УДК 635.757:665.52

Е.В. Горбунова

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ЦЕЛЫХ РАСТЕНИЙ ФЕНХЕЛЯ ОБЫКНОВЕННОГО

Разработана и предложена технология комплексной переработки растений фенхеля обыкновенного, основанная на паровой дистилляции сырья, экстрагировании водно-спиртовыми растворами твердых отходов после паровой дистилляции с целью получения эфирного масла и водно-спиртовых экстрактов. Исследованы и предложены для использования другие виды отходов – дистилляционная вода и шрот.

При этом было проведено изучение динамики накопления эфирного масла в растениях фенхеля обыкновенного сорта «Мэрцишор» по фазам вегетации; определен оптимальный срок уборки растений для получения максимального количества эфирного масла; изучены отходы после извлечения эфирного масла и получены новые целевые продукты для пищевой, парфюмерно-косметической и фармацевтической промышленности.

Фенхель обыкновенный, технология, комплексная переработка, эфирное масло, водно-спиртовой экстракт.

Введение

В настоящее время значительно повышается спрос на натуральные душистые вещества, пищевые и ароматические добавки. Фенхель обыкновенный является исходным сырьем для получения ряда душистых веществ, составляющих основу современной парфюмерии и косметики, широко используется в пищевой промышленности как ароматизатор или специя и является основой многих медицинских препаратов.

Фенхель обыкновенный (*Foeniculum vulgare Mill.*) – это многолетнее, в культуре двулетнее травянистое растение из семейства Сельдерейных (*Apiaceae*) высотой до 2 м. Листья многократно перисто-рассеченные. Цветки мелкие, золотисто-желтые образуют сложный двойной многолучевой зонтик. Плоды фенхеля ароматные, зеленовато-бурые или серо-зеленые, голые, ребристые, крупные, продолговатые, почти цилиндрические вислоплодники, которые при созревании легко распадаются на два полуплодика [1].

В промышленности перерабатывают плоды фенхеля, но из-за неравномерного созревания и их осыпания, приводящего к значительными потерям при уборке, в 1970 г. были проведены исследования по переработке целых растений, однако качество эфирного масла из целых растений отличалось от масла из зрелых плодов (содержание анетола – основного компонента – было менее 60 % и не удовлетворяло стандарту качества эфирного масла фенхеля) [2].

Следует отметить, что все технологии переработки фенхеля обыкновенного целыми растениями носят скорее поисковый характер, чем рекомендательный, об этом свидетельствует то, что в каждой информации внимание уделялось только выходу эфирного масла. Предложенная технология комплексной переработки целых растений фенхеля, безусловно, позволяет использовать полнее исходное сырье, варьировать в зависимости от потребности получения целевого продукта.

Как известно, переработка растительного сырья для получения продукции разного качества и использования сопровождается получением значительного количества отходов на всех стадиях переработки. В связи с этим проблема комплексной переработки эфиромасличного и лекарственного сырья с использованием ресурсосберегающих технологий, которые включают в хозяйственный оборот первичные и вторичные отходы производства, приобретает особую актуальность и практическую значимость [3].

Такой подход к переработке растительного сырья вызывает потребность в проведении комплексных исследований по изучению исходного эфиромасличного сырья, отходов его переработки, а также совершенствованию способов получения эфирного масла, экстрактов и других биологически активных веществ. Особое внимание в настоящее время уделяется разработке экологически безопасных и малоотходных технологических схем комплексной переработки растительного сырья.

Отсутствие исследований по изучению комплексного использования растений фенхеля обыкновенного привело к необходимости более подробного изучения биохимического состава сырья и разработке технологии комплексной переработки фенхеля, которая должна обеспечить наиболее полное извлечение биологически активных веществ разного спектра действия.

Цель исследования – разработать технологию комплексной переработки сырья фенхеля обыкновенного (*Foeniculum vulgare Mill.*), обеспечивающую рациональное использование сырья, высокий выход качественного эфирного масла и получение новых продуктов.

В соответствии с поставленной целью решались следующие **задачи**:

– изучить динамику накопления эфирного масла в растениях фенхеля в течение вегетационного периода в условиях юга Украины;

– изучить распределение эфирного масла по органам растения;

– определить оптимальные сроки уборки сырья целыми растениями;

– разработать технологию получения экстрактов из отходов переработки сырья фенхеля обыкновенного способом дистилляции.

Объект и методы исследования

Исследования проводились в течение 2011–2012 гг. на кафедре технологии и оборудования производства жиров и эфирных масел в Южном филиале национального университета биоресурсов и природопользования Украины «Крымский агротехнологический университет» и в научной лаборатории качества сырья и продуктов переработки ИЕЛР НААН Украины, в настоящее время. Институт сельского хозяйства Крыма.

Объект исследования – целые растения фенхеля обыкновенного (*Foeniculum vulgare Mill.*) срезанные на уровне зеленного листа и произрастающие на юге Украины, а также его дистиллят, эфирное масло, дистилляционная вода, водные и водно-спиртовые экстракты, отходы после извлечения эфирного масла.

Определение массовой доли эфирного масла в сырье осуществляли дистилляцией на установке Гинзберга и Клевенджера путем перегонки с водяным паром [4]. Отбор проб эфирного масла фенхеля, дистилляционной воды и полученных экстрактов для проведения анализов осуществляли по ГОСТ 30145-94. Качественный состав эфирного масла, дистилляционной воды, водно-спиртовых экстрактов и их количественное содержание компонентов устанавливали методом ГЖХ-анализа (хроматограф «Кристалл 2000 М», капиллярная кварцевая колонка ПЭГ-20 М). Идентификация компонентов произведена в режиме программирования температур и газа [5]. Влажность сырья определяли по ГОСТ 28606-90. Определение выхода экстрактивных веществ отходов фенхеля осуществляли исчерпывающей экстракцией, которая заключалась в предварительном и окончательном упаривании их на водяной бане с последующим выдерживанием в термошкафу и окончательным взвешиванием остатка. Результат определялся в процентах к исходной массе материала [6].

Определение массовой доли флавоноидов в экстракте отходов фенхеля в пересчете на рутин определяли по принятой методике для растительного сырья [7], качественный анализ дубильных веществ проводили с помощью качественных реакций, а количественное определение – методом окислительно-восстановительного титрования [6], для обнаружения аскорбиновой кислоты использовали титриметрический метод [6]. Продукты, полученные из фенхеля обыкновенного – эфирное масло, экстракты (водные и водно-спиртовые), анализировали по общепринятым методикам [7]. Помимо количественной оценки выхода и динамики получаемые продукты анализировали органолептическими, физико-химическими и биохимическими методами. При анализе экстрактов и эфирных масел определяли цвет, запах, плотность, показатель преломления и компонентный состав целевых продуктов [6, 7].

Результаты и их обсуждение

Проведенные исследования были направлены на определение технической спелости сырья фенхеля обыкновенного и изучение динамики накопления эфирного масла и биологически активных веществ в разных органах растения в разные фазы вегетации.

Фазы развития растений фенхеля, содержание эфирного масла и биологически активных веществ определяли, начиная от фазы стеблевания до фазы полной спелости плодов на центральном зонтике.

Фазы вегетации растений фенхеля обыкновенного следующие:

– стеблевание – процесс образования стеблей;

– бутонизация – формирование цветков в зонтиках;

– начало цветения центральных зонтиков – в зонтиках у 10 % растений раскрывшиеся цветки;

– полное цветение центральных зонтиков – в зонтиках у 75 % растений раскрывшиеся цветки;

– молочная спелость плодов на центральном зонтике – у 10 % растений в зонтиках начинается созревание плодов, при раздавливании эндосперма плодов выступает густая бело-молочная жидкость;

– молочно-восковая спелость плодов центрального зонтика – фаза созревания плодов фенхеля, при которой эндосперм не раздавливается, а легко режется у 10 % растений;

– восковая спелость плодов центрального зонтика – фаза созревания плодов фенхеля, при которой эндосперм не раздавливается, а легко режется у 75 % растений;

– полная спелость плодов центрального зонтика – завершающая фаза созревания плодов, имеют окраску зрелых плодов.

Установлено, что для фазы бутонизации характерно минимальное количество эфирного масла (рис. 1), а максимальное – для фазы молочно-восковой спелости плодов на центральном зонтике. Таким образом, фазой технической спелости растений фенхеля, т.е периодом максимального накопления эфирного масла, является фаза молочно-восковой спелости плодов на центральном зонтике. На основании полученных данных для промышленной переработки фенхеля целыми растениями рекомендуется использовать надземную часть растений, срезанную в фазу молочно-восковой спелости плодов на центральном зонтике.

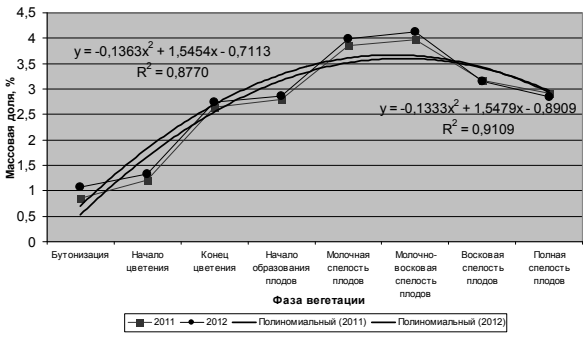

Рис. 1. Содержание эфирного масла в растениях фенхеля в разные стадии вегетации

Эфирное масло из целых растений фенхеля представляет собой бесцветную или слегка желтоватую жидкость с характерным запахом фенхеля, по вкусу сладковатый с горьковатым привкусом. Относительная плотность – от 0,950 до 0,963 г/см^3, показатель преломления от – 1,5300 до 1,5350 при температуре 20 °С. Типичная хроматограмма эфирного масла фенхеля из целых растений в фазу молочно-восковой спелости представлена на рис. 2.

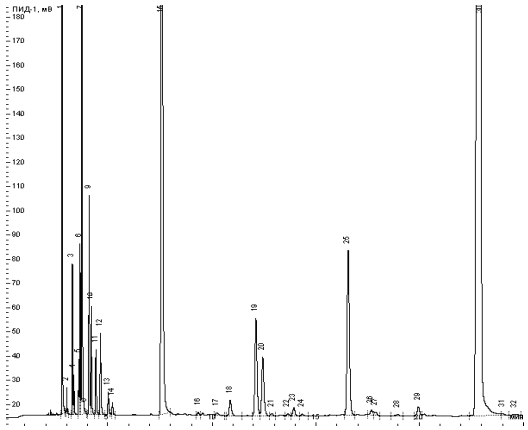

Рис. 2. Типичная хроматограмма эфирного масла фенхеля

Как показали проведенные исследования, компонентный состав эфирного масла также изменялся в разные периоды вегетации растений. Минимальное количество анетола, основного компонента эфирного масла, отмечено в фазу бутонизации и начала цветения растений фенхеля, максимальное – в фазу молочно-восковой спелости плодов на центральном зонтике.

Результаты изучения компонентного состава свежесрезанных растений фенхеля показали, что массовая доля эфирного масла в различных органах растений неодинакова и изменяется в процессе вегетации: в стеблях – от 0,44 до 1,5 %; в листьях – от 0,6 до 1,3 %; в зонтиках с плодами – от 3,5 до 5,3 % на абсолютно-сухую массу (рис. 3).

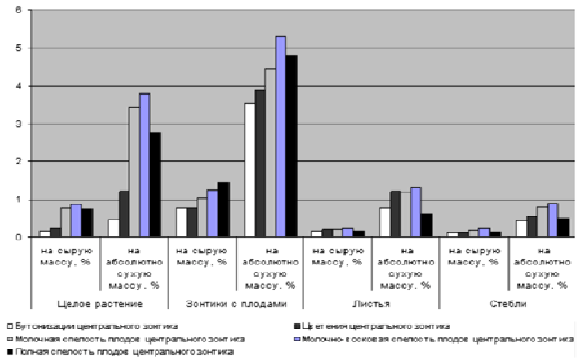

Рис. 3. Содержание эфирного масла фенхеля по органам растения и фазам вегетации

Для осуществления технологии комплексной переработки сырья фенхеля обыкновенного предлагается следующая технологическая схема (рис. 4).

Таблица 1

Компонентный состав эфирного масла фенхеля по фазам вегетации (среднее за 2011–2012 гг.)

Компонент	Массовая доля компонентов эфирного масла, %				
	Бутонизация	Цветение центральных зонтиков	Молочная спелость плодов на центральном зонтике	Молочно-восковая спелость плодов на центральном зонтике	Полная спелость плодов на центральном зонтике
α-пинен	3,17	9,24	8,20	7,41	6,44
Камфен	0,04	0,02	0,04	0,05	0,10
β-пинен	0,11	0,92	0,94	0,72	0,17
β-фелландрен	7,17	1,30	2,42	4,27	0,96
1,8-цинеол	1,23	1,33	1,06	0,91	1,37
Фенхон	4,84	2,84	2,99	4,94	10,09
Линалоол	0,05	0,05	0,09	0,11	1,43
Метилхавикол	2,49	2,36	2,41	2,83	2,73
Анетол	68,12	67,32	68,52	69,60	63,91

Промышленное сырье фенхеля должно соответствовать требованиям технических условий [8]. Сырье измельчают до размера 3–5 см на измельчителе, затем методом паровой дистилляции получают эфирное масло. Процесс рекомендуют проводить в течение 120 мин со скоростью гонки 0,5 кг/кг·ч и давлением пара 0,5 МПа. На рис. 5 представлена кривая извлечения эфирного масла в зависимости от продолжительности процесса. Как видно из кривой, в первые 30 мин процесса отгоняется 64,8 % эфирного масла от полученного сырья в течение всего опыта. За 60 мин отгоняется 84,1 %, за 90 мин – 90,9 % и за 120 мин – 95,5 %, а затем до окончания опыта его прибавка почти равномерна. Кривая на участке 150–300 имеет почти незаметный подъем, который соответствует 0,2 % отгоняемого продукта, поэтому можно сказать о полном извлечении эфирного масла из сырья за 120 мин в условиях поставленного эксперимента.

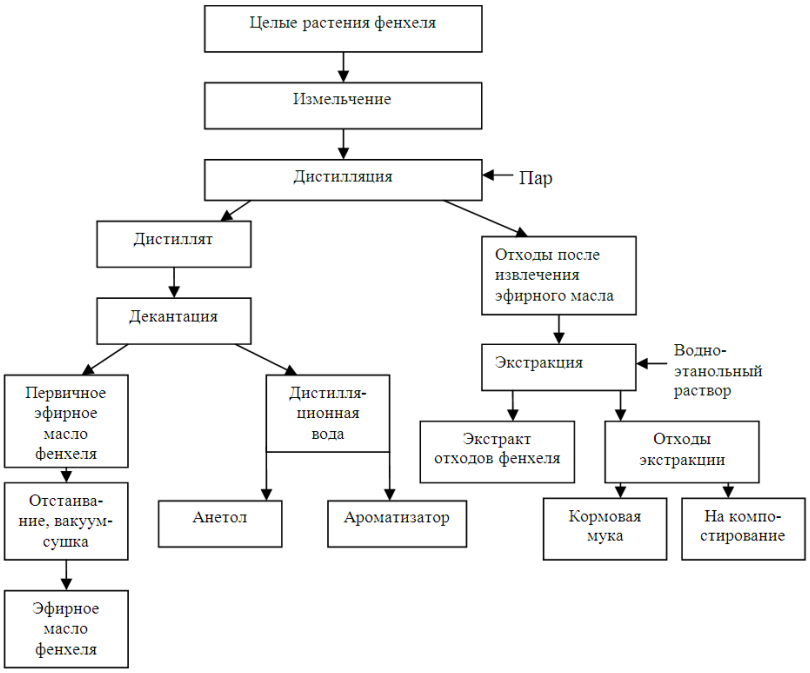

Рис. 4. Схема технологии комплексной переработки растений фенхеля

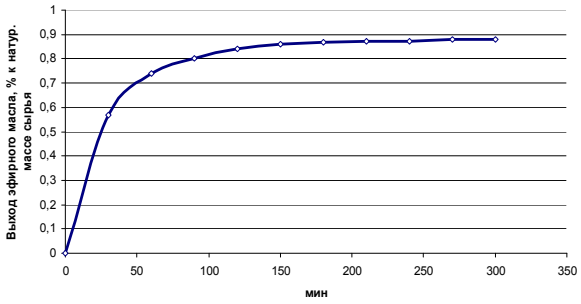

Рис. 5. Динамика исчерпывающего извлечения эфирного масла фенхеля обыкновенного

Образующие в процессе дистилляции жидкие и твердые отходы не утилизируются, а повторно перерабатываются. Жидкими отходами считается дистилляционная вода – вода фракции дистилляции, полученная при отгонке с паром летучих органических веществ из растений фенхеля обыкновенного. В эфиромасличном производстве дистилляционная вода является отходом процесса дистилляции и составляет более 70 % от массы перерабатываемого сырья, воду повторно не используют в технологическом процессе, а сливают в канализацию [3]. Однако дистилляционная вода содержит комплекс биологически активных веществ, которые так необходимы в фармацевтической и парфюмерно-косметической и пищевой промышленности. Известно, что некоторые компоненты фенхеля растворимы в воде. Поэтому дистилляционная вода фенхеля, можно сказать, насыщенный водный экстракт.

Полученная дистилляционная вода – бесцветная мутноватая жидкость с нежным запахом растений фенхеля, на поверхности которой после отстаивания наблюдаются образования небольших жирных капель (эфирного масла). Компонентный состав воды фенхеля представлен в табл. 2 и на хроматограмме (рис. 7а).

Таблица 2

Компонентный состав эфирного масла в дистилляционной воде фенхеля обыкновенного

Основные компоненты	Время удерживания, мин	Массовая доля, %
Фенхон	7,310	7,00
Камфора	10,694	0,47
Линалоол	12,026	0,49
Метилхавикол	16,294	1,47
Анетол	22,708	87,68

Примечание. Массовая доля эфирного масла в дистилляционной воде составила 0,05 %.

Основным компонентом дистилляционной воды является анетол, его концентрация составляет 87,68 %. Ценность дистилляционной воды заключается не только в возможности получения дополнительного количества компонентов, но и в ее биологической активности. Известно еще издавна, что настойки и отвары фенхеля обыкновенного используются в народной медицине и входят в состав медицинских препаратов как укрепляющее, отхаркивающее, противовоспалительное, бактерицидное, дезинфицирующее, мочегонное, мягкое слабительное и тонизирующее средство [9].

Таким образом, дистилляционная вода считается товарным продуктом и может использоваться в парфюмерно-косметической промышленности как водный экстракт фенхеля обыкновенного, а также как ароматизатор в ликеро-водочной промышленности или для выделения анетола.

Твердые остатки подвергают экстракции водно-спиртовыми растворами для получения целевых продуктов. Отходы после экстракции промывают водой и используют для получения кормовой муки, которая может являться кормом для сельскохозяйственных животных или компостирования.

Эфирное масло фенхеля обыкновенного составляет лишь малую долю от суммы всех биологически активных веществ, накапливающихся в растении. После извлечения эфирного масла в отходах фенхеля содержатся ценнейшие органические соединения (экстрактивные вещества), представляющий интерес. В составе экстрактивных веществ содержится большое число соединений различных классов [7]. Изучение процесса извлечения экстрактивных веществ из отходов фенхеля обыкновенного показало перспективность применения полученного продукта.

Содержание экстрактивных веществ является одной из важных характеристик, позволяющей установить качество экстракта, получаемого из отходов фенхеля обыкновенного. Известно, что процесс извлечения их зависит от ряда факторов, таких как размер частиц сырья и концентрация растворителя [3]. Ввиду этого возникает необходимость изучения влияния технологических факторов на выход экстрактивных веществ из сырья, позволяющий выбрать наиболее предпочтительный режим экстрагирования.

В качестве экстрагента использовали этиловый спирт, широко применяющийся для извлечения биологически активных веществ из растительного сырья. Этиловый спирт как экстрагент имеет ряд преимуществ [9]: не образует вредных соединений с экстрагируемым сырьем, не вызывает коррозии оборудования, имеет относительно низкую температуру кипения (78 °С), а также этиловый спирт является хорошим консервантом и экологически безопасным. Это позволяет использовать полученные экстракты как в парфюмерно-косметической промышленности, так и в пищевой и фармацевтической. Поэтому в промышленности проводят экстрагирование вторичного сырья после извлечения эфирного масла водно-спиртовыми растворами с различной концентрацией.

Исследованиями установлено, что суммарный выход экстрактивных веществ зависит от концентрации растворителя. Содержание экстрактивных веществ, извлекаемых водно-спиртовыми экстрагентами различной концентрации (от 20 до 90 %), составляет не менее 7 %. Выход их возрастает с повышением концентрации этанола и достигает максимума (9,17 %) при 60 %-м водно-спиртовом растворителе, а затем снижается до 6,94 % при 90 %-м водно-спиртовом растворителе (рис. 6).

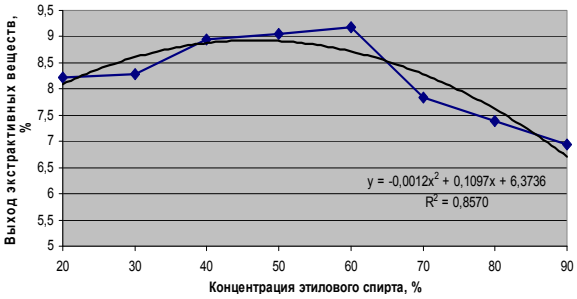

Рис. 6. Зависимость выхода экстрактивных веществ от концентрации этилового спирта

Полученный водно-спиртовой экстракт отходов фенхеля (концентрация этилового спирта 60 %) – прозрачная жидкость светло-желтого цвета с приятным запахом фенхеля. Показатель преломления водно-спиртового экстракта составляет 1,5010, плотность – 0,9651 г/см^3.

Компонентный состав водно-спиртового экстракта, полученного при концентрации спирта 60 % и температуры 20 ºС, представлен на хроматограмме (рис. 7б) и в табл. 3.

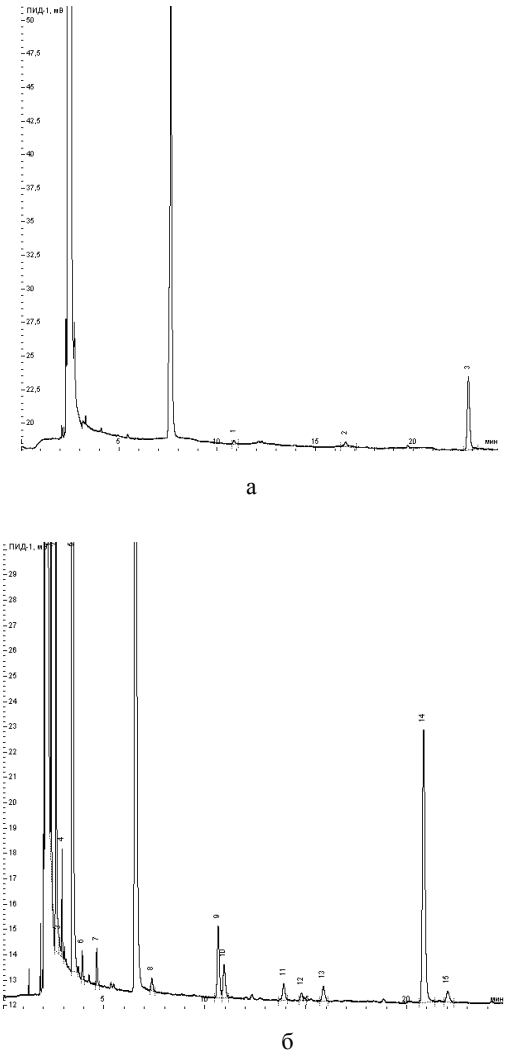

Рис. 7. Хроматограмма дистилляционной воды (а) и водно-спиртового экстракта отходов фенхеля (б)

Таблица 3

Компонентный состав водно-спиртового экстракта отходов фенхеля обыкновенного

Основные компоненты	Время удерживания, мин	Массовая доля, %
α-пинен	2,352	9,8
Камфен	2,594	40,2
Лимонен	3,420	39,5
Камфора	10,663	1,1
Анетол	20,852	6,4

Среди компонентов экстракта фенхеля особый интерес представляет камфен и лимонен [10]. Камфен применяется в производстве душистых веществ, инсектицидов и является промежуточным продуктом в синтезе камфары – ценного продукта для многих химических производств. Лимоне – в быту и на производстве. Лимонен используется для обезжиривания металла перед промышленным окрашиванием, в бытовой химии, например, для чистки деревянных покрытий, для удаления жира с кожи рук. Он является прекрасной экологически чистой альтернативой токсичным и опасным растворителям и нефтепродуктам.

Нашими исследованиями установлено, что водно-спиртовой экстракт отходов фенхеля содержит 8,1 % флавоноидов, 1,2 % дубильных веществ, по 0,1 % кумаринов и аскорбиновой кислоты на абсолютно сухое сырье.

Выводы

Таким образом, проведенные исследования доказали возможность разработки технологии комплексной переработки сырья фенхеля обыкновенного (*Foeniculum vulgare Mill.),* которая обеспечивает рациональное использование сырья, максимальный выход эфирного масла и получение новых целевых продуктов (дистилляционная вода, водно-спиртовой экстракт, анетол и кормовые добавки).

Новые целевые продукты (дистилляционная вода, водно-спиртовой экстракт, анетол и кормовые добавки) комплексной переработки сырья фенхеля обыкновенного могут найти применение в различных отраслях народного хозяйства.

Список литературы

1. Растениеводство / П.П. Вавилов, В.В. Гриценко, В.С. Кузнецов и др. – М.: Агропромиздат, 1986. – 512 с.
2. Касимовская, Н.Н. Резервы увеличения производства фенхелевого эфирного масла / Н.Н. Касимовская, Д.Я. Редька, Д.Ф. Шкурат. – М.: ЦНИИТЭИПищепром НТИ. – Сер. Парфюмерно-косметическая промышленность. – 1970. – Вып. 2. – С. 17–23.
3. Технология натуральных эфирных масел и синтетических душистых веществ / И.И. Сидоров, П.А. Турышева, Л.П. Фалеева, Е.И. Ясюкевич. – М.: Легкая и пищевая промышленность, 1984. – 368 с.
4. Персидская, К.Г. Справочник для работников лабораторий эфирно-масличных предприятий / К.Г. Персидская, А.П. Чипига. – М.: Пищевая промышленность, 1981. – 144 с.
5. ГОСТ 14618.5-78. Масла эфирные, вещества душистые и полупродукты их синтеза. Газохроматографический метод анализа. – М.: Изд-во стандартов, 1987. – 7 с.
6. Государственная фармакопея СССР. – Вып. 2. Общие методы анализа. Лекарственное растительное сырье / МЗ СССР. – 11-е изд., доп. – М.: Медицина,1989. – 400 с.
7. Горяев, М.И. Методы исследования эфирных масел / М.И. Горяев, И. Плива. – Алма-Ата: Издательство Академии наук Казахской ССР, 1962. – 752 с.
8. ДСТУ Сировина фенхелю для промислового перероблення. Технічні умови (Проект, перша редакція). – Киев: Держспоживстандарт України, 2012. – 19 с.
9. Иванов, В.И. Лекарственные растения в народной медицине / В.И. Иванов. – М.: Воениздат, 1992. – 448 с.
10. ДСТУ 4221:2003. Спирт етиловий ректифікований. Технічні умови. – Киев: Держспоживстандарт, 2004. – 14 с.
11. Рудаков, Г.А. Химия и технология камфары / Г.А. Рудаков. – М.: Лесн. пром-сть, 1967. – 208 с.
12. Химическая энциклопедия: в 5 т. – М.: Большая Российская Энциклопедия, 1988. – Т. 5. – 784 с.

Южный филиал
Национального университета биоресурсов
и природопользования Украины
«Крымский агротехнологический университет»,
95492, Украина, АР Крым, г. Симферополь пос. Аграрное.
Тел/факс: (0652) 22-39-66,
e-mail: admin@csau.crimea-ua.com

SUMMARY

E.V. Gorbunova

TECHNOLOGICAL FEATURES OF COMPLEX PROCESSING OF THE WHOLE PLANTS OF FENNEL ORDINARY

The technology of complex processing of plants of fennel ordinary, based on steam distillation of raw materials, extraction by water-ethyl solutions of solid waste after steam distillation for the purpose of receiving essential oil and water-ethyl extracts is developed and offered. Other types of waste – distillation water and meal are investigated and offered for use.

Studying of dynamics of accumulation of essential oil in plants of fennel of an ordinary grade «Mertsishor» on vegetation phases was thus carried out; optimum term of cleaning of plants for receiving the maximum quantity of essential oil is defined; waste after extraction of essential oil is studied and new target products for food, perfumery and cosmetic and pharmaceutical industry are received.

Fennel ordinary, technology, complex processing, essential oil, water-ethyl extract.

The South Branch
of the National University of Life
and Environmental Science of Ukraine
«Crimean Agrotechnological University»,
95492, Ukraine, Crimea, Simferopol, Agrarnoe.
Phone/fax: +3(0652) 22-39-66,
e-mail: admin@csau.crimea-ua.com

Дата поступления: 24.04.2013