

УДК 630.181:543.64:544.723

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АКТИВНЫХ УГЛЕЙ ДЛЯ ДЕЗОДОРИРОВАНИЯ ФЛОРЕНТИННОЙ ВОДЫ

© *И.Ю. Сергеева<sup>1</sup>, Л.В. Пермякова<sup>1</sup>, В.О. Романенко<sup>1\*</sup>, А.Л. Верещагин<sup>2</sup>, С.С. Лашицкий<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> Кемеровский государственный университет, ул. Красная, 6, Кемерово, 650000 (Россия), e-mail: romvas-1989@mail.ru

<sup>2</sup> Бийский технологический институт – филиал Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова, ул. Трофимова, 27, Бийск, 659305 (Россия)

Наличие в составе гидролата пихты (флорентинной воды, ФВ) биологически активных веществ (БАВ) позволяет использовать данный отход получения эфирного масла при изготовлении функциональных пищевых продуктов. Однако специфический вкус и аромат ФВ ограничивает ее применение без предварительной подготовки в производстве, в частности, напитков. Цель работы – исследование возможности использования углеродсодержащих сорбентов для извлечения негативно влияющих на органолептические показатели ФВ соединений без существенного изменения БАВ. Объект изучения – ФВ, полученная в процессе выработки пихтового масла паровой дистилляцией. Адсорбентом выступали активные угли марки БАУ-А и АБГ. Влияние обработки ФВ сорбентами (статическим и динамическим способами) оценивали органолептическим методом и сравнительным анализом химического состава гексановых экстрактов по данным ГЖХ-МС. Основными компонентами исходного образца ФВ являются борнеол,  $\alpha$ -терпинеол, борнилацетат. Оптимизация вкуса и аромата ФВ при использовании метода настаивания (статический способ) происходит только после 3 и 8 ч контакта соответственно с углями БАУ-А и АБГ при дозе 10–12 г/100 см<sup>3</sup>, однако концентрация борнеола в сравнении с исходной величиной снижается в 4 раза (уголь БАУ-А). Обработка ФВ фильтрованием (динамический способ) через слой адсорбента со скоростью 0.3–1.2 дм<sup>3</sup>/ч значительно снижает выраженность органолептических характеристик. При этом использование угля марки АБГ способствует возрастанию количества борнеола на 15%, марки БАУ-А – на 50% по отношению к первоначальному значению. Наблюдаемые изменения обусловлены как свойствами используемых адсорбентов, так и множественными процессами (окислительно-восстановительными, каталитическими), идущими на поверхности углей. Полученные результаты позволяют говорить о принципиальной возможности применения активных углей для обработки ФВ для извлечения соединений, ухудшающих вкусо-ароматические характеристики, с сохранением при этом основных биологически ценных компонентов. Работа требует продолжения в направлении поиска новых сорбентов и оптимизации условий обработки.

*Ключевые слова:* флорентинная вода, борнеол, борнилацетат, органолептические свойства, активные угли, сорбция.

### Введение

Пихта – основная лесообразующая порода Сибири, по занимаемой площади уступает лишь сосне, лиственнице и кедру. Из древесной зелени пихты, вклад которой оценивается в 10% от ее общей массы,

традиционно получают эфирное масло [1, 2]. Этот ценный продукт находит применение в медицине, косметологии, парфюмерии, ароматерапии, сельском хозяйстве [3–7].

Основным способом выделения эфирных масел является водно-паровая дистилляция, в процессе которой в значительном количестве образуются отходы – гидролаты (или флорентинные воды, далее – ФВ), содержащие ряд биологически активных соединений.

Состав полученного продукта в существенной степени определяется используемым методом

---

*Сергеева Ирина Юрьевна* – заведующая кафедрой технологии продуктов питания из растительного сырья, e-mail: sergeeva.76@list.ru

*Пермякова Лариса Викторовна* – профессор кафедры технологии продуктов питания из растительного сырья, e-mail: delf-5@yandex.ru

*Романенко Василий Олегович* – доцент кафедры технологии продуктов питания из растительного сырья, e-mail: romvas-1989@mail.ru

*Верещагин Александр Леонидович* – профессор, заведующий кафедрой общей химии и экспертизы товаров, e-mail: val@bti.secna.ru

*Лашицкий Сергей Сергеевич* – студент, e-mail: lashitskiy99@mail.ru

---

\* Автор, с которым следует вести переписку.

обработки древесной зелени пихты. Такие соединения, как  $\alpha$ -пинен, камфен,  $\beta$ -феландрен, борнеол и борнилацетат, присутствуют в пихтовом масле, полученным дистилляцией и  $\text{CO}_2$ -экстракцией. Также от природы органического экстрагента зависит состав экстрактивных веществ ФВ [8, 9].

Флорентинная вода содержит 0.1–1.5% пихтового масла; представляет собой гомогенную жидкость без взвешенных частиц, имеет окраску от бесцветной до ярко-малиновой, обладает специфическим горько-кисло-соленым вкусом с вязущим привкусом, естественным хвойным запахом. Качественный состав продукта может изменяться в зависимости от времени года, климатических условий, региона произрастания, возраста растений.

Основные компоненты ФВ – кислородсодержащие производные монотерпенов. Спирты (борнеол,  $\alpha$ -терпинеол,  $\alpha$ -бисаболол), кетоны и сложные эфиры (борнилацетат) преобладают в общей сумме обнаруженных соединений [9–12]. Многие из идентифицированных соединений, в том числе борнеол, обладают биологически активным действием, что определяет возможные пути использования ФВ в качестве основы фармацевтической, косметической, пищевой продукции [2, 13, 14].

Требования к ФВ не регламентированы. У различных производителей эфирного масла, получаемого из хвойных пород деревьев, образующиеся в качестве отхода ФВ, могут значительно отличаться по качественным и количественным характеристикам, включая органолептические свойства. Это накладывает отпечаток на расширение сфер применения ФВ, в частности в производстве напитков. С одной стороны, наличие физиологически активных компонентов обеспечивает определенные функциональные свойства продукту, с другой стороны, интенсивная выраженность специфического вкуса и аромата не позволяет использовать ФВ без предварительной обработки для изготовления напитков.

Наиболее известными и распространенными способами извлечения разнообразных с точки зрения химического строения и свойств соединений из жидких субстратов являются сорбционные [15–17]. В частности, углеродсодержащие адсорбенты давно и успешно применяются на этапах подготовки сырья (воды), очистки полупродуктов и готовой продукции в производстве алкогольных и безалкогольных напитков [18–21].

Цель работы – изучение возможности применения активных углей для корректировки вкусо-ароматических характеристик флорентинной воды с сохранением биологически активных компонентов.

### **Материалы и методы**

В качестве объекта исследования использовали ФВ, полученную методом паровой дистилляции в процессе извлечения масла из пихты сибирской (*Abies sibirica Ledeb.*). Заготовка растительного сырья (древесной зелени) производилась в Новокузнецком районе (слияние рек Верхняя Терсь и Каменушка) Кемеровской области, (54°09' с.ш., 88°05' в.д., высота над уровнем моря 359 м) в первой декаде марта 2021 г.

Внешний вид ФВ – гомогенная жидкость розового цвета.

Для удаления негативно влияющих на органолептические характеристики ФВ компонентов применяли следующие адсорбенты: активный березовый уголь марки БАУ-А (ООО «Пермский завод сорбентов «УралХимСорб», Пермь), активный уголь марки АБГ (ООО «Карбоника-Ф», Красноярск).

Активный уголь БАУ-А получают пиролизом древесины березы с последующей активацией водяным паром при температуре 800–950 °С и дальнейшим дроблением; предназначен для использования в качестве сорбента в основном в производстве водок для очистки водно-спиртовых растворов (сортировок) и подготовки технологической воды [22].

Для получения угля марки АБГ используют каменноугольную пыль бурого угля и смолу [23]. Активный уголь АБГ применяется в системах очистки питьевой воды, сточных и оборотных вод, газов (технологических, дымовых), выбросов. Отдельные характеристики активных углей приведены в таблице 1.

Общая постановка эксперимента состояла в обработке ФВ сорбентами в статическом и динамическом режиме.

При статическом способе обработки в конических колбах с притертыми пробками смешивали 100 см<sup>3</sup> ФВ с 10 г адсорбента (гидромодуль 10 : 1), выдерживали при периодическом перемешивании в течение одних-двух суток при комнатной температуре (20–22 °С) в защищенном от прямого солнечного света месте.

Изучение процесса сорбции в динамическом режиме вели в стеклянных колонках (внутренний диаметром 6 мм, высота загрузки 110 мм), куда помещали сорбент массой 7 г. Флорентинную воду объемом 150 см<sup>3</sup> фильтровали через слой сорбента с разной скоростью (в диапазоне 0.1–1.5 дм<sup>3</sup>/ч), которую регулировали зажимом. Напор подачи раствора в колонку был постоянным.

Предварительную оценку эффективности сорбции проводили органолептическим методом, определяя запах и вкус исходного и обработанного материала. Использовали метод согласованного профилирования (ГОСТ ISO 13299-2015 «Органолептический анализ. Методология. Общее руководство по составлению органолептического профиля»). Экспертная группа разработала собственную дегустационную шкалу, применимую для определения только вкусо-ароматических характеристик ФВ (табл. 2).

Каждый показатель – аромат (интенсивность аромата) и вкус (интенсивность вкуса) – оценивали по 10-балльной шкале. Максимальный балл (10) соответствовал аромату/вкусу исходного образца ФВ (до обработки сорбентами), минимальный балл (0) присваивали в случае отсутствия аромата/вкуса (нейтральный запах/вкус дистиллированной воды) в обработанном продукте.

При выходе на оптимальный режим обработки качественный и количественный состав гексанового экстракта ФВ определяли методом газожидкостной хромато-масс-спектрометрии (ГЖХ-МС). Использовали газовый хроматограф Agilent 6890N с масс-селективным детектором Agilent 5973. Условия проведения измерений: капиллярная колонка HP-5ms (30 м × 0.25 мм × 0.25 мкм); температура испарителя 250 °С; программируемое повышение температуры колонки от 50 °С с выдержкой 3 мин до 290 °С со скоростью 5 °С/мин, выдержка при 290 °С 30 мин; удаление растворителя – 5 мин, деление потока 100 : 1, скорость газа-носителя гелия 1 см<sup>3</sup>/мин, объем аликвоты для анализа 1.0 мкл.

Идентификация компонентного состава исследуемого образца по масс-спектрам осуществлялась с использованием библиотеки спектров NIST11. Вероятность идентификации выше 90%.

Приготовление гексанового экстракта для ГЖХ-МС: ФВ (150 см<sup>3</sup>) смешивали с гексаном (20 см<sup>3</sup>), интенсивно встряхивали в течение 10 мин, затем центрифугировали 5 мин при 3000 мин<sup>-1</sup>. Содержание экстрактивных веществ в полученном экстракте составляло 5.2 г/дм<sup>3</sup>.

### Результаты и обсуждение

В исходном образце ФВ обнаружено 40 соединений, а также одно неидентифицированное вещество. Преобладающими компонентами ФВ были борнеол, борнилацетат и  $\alpha$ -терпинеол (табл. 3), что согласуется с данными других авторов [9, 10].

Таблица 1. Некоторые характеристики активных углей различных марок

Показатель	Уголь марки БАУ-А [22]	Уголь марки АБГ [23]
Внешний вид	зерна черного цвета без механических включений	
Преобладающий размер частиц, мм	3.6–1.0	1.0–5.0
Насыпная плотность, г/дм <sup>3</sup>	не более 240	450
Прочность гранул на истирание, %, не менее	48.5 [21]	60
Адсорбционная активность:		
– по йоду, %	не менее 60	60
– по метиленовому голубому, %	–	95
Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	750 [20]	500
Объем пор, см <sup>3</sup> /г		
– суммарный по воде	не менее 1.6	0.60; 0.26 [19]
– микропор	0.237 [21]	0.20; 0.02 [19]
– мезопор	0.206 [21]	0.25
– макропор	1.557 [21]	0.15; 0.73 [24]
Массовая доля влаги, %	не более 10	2
Содержание золы, %:		
– общей	не более 6.0	до 15.0
– водорастворимой	2.0 [21]	0.6
Содержание железа, %:		
– общего	0.20 [21]	0.46
– водорастворимого	нет [21]	нет

Таблица 2. Дегустационная шкала для оценки ФВ

Показатель интенсивности	Описание запаха/вкуса	Показатель интенсивности	Описание запаха/вкуса
0	отсутствует	6	умеренно сильный
1	незначительный	7	сильный
2	очень слабый	8	интенсивный
3	слабый	9	очень интенсивный
4	определенный	10	чрезмерно интенсивный
5	средний		

Таблица 3. Химический состав ФВ исходной и после обработки углеродными сорбентами различными методами

Наименование компонентов систематическое/тривиальное (при наличии)	Массовая доля, % (от суммы компонентов)			
	до обработки	после обработки углем		
		БАУ-А		АБГ
<i>1</i>	<i>2</i>	(настаивание) <i>3</i>	(фильтрование)* <i>4</i>	(фильтрование)* <i>5</i>
<b>Пределные углеводороды</b>				
Гексадекан	0.12	2.68	0.17	0.29
Нонан, 3-метил-5-пропил-	0.04	–	0.17	–
Октадекан	0.12	–	0.17	0.06
Нонан, 5-(2-метилпропил)-	0.04	–	–	–
Циклооктакозан	0.04	–	–	–
Циклогексан, 1,1'-[1-(2,2-диметилбутил)-1,3-пропандиил]бис-	0.03	–	–	0.01
Додекан, 4,6-диметил-	–	1.15	–	–
3-Этил-3-метилгептан	–	1.58	–	–
Циклопентан, 1,3-диметил-2-(1-метилэтилиден)-, транс-	–	–	–	0.82
Ундекан, 3,8-диметил-	–	–	–	0.12
Тетрадекан	–	–	0.30	–
Циклопентан, 1-бутил-2-пропил-	–	–	0.14	–
Бензол, 1,3-бис(1,1-диметилэтил)	–	1.84	0.55	0.43
<b>Непредельные углеводороды</b>				
2,6,8-триметил-транс-4-нонен	0.16	–	–	–
1-Децен, 2,4-диметил-	–	–	0.11	–
1-Ундецен, 7-метил-	0.16	7.48	1.03	1.20
1-октин	–	–	0.09	–
Нона-3,5-диен-2-ол	4.04	–	–	4.91
2,6-октадиен-1-амин, 3,7-диметил	0.68	–	–	–
<b>Альдегид</b>				
2-Изононенал	–	0.13	–	–
<b>Спирты</b>				
2-Гексил-1-октанол	0.05	1,35	–	–
1-Додеканол, 2-гексил-	0.07	5.18	0.33	1.20
1-Деканол, 2-октил-	0.11	1.09	–	–
1-Гептанол, 2,4-диэтил-	0.07	–	–	0.11
Тридеканол	0.03	0.68	–	–
2-Изопропил-5-метил-1-гептанол	0.22	3.24	0.70	0.30
3-Циклогексен-1-метанол, α-, α-, α-, 4-триметил/α-терпинеол	21.87	–	–	17.77
2-Гексил-1-деканол	–	1.46	–	0.18
Изотридеканол	–	1.01	–	–
1-Додеканол, 2-октил-	–	0.77	–	–
1-Гексадеканол, 3,7,11,15-тетраметил	–	1.39	–	0.12
2-метил-6-гептен-3-ол	–	–	–	0.34
1-Гексадеканол, 2-метил-	–	–	0.09	0.04
1-Гексадеканол, 3,7,11,15-тетраметил	–	–	–	0.12
1-Гентетраконтанол	–	–	–	0.09
1-Гексанол, 5-метил-2-(1-метилэтил)	–	–	0.20	–
2-Изопропил-5-метил-1-гептанол	–	–	0.20	–
Циклогексанол, 5-метил-2-(1-метилэтилен)	–	–	1.93	–
1-Додеканол, 3,7,11-триметил	–	–	0.09	–
Циклобутанметанол, α-метил-	–	–	0.09	–
<b>Эфиры</b>				
Гептадецилгептафторбутират	–	1.02	–	–
1,2-бензендикарбоновая кислота, бис (2-метилпропиловый) эфир	–	0.70	–	–
Нонагексаконтановая кислота, метиловый эфир	–	0.39	–	–
Тригексадецилборат	–	–	–	0.07
Пентаноикацид, 2,2,4-триметил-3-карбоксиизопропил / изобутиловый эфир	–	–	1.49	–
<b>Кислоты</b>				
Нонагексаконтановая кислота	0.02	–	–	–
4-Гексеновая кислота, 3-метил-2,6-диоксо	–	–	0.07	0.03

Окончание таблицы 3

1	2	3	4	5
<b>Монотерпены</b>				
(+)-2-Борнанон 1,7,7-триметил-бицикло [2.2.1] гептан-2-он/камфора	0.70	–	0.43	0.90
2,2-диметил-3-метиленбицикло [2,2,1]гептан/камфенгидрат	2.44	–	2.25	1.83
эндо-1,7,7-триметилбицикло-[1,2,2]-гептанол-2/борнеол	50.94	12.83	78.08	58.77
(2E)-3,7-диметил-2,7-октадиен-1-ол/гераниол	0.08	–	–	–
(4,7,7-триметил-3-бицикло [2.2.1] гептанил) ацетат/борнилацетат	16.03	–	4.20	4.11
Изоборнилизобутаноат-5-гидрокси	0.05	–	–	–
<b>Сесквитерпены</b>				
(2 S)-6-метил-2-[(1 S)-4-метилциклогекс-3-ен-1-ил] гепт-5-ен-2-ол/ $\alpha$ -бисаболол	0.12	–	–	–
<b>Ди- и тритерпены</b>				
((2E,6E)-3,7,11-триметилдодека-2,6,10-триен-1-ол)/фарнезол	–	–	0.27	–
2,6,10,14,18,22-Тетракозагексаен, 2,6,10,15,19,23-гексаметил-/сквален	–	1.38	–	0.11
<b>Гетероцикл</b>				
2(5H)-фуранон, 4-гидрокси-3,5-диметил	–	–	0.25	–

Примечание: \*состав определен в ФВ после фильтрования через уголь со скоростью 1.2 дм<sup>3</sup>/ч.

Многокомпонентность ФВ обуславливает специфические органолептические свойства: вкус – горько-кисло-солёный, запах – интенсивный хвойно-фенольный. Чрезмерная выраженность этих характеристик не позволяет применять полученную ФВ в чистом виде даже в минимальных количествах в производстве пищевой продукции и требует в этом случае корректировки вкусоароматических показателей.

С целью дезодорирования нами предложена обработка ФВ сорбентами различного происхождения (на основе древесного и угольного сырья, соответственно, уголь марки БАУ-А и марки АБГ). В литературе нет сведений об использовании как углеродсодержащих, так и иного происхождения сорбентов для извлечения из ФВ каких-либо веществ.

Рекомендуемые в производственных условиях дозировки адсорбентов находятся в диапазоне 0.01–0.03 г/100 см<sup>3</sup> [17, 21]. В связи с яркой выраженностью вкуса и аромата ФВ дозы адсорбентов были значительно увеличены (1–14 г/100 см<sup>3</sup>).

Использование статического метода обработки ФВ активным углем марок БАУ-А и АБГ при длительности контакта от 1 до 48 ч и дозировке от 1 до 14 г на 100 см<sup>3</sup> продукта позволило выявить оптимальные с точки зрения органолептики варианты (табл. 4, 5). Максимальное снижение интенсивности вкусоароматических характеристик было достигнуто исследуемыми сорбентами в дозе 10–12 г/100 см<sup>3</sup> при длительности выдержки в течение 24 ч. Уголь БАУ-А в количестве 10 г/100 см<sup>3</sup> обеспечил уже через 3 ч контакта с ФВ меньшую выраженность запаха и вкуса (табл. 4) против 8 ч маркой АБГ (табл. 5).

Влияние природы адсорбента и режима обработки ФВ на состав основных компонентов представлен в таблице 3. Полученные данные свидетельствуют, что при использовании метода обработки путем настаивания ФВ с углем БАУ-А массовая доля борнеола уменьшается в 4 раза и полностью сорбируются камфора, камфенгидрат,  $\alpha$ -терпинеол и борнилацетат, что нежелательно с точки зрения потери физиологически активных веществ.

Сократить массу адсорбента и обеспечить необходимый уровень эффективности процесса позволяет обработка растворов путем фильтрования через неподвижный слой материала (уголь марок АБГ и БАУ-А). Фильтрование ФВ осуществляли со скоростью 0.1; 0.3; 0.6; 0.9; 1.2 и 1.5 дм<sup>3</sup>/ч.

Динамический режим обработки сопровождается избирательной адсорбцией минорных компонентов, что приводит к перераспределению состава фильтрата (табл. 3). При скорости истечения жидкости 1.2 дм<sup>3</sup>/мин через колонку, заполненную активным углем АБГ, наблюдается увеличение в ФВ борнеола на 15% относительно его содержания в исходном продукте, снижение количества  $\alpha$ -терпинеола и борнилацетата на 19 и 74% соответственно. При этой же скорости фильтрования через слой угля БАУ-А возрастает концентрация борнеола в сравнении с первоначальной величиной в 1.5 раза, но снижается массовая доля борнилацетата в 3.8 раза. В пробе так же, как и в случае обработки методом настаивания, не обнаружен  $\alpha$ -терпинеол.

Более выраженные изменения интенсивности запаха и вкуса при одинаковом значении скорости пропускания ФВ через адсорбент характерны при использовании угля марки БАУ-А, чем угля АБГ (табл. 6). В то же время уголь АБГ в сравнении с маркой БАУ-А в большей степени способствовал удалению красящих веществ, вследствие чего ФВ приобрела бледно-розовый цвет, однако во вкусе преобладала горечь. В случае применения для обработки активного угля БАУ-А окраска ФВ изменилась до бледно-желтой, при этом вкус был более кислым. На изменение цвета растворов после контакта с активными углями указывают и другие исследователи [24].

Снижение скорости пропускания ФВ через слой адсорбента до 0.3 дм<sup>3</sup>/ч обеспечило малоинтенсивное проявление запаха при использовании как угля марки БАУ-А, так и АБГ.

Наблюдаемые изменения отдельных компонентов в образцах ФВ обусловлены различием в свойствах используемых адсорбентов и процессами (физической и химической сорбцией, окислительно-восстановительными реакциями), идущими при обработке на угле.

Снижение концентрации борнеола в случае статического метода обработки ФВ углем марки БАУ-А объясняется, возможно, как сорбцией, так и окислением спирта до соответствующих альдегида и кислоты с образованием в дальнейшем простых и сложных эфиров.

Новообразование борнеола и уменьшение количества борнилацетата при обработке ФВ динамическим способом углем БАУ-А и АБГ можно связать с протеканием реакции омыления соответствующих эфиров за счет присутствия в угле карбоната калия, а также наличия гидроксильных ионов основных окислов в двойном электрическом слое сорбента [19–21].

Таблица 4. Сумма баллов органолептической оценки ФВ после дезодорации углем марки БАУ-А

Время обработки, ч	Масса угля БАУ-А, г/100 см <sup>3</sup>						
	1	3	5	7	10	12	14
1	10.0	10.0	9.0	8.0	6.5	5.0	4.0
2	9.5	9.5	8.5	7.0	4.5	3.5	3.0
3	9.5	9.0	8.0	6.0	3.5	2.5	2.0
5	9.0	8.5	8.0	5.5	2.0	1.5	1.0
8	9.0	8.5	7.5	5.0	1.5	1.0	1.0
12	9.0	8.0	7.0	4.5	1.0	1.0	0.5
24	8.5	7.5	5.5	3.0	0.3	0.1	0.1
36	8.5	6.0	4.5	1.5	0.3	0.1	0.1
48	8.5	6.0	3.5	1.5	0.1	0.1	0.1

Таблица 5. Сумма баллов органолептической оценки ФВ после дезодорации углем марки АБГ

Время обработки, ч	Масса угля АБГ, г/100 см <sup>3</sup>						
	1	3	5	7	10	12	14
1	10.0	10.0	10.0	9.5	8.5	8.0	8.0
2	10.0	10.0	9.5	9.0	7.5	7.0	7.0
3	10.0	10.0	9.5	9.0	4.5	6.5	6.5
5	10.0	9.5	9.0	8.5	4.0	4.5	4.0
8	9.5	9.5	8.5	8.0	3.5	3.5	3.0
12	9.5	9.5	7.5	8.5	3.0	1.5	1.0
24	9.5	9.0	7.0	5.5	1.0	0.5	0.5
36	9.5	9.0	6.0	4.5	0.5	0.5	0.3
48	9.5	9.0	4.5	3.0	0.3	0.3	0.1

Таблица 6. Суммарная оценка (в баллах) вкусо-ароматических характеристик ФВ после обработки активными углями динамическим методом

Скорость пропускания через уголь, дм <sup>3</sup> /ч	Марка активного угля	
	БАУ-А	АБГ
–	10.0	10.0
1.5	5.5	7.5
1.2	4.0	5.0
0.9	2.0	3.5
0.6	1.5	2.5
0.3	0.5	1.0
0.1	0.3	0.5

Благодаря этим разнонаправленным процессам выраженность вкусоароматических характеристик продукта меняется в большей или меньшей степени. Как после статического, так и после динамического воздействия в обрабатываемом растворе появляются ранее не обнаруженные в исходной флорентинной воде кислоты и эфиры, качественный и количественный состав их отличается в зависимости от способа.

Сравнивая приемы обработки ФВ углем марки БАУ-А, необходимо отметить, что при использовании способа настаивания в ФВ в большей степени возрастает количество предельных и непредельных углеводов (соответственно в 4.8 и в 6 раз), спиртов (в 4.5 раза) в сравнении с методом фильтрования. Возможно, длительный контакт сорбента и жидкой фазы в первом случае способствует более интенсивному и глубокому протеканию идущих на угле процессов, обуславливающих также значительное снижение основного компонента (борнеола) и полное исчезновение других соединений.

На эффективности извлечения и новообразования отдельных веществ в процессе обработки ФВ сказываются различия в свойствах используемых углеродных сорбентов (табл. 1). Уголь БАУ-А в сопоставлении с маркой АБГ отличается значительным суммарным объемом пор по воде, а также количеством микропор, играющих первостепенную роль в сорбционных процессах, особенно в поглощении молекул небольшого размера. Мезопоры в большей степени участвуют в извлечении крупных молекул органических веществ [21]. Кроме того, входящие в состав активного угля минеральные компоненты (особенно окислы железа и магния) могут выступать в качестве катализаторов разнообразных химических реакций [15, 17]. Необходимо также учитывать влияние на сорбцию одних веществ в присутствии других соединений.

### **Выводы**

Полученные результаты исследования позволяют говорить о перспективности применения углеродсодержащих сорбентов для дезодорирования флорентинной воды с целью извлечения веществ, отрицательно влияющих на вкус и аромат продукта. Установлено, что обработка флорентинной воды путем фильтрования через слой активного угля более результативна в сравнении с методом настаивания, а из адсорбентов эффективнее оказался уголь марки БАУ-А, чем АБГ. При этом наблюдается существенное снижение выраженности специфических органолептических характеристик флорентинной воды с одновременным возрастанием концентрации основного компонента – борнеола – на 15–50% по отношению к содержанию данного вещества в продукте до обработки.

### **Список литературы**

1. Медведев С.О. Отдельные аспекты исследования потребления ресурсов древесной зелени пихты // Актуальные проблемы лесного комплекса. 2010. №27. С. 78–81.
2. Цюпко В.А. Эфирные масла и флорентинная вода дальневосточных видов пихт рода *Abies Hill* (химическая характеристика и медико-биологические свойства): дис. ... канд. биол. наук. Хабаровск, 2002. 151 с.
3. Цюпко В.А. Эфирные масла дальневосточных видов пихт и их лечебные свойства: монография. Хабаровск, 2006. 114 с.
4. Патент №2677472 (РФ). Антигипоксическое средство / С.Ю. Солодников, В.В. Маслова, Г.А. Триандафилова, И.В. Фефилова, Е.Д. Гапечкина, Е.И. Яковлева. – 2019.
5. Патент №2736079 (РФ). Композиция, стимулирующая репаративный остеогенез / А.Н. Австриевских, А.А. Ветковцев, М.М. Шамова, Е.В. Вялых. – 2020.
6. Савельева Е.Е., Ефремов А.А. Антиоксидантная активность эфирных масел некоторых дикорастущих древесных растений Сибири // Вестник КрасГАУ. 2017. №2 (125). С. 141–147.
7. Стикс В., Вайгершторфер У. В царстве запахов. Эфирные масла и их действие. М., 2005. 144 с.
8. Степень Р.А., Воронин В.М., Соболева С.В. Биологически активные вещества древесной зелени пихты и область их применения // Хвойные бореальной зоны. 2017. Т. 35. №3–4. С. 120–124.
9. Козлова Л.П., Кукина Т.П., Малыхин Е.В., Попов С.А., Сальникова О.И., Чибиряев А.М. Экстрактивные вещества флорентинной воды. Органический состав гидродистиллята эфирного экстракта пихтовой лапки // Химия растительного сырья. 2004. №2. С. 39–46.
10. Хуршайнен Т.В., Терентьев В.И., Скрипова Н.Н., Никонова Н.Н., Королева А.А. Химический состав отходов переработки хвойного сырья // Химия растительного сырья. 2019. №1. С. 233–239. DOI: 10.14258/jcrpm.20190144264.
11. Хуршайнен Т.В., Терентьев В.И., Скрипова Н.Н., Королева А.А. и др. Исследование химического состава хвойного кедрового экстракта // Химия растительного сырья. 2014. №1. С. 171–175. DOI: 10.14258/jcrpm.1401171.
12. Степень Р.А., Соболева С.В. Безотходная утилизация древесной зелени пихты в лесохимии // Вестник КрасГАУ. 2015. №10(109). С. 155–159.

13. Гарнов И.О., Кучин А.В., Мазина Н.К., Карпова Е.М., Бойко Е.Р. Пихтовые экстракты как средство повышения физиологических резервов организма // Известия Коми научного центра УрО РАН. 2014. №3(19). С. 44–52.
14. Наумова Э.М., Валентинов Б.Г. Борнеол как компонент лекарственных препаратов: опыт и перспективы применения в клинике // Вестник новых медицинских технологий. 2005. Т. 12. №3–4. С. 96.
15. Голубева Н.С., Беляева О.В., Гора Н.В., Великанова Е.С. Кинетика извлечения фенола из водных сред углеродными адсорбентами // Техника и технология пищевых производств. 2012. №2 (25). С. 155–158.
16. Беляев Е.Ю. Получение и применение древесных активированных углей в экологических целях // Химия растительного сырья. 2000. №2. С. 5–15.
17. Клушин В.Н., Родионов А.И., Хомутов А.Н., Статиров М.М., Клушин Д.В., Киреев А.С., Мухин В.М. Новые отечественные активные угли и углеадсорбционные технологии для обработки жидких сред // Химическая промышленность сегодня. 2008. №7. С. 34–41.
18. Краснова Т.А., Беляева О.В., Кирсанов М.П. Использование активных углей в процессах водоподготовки и водоотведения // Техника и технология пищевых производств. 2012. №3. С. 46–56.
19. Краснова Т.А., Гора Н.В., Голубева Н.С. Исследование адсорбционного извлечения фенольных соединений различными активными углями // Ползуновский вестник. 2014. №3. С. 237–239.
20. Краснова Т.А., Тимошук И.В., Кирсанов М.П. Кинетика адсорбции смесей органических веществ из водных растворов активными углями // Вода: химия и экология. 2014. №7. С. 69–74.
21. Мухин В.М., Поляков В.А., Макеева А.Н., Шубина Н.А. Новые активные угли для ликероводочного производства // Производство спирта и ликероводочных изделий. 2003. №3. С. 36–37.
22. ГОСТ 6217-74. Уголь активный древесный дробленый. М., 2003. 7 с.
23. ООО «Карбоника-Ф» [Электронный ресурс]. URL: <http://carbonica.ru/>.
24. Зеленая К.В., Голубева Н.С., Хлопова А.В. Кинетика адсорбции меланоидина из водных растворов активными углями // Техника и технология пищевых производств. 2017. Т. 47. №4. С. 130–135. DOI: 10.21603/2074-9414-2017-4-130-135.

*Поступила в редакцию 17 марта 2022 г.*

*После переработки 29 мая 2022 г.*

*Принята к публикации 8 ноября 2022 г.*

**Для цитирования:** Сергеева И.Ю., Пермякова Л.В., Романенко В.О., Верещагин А.Л., Лашицкий С.С. Использование активных углей для дезодорирования флорентинной воды // Химия растительного сырья. 2023. №1. С. 351–360. DOI: 10.14258/jcprm.20230111113.

*Sergeeva I.Yu.<sup>1</sup>, Permyakova L.V.<sup>1</sup>, Romanenko V.O.<sup>1\*</sup>, Vereshchagin A.L.<sup>2</sup>, Lashchitsky S.S.<sup>1</sup>* USING ACTIVE CARBONS TO DEODORIZE FLORENTINE WATER<sup>1</sup> Kemerovo State University, ul. Krasnaya, 6, Kemerovo, 650000 (Russia), e-mail: romvas-1989@mail.ru<sup>2</sup> Biysk Technological Institute (branch) of the Altay State Technical University, ul. Trofimova, 27, Biysk, 659305 (Russia)

The presence of biologically active substances (BAS) in the composition of fir hydrolate allows the use of this waste from essential oil production in the manufacture of functional food products. However, the specific taste and aroma of the hydrolate limits its use without prior preparation in the production, in particular of beverages. The purpose of the work is to study the possibility of using carbon-containing sorbents to extract compounds that negatively affect the organoleptic properties of fir hydrolate without a significant change in biologically active substances. The object of study is fir hydrolate (florentine water), obtained in the process of fir oil production by steam distillation. Activated carbons of BAU-A and ABG grades acted as adsorbents. The effect of hydrolate treatment with sorbents (static and dynamic methods) was assessed by changing the composition of the hexane extract of the hydrolate by gas-liquid chromatography (Agilent 6890N chromatograph), as well as organoleptically. The main components of the original hydrolate are borneol and bornyl acetate. When using the infusion method (static method), the taste and aroma of the hydrolate are optimized only after 3 and 8 hours of contact with BAU-A and ABG coals, respectively, at a dose of 10–12 g/100 cm<sup>3</sup>, however, the concentration of borneol in comparison with the initial value decreases by 4 times (coal BAU-A). Treatment of hydrolate by filtration (dynamic method) through a layer of adsorbent at a rate of 0.3–1.2 dm<sup>3</sup>/h significantly reduces the severity of organoleptic characteristics. At the same time, the use of coal of the ABG grade contributes to an increase in the amount of borneol by 15%, of the BAU-A grade by 50% in relation to the initial value. The observed changes are due both to the properties of the adsorbents used and to multiple processes (redox, catalytic) occurring on the surface of the coals. The results obtained allow us to speak about the fundamental possibility of using activated carbons for the treatment of fir hydrolates to extract compounds that worsen the taste and aroma characteristics, while maintaining the main biologically valuable components. The work needs to be continued in the direction of searching for new sorbents and optimizing processing conditions.

*Keywords:* florentine water, borneol, bornyl acetate, organoleptic properties, active carbons, sorption.

**References**

1. Medvedev S.O. *Aktual'nyye problemy lesnogo kompleksa*, 2010, no. 27, pp. 78–81. (in Russ.).
2. Tsyupko V.A. *Efirnyye masla i florentinnaya voda dal'nevostochnykh vidov pikht roda Abies Hill (khimicheskaya kharakteristika i mediko-biologicheskkiye svoystva): dis. ... kand. biol. nauk.* [Essential oils and florentine water of Far Eastern species of fir trees of the genus *Abies Hill* (chemical characteristics and biomedical properties): diss. ... cand. biol. Sciences]. Khabarovsk, 2002, 151 p. (in Russ.).
3. Tsyupko V.A. *Efirnyye masla dal'nevostochnykh vidov pikht i ikh lechebnyye svoystva: monografiya.* [Essential oils of Far Eastern species of fir and their medicinal properties: monograph]. Khabarovsk, 2006, 114 p. (in Russ.).
4. Patent 2677472 (RU). 2019. (in Russ.).
5. Patent 2736079 (RU). 2020. (in Russ.).
6. Savel'yeva Ye.Ye., Yefremov A.A. *Vestnik KrasGAU*, 2017, no. 2 (125), pp. 141–147. (in Russ.).
7. Stix V., Weigerstorfer U. *V tsarstve zapakhov. Efirnyye masla i ikh deystviye: per. s nem.* [In the realm of smells. Essential oils and their action]. Moscow, 2005, 144 p. (in Russ.).
8. Stepen' R.A., Voronin V.M., Soboleva S.V. *Khvoynyye boreal'noy zony*, 2017, vol. 35, no. 3–4, pp. 120–124. (in Russ.).
9. Kozlova L.P., Kukina T.P., Malykhin Ye.V., Popov S.A., Sal'nikova O.I., Chibirayev A.M. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2004, no. 2, pp. 39–46. (in Russ.).
10. Khurshkaynen T.V., Terent'yev V.I., Skripova N.N., Nikonova N.N., Koroleva A.A. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2019, no. 1, pp. 233–239. DOI: 10.14258/jcprm.20190144264. (in Russ.).
11. Khurshkaynen T.V., Terent'yev V.I., Skripova N.N., Koroleva A.A. et al. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2014, no. 1, pp. 171–175. DOI: 10.14258/jcprm.1401171. (in Russ.).
12. Stepen' R.A., Soboleva S.V. *Vestnik KrasGAU*, 2015, no. 10(109), pp. 155–159. (in Russ.).
13. Garnov I.O., Kuchin A.V., Mazina N.K., Karpova Ye.M., Boyko Ye.R. *Izvestiya Komi nauchnogo tsentra UrO RAN*, 2014, no. 3(19), pp. 44–52. (in Russ.).
14. Naumova E.M., Valentinov B.G. *Vestnik novykh meditsinskikh tekhnologiy*, 2005, vol. 12, no. 3–4, p. 96. (in Russ.).
15. Golubeva N.S., Belyayeva O.V., Gora N.V., Velikanova Ye.S. *Tekhnika i tekhnologiya pishchevykh proizvodstv*, 2012, no. 2 (25), pp. 155–158. (in Russ.).
16. Belyayev Ye.Yu. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2000, no. 2, pp. 5–15. (in Russ.).
17. Klushin V.N., Rodionov A.I., Khomutov A.N., Statirov M.M., Klushin D.V., Kireyev A.S., Mukhin V.M. *Khimicheskaya promyshlennost' segodnya*, 2008, no. 7, pp. 34–41. (in Russ.).
18. Krasnova T.A., Belyayeva O.V., Kirsanov M.P. *Tekhnika i tekhnologiya pishchevykh proizvodstv*, 2012, no. 3, pp. 46–56. (in Russ.).
19. Krasnova T.A., Gora N.V., Golubeva N.S. *Polzunovskiy vestnik*, 2014, no. 3, pp. 237–239. (in Russ.).
20. Krasnova T.A., Timoshchuk I.V., Kirsanov M.P. *Voda: khimiya i ekologiya*, 2014, no. 7, pp. 69–74. (in Russ.).
21. Mukhin V.M., Polyakov V.A., Makeyeva A.N., Shubina N.A. *Proizvodstvo spirta i likerovodochnykh izdeliy*, 2003, no. 3, pp. 36–37. (in Russ.).

\* Corresponding author.

22. GOST 6217-74. *Ugol' aktivnyy drevesnyy droblenny*. [GOST 6217-74. Coal active wood shredded]. Moscow, 2003, 7 p. (in Russ.).
23. ООО «Карбоника-Ф» [LLC "Carbonika-F"]. URL: <http://carbonica.ru/>. (in Russ.).
24. Zelenaya K.V., Golubeva N.S., Khlopova A.V. *Tekhnika i tekhnologiya pishchevykh proizvodstv*, 2017, vol. 47, no. 4, pp. 130–135. DOI: 10.21603/2074-9414-2017-4-130-135. (in Russ.).

*Received March 17, 2022*

*Revised May 29, 2022*

*Accepted November 8, 2022*

**For citing:** Sergeeva I.Yu., Permyakova L.V., Romanenko V.O., Vereshchagin A.L., Lashchitsky S.S. *Khimiya Ras-titel'nogo Syr'ya*, 2023, no. 1, pp. 351–360. (in Russ.). DOI: 10.14258/jcprm.20230111113.