

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ УКРАЇНИ
УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ХАРЧОВИХ ТЕХНОЛОГІЙ**

На правах рукопису

ЛЮБЧЕНКО Владислав Якович

**РОЗРОБКА ТЕХНОЛОГІЇ ТА УСТАТКУВАННЯ
ДЛЯ ВИРОБНИЦТВА ЕФІРНОЇ ОЛІЇ ХМЕЛЮ
І ЇЇ ЗАСТОСУВАННЯ В ФАРМАЦЕВТИЧНІЙ
ТА БРОДИЛЬНІЙ ПРОМИСЛОВОСТЯХ**

- 05.18.06. Технологія жирів, ефірних олій
та парфюмерно-косметичних продуктів
- 05.18.07. Технологія продуктів бродіння,
алкогольних та безалкогольних напоїв

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
доктора технічних наук



Робота виконана в Проблемній лабораторії Інституту хмелярства.

Офіційні опоненти — доктор технічних наук, професор
Мельтьев А. Є.,

доктор технічних наук, професор
Гладкий Ф. Ф.,

доктор фармацевтичних наук
Кузьменко І. Й.

Ведуча організація — акціонерна фірма «Фармак» м. Київ.

Захист відбудеться «8» серпня 1994 року в 14⁰⁰ годин на засіданні спеціалізованої ради Д 068.17.01 в Українському державному університеті харчових технологій (252017 м. Київ-17, вул. Володимирська, 68).

З дисертацією можливо ознайомитись в бібліотеці Українського державного університету харчових технологій.

Автореферат розісланий «30» квітня 1994 року.

Вчений секретар
спеціалізованої ради

ХОМІЧАК Л. М.

ЛННБ України ім.В.Стефаніка



00801817 (P)

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТИ

Актуальність проблеми. Біологічна активність ефірної олії хмелю підсилює лікувальний ефект відомого препарату Валокардину. В Україні ефірна олія хмелю не виробляється. Запропонований автором проект науково-дослідних робіт по розробці технології ефірної олії для виробництва аналогічного вітчизняного лікарського препарату був схвалений Радою Міністрів /розпорядження №245 від 31.05.88./

Ціль роботи:

- розробити технологію та обладнання для виробництва ефірної олії;
- розробити методи очистки ефірної олії та її спиртових розчинів;
- вивчити фізико-хімічні властивості ефірної олії хмелю;
- розробити Технічні умови та фармстаттю на ефірну олію хмелю;
- налагодити виробництво ефірної олії хмелю;
- розширити сферу використання ефірної олії хмелю.

Наукова новизна.

- розроблена технологія та обладнання для виробництва ефірної олії хмелю. Патент України №2170;
- розроблена математична модель одержання ефірної олії дистиляцією;
- встановлений пороговий характер ефективності очистки спиртових розчинів ефірної олії в залежності від співвідношення компонентів;
- встановлена можливість полімеризації ефірної олії в лупулінових залозах шишок хмелю;
- встановлено прискорення окислення α -кислоти кисневими сполуками ефірної олії;
- знайдений новий спосіб випарки водно-спиртових розчинів а.с. №1526714;
- розроблена технологія безперервної пастеризації свіжезібраного хмелю у тонкому шарі;
- розроблені Технічні умови та фармстаття на ефірну олію хмелю.

Ефірна олія хмелю дістала статус нового товару.

Практична цінність. Ефірна олія хмелю стала новим товаром хмелярства. Виробництво ефірної олії хмелю дало змогу випускати новий лікарський препарат корвалдин /аналог імпортного валокордину/, а також застосувати її для випуску напоїв та парфюмерних виробів.

Реалізація в промисловості.

Акціонерна фірма "Фармак" м.Київ випускає з 1992 року лікарський препарат корвалдин.

Лікерогорілчаний завод м.Житомир випускає горілку "Житомир".

Завод "Зірка" м.Шостка випускає з 1991 року лосьон "Азарт".

А.т.Дайнемік м.Запоріжжя випускає бальзам для волосся "Тімікон", до складу якого входить ефірна олія хмелю.

Апробація роботи.

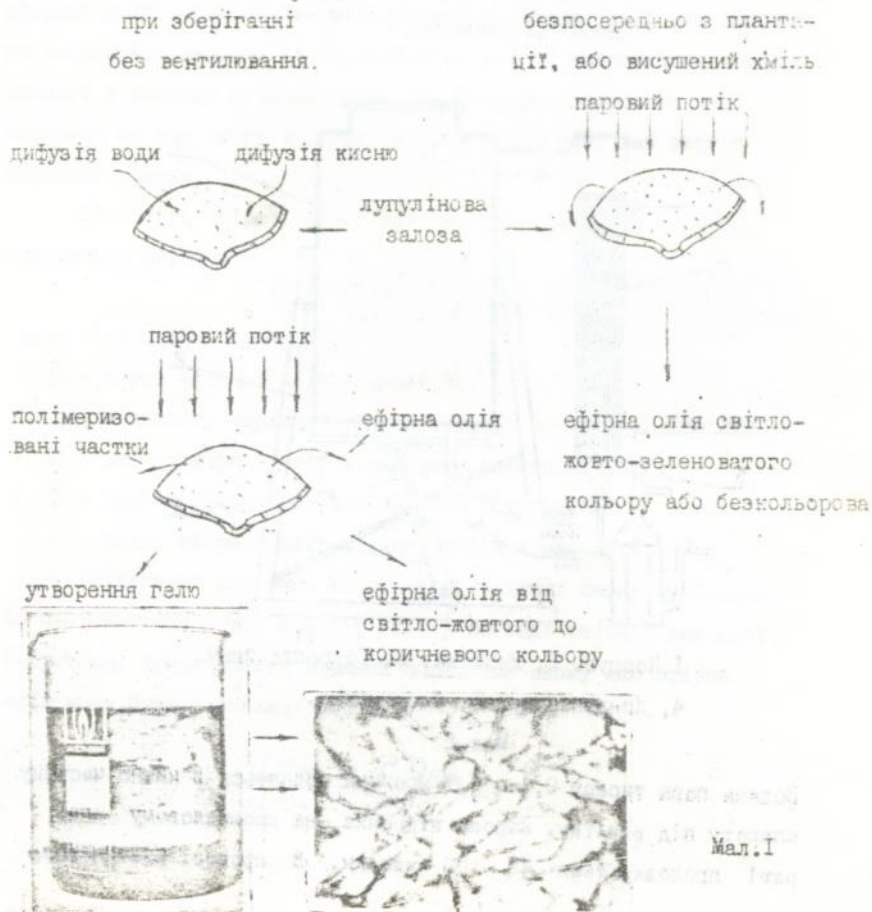
Матеріали дисертації обговорювались та перевірялись

- в Інституті фармакології та токсикології м.Київ при проведенні досліджень активності та нешкідливості корвалдину;
- у Медичному інституті м.Івано-Франківськ при токсикологічних дослідженнях одержаної ефірної олії в 1991 році;
- на конференції керівників хмелегосподарств в 1993 році;
- на 60 науковій конференції Українського державного університету харчових технологій.

Структура і об'єм дисертації. Дисертація складається з двох томів. До першого тому входить вступ та 8 розділів, всього 105 сторінок, таблиць 17, малюнків 29. Список літератури із 105 найменувань, в тому числі 37 зарубіжних, додаток. Другий том включає 4 розділи, 123 сторінки, таблиць 31, малюнків 7.

ДОБУВАННЯ ЕФІРНОЇ ОЛІЇ З ХМЕЛЮ

Ефірна олія разом з гіркими речовинами знаходиться в лупулінових залозах, що розташовані на пелюстках шишок. Ефективним екстрагентом ефірної олії є водяна пара. Найбільший вміст олії в свіжезібраному хмелю. При зберіганні його без вентилявання в результаті окислення та полімеризації в олії можливе утворення гелю. мал.1.

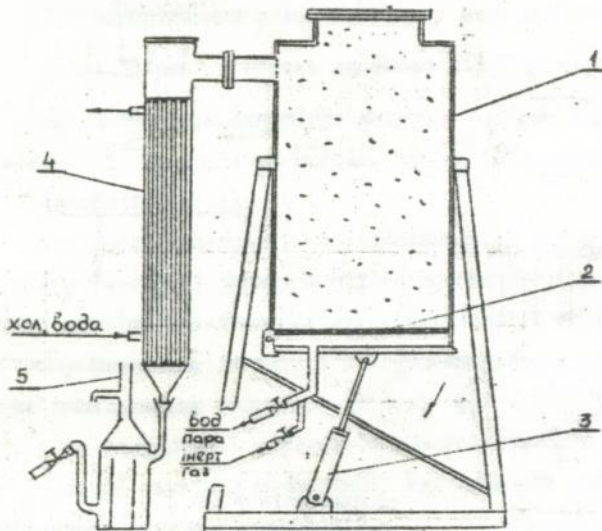


Мал.1

ОДЕРЖАННЯ ЕФІРНОЇ ОЛІЇ ХМЕЛЮ ДИСТИЛЯЦІЄЮ

Процес ведуть в розроблених автором апаратах /мал.2/ в які щільно завантажують хміль. Для зменшення окислення гірких речовин та збереження кольору хмелю перед подаванням пари його продувають інертним газом.

Апарат для одержання ефірної олії
хмелю дистиляцією



1. Корпус. 2. Решітка. 3. Гідропідіймач.
4. Конденсатор. 5. Флорентина.

Мал.2

Водяна пара тиском 0,4 - 0,7 кгс/см² подається в нижню частину апарату під решітку. Парова відгонка на промисловому апараті продовжується 45 - 50 хвилин. В процесі поступового

нагрівання хмелю /шар за шаром/ по всій висоті апарату в головній парового потоку накопичується основна частина ефірної олії. Одночасно з хмелем нагрівається інертний газ /чи повітря/ в якому також накопичується невелика 5-8% кількість ефірної олії. Перед появою конденсату з конденсатора протягом 5-10 хвилин виходить парогазова суміш /пара ефірної олії та інертний газ/ яку барботують у воду для часткового вловлювання ефірної олії. З паровим конденсатом протягом 40-50 хвилин виділяється 80-85% ефірної олії хмелю. Після відокремлення ефірної олії від парового конденсату частина її /0,35-0,5 мл в 1 л/ залишається в конденсаті у вигляді стійкої емульсії. Повторна перегонка цієї емульсії не дає змогу виділити ефірну олію. Вона має статус окремого товару.

Кількість ефірної олії, яку можливо виділити з хмелю, описується виразом:

$$Q_{ед} = \frac{m \cdot M}{100} - \left(\frac{a \cdot Q_{нк}}{100} + \frac{b \cdot m \cdot M}{100 \cdot 100} + \frac{c \cdot m \cdot M}{100 \cdot 100} \right) кг$$

де m - кількість хмелю, кг;

M - вміст ефірної олії в хмелі, %;

$Q_{нк}$ - кількість парового конденсату, л ;

a - вміст ефірної олії в паровому конденсаті, %;

b - втрати ефірної олії з газовою сумішшю, %;

c - вміст ефірної олії в хмелі після відгонки, %.

Збільшення парового конденсату /водяної пари/ не бажане бо приводить до втрат ефірної олії у вигляді стійкої емульсії. Теоретично існує розхід водяної пари, при якому вся ефірна олія може бути у вигляді емульсії

$$\frac{1}{a} \frac{dm_{ед}}{dt} = \frac{dQ_{нк}}{dt}$$

$\frac{dme_o}{dt}$ - кількість ефірної олії, що дифундує із лупуліну в товщі хмелю за одиницю часу;

$\frac{dQ_{\text{ок}}}{dt}$ - кількість парового конденсату, що надходить в хміль за одиницю часу;

Q_1 - кількість ефірної олії в I л конденсату.

Динаміка виділення ефірної олії /мал.3/ з хмелю в процесі парової відгонки описується виразом:

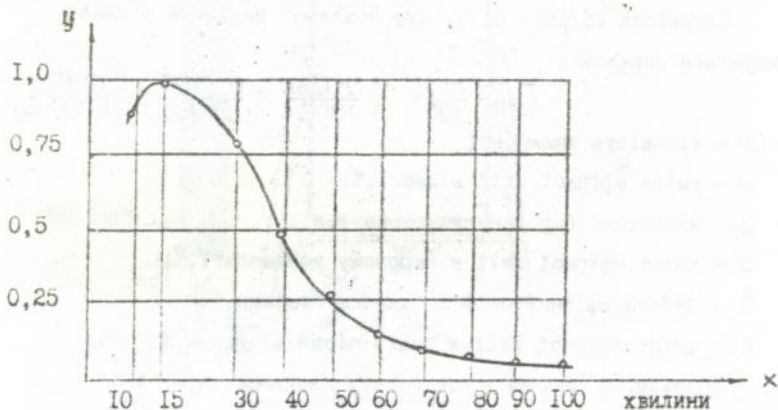
$$y = a \cdot x \cdot e^{-cx} \quad a = 0,19 \quad c = 0,07 \quad \text{при } y = 1 \quad x = -\frac{1}{c}$$

Математична модель одержання ефірної олії з хмелю відгонкою водяною паром.

$$Q_{\text{ео}} = \frac{[38,775 - 2,71 \cdot e^{-0,07x} (x + 14,28)] \frac{\text{мм}^3}{100} \cdot \kappa}{38,25} \text{ кг}$$

де $\kappa = 0,89-0,92$ /коефіцієнт, що характеризує втрати ефірної олії/.

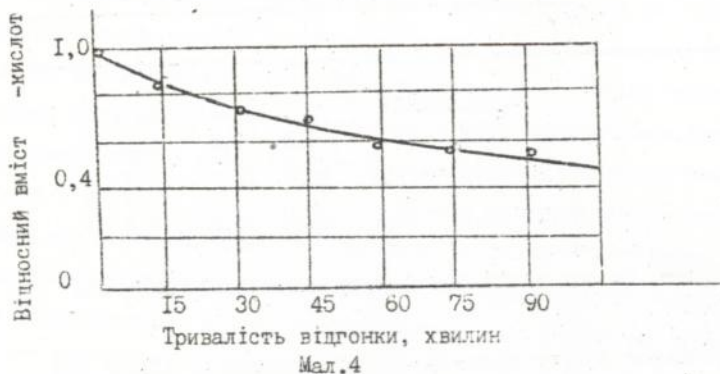
x - період відгонки, хвилини.



Мал.3

Зменшення вмісту альфа-кислот в хмелі /мал.4/, погіршення його якості, описується виразом: $y = e^{-ax}$ $a = 0,01$ при $x = 0$ $y = 1$ /початковий вміст альфа-кислот/, e - основа натуральних логарифмів.

Динаміка окислення альфа-кислот хмелю
при паровій відгонці



В процесі парової відгонки вміст компонентів в ефірній олії змінюється /табл.І/. Остаточний склад ефірної олії залежить від тривалості парової відгонки та сорту хмелю.

Таблиця I

Динаміка виділення компонентів
ефірної олії

Компонент	Тривалість парової відгонки/дистиляції/					
	10	20	30	40	50	60
<u>Свіжезібраний хміль</u>						
Мірцен	66,4	65,8	63,5	52,2	44,8	44
Каріофілен	6,2	6,4	9,0	11,2	18,5	17,0
Гумулен	15,4	15,8	17,9	24,7	30,3	32,2

Продовження таблиці 1

Компонент	Тривалість парової відгонки/дистиляції/					
	10	20	30	40	50	60
<u>Сухий хміль.</u>						
Мірцен	41,0	28,6	23,1	16,8	9,8	5,5
Каріофілен	14,6	20,3	21,9	22,8	24,0	2,6
Гумулен	29,2	34,1	35,1	36,2	38,5	4,5

Мірцен, що має меншу температуру кипіння, відганяється швидше.

Зменшення вмісту альфа-кислот при дистиляції більше 30% протягом 45 хвилин парової відгонки. В той же час гіркість хмелю, згідно таблиці 2, зменшується на 15-20%. Це говорить про неглибоке окислення альфа-кислот і можливість використання хмелю після парової відгонки для приготування пива.

Таблиця 2

Характеристика хмелю після парової
відгонки /дистиляції/

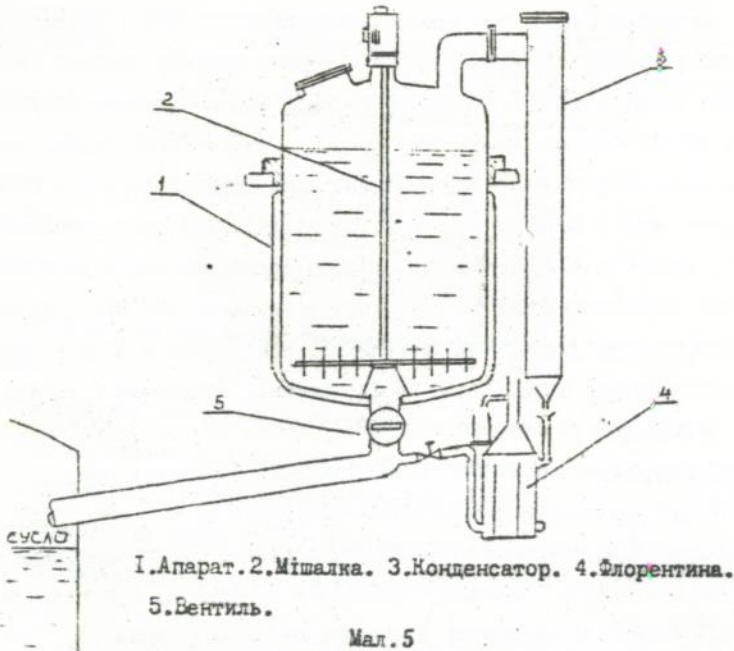
Сорт хмелю	Вміст ефірної олії		Вміст ізосполук при охмелінні води мг/л		Вміст альфа-кислот	
	до відгонки	після відгонки	до відгонки	після відгонки	до відгонки	після відгонки
Поліський	1,8	0,2	129	108,6	6,5	4,2
Сильний	1,76	0,08	102	88	6,2	4,0
Клон-ІВ	0,29	0,9	44,4	37	3,5	2,0

Одержання ефірної олії хмелю гідродистилляцією.

Основним споживачем хмелю є пивзаводи, де він у наявності круглий рік. При кип'ятінні суслу з хмелем основна частина /90%/ ефірної олії попадає в атмосферу разом з водяною паром. Ефірна олія, що залишилась, надає пиву аромат і смак. Таким чином, основна доля ефірної олії потенціально може бути зібрана без погіршення якості пива. Враховуючи, що ефірна олія хмелю утворює стійку емульсію в конденсаті, доцільно не конденсувати весь соковий пар суслосварувального апарату, а спочатку кип'ятити хміль в окремому невеликому апараті /мал.5/, конденсувати водяну пару і відокремлювати ефірну олію на флорентині. Одержання ефірної олії відбувається одночасно з приготуванням водноізомеризованого екстракту хмелю. Процес гідродистилляції проводять при РН-6,9-7,0, що дає змогу підвищити гіркість на 8 - 10%. При необхідності РН екстракту коректують добавкою двувуглекислого натрію. Тривалість гідродистилляції 45 - 60 хвилин. При гідродистилляції втрати альфа-кислот внаслідок окислення відсутні, що значно зменшує собівартість ефірної олії.

Для одержання ефірної олії гідродистилляцією доцільно використовувати хміль із вмістом її не нижче 0,3%. Кількість ефірної олії, яку можливо одержати гідродистилляцією, становить 50 - 60% від вмісту в хмелі. Тривалість кип'ятіння для одержання максимуму гіркості водноізомеризованого екстракту визначається в залежності від хмелепродукту. При використанні гранульованого або брикетованого хмелю кип'ятять протягом 45 хвилин, шишкового - 50 - 60 хвилин.

Апарат для одержання ефірної
олії хмелю гідродистиляцією



Кількісний склад ефірної олії одержаної з хмелю сорту Поліський /що був висушений згідно технології/ такий: мірцен 48 %, каріофілен 12 %, гумулен 28 %.

Собівартість ефірної олії, отриманої способом гідродистиляції з одночасним одержанням водноізомеризованого екстракту хмелю, не залежить від вартості хмелепродукту. Ефірна олія при такому комбінованому способі є додатковим продуктом виробництва пива.

Для одержання ефірної олії гідродистиляцією доцільно використовувати хміль сорту Поліський. В процесі гідродистиляції склад ефірної олії змінюється /табл.3/.

Таблиця 3

Зміна кількісного складу компонентів ефірної олії хмелю при гідродистиляції

	Тривалість гідродистиляції, хвилин					
	10	20	30	40	50	60
Мірцен	46,5	36	31	29,8	25,4	17,1
Каріофілен	12,4	17,3	17,7	20,4	24,6	22,7
Гумулен	26,2	28,2	30,5	36,3	37,1	39,1

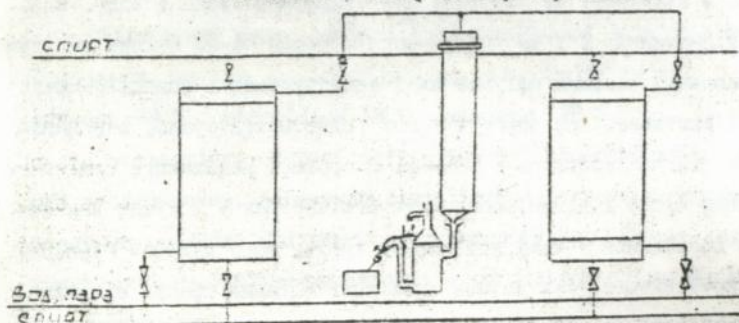
На початковий кількісний склад компонентів та вміст ефірної олії великий вплив мають умови сушіння хмелю та сорт. Порушення технології сушіння може привести до повної втрати ефірної олії.

Згідно розробленої нами технології в апарат завантажують хміль в кількості що потрібна для охміління сусла і воду в співвідношенні 1 : 40 /хміль-вода/. Через 45-50 хвилин виділення основної частини ефірної олії закінчується і водноізомеризований екстракт, при перемішуванні подається в сусло, яке кипіло на цей час протягом 1 години. В процесі подальшого сумісного кипіння сусла і водноізомеризованого екстракту в сусло переходять поліфеноли і інші компоненти хмелю, воно набуває гіркості і піностійкості. На якість пива комбінований процес одержання ефірної олії та водноізомеризованого екстракту не впливає.

ОДЕРЖАННЯ ЕФІРНОЇ ОЛІЇ ХМЕЛЮ В ЕКСТРАКТНОМУ ВИРОБНИЦТВІ

Технологія ґрунтується на паровій відгонці хмелю безпосередньо в екстракторах перед подаванням спирту /мал.б/. Тривалість відгонки 30 хвилин. При пропарюванні в паровий конденсат крім ефірної олії попадають залишки екстракту. В результаті ефірна олія розбавляється екстрактом. Суміш має темно-зелений колір. Для виділення ефірної олії суміш повторно переганяють з водяною паром методом гідродистилації. Для цього ємність наповнюють сумішшю і водою в співвідношенні 1 : 10 і кип'ячать. Ефірна олія разом з водяною паром конденсується в конденсаторі і відокремлюється на флорентині. Після перегонки ефірна олія має світло-жовто-зелений колір і відповідає вимогам ТУ 10.04.06-89. Паровий конденсат, в якому міститься ефірна олія, у вигляді емульсії додається в сусло.

Технологічна схема одержання ефірної
олії хмелю в екстрактному виробництві



1. Екстрактор. 2. Конденсатор. 3. Флорантина. 4. Збірник.

Мал. 6

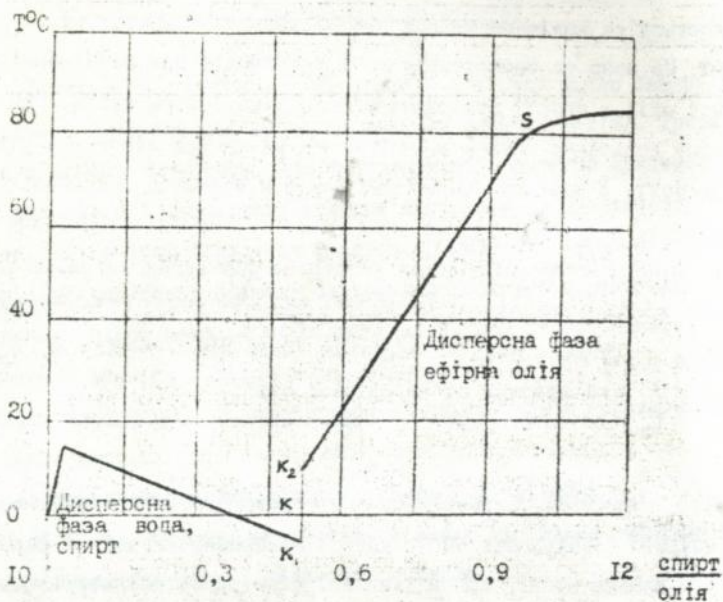
Колоїдні системи ефірної олії та їх очистка.

До складу ефірної олії входить ряд сполук, що легко окислюються та полімеризуються при нормальній температурі та освітленні. Це моно та сесквітерпени. В результаті при розчиненні ефірної олії в спирті утворюється золь і навіть емульсія. При повільному додаванні спирту в олію мають місце два діапазона утворення золі. В першому дисперсною фазою є вода, що присутня в 96 % спирті, в другому ефірна олія /мал.7 /. На співвідношення спирт-олія, при якому змінюється дисперсна фаза, впливає вміст окисленої та полімеризованої частини в ефірній олії. Об'єм ефірної олії V_3 , що утворює золь чи емульсію знаходять з виразу $V_3 = V_0 - V_{сп}$ де V_0 - початковий об'єм ефірної олії;
 $V_{сп}$ - об'єм спирту при розчиненні якого в ефірній олії починає утворюватись золь.

Очистити спиртовий розчин, тобто зробити його істиним, можливо фільтрацією через ядерні мембрани, керамічні фільтри для плазми крові, стерилізаційні фільтри СФ. Фільтрування можливе як під тиском, так і під вакуумом.

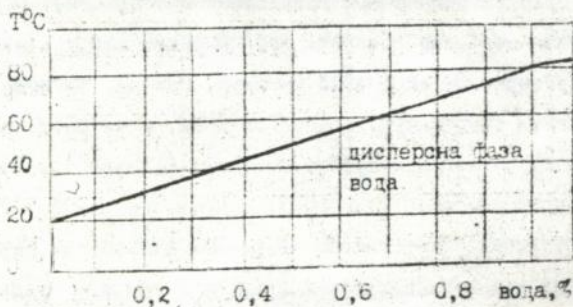
Для утворення істиного розчину потрібне певне співвідношення олії та спирту. В очищеному розчині, якщо співвідношення не було витримане при подальшому розбавленні, можливо знову утворення золі, що говорить про природню властивість ефірної олії утворювати агрегації молекул. Розчин, що зберігався при кімнатній температурі протягом доби, може мати опалесценцію і для її усунення потрібна повторна фільтрація. Втрати ефірної олії при повторній фільтрації спиртового розчину незначні. При приготуванні ліків спиртовий розчин фільтрують безпосередньо перед застосуванням. Зберігають спиртовий розчин аналогічно ефірній олії при мінус 15°C. При інтенсивному змішуванні вода утворює мікроемульсію в ефірній олії, яка зникає при нагріванні/мал.8/.

Утворення золі в системі спирт-ефірна олія жмелю.



Мал. 7

Утворення гідрозолі в ефірній олії жмелю.



Мал. 8

Для одержання ефірної олії, що розчиняється в спирті без утворення золи, потрібно провести повторну перегонку з водяною паром через адсорбент спеціальний. Втрати при цьому можуть досягати 20 %. Це пов'язано з наявністю окислених та полімеризованих молекул, а також труднощі перегонки сесквітерпенів з водяною паром. В перегнаній олії зростає вміст мірицену, зменшується ефірне число. В зв'язку з великими втратами ефірної олії доцільно готувати спиртовий розчин і проводити його очистку фільтруванням. Найбільш ефективним фільтром є стерилізовані пластини СФ, що випускає Тамбовський завод азбесто-керамічних виробів.

Склад та фізико-хімічні властивості

В сортах хмелю, вирощуваних на Україні, вміст ефірної олії становить від 0,2 до 2,5 %. Найбільшими ефіроносцями є наступні сорти: Поліський, Сильний, Слов'янка, Житиц. Найбільш розповсюджений сорт Поліський /200 га/. Перед використанням хмелю для одержання ефірної олії обов'язково проводять визначення її вмісту. Основним сортом / 95 % всіх хмільників / є Клон-ІВ. Вміст ефірної олії в цьому ароматному сорті 0,2 - 0,6%. Встановлено, що для сорту Поліський, який є базовим для одержання ефірної олії / вміст І - 2 %/, економічно доцільно, з точки зору максимального її одержання, збирання врожаю проводити не раніше 5 вересня, при цьому вміст компонентів в ньому і інших сортах свіжезібраного хмелю наступний: /табл. 4/. Ефірна олія одержана із свіжезібраного хмелю, що зберігалася без вентилявання, частково полімеризована.

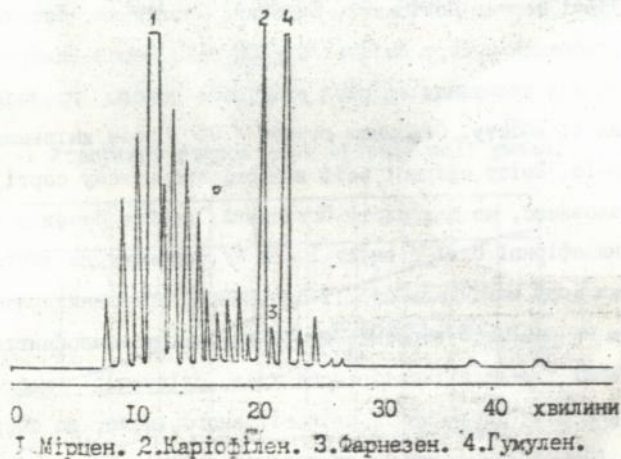
Таблиця 4

Вміст основних компонентів в ефірній
олії в сортах хмелю

	С о р т		
	Клон-ІВ	Поліський	Слов'янка
Мірцен	44-50	65-71	60-65
Каріофілен	5-7	7-10	5-8
Гумулен	20-22	18-20	14-16
Фарнезен	15-17	-	9-12

Визначення компонентів в ефірній олії проводять газо-рідинною хроматографією /мал.9/.

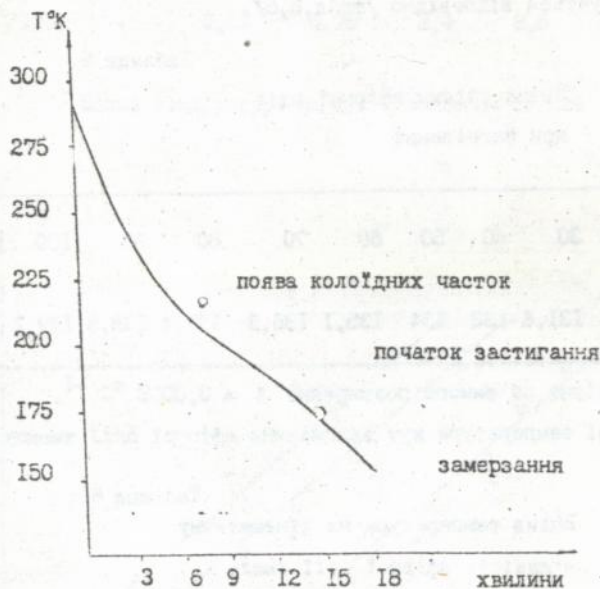
Хроматограма ефірної олії хмелю



Мал.9

Встановлено, що ефірна олія розчиняє полістирол. В 100 грамах олії розчиняється 15 г полістиролу. Питома вага розчину 0,8578 г/см³. Ефірна олія не має фіксованої температури застигання, що видно з побудованої діаграми охолодження /мал.10/.

Діаграма охолодження ефірної олії жмелю



Мал.10

Важливим ознакою ефірної олії є її кислотне число та ефірне. При використанні ефірної олії в медицині кислотне число не повинно перевищувати 5,0, ефірне число бути в межах 20-70.

Як показали дослідження кислотне число ефірної олії

в сортах вирощуваних на Україні не перевищує 3,0, найчастіше буває не більше 1,0, що є ознакою високої якості. Ефірне число лежить в межах 20-85. Ефірна олія одержана з свіжезібраного хмелю має світло-жовто-зеленуватий колір, або безкольорова. Олія, що йде на приготування корвалдину, має ефірне число в межах 20-70. При нагріванні об'єм ефірної олії збільшується, а в'язкість зменшується відповідно /табл.5,6/.

Таблиця 5

Зміна об'єму ефірної олії
при нагріванні

Температура, °C	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Об'єм олії в мл	131	131,6	132	134	135,1	136,3	137,4	138,6	139,2

Коефіцієнт об'ємного розширення $\beta = 0,0008 \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$.

При зростанні температури кут заломлення ефірної олії зменшується /мал.11/.

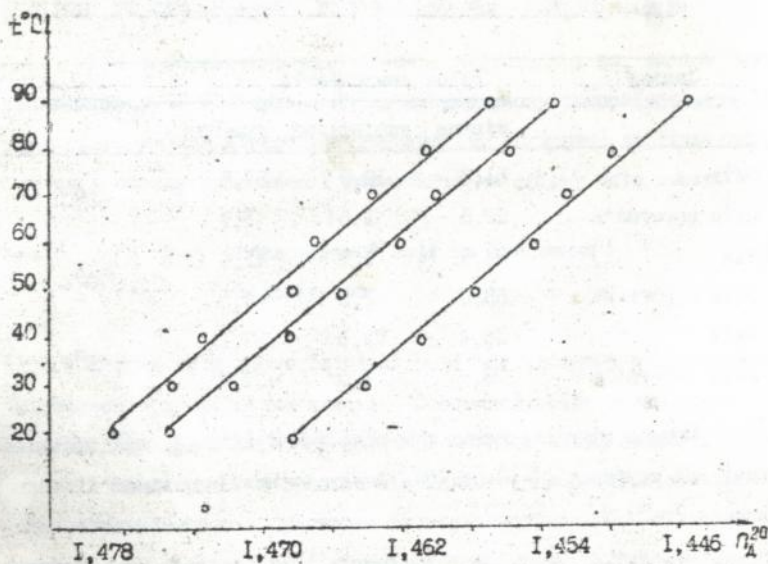
Таблиця 6

Вплив температури на кінематичну
в'язкість ефірної олії хмелю

Температура	Кінематична в'язкість, мм ² /сек				
20	1,25	1,41	11,3	24,45	73,3
30	1,19	1,25	10,4	17,66	46,8
40	1,1	1,19	8,25	12,84	40,3
50	1,01	0,91	6,41	9,59	31,8
60	0,94	0,89	4,9	7,24	24,5

Температура	Кінематична в'язкість, мм ² /сек				
70	0,91	0,83	4,3	5,81	17,7
80	0,86	0,78	3,9	5,04	14,7 ^o
90	0,83	0,76	3,7	3,82	12,2
100	0,83	0,76	3,4	3,6	11,3

Вплив температури на кут заломлення світла



Мал. II

Встановлено, що питома активність радіонуклідів лежить в межах $1,6 \cdot 10^{-9}$ - $6 \cdot 10^{-10}$ кюри на кг /1990 р./ Зразки ефірної олії отримувались з хмелю різних районів Житомирської області. Це дозволяє використовувати її в медицині та інших галузях.

Для оптимізації вмісту компонентів використовується перегонка під вакуумом /табл.7/. При цьому температура в охолоджувачі мінус 15°C , розрідження не менше $0,02$ кгс/см 2 . Перегнана олія без гмлюру.

Таблиця 7

Перегонка ефірної олії хмелю під вакуумом.

Початковий вміст компонентів:

мірцен 61,6% ; каріофілен 7,4%, гумулен 23,7%.

Зразок	Вміст компонентів			T $^{\circ}\text{C}$ перегонки
	мірцен	каріофілен	гумулен	
Олія	51,8	10,3	31,6	65 $^{\circ}\text{C}$
Олія перегнана	89,5	1,64	1,9	
Олія	34,9	16,7	41,4	70 $^{\circ}\text{C}$
Олія перегнана	83,8	2,2	4,5	
Олія	18,4	23,0	57,1	75 $^{\circ}\text{C}$
Олія перегнана	78,7	4,0	7,7	

Проведені дослідження при зберіганні ефірної олії протягом року при температурі мінус 15°C показали незначні зміни її якості /табл.8/.

Параметри визначались на початку року та кварталу. Вміст компонентів на початку і в кінці року.

Характеристика ефірної олії при зберіганні. $T = -15^{\circ}\text{C}$

0

Питома вага, г/см ³	Кут заломлення при 20 ⁰	Кислотне число	Ефірне число	Мірцен	Гумулен	Каріофілен
0,815	1,470	0,3	33,1	62,1	23,7	8,8
0,815	1,470	0,4	33,2			
0,817	1,471	0,4	33,2			
0,819	1,473	0,5	33,3			
0,823	1,474	0,55	33,3	60,3	24,5	9,1

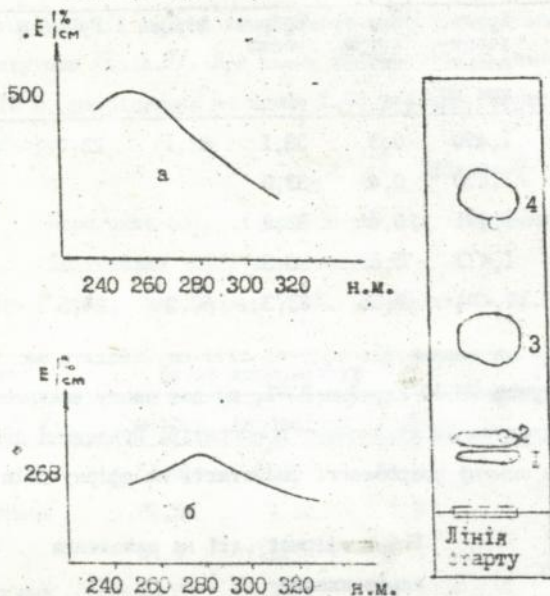
Зміна параметрів ефірної олії не виходить за вимоги Технічних умов ТУ ІО Україна 2-91, що дає змогу використовувати її для приготування лікарських препаратів. Приведені дослідження лягли в основу розробленої фармстатті на ефірну олію хмелю.

Вплив ефірної олії на окислення альфа-кислот

Ефірна олія хмелю та гіркі речовини, зокрема альфа-кислоти, містяться в дупулінових залозах. В процесі збереження хмелю кисень дифундує в середину залози і окислює альфа-кислоти. Ефірна олія прискорює цей процес. Встановлено, що фракція з кисневими сполуками більш прискорює процес окислення чим вуглеводнева фракція ефірної олії. Окислені фракції альфа-кислот /мал.12/ розділяли методом тонкошарової хроматографії, концентрації визначали шляхом дослідження оптичної щільності

в луговому метанолі.

Спектри поглинання в УФ - світлі окислених компонентів альфа-кислот. Хроматограма в тонкому шарі



а.б. Окислені компоненти альфа-кислот з максимумом поглинання при 257 н.м. та 278 н.м. відповідно.

в. Хроматограма в тонкому шарі.

І.2. Неохарактеризовані тверді смоли.

3. Окислений продукт max. 257 н.м. $R_f = 0,55$

4. Окислений продукт max. 278 н.м. $R_f = 0,68$

Компонент 4 та альфа-кислоти мають однаковий R_f , тому при аналізі хмелю, що довго зберігався, на вміст альфа-кислот слід визначати максимум поглинання який для альфа-кислот становить 324 н.м.

Формули для визначення вмісту окислених компонентів C_{27} хмелі мають вигляд:

$$K_{257} = \frac{D \cdot P}{500 \cdot H} \% \quad K_{278} = \frac{D \cdot P}{268 \cdot H}$$

де D - оптична щільність досліджуваного розчину;
 P - розбавлення;
 H - зразок хмелю в г.

Коефіцієнт екстинції для компоненту 3 дорівнює 500,
 для компоненту 4 - 268. /Laws, Guinness 1976 /.

Обладнання для виробництва ефірної
 олії хмелю

Для виробництва ефірної олії розроблені апарати для парової відгонки хмелю дистиляцією /табл.9/ та гідродистиляцією.

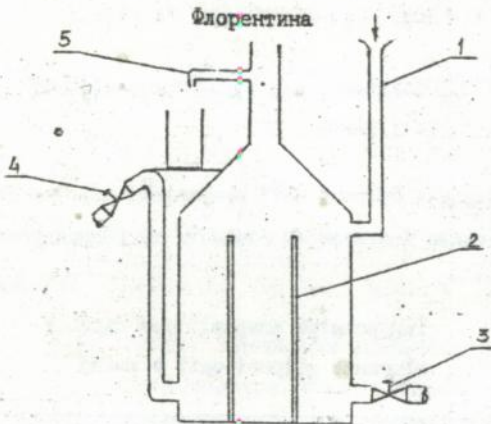
Таблиця 9

Типорозміри апаратів для парової
 відгонки ефірної олії з хмелю

Діаметр, м	Вага апарату, кг	Висота, м	Завантаження свіжезібраного хмелю, кг	Тривалість відгонки, хв
600	377	2,6	50-55	25-30
1000	925	3,0	130-150	35-40
1500	1420	3,6	500-550	45-50

Апарати виготовлені з титану і входять до комплексу переробки хмелю, що включає: 1. Апарат для одержання ефірної олії паровою відгонкою хмелю. 2. Пароутворювач Д-721. 3. Сушарка СХК-03.

Апарат для одержання ефірної олії гідродистиляцією розрахований на 25 кг сухого хмелю і 550 л води. Загальний об'єм апарату 662 л. Мішалка має 56 обертів на хвилину. Матеріал апарату - титан. Всі апарати, по розробленій нами документації, виготовляє Бердичівський завод "Прогрес". Для відокремлення ефірної олії від конденсату розроблена флорентина (мал.ІЗ/ємність 30 л та 50 л, що входить до складу апаратів для одержання олії.



1. Вхідний трубопровід. 2. Перегородки. 3. Кран для спорохнення флорентини. 4. Кран для зливання ефірної олії.
5. Патрубок для зливання ефірної олії.

ТЕХНІЧНІ УМОВИ НА ЕФИРНУ ОЛІЮ ХМЕЛЮ

Ефірна олія хмелю використовується в різних галузях господарства - медицині, парфюмерії, харчовій промисловості. В зв'язку з різними вимогами нами розроблені Технічні умови ІО,04.06-89 /табл.ІО/ для ефірної олії, що використовується в харчовій та парфюмерній промисловості, а також Технічні умови ТУ ІО Україна 2-9 /табл.ІІ/ для медицини.

Таблиця ІО

Характеристика ефірної олії хмелю
ТУ ІО 04.06-89

Показник	Значення
Кислотне число, мг, КОН не більше	5,0
Ефірне число мг, КОН	15-70
Густина г/см ³	0,83-0,9
Показник заломлення при 20°C	1,47-1,49
Розчинність	І частина ефірної олії повинна розчинятися ІО частинами 96% етилового спирту
Зовнішній вигляд та колір	Прозора рухома рідина від світло-жовто-зеленого до світло-коричневого кольору
Запах	Специфічний, свіжезібраних шишок.

Таблиця II

Характеристика ефірної олії хмелю
ТУ ІО Україна 2-91

Показник	Зразки ефірної олії		
	I	II	III
Мірцен, %	45-56	5-25	60-95
Каріофілен, %	7-15	15-35	1-5
Гумулен, %	12-30	45-65	2-10
Кислотне число мг, KOH не більше	5,0	5,0	5,0
Ефірне число мг, KOH	20-70	25-35	25-85
Густина г/см ³	0,81-0,89	0,83-0,9	0,795-0,81
Показник заломлен- на при 20°C	1,475-1,49	1,47-1,495	1,465-1,475
Розчинність	I частина ефірної олії розчиняється в 10 частинах 96% етилового спирту		
Зовнішній вигляд та колір	Прозора рюхома рідина від світло-жовто-зеленоватого до світло-жовтого, або безкольорова	Прозора рідина від світло-жовтого до світло-жовтого, або безкольорова	Прозора легкорюхома рідина, безкольорова, або світло-жовто-зеленувата

Технічними умовами не передбачена перевірка кожного зразка олії по наступним визначеним нами параметрам:

1. Температура застигання мінус 100°C.
2. Температура кипіння 220°C.
3. Коефіцієнт об'ємного розширення 0,0008 °C⁻¹

- | | |
|--|------------------------------|
| 4. Кінематична в'язкість | 1,6 - 2 мм ² /сек |
| 5. Обертання площини поляризації
світла | -5° + 7,5° |

На емульсії олії хмелю розроблені ТУ ІО Україна 4-91.

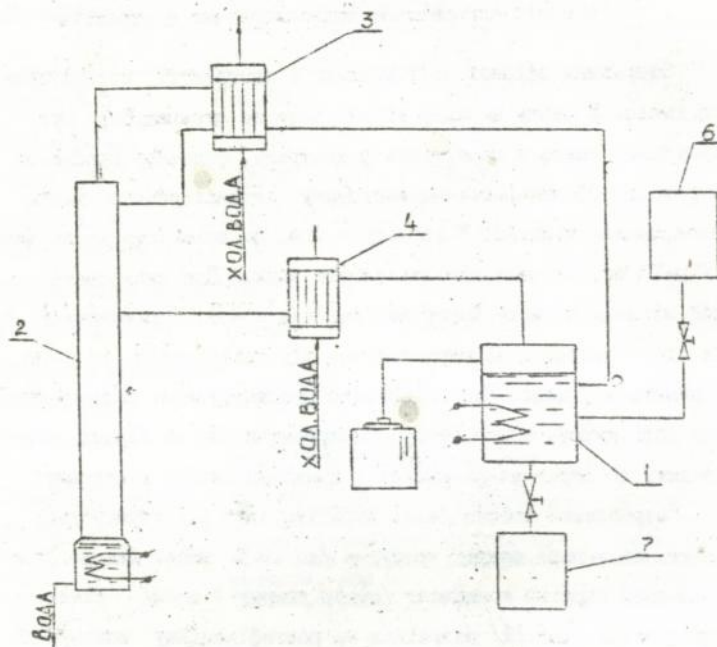
Спосіб випаровування водноспиртових екстрактів

Одержання ефірної олії можливе з екстрактів свіжезібраного хмелю. В цьому випадку ефірна олія не втрачається при висушуванні хмелю і переходить в екстракт. Основною проблемою при реалізації використання екстракту свіжезібраного хмелю є випаровування місцели. В зв'язку з тим, що вологість хмелю висока /75-78 %/, місцела містить багато води. При випаровуванні такої місцели в першу чергу виділяється спирт. Нерозчиненні у воді гіркі речовини відокремлюються від поліфенолів, що добре розчиняються у воді. Для подальшого концентрування розчину потрібно збільшувати температуру випаровування. Це не бажано, бо приводить до втрат альфа-кислот і зниження якості екстракту.

Розроблений спосіб /а.с. І5267І4, І989 р./ ґрунтується на тому, що в парі спирту присутня /до І8 %/ вода. Для реалізації способу паровий конденсат /суміш спирту і води/ після випаровування /мал.І4/ подається на ректифікаційну колону де збільшується концентрація спирту /вода виводиться з кубовими залишками/. Частина спирту після колони повертають назад в випарник. Така циркуляція спирту $Q_{сп}$ дає змогу безперервно виводити воду з розчину при оптимальній температурі і вакуумі.

$$Q_{сп} = m_n(y_c - y_b)$$

де m_n - паровий потік
 U_c - мольна доля спирту в парі
 U_B - мольна доля води в парі.



1. Випарник. 2. Ректифікаційна колона. 3.4. Конденсатор
 5. Вакуумний насос. 6. Ємність з екстрактом. 7. Збірник
 випареного екстракту.

Мал.14

Пастеризація свіжезібраного хмелю.

Показники	Хміль до пастеризації		Хміль після пастеризації	
	1	2	3	4
температура пастеризації	-	75	80	85
тривалість пастеризації, хв	-	15	10	5
вологість	78,6	78,5	77,7	77,4
вміст в % до маси СР:				
загальні смоли	22,9	22,8	23,0*	22,7
загальні м'які смоли	19,8	19,3	19,6	19,4
тверді смоли	3,1	3,6	3,4	3,3
альфа-кислоти	8,9	5,4	4,8	3,8
ізо-альфа-кислоти	0,8	3,7	4,4	5,3
бета-кислоти	6,7	6,2	6,4	6,6
активність ферментів од/г:				
аскорбінооксидаза	75,0	0	0	0
поліфенолксидаза	125,0	0	0	0
пероксидаза	2985,0	60	0	0
ефект пастеризації, %:				
на середовищі Чапека	-	80	85	90
на м'ясо-пептонному агарі	-	90	95	100

Дослідження по зберіганню пастеризованого хмелю протягом року показують, що якісний та кількісний склад гірких речовин, поліфенолів та вміст ефірної олії не змінюється.

Економічна ефективність

І кг ефірної олії хмелю по неофіційним даним коштує 2,8 тис. марок /І тона сухого хмелю 5-9 тис.марок/. Із однієї тони свіжезібраного хмелю можна добути 2,5.- 3 кг ефірної олії. В перерахунку на І тону сухого хмелю становить 8 - 10 кг ефірної олії, тобто 22 - 28 тис.марок.

ВИСНОВКИ

1. Досліджений процес одержання ефірної олії хмелю паровою відгонкою. Визначені оптимальні умови ведення процесу із частковим збереженням якості хмелю необхідним для подальшого використання в пивоварінні.

- Тривалість парової відгонки 45-50 хвилин

- Співвідношення кількості парового конденсату і хмелю за період відгонки $0,3 - I/ : I$.

- Відповідність завантаженої в апарат маси хмелю потужності сушіння.

- Продування завантаженого хмелю інертним газом перед паровою відгонкою.

2. Встановлено і вперше спостерігалось утворення гелю в ефірній олії при добуванні її із свіжезібраного хмелю.

3. Визначена динаміка виділення ефірної олії при паровій відгонці. Процес описується рівнянням:

$$y = a \cdot x \cdot e^{-cx} \quad a = 0,19 \quad c = 0,07$$

$$\text{при } y = I \quad x = -\frac{I}{c}$$

4. Визначена зміна вмісту альфа-кислот в хмелі при паровій відгонці. Процес описується рівнянням:

$y = e^{-ax}$ $a = 0,01$ x - тривалість відгонки.

5. Розроблений технологічний промисловий регламент ПР-14.01-93.

6. Розроблені методи очистки ефірної олії та спиртових розчинів. Показано, що ефективними фільтрами є: стерилізаційні спластини СФ; ядерні мембрани; керамічні фільтри.

7. Розроблені апарати для виробництва ефірної олії хмелю паровою відгонкою з завантаженням 55 кг, 150 кг, 500 кг свіжезібраного хмелю. Креслення передані на завод "Прогрес"/м. Бердичів/.

8. Визначені властивості ефірної олії та параметри основних компонентів, що ввійшли в ТУ 10.04.06-89, ТУ 10 Україна 2-91, ТУ 10 Україна 4-91.

9. Розроблена фармацевтична стаття на ефірну олію хмелю №42У-48-94

10. Вироблена дослідна партія ефірної олії хмелю.

11. Ефірна олія хмелю ввійшла до складу рецептів горілки "Житомир", лосьону "Азарт", бальзаму для волосся "Тімікон".

Проведені дослідження дали змогу разом з Інститутом фармакології та токсикології /м. Київ/ і Акціонерною фірмою "Фармак" /м. Київ/ розробити новий лікарський препарат корвалдин, до складу якого входить ефірна олія хмелю. В 1992 році випущено 2,2 млн. упаковок, в 1993 році - 6 млн. упаковок.

Таким чином виконане державне завдання Р-245 Р.М. України від ЗІ.05.88 р. В роботі викладені науково обгрунтовані технічні і технологічні рішення по розробці технології та устаткування для виробництва ефірної олії хмелю і її застосування в фармацевтичній та бродильній промисловостях. Реалізація цих рішень дає економічний ефект в розмірі 42 млн.крб на рік / в цінах 1992р/ і тим самим вносить значний вклад в науково-технічний прогрес в харчовій і медичній промисловостях. Створена нова підгалузь в хмелярстві.

Зміст роботи викладений в наступних публікаціях.

1. Любченко В.Я. Количественное определение ксантогумола в хмеле и экстрактах. Ферментная и спиртовая промышленность, 1982. - № 5. - С.16-17.
2. Любченко В.Я. Влияние водорастворимых компонентов хмеля на изомеризацию альфа-кислот. Ферментная и спиртовая промышленность, 1983. - № 8. - С.28-29.
3. Любченко В.Я., Ежов И.С., Дебой М.С. Изомеризация альфа-кислот молотого гранулированного хмеля. 1984. - № 3. - С.13-16.
4. Ежов И.С., Калашникова А.М., Любченко В.Я. Растворение свежесобранного хмеля в непрерывном потоке. Ферментная и спиртовая промышленность. 1985. - № 5. - С.13-18.
5. Любченко В.Я., Ежов И.С. Влияние эфирного масла на окисление альфа-кислот хмеля. Ферментная и спиртовая промышленность. 1986. - № 2. - С.28-29.
6. Ежов И.С., Емельянова З.И., Любченко В.Я. Водноизомеризованный экстракт и эфирные масла хмеля. Пищевая промышленность. 1989. - № 2. - С.41-44.
7. Любченко В.Я. Способ выпаривания водноспиртовых экстрактов. А.с. 1626714. 1989.
8. Любченко В.Я. Технические условия на эфирное масло хмеля ТУ 10.04.06-89.
9. Любченко В.Я. Технические условия на эфирное масло хмеля чистое. ТУ 10 Украина 2-91.
10. Любченко В.Я. Технические условия на эмульсию масла хмеля ароматную ТУ 10 Украина 4-91.
11. Любченко В.Я. Промысловий регламент на виробництво ефірної олії хмелю ПР-14.01-93.

12. Любченко В.Я., Жилеев В.Т., Брєв В.Я., Левицкая Л.И., Муртазаева А.В., Токарь Н.Ф., Дедушко Н.Н. Фармстатья на эфирное масло хмеля. ВЭС- 42У- 48- 94.

13. Любченко В.Я. Засіб здобування ефірної олії з рослинної сировини, переважно хмелю і пристрій для його здійснення. Патент України. № 2170.

14. Любченко В.Я. Одержання ізомеризованого ароматизованого екстракту хмелю. Депон. ГНТБ України. 27.01.94. № 205. Ук -94.

15. Любченко В.Я. Використання ефірної олії хмелю. Депон. ГНТБ України. 27.01.94. № 207. Ук -94.

16. Любченко В.Я. Економічна ефективність виробництва ефірної олії хмелю. Депон. ГНТБ України. 27.01.94. № 208. Ук -94.

17. Любченко В.Я. Розробка обладнання для виробництва ефірної олії хмелю дистиляцією та гідродистиляцією. Депон. ГНТБ України. 27.01.94. № 209. Ук -94.

18. Любченко В.Я. Оптимізація складу ефірної олії хмелю. Депон. ГНТБ України. 27.01.94. № 210. Ук -94.

19. Любченко В.Я. Розробка математичної моделі одержання ефірної олії хмелю дистиляцією. Депон. ГНТБ України 27.01.94. № 211. Ук -94.

20. Любченко В.Я. Одержання олії хмелю в екстрактному виробництві. Депон. ГНТБ України. 27.01.94. № 212. Ук -94.

21. Любченко В.Я. Дослідження якості ефірної олії хмелю при зберіганні. Депон. ГНТБ України. 27.01.94. № 213. Ук -94.

22. Любченко В.Я. Ефірна олія хмелю. Депон. ГНТБ України. 27.01.94. № 214. Ук -94.

23. Любченко В.Я. Полімеризація ефірної олії в свіжозібраному хмелі при зберіганні його без вентилявання. Депон. ГНТБ України. 27.01.94. № 215. Ук -94.

24. Любченко В.Я. Спосіб випаровання водноспиртових екстрактів. Депон.ГНТБ України 27.01.94. № 216. Ук - 94.
25. Любченко В.Я. Одержання ефірної олії хмелю гідродистиляцією. Депон.ГНТБ України 27.01.94. № 217. Ук - 94.
26. Любченко В.Я. Одержання ефірної олії хмелю дистиляцією. Депон.ГНТБ України 27.01.94. № 218. Ук - 94.
27. Любченко В.Я. Властивості ефірної олії хмелю. Депон. ГНТБ України 27.01.94. № 219. Ук - 94.
28. Любченко В.Я. Дослідження процесу одержання ефірної олії хмелю дистиляцією. Депон.ГНТБ України 27.01.94. № 220. Ук - 94.
29. Любченко В.Я. Очистка спиртових розчинів ефірної олії хмелю. Депон.ГНТБ України 27.01.94. № 221. Ук - 94.
30. Любченко В.Я. Розробити та впровадити парову відгонку ефірної олії з хмелю. Заключний звіт 1993. Укр. ІНТЕІ № 0292 U 000587.
31. Любченко В.Я. Коллоидные растворы эфирного масла хмеля. Экотехнологии и ресурсосбережение. № 3, 1994.
32. Любченко В.Я. Масло эфирное хмеля. Экотехнологии и ресурсосбережение. № 3, 1994.

462809

AB 29.832

AB 29.832

