде эфиров) линалоола. Для его полного выделения кориандровое масло омыляют водным раствором гидроксида натрия.

Смесь 10%-го раствора гидроксида натрия, кориандрового масла нагревают до 80°C и перемешивают при этой температуре в течение 10 ч. Массу отстаивают, отделяют водный слой. Линалоол после нейтрализации и промывки направляют на очистку вакуум-ректификацией.

3.7. Получение синтетических душистых веществ в процессе конденсации

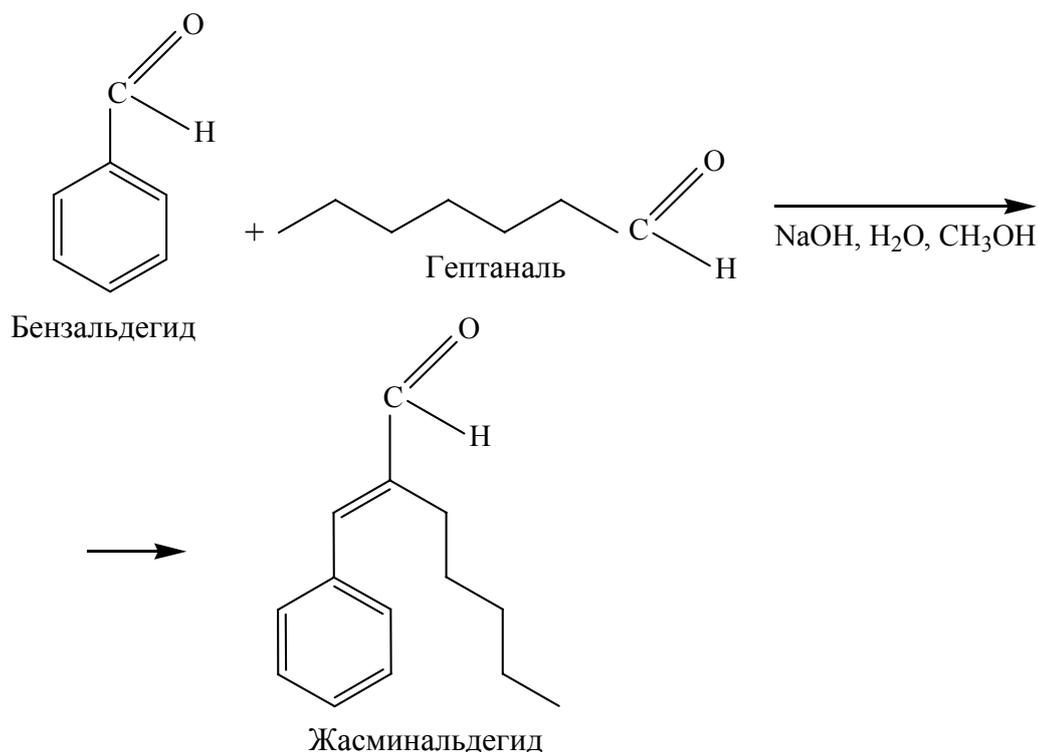
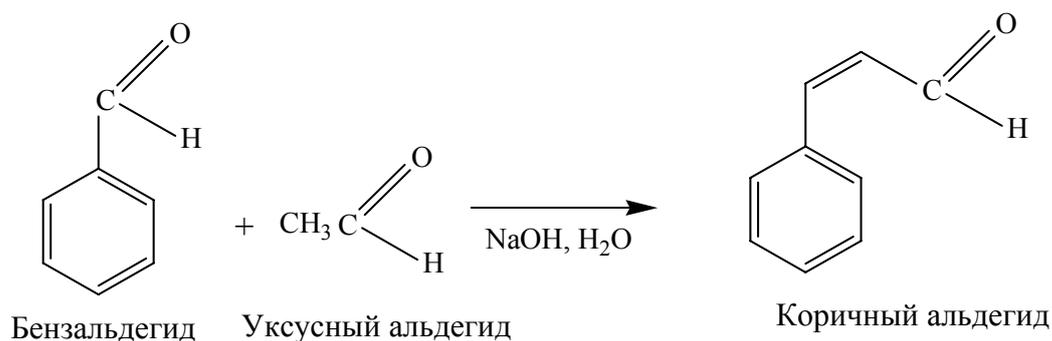
Образование веществ в процессе конденсации происходит в результате возникновения связей между углеродными атомами вследствие отщепления от молекул реагирующих веществ, воды, галогенводорода, спирта и др. Реакции конденсации катализируются различными реагентами: сильными кислотами, солями, гидроксидами или алкоголями щелочных металлов. Реакции конденсации с отщеплением, например, алкилирование и ацилирование по Фриделю – Крафтсу, протекают под влиянием $AlCl_3$, $FeCl_3$, $ZnCl_2$, а с отщеплением галогенов, например, реакция Вюрца, в основном под действием различных металлов (Ag, K, Na, Cu, Mg, Zn).

Примером конденсации с выделением воды является получение псевдоионона взаимодействием цитраля с ацетоном.



Получение коричневого альдегида и жасминальдегида осуществляется взаимодействием ароматических альдегидов, не имеющих водорода у α -углеродного атома, с алифатическими альдегидами или кетонами. Реакция протекает с выделением воды в присутствии щелочей.

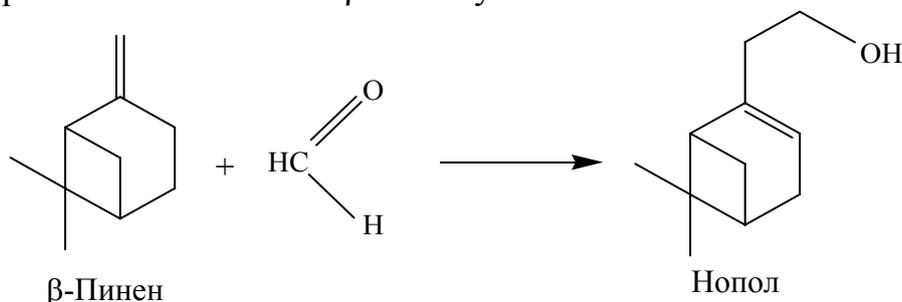
Получение жасминальдегида осуществляется в реакторе, в который к смеси метанола, воды, раствора гидроксида натрия и бензальдегида приливается в течение 5 ч гептаналь (энантол). Температура в реакторе поддерживается в пределах 30–35°C в течение 2 ч. По окончании процесса конденсации смесь разбавляется водой, отделяются метанольно-щелочные воды, органический слой нейтрализуется раствором серной кислоты и промывается соевым раствором до нейтральной реакции. Очистку жасминальдегида проводят вакуум-ректификацией.



Одной из важнейших реакций, представляющих интерес для синтеза ряда душистых веществ конденсацией, является реакция Принса. Она заключается во взаимодействии формальдегида с ненасыщенными

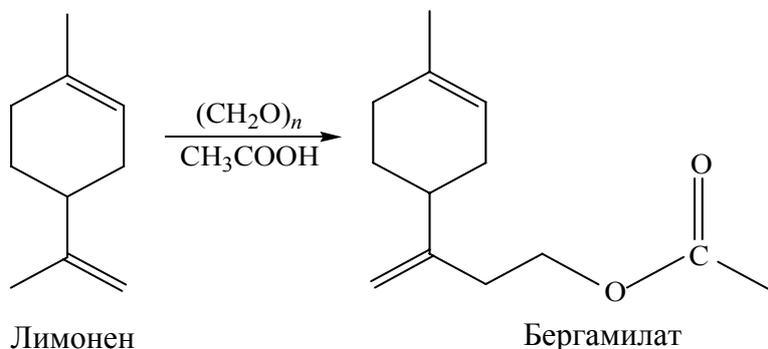
соединениями в присутствии катализаторов кислотного типа. В качестве исходных соединений, как правило, выступают монотерпены, такие как α -, β -пинены, 3-карен, камфен, лимонен и т. д. В результате реакции происходит присоединение фрагмента – CH_2OH . Если реакция протекает в присутствии уксусной кислоты, то происходит одновременная этерификация спиртовой группы с образованием сложных эфиров.

Конденсацией β -пинена с параформальдегидом получается спирт 7,7-диметил-2- β -оксиэтилбицикло-(3,1,1)-гептен-2, условно названный «нопол» и используемый в парфюмерных композициях и отдушках различного назначения. Оптимальными условиями конденсации являются температура 180–200°C и трехкратный молярный избыток параформа по отношению к β -пинену.



Способ получения нопола заключается в нагревании смеси β -пинена и параформа (2,0 : 2,5) до 100–120°C в течение 3 ч в присутствии небольших количеств безводного хлористого цинка (2% от массы β -пинена), что приводит к 30%-му выходу данного спирта, считая на взятый в реакцию β -пинен.

В промышленных условиях нагреванием смеси лимонена или дипентена с параформом в избытке уксусной кислоты получают бергамилат, имеющий приятный цветочно-фруктовый запах с нотами бергамота и розы, который главным образом используют в отдушках для мыла и синтетических моющих средств.



4-Гидроксиметил-2-карен (вальтерол), который используется в отдушках для парфюмерии, получается путем взаимодействия 3-карена с

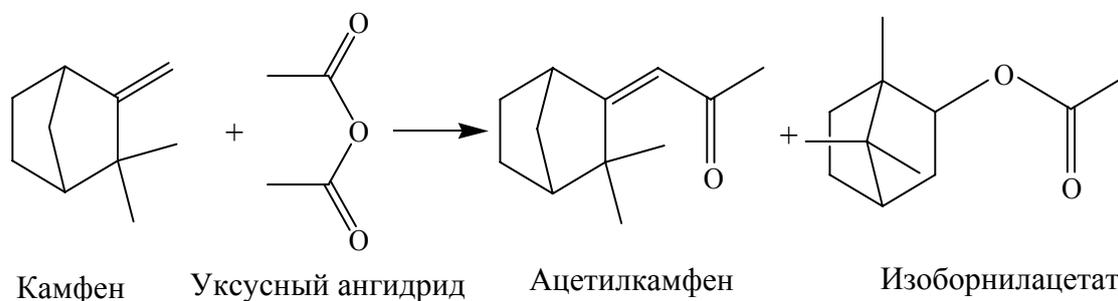
параформом в среде хлористого метилена в присутствии четыреххлористого олова, взятого в количестве 0,27–0,55% от массы 3-карена при комнатной температуре в течение 9–12 ч. Выход продукта с характерным цветочным запахом с древесным оттенком составляет 42%.

3.8. Получение синтетических душистых веществ в процессе ацилирования (реакция Фриделя – Крафтса)

Результатом реакции ацилирования является введение в ароматическое кольцо группы COCH_3 . Ацилирующими агентами могут являться галогенангидриды или непосредственно ангидриды карбоновых кислот. В качестве катализаторов используются, как правило, кислоты Льюиса, такие как хлорид железа, хлорид цинка, хлорид алюминия или протонные кислоты. Простейшим примером получения СДВ ацилированием является синтез ацетофенона. Реакция основана на взаимодействии бензола с хлорангидридом уксусной кислоты в присутствии хлористого алюминия.

В настоящее время метод ацилирования используется не только для получения СДВ на основе ароматической структуры, но и на основе природных терпенов, в частности камфена – соединения, молекула которого обладает мостиковой бициклической структурой с терминальной двойной связью. В качестве ацилирующего агента используют уксусный ангидрид.

Камфен в присутствии кислот обычно претерпевает перегруппировку Вагнера – Меервейна с образованием устойчивых изоборнильных структур. Однако строение такого электрофила, как уксусный альдегид, дает возможность перераспределения заряда по его атомам, и таким образом возникает шанс получить продукт с неизменным изокамфановым скелетом.



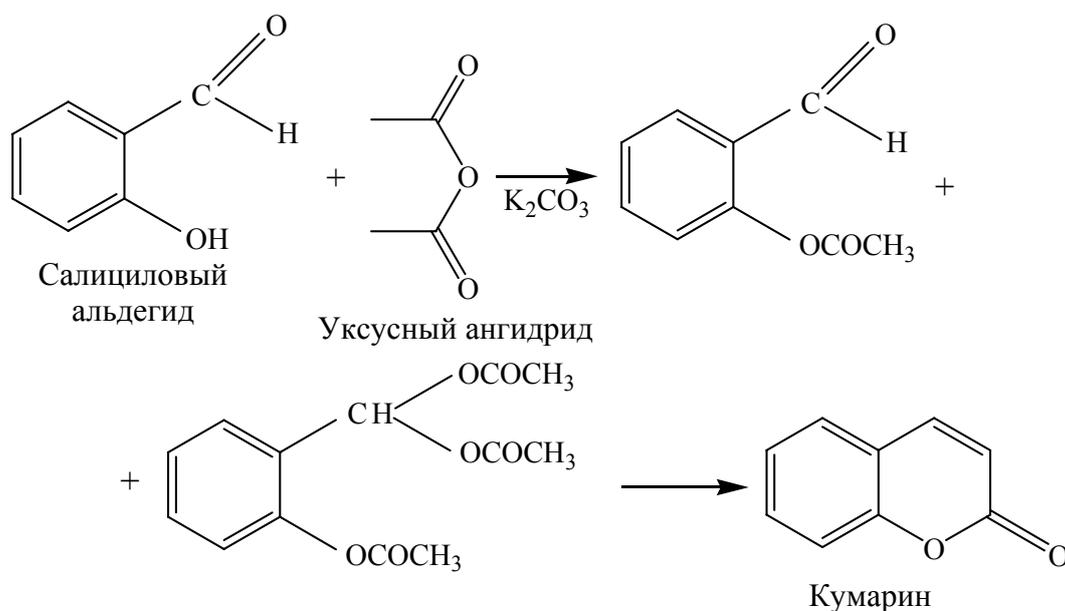
При ацилировании по Фриделю – Крафтсу вводится только одна ацетильная группа, поскольку образующиеся кетоны не вступают в дальнейшую реакцию. Еще одним преимуществом этой реакции является

отсутствие перегруппировок в ацетилирующем агенте. Кроме этого, для ацетилирования не характерны реакции диспропорционирования образующихся продуктов. Все эти особенности делают ацетилирование по Фриделю – Крафтсу важнейшим методом синтеза терпеновых кетон, обладающих приятным запахом, которые с успехом могут быть использованы в качестве синтетических душистых веществ.

3.9. Получение синтетических душистых веществ в процессе циклизации

При получении СДВ с использованием процесса циклизации происходит превращение какого-либо вещества с открытой цепью в циклическое соединение. В большинстве методов циклизации используются не какие-либо новые реакции, а модификации уже известных синтезов.

Одним из важных душистых веществ, получаемых методом циклизации, является кумарин. Кумарин – душистое вещество с запахом свежего сена – представляет собой лактон *цис*-формы *о*-коричной кислоты. Исходным сырьем для синтеза кумарина является салициловый альдегид и уксусный ангидрид. Промежуточными продуктами являются ацетилсалициловый альдегид и диацетат ацетилсалицилового альдегида. Оба эти продукта циклизуются в присутствии карбоната калия с отщеплением от первого – воды, от второго – двух молекул уксусной кислоты с образованием кумарина.



При получении кумарина в аппарат загружается салициловый альдегид, карбонат калия и уксусный ангидрид. Смесь нагревается в

течение 8–10 ч, при этом постепенно отгоняется уксусная кислота. К концу процесса температура массы повышается от 135 до 210°C. По мере отгонки уксусной кислоты в аппарат добавляются новые порции уксусного ангидрида. По окончании реакции технический продукт промывается горячей водой и очищается вакуум-перегонкой.

3.10. Получение синтетических душистых веществ в процессах пиролиза

При процессе пиролиза происходит превращение органических соединений с одновременной деструкцией их под действием высокой температуры.

Обычно процессы пиролиза протекают при температурах порядка нескольких сот градусов, при которых в молекуле органического соединения становятся лабильными прочные углерод-углеродные и углерод-водородные связи.

Процессы пиролиза могут проводиться как в паровой, так и в жидкой фазе под давлением. Первый способ дает обычно лучшие результаты. Это связано с тем, что продукты пиролиза в условиях высокой температуры малоустойчивы и претерпевают вторичные превращения, например, уплотнения молекул, изомеризацию и т. п., что приводит к снижению выхода. Удалением их из реакционной зоны можно снизить до минимума протекание побочных реакций. Для уменьшения количества побочных продуктов пиролиз ведут в узком интервале температур в проточной системе. С этой же целью нагрев исходных веществ до температуры реакции должен происходить за возможно более короткое время.

Процессы пиролиза в паровой фазе осуществляют при атмосферном давлении или под небольшим разрежением.

Установка для осуществления процесса пиролиза обычно состоит из пиролизера, в котором совмещают нагрев исходного вещества и его пиролитическое расщепление, и конденсатора.

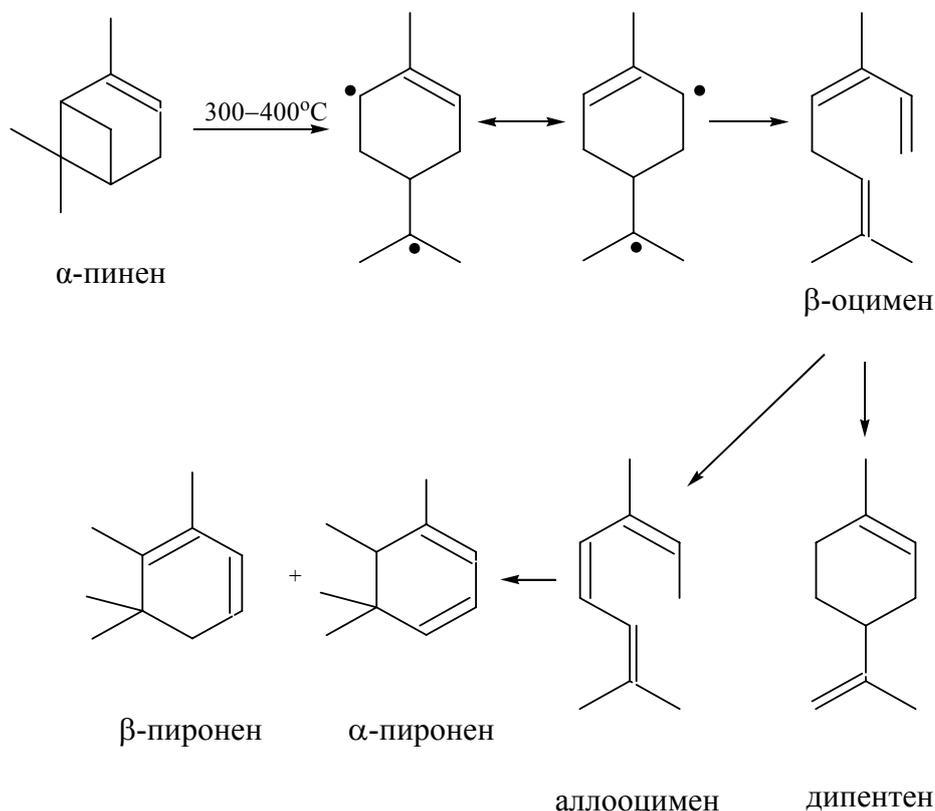
Процесс испарения вещества и перегрев паров можно проводить в отдельных аппаратах. Тогда установка состоит из испарителя, перегревателя, пиролитической печи и конденсатора. Пиролитическая печь представляет собой чаще всего пустотелую или заполненную насадкой металлическую трубу с электрообогревом наружных стенок.

Примером данного способа является пиролиз α -пинена в производстве аллооцимена. Б. А. Арбузовым была обнаружена способность α -пинена к термической изомеризации с образованием дипентена и

аллооцимена. Аллооцимен в условиях пиролиза подвергается циклизации с образованием α - и β -пироненов.

Термическая изомеризация α -пинена с образованием алифатических и моноциклических углеводородов осуществляется при кратковременном нагревании его паров до температуры 350–400°C.

Аллооцимен в условиях пиролиза является нестойким и при длительном нагревании превращается в смесь моноциклических углеводородов – α - и β -пироненов. Во избежание этого скорость прохождения паров через реактор должна быть постоянной и определяться выбранной температурой. При постоянной скорости подачи сырья снижение температуры вызывает проскок α -пинена, а повышение приводит к возрастанию количества побочных продуктов и даже к коксованию. Для достижения высокого и устойчивого выхода аллооцимена процесс проводится в узком интервале температур.



Аллооцимен может использоваться как индивидуальное душистое вещество, однако, как правило, является промежуточным продуктом для синтеза диэпоксида аллооцимена – исходного вещества для получения эленола и верникола. Синтез диэпоксида аллооцимена осуществляют окислением аллооцимена. В промышленности для окисления преимущественно используют кислород, но чаще воздух.

Процесс осуществляют на установке непрерывного действия (рис. 17). Из емкости 1 α -пинен насосом перекачивается в мерник-дозатор 2, откуда регулировочным устройством подается необходимое количество α -пинена в теплообменник 3. Там происходит его парообразование за счет обогрева испарителя паром высокого давления.

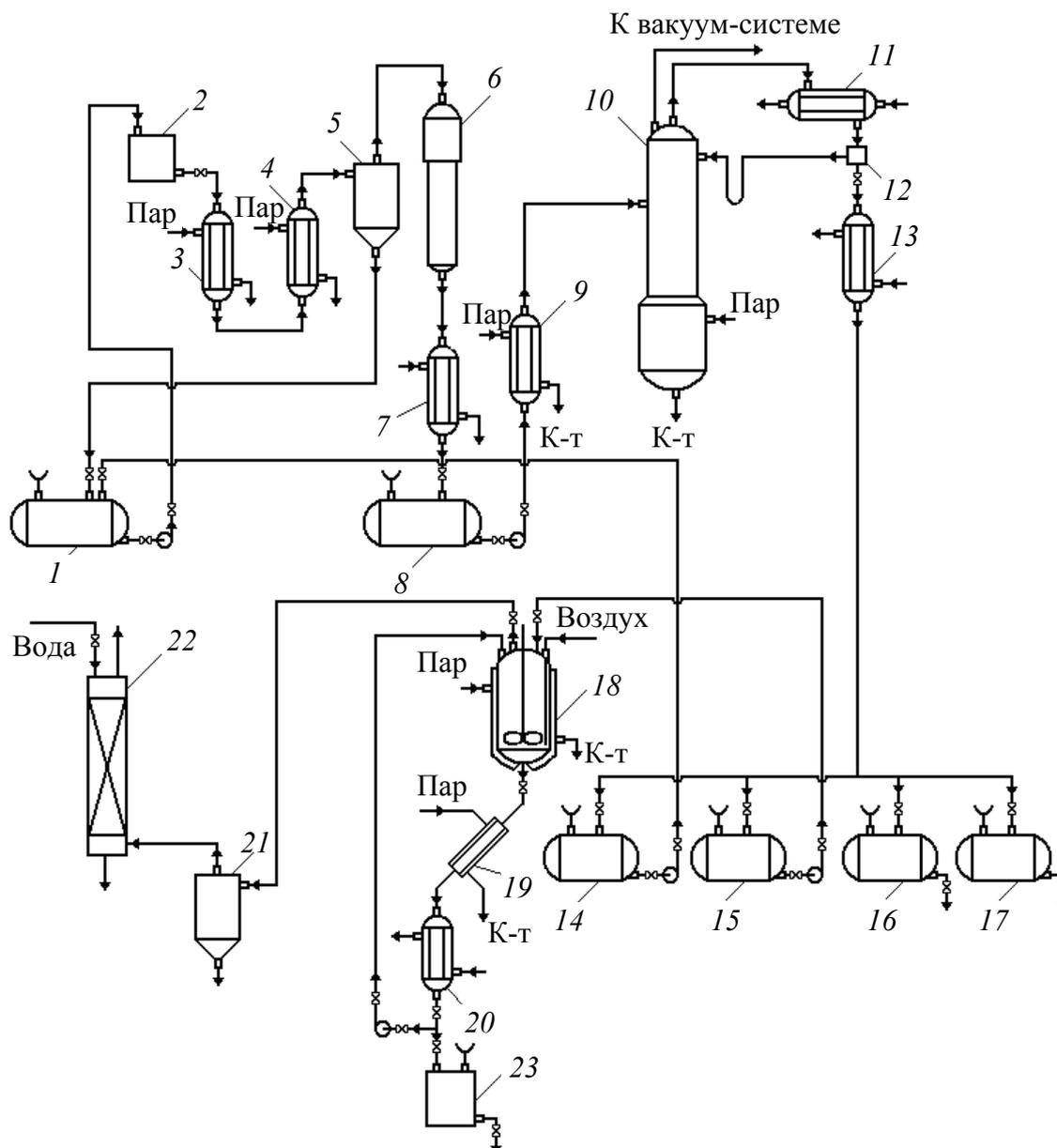


Рис. 17. Технологическая схема получения диэпоксида аллооцимена из α -пинена:

- 1, 8, 14, 15, 16, 17, 23 – емкости; 2 – мерник-дозатор;
 3, 4, 9 – теплообменники; 5, 21 – сепараторы; 6 – пиролизер;
 7, 13, 20 – холодильники; 10 – вакуум-ректификационная колонна;
 11 – дефлегматор; 12 – разделитель; 18 – окислитель;
 19 – изомеризатор; 22 – скруббер

Из испарителя пары α -пинена поступают в перегреватель 4, обогреваемый парами высокотемпературного органического теплоносителя, и далее с температурой 220–240°C направляются в сепаратор 5, где происходит разделение смеси на пары α -пинена, которые поступают в пиролизер 6 и на сконденсировавшийся α -пинен, который возвращается в исходную емкость α -пинена 1. Пиролизер представляет собой стальной сварной вертикальный цилиндрический трубчатый теплообменник. Обогрев пиролизера производится электронагревателями. Пары α -пинена подвергаются кратковременному нагреву до заданной температуры.

Оптимальная температура процесса составляет 380°C. Образующиеся пары изомеризата конденсируются и охлаждаются в холодильнике 7, и затем жидкий изомеризат направляется в сборник изомеризата 8. Далее изомеризат подвергается разделению на компоненты. Из сборника изомеризат насосом подается в подогреватель 9, где он нагревается до температуры 90–95°C и направляется на разделение в вакуум-ректификационную колонну 10, обогреваемую глухим паром, поступающим в змеевики. Разделение смеси компонентов изомеризата основано на различии в температурах кипения каждого из них. По окончании процесса ректификации пары компонентов с верхней тарелки направляются в дефлегматор 11, где часть их конденсируется и поступает в разделитель 12, откуда одна часть в виде жидкости-флегмы стекает обратно на верхнюю тарелку для орошения колонны, а несконденсировавшиеся пары из дефлегматора направляются в холодильник 13 для дальнейшего охлаждения до 20–25°C. Отдельные фракции собираются в сборники непрореагировавшего α -пинена 14, аллооцимена 15, дипентена 16, пироненов 17.

Для получения диэпоксида аллооцимен загружается в окислитель 18, куда барботируется воздух. Окислитель соединен с изомеризатором 19, представляющим собой трубу с паровым обогревом. Температура в окислителе поддерживается 30–40°C, в изомеризаторе – 100–110°C. Из изомеризатора реакционная масса направляется в холодильник 20, где охлаждается до 30°C, и снова подается в окислитель.

Масса циркулирует в системе до достижения необходимого содержания диэпоксида в смеси. После чего диэпоксид аллооцимена направляется в сборник 23.

При таких условиях не образуется вязкий концентрированный раствор полимерной перекиси, а оксидат постепенно обогащается диэпоксиаллооцименом.

3.11. Получение синтетических душистых веществ в процессе гидратации и дегидратации

Гидратация по двойным связям при каталитическом влиянии кислот (серная, соляная, *n*-толуолсульфокислота) приводит к образованию спиртов.

При гидратации олефинов вода присоединяется к наиболее гидрированному атому углерода. При гидратации в паровой фазе применяют катализаторы, имеющие в основном кислотные свойства (активированный оксид алюминия с различными добавками, фосфорная кислота на твердых носителях, фосфаты меди, цинка).

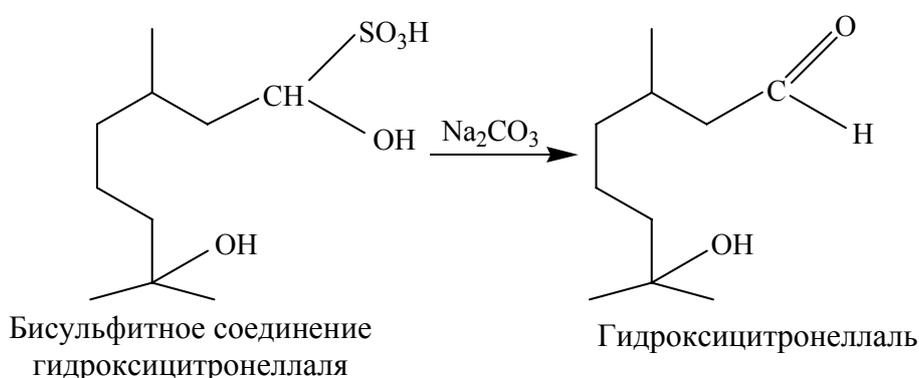
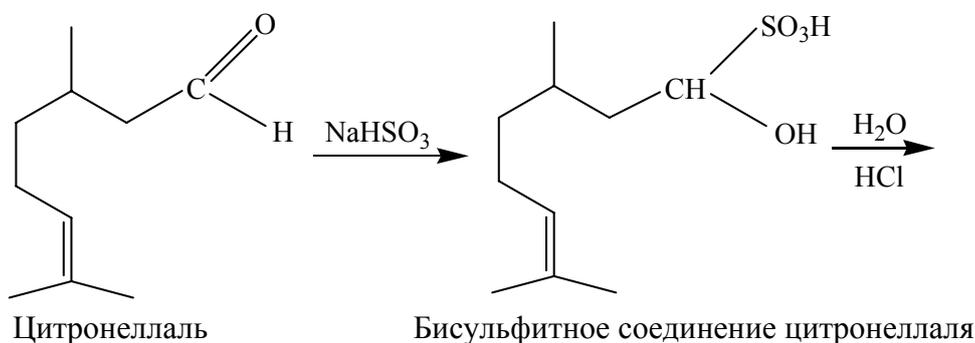
Дегидратация (отщепление воды от молекулы спирта с образованием непредельного соединения) – эндотермическая реакция, поэтому для высокой степени превращения необходимо повышение температуры. При *гомогенной* дегидратации катализаторами являются минеральные или органические кислоты, при *гетерогенной* – оксиды различных металлов (алюминия, вольфрама), некоторые соли (фосфат кальция), фосфорная кислота на твердом носителе и др.

Примером СДВ, получаемого методом гидратации по двойной связи, является гидроксицитронеллаль, получаемый из цитронеллала и обладающий запахом ландыша и липы. Однако прямую гидратацию цитронеллала провести не удастся, так как в кислой среде он претерпевает ряд превращений с образованием различных полимерных и циклических соединений. Даже в разбавленных кислых растворах скорость этих реакций значительно больше скорости присоединения воды по двойным связям. Поэтому гидратацию осуществляют, обрабатывая кислотой не сам цитронеллаль, а его бисульфитное соединение.

При получении гидроксицитронеллала в реактор загружается раствор бисульфита натрия, вода, изопропиловый спирт и при перемешивании и температуре 15–16°C приливается цитронеллаль. Смесь выдерживается 15 мин, температура за счет теплоты реакции повышается до 30–40°C. Полученное бисульфитное соединение цитронеллала обрабатывается раствором соляной кислоты, и масса перемешивается в течение 1–2 ч при 30°C. Образующееся в результате гидратации бисульфитное соединение гидроксицитронеллала в виде водного раствора очищается от примесей экстракцией толуолом.

Для выделения гидроксицитронеллала его очищенное бисульфитное соединение разлагается содой, и органическая фаза экстрагируется толуолом. Толуольный экстракт промывается водой до нейтральной

реакции. Тoluол отгоняется при остаточном давлении 1,5–2,0 Па. Технический продукт очищается вакуумной ректификацией.



Получение камфары. Камфара представляет собой белое кристаллическое вещество с характерным камфорным, слегка мятным запахом. Используется в небольших дозах в некоторых парфюмерных композициях, а также в отдушках для товаров бытовой химии.

Основными стадиями получения камфары являются:

- получение борнеола гидролизом (омылением) борниацетата или изоборниацетата;
- получение камфары методом дегидрирования борнеолов.

Борнеол получают гидролизом борниацетата, выделенного из пихтового масла, а изоборнеол – гидролизом его уксусного и муравьиного эфиров, полученных из камфена.

Гидролиз муравьиных и уксусных эфиров борнеола и изоборнеола всегда осуществляется растворами едкого натра. Щелочной гидролиз осуществляют спиртовым раствором щелочи в гомогенной среде и водным раствором щелочи в гетерогенной среде, но чаще его производят лишь водными растворами щелочи. Гидролиз муравьиных и уксусных эфиров борнеола и изоборнеола обычно производится в вертикальных или горизонтальных автоклавах при 130–160°C и при непрерывном размешивании. Во избежание отложения твердого борнео-

ла (или изоборнеола) на стенки аппарата его обогревают через «рубашку». Для гидролиза применяются 20–30%-ные растворы едкого натра. Продолжительность реакции составляет от 3 до 8 ч. Реакция сопровождается значительным тепловым эффектом. Поэтому автоклавы рассчитаны на повышенное давление.

Борнеол и изоборнеол выделяются при этом в виде масла, которое постепенно кристаллизуется.

Во избежание забивки штуцеров кристаллами при загрузке автоклава прибавляют иногда небольшое количество (около 1%) растворителя, например толуола или ксилола.

При медленном (в течение нескольких часов) охлаждении и непрерывном размешивании содержимого аппарата продукт выделяется в крупнокристаллическом виде. Иногда эту операцию осуществляют в специальном кристаллизаторе.

Если для гидролиза применяются концентрированные растворы щелочи, реакцию массу разбавляют водой из расчета получения растворов солей, содержащих не более 25–30% сухой соли, для предупреждения выпадения в осадок ацетатов или формиатов натрия при охлаждении.

Затем борнеол или изоборнеол отделяется и отмывается от раствора солей, хорошо отжимается от водной фазы, что позволяет одновременно получить более полный выход раствора натриевой соли органической кислоты. Для получения более концентрированных растворов органических солей (до 20–25%) ведется ступенчатая противоточная промывка борнеола декантацией, а окончательный отжим осуществляется на центрифуге.

Каталитическое дегидрирование борнеолов осуществляется в стальных аппаратах, снабженных мешалками. Мешалки должны перемешивать плав, взмучивать катализатор, в то же время преодолевать значительное сопротивление, вызванное не только вязкостью плава, но и наличием твердой фазы в начальный период разогрева. Обычно применяются рамные мешалки или мешалки с лопастями и скребками.

При дегидрировании 1 т борнеолов выделяется 145 м³ водорода (при нормальных условиях). Чтобы уменьшить скорость газа над поверхностью испарения, связанную с уносом реагирующих веществ и пылевидного катализатора, часто применяются горизонтальные аппараты.

Дегидрирование борнеолов протекает при температуре 180–200°C. Реакция сопровождается поглощением тепла, поэтому для обеспечения достаточно быстрого процесса важен не только подогрев аппарата до заданной температуры, но и восполнение поглощенного тепла.

Обычно обогрев аппарата осуществляют через рубашку водяным паром. Во избежание кристаллизации камфары в запорной арматуре, она обогревается до температуры 200°C.

Скорость дегидрирования зависит от многих факторов: от чистоты борнеолов, качества и количества катализатора, скорости его введения в реакцию, качества растворителя, компенсации потерь тепла, расходуемого на реакцию, массообмена. При нормальном течении процесса через 24 ч после начала реакции содержание борнеола в плаве составляет 50%, а через 48 ч – 10%. Продолжительность дегидрирования в аппаратах разной конструкции в зависимости от условий реакции составляет 12–60 ч.

В качестве катализатора используется 1–3% карбоната меди или никеля. По окончании реакции в аппарате находятся камфара, катализатор и растворитель. Выделение камфары из плава может быть осуществлено несколькими путями.

Как правило, камфара отделяется от катализатора и смолистых веществ перегонкой с насыщенным или перегретым водяным паром. До начала перегонки камфары из плава отгоняется растворитель. Даже в случае применения в качестве растворителя толуола, кипящего при сравнительно низкой температуре, без колонны эту операцию осуществить невозможно, не получая некоторого количества промежуточной фракции, состоящей из растворителя, камфары и терпеновых углеводородов, присутствующих в виде примесей в борнеолах. Несмотря на это, отгонка растворителя обычно ведется без использования ректификационных колонн, так как возможно закупоривание их твердой камфарой. В этих условиях небольшое количество растворителя остается в камфаре и отгоняется с головной фракцией при перегонке.

Перегонка камфары ведется с перегретым водяным паром. Перегонка проводится в условиях, при которых содержание воды в парах не превышает 3–4% по массе. В этом случае отгоняемая камфара не образует липких пленок на поверхности конденсаторов и легко счищается с нее скребками. Это позволяет использовать для конденсации камфары поверхностные холодильники, механизировать их очистку и получать сразу же товарную камфару, не требующую отжима на центрифугах.

3.12. Особенности производства синтетических душистых веществ

Производство синтетических душистых веществ является частью технологии органического синтеза, в результате осуществления кото-

рой с помощью сложных химических реакций получают душистые вещества, широко применяемые в народном хозяйстве.

Для аппаратурного оформления технологических процессов используется в основном типовое реакционное, теплообменное, массообменное, насосно-компрессорное, емкостное и другое оборудование, широко применяющееся во многих отраслях химической промышленности. К таким видам оборудования относятся реакторы, мерники, сборники, центробежные и поршневые насосы, центрифуги, сепараторы, сушильные установки, фильтры и др. Некоторые виды оборудования разрабатываются специально. К ним относятся вакуум-ректификационные колонны различной эффективности и конструкции, грануляторы, некоторые виды кристаллизаторов, сушильные установки в кипящем слое, оборудование, предназначенное для дозировки компонентов и механизации процессов.

Как правило, создание специальных видов оборудования вызывается не только особенностью технологии производства, но и малотоннажностью этого производства. Поэтому на выбор технологической схемы значительное влияние оказывает мощность производства.

Производство СДВ имеет ряд особенностей, поэтому при выборе технологической схемы необходимо их учитывать. Продукты тонкого органического синтеза получают преимущественно в результате проведения многих последовательных технологических операций. Большой перечень сырья, используемого в производстве, широкая номенклатура и объем выпускаемой продукции, многостадийность процессов требуют установки сравнительно небольшого количества единиц реакционной аппаратуры периодического действия и большого количества единиц емкостного и вспомогательного оборудования. Это обстоятельство затрудняет внедрение непрерывных схем, автоматического и дистанционного управления процессами.

Термическая нестойкость душистых веществ, способность изменять свойства под действием света, воздуха, материала аппаратуры и упаковки обуславливают высокие требования к выбору материала оборудования, трубопроводов, арматуры, прокладочного материала, тары, способу обогрева и охлаждения оборудования. Использование разнообразных легковоспламеняющихся, горючих, токсичных веществ, растворителей повышает требования к нормам и правилам техники безопасности, противопожарной и санитарной профилактики. Поскольку душистые вещества входят в состав парфюмерных композиций, пищевых фармацевтических изделий, выход и качество

получаемых продуктов оцениваются не только по физико-химическим константам, но и органолептически.

СДВ – это продукты малотоннажного производства (от десятков килограмм до сотен тонн), поэтому хранение осуществляется в мелкой таре (стеклянные бутылки, фляги из алюминия, бочки из нержавеющей стали).

Некоторые душистые вещества (особенно альдегиды) хранятся только в присутствии стабилизаторов, в качестве которых используются гидрохинон, алкилпроизводные фенолов, терпенофенолы. Они легко взаимодействуют с кислородом воздуха, исключая возможность окисления основного продукта.

Эффективным методом является продувка азотом, или хранение под слоем инертного газа. Хранят душистые вещества в неотапливаемых помещениях, вне зоны действия солнечных лучей, особенно это касается продуктов, хранящихся в стеклянных бутылках. Транспортировка осуществляется традиционными способами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сидоров, И. И. Технология натуральных эфирных масел и синтетических душистых веществ / И. И. Сидоров, Н. А. Турышева, Л. П. Фалеева. – М.: Легкая и пищевая пром-сть, 1984. – 368 с.
2. Хейфиц, Л. А. Душистые вещества и другие продукты для парфюмерии: справ. изд. / Л. А. Хейфиц, В. М. Дашунин. – М.: Химия, 1994. – 256 с.
3. Солдатенков, А. Т. Основы органической химии душистых веществ для прикладной эстетики и ароматерапии: учеб. пособие для ВУЗов / А. Т. Солдатенков. – М.: Академкнига, 2006. – 240 с.
4. Гуринович, Л. К. Эфирные масла: химия, технология, анализ и применение / Л. К. Гуринович, Т. В. Пучкова. – М.: Школа косметических химиков, 2005. – 190 с.
5. Войткевич, С. А. Эфирные масла для парфюмерии и ароматерапии / С. А. Войткевич. – М., 1999. – 190 с.
6. Войткевич, С. А. 865 душистых веществ для парфюмерии и бытовой химии. – М.: Пищевая пром-сть, 1994. – 594 с.
7. Племенков, В. В. Химия изопреноидов: учеб. пособие / В. В. Племенков. – Барнаул: Изд-во Алтайского ун-та, 2007. – 322 с.
8. Племенков, В. В. Введение в химию природных соединений / В. В. Племенков. – Казань, 2001. – 376 с.
9. Касьянов, Г. И. Натуральные пищевые ароматизаторы – CO₂-экстракты / Г. И. Касьянов, А. В. Пехов, А. А. Таран. – М.: Пищевая пром-сть, 1978. – 178 с.
10. Влад, П. Ф. Синтез и применение душистых веществ из лабдановых дитерпеноидов / П. Ф. Влад, М. Н. Колца. – Кишинев: Штиинца, 1988. – 181 с.
11. О применении эфирных масел в косметологии // Косметика и медицина. – 2003. – № 4. – С. 14–16, 18–29, 22–25.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
1. ОБЩИЕ ПОНЯТИЯ ОБ ЭФИРНЫХ МАСЛАХ, ИХ ХАРАКТЕРИСТИКА, ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ	8
1.1. Общие понятия об эфирных маслах	8
1.2. Химический состав и основные свойства эфирных масел.....	12
1.2.1. Химический состав натуральных эфирных масел	12
1.2.2. Органолептические, физические и химические свойства эфирных масел	17
1.3. Применение эфирных масел.....	19
1.3.1. Применение эфирных масел в пищевой промышленности	19
1.3.2. Применение эфирных масел в табачной промышленности.....	21
1.3.3. Применение эфирных масел и натуральных душистых веществ в парфюмерии.....	21
1.3.4. Применение эфирных масел в косметическом производстве	25
1.3.5. Применение эфирных масел в медицине.....	26
2. ТЕХНОЛОГИЯ НАТУРАЛЬНЫХ ЭФИРНЫХ МАСЕЛ.....	30
2.1. Характеристика эфиромасличного сырья	30
2.1.1. Распространение эфиромасличных растений.....	30
2.1.2. Образование натуральных душистых веществ в растениях	32
2.1.3. Классификация эфиромасличного сырья.....	41
2.1.4. Характеристика основных видов эфиромасличного сырья.....	47
2.2. Уборка, приемка и хранение эфиромасличного сырья.....	57
2.3. Вспомогательные материалы в производстве эфирных масел	60
2.4. Методы переработки эфиромасличного сырья	61
2.4.1. Общая характеристика методов получения натуральных душистых веществ.....	61
2.4.2. Перегонка эфирных масел с водяным паром	68
2.4.3. Экстракция эфирных масел растворителями	70
2.4.4. Сорбционный метод извлечения эфирных масел	77

2.4.5. Механический метод извлечения эфирных масел	79
2.5. Производство эфирных масел методом перегонки с водяным паром	80
2.5.1. Теоретические основы получения эфирных масел перегонкой с водяным паром	80
2.5.2. Технология получения эфирных масел методом перегонки с водяным паром	91
2.5.3. Производство кориандрового эфирного масла	98
2.5.4. Производство мятного эфирного масла	105
2.5.5. Производство укропного эфирного масла	107
2.5.6. Производство айрного эфирного масла	108
2.6. Производство эфирных масел методом экстракции	110
2.6.1. Теоретические основы экстракции эфиромасличного сырья летучими растворителями	110
2.6.2. Влияние технологических параметров на скорость и степень извлечения экстрагируемых веществ	113
2.6.3. Технология экстракции эфиромасличного сырья жидкими летучими растворителями	117
2.6.4. Производство конкрета и абсолютного масла розы	124
2.6.5. Производство резиноида дубового мха	126
2.6.6. Производство СО ₂ -экстрактов	130
2.7. Утилизация отходов эфиромасличного производства.....	133
2.8. Методы анализа эфирных масел	135
2.8.1. Показатели качества эфирных масел	135
2.8.2. Некоторые способы фальсификации эфирных масел	144
2.8.3. Безопасность эфирных масел	146
3. ТЕХНОЛОГИЯ СИНТЕТИЧЕСКИХ ДУШИСТЫХ ВЕЩЕСТВ.....	149
3.1. Получение синтетических душистых веществ в процессах окисления	149
3.2. Получение синтетических душистых веществ в процессах каталитического дегидрирования	153
3.3. Получение синтетических душистых веществ в процессах восстановления	154
3.4. Получение синтетических душистых веществ в процессе этерификации	157
3.5. Получение синтетических душистых веществ в процессе переэтерификации	158
3.6. Получение синтетических душистых веществ в процессе гидролиза	159

3.7. Получение синтетических душистых веществ в процессе конденсации	160
3.8. Получение синтетических душистых веществ в процессе ацилирования (реакция Фриделя – Крафтса)	163
3.9. Получение синтетических душистых веществ в процессе циклизации	164
3.10. Получение синтетических душистых веществ в процессах пиролиза	165
3.11. Получение синтетических душистых веществ в процессе гидратации и дегидратации	169
3.12. Особенности производства синтетических душистых веществ	172
ЛИТЕРАТУРА	175

Учебное издание

Болтовский Валерий Станиславович
Флейшер Вячеслав Леонидович

**ТЕХНОЛОГИЯ
НАТУРАЛЬНЫХ ЭФИРНЫХ МАСЕЛ
И СИНТЕТИЧЕСКИХ ДУШИСТЫХ
ВЕЩЕСТВ**

Пособие

Редактор *М. В. Гайдукова*
Компьютерная верстка *О. Ю. Шантарович*

Подписано в печать 03.11.2009. Формат 60×84¹/₁₆.
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать офсетная.
Усл. печ. л. 10,4. Уч.-изд. л. 10,7.
Тираж 100 экз. Заказ .

Учреждение образования
«Белорусский государственный технологический университет».
220006. Минск, Свердлова, 13а.
ЛИ № 02330/0549423 от 08.04.2009.

Отпечатано в лаборатории полиграфии учреждения образования
«Белорусский государственный технологический университет».
220006. Минск, Свердлова, 13.
ЛП № 02330/0150477 от 16.01.2009.