

Коллектив авторов

МАССООБМЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ В ПЕРЕРАБОТКЕ ГИДРОБИОНТОВ

Монография

Керчь
2025

УДК 664.959:66.021.3:001

ББК 36.94+72

М 32

Рекомендовано в печать:

Научно-техническим советом ФГБОУ ВО «Керченский государственный морской технологический университет» «28» января 2025 г. Протокол № 1.

Рецензенты:

Поперечный Анатолий Никитович, доктор технических наук, профессор, профессор кафедры оборудования пищевых производств ФГБОУ ВО «Донецкий национальный университет экономики и торговли имени Михаила Туган-Барановского»

Косачев Вячеслав Степанович, доктор технических наук, профессор, профессор кафедры технологического оборудования и систем жизнеобеспечения ФГБОУ ВО «Кубанский государственный технологический университет»

Фалько Александр Леонидович, доктор технических наук, доцент, профессор кафедры процессов и аппаратов пищевых производств ФГБОУ ВО «Керченский государственный морской технологический университет»

Авторы:

Соколов Сергей Анатольевич, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой общинженерных дисциплин ФГБОУ ВО «Донецкий национальный университет экономики и торговли имени Михаила Туган-Барановского»; профессор кафедры машин и аппаратов пищевых производств ФГБОУ ВО «Керченский государственный морской технологический университет»

Севаторов Николай Николаевич, кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры общинженерных дисциплин ФГБОУ ВО «Донецкий национальный университет экономики и торговли имени Михаила Туган-Барановского»; доцент кафедры машин и аппаратов пищевых производств ФГБОУ ВО «Керченский государственный морской технологический университет»

Яшонков Александр Анатольевич, кандидат технических наук, доцент, заведующий кафедрой машин и аппаратов пищевых производств ФГБОУ ВО «Керченский государственный морской технологический университет»

Петрова Юлия Николаевна, кандидат технических наук, доцент, педагогический дизайнер, НОЧУ ВО «Московский финансово-промышленный университет «Синергия»

Павлова Юлия Ивановна, ассистент кафедры машин и аппаратов пищевых производств ФГБОУ ВО «Керченский государственный морской технологический университет»

М 32 Массообменные процессы в переработке гидробионтов : монография / С. А. Соколов, Н.Н. Севаторов, А.А. Яшонков, Ю.Н. Петрова, Ю.И. Павлова – Керчь, 2025. – 303 с. – ISBN 978-5-6053556-0-1. – URL: https://kgmtu.ru/documents/nauka/Monografiya_Massoobmennye_processy.pdf. – Текст электронный.

В монографии приведен анализ и обобщение современных массообменных процессов, применяемых в рыбоперерабатывающей промышленности для стабилизации качества производимых продуктов и для извлечения целевых компонентов как из непосредственно из гидробионтов, так и из генерируемого при их производстве вторичного сырья. Проанализировано состояние проблемы и отражение её в современных информационных источниках. На основании проведенного анализа даны рекомендации по реализации достижений в области переработки рыбного сырья.

Текстовое электронное издание

Минимальные системные требования:

Требования к программному обеспечению:

Linux, OpenOffice.org Writer.

Минимальные требования к аппаратному обеспечению:

Центральный процессор: любой Intel или AMD,
1 ГГц;

Оперативная память: 512 Мб;

Видеокарта: NVIDIA, ATI, Intel© i8xx и i9xx, SIS,
Matrox, VIA.

© ФГБОУ ВО «Керченский государственный морской технологический университет», 2025

©Коллектив авторов, 2025

Дата размещения на сайте 28.01.2025 г.

Объем издания 5,02 МБ

УДК 664.959:66.021.3:001

ББК 36.94+72

ISBN 978-5-6053556-0-1

© Коллектив авторов, 2025

СОДЕРЖАНИЕ

Список сокращений	5
Введение.....	6
Раздел 1. Анализ современного состояния теории и практики в области применения массообменных процессов (экстрагирование, сушка, субкритическая водная экстракция) для извлечения биологически активных веществ из гидробионтов	8
1.1 Экстракция.....	8
1.1.1 Твердожидкостная экстракция (выщелачивание).....	10
1.1.2 Массоперенос	14
1.1.3 Диффузия	16
1.1.4 Технические решения	19
1.1.5 Обработка экстракта и рафината	28
1.1.6 Новые технологии	29
1.2 Сушка	35
1.2.1 Виды связи влаги в материале	38
1.2.2 Математическое описание процесса сушки	44
1.2.3 Факторы, влияющие на процесс сушки	53
1.2.4 Изменение продуктов в процессе сушки	56
1.2.5 Классификация способов сушки.....	60
Раздел 2. Физическая сущность веществ в суб- и сверхкритическом состоянии	91
2.1 Общие сведения	91
2.2 Основные этапы развития химии и физики сверхкритических сред	100
2.3 Характеристика критического состояния различных веществ	101
2.4 Математическая интерпретация критической точки	105
Раздел 3. Поведение воды в суб- и сверхкритическом состоянии	107
3.1 Строение молекул воды и их ассоциаты	107
3.2 Динамика водородных связей в суб- и сверхкритической воде	112
3.3 Физико-химические свойства субкритической воды.....	115
3.4 Дифференциальные уравнения термодинамики свойств воды	120
Раздел 4. Сверхкритическая флюидная экстракция	123
4.1 Мировой опыт развития сверхкритических флюидных технологий	123
4.2. Промышленная и пилотная реализация СКФЭ	126
4.3 Требования к изготовлению промышленных установок СКФЭ	134

4.4 Технологическое применение процессов сверхкритической флюидной экстракции	138
4.4.1 Растения как естественные источники функциональных ингредиентов.....	138
4.4.2 Функциональные ингредиенты из вторичных продуктов переработки пищевой промышленности.....	145
4.4.3 Экстракция функциональных ингредиентов и других представляющих интерес соединений из водорослей и микроводорослей.....	149
Раздел 5. Субкритическая водная экстракция.....	152
5.1. Мировой опыт развития субкритической водной экстракции.....	152
5.2 Оборудование и инструменты.....	154
5.3 Экстракционные процессы с использованием СКВ	165
5.3.1 Экстракция целевых компонентов из растений с использованием субкритической воды.....	165
5.3.2 Экстракция целевых компонентов из вторичного сырья пищевой и перерабатывающей промышленности в среде субкритической воды.....	202
5.3.3 Экстракция из микроводорослей с использованием СКВЭ.....	244
5.4 Использование воды в субкритическом состоянии для осуществления реакций гидролиза	245
5.5 Анализ моделей и теоретических закономерностей экстрагирования ...	260
Заключение	262
Список литературы	265

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

СКФЭ – сверхкритическая флюидная экстракция, (СКФЭ-SFE)

СКЭ – субкритическая экстракция,

СКВЭ – субкритическая водная экстракция, (СВЭ- SWE)

ГОС – гидрофобные органические соединения,

СКВ – сверхкритическая вода,

ВС – водородные связи,

БАС – биологически активные соединения,

ГХ – газовая хроматография,

СФХ – сверхкритическая флюидная хроматография,

ППП – пищевая и перерабатывающей промышленности

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы мировой спрос на морепродукты возрос из-за их высоких питательных свойств. По данным Продовольственной и сельскохозяйственной организации Объединенных Наций [1] в развитых странах переработанные морепродукты (замороженные, предварительно обработанные, консервированные и вяленые) составляют 92% от общего объема морепродуктов, используемых в пищевых целях; между тем, в развивающихся странах это количество составляет всего 53%.

Обеспечение качества съедобного морского сырья, свежего или переработанного, является непростой задачей, и поэтому с морепродуктами следует обращаться с особой осторожностью с момента вылова и до последнего этапа обработки. Рыбоперерабатывающая промышленность является одной из важных отраслей продовольственного комплекса. Поскольку она занимает промежуточное место в цепи товародвижения продукции рыболовецких предприятий к потребителю, то её основная задача заключается в переработке продукции с целью удовлетворения потребностей населения в изделиях из гидробионтов. Ввиду важности, как рыбы, так и морепродуктов в питании человека, вылов и переработка рыбы являются видами экономической деятельности, которые осуществляются в больших масштабах, порождая такие проблемы, как чрезмерная эксплуатация мирового океана, которая может, и уже имеет катастрофические последствия. Для того чтобы сократить вылов рыбы тем самым избежать истощения запасов и уменьшения разрыва между объемом продукции промыслового рыболовства и растущим мировым спросом на рыбу и моллюсков, необходимо более эффективное управление существующим уловом.

В этой связи можно подчеркнуть, что начиная с девяностых годов 20 века годов регистрируется снижение общего объема производства рыбной продукции примерно на 37%, или 2,8 млн тонн живого веса. Хотя по оценкам ФАО, общий объем производства рыбопродукции в 2023 году составил 185,4 млн тонн, что на 0,6% больше, чем в 2022 году [1]. Однако в мировом масштабе производство

рыбопродукции в последние 10 лет оставалось довольно стабильным и составляло в среднем 91 млн тонн/год; в Африке и Азии наблюдалась тенденция к росту, а в США, Европе и Океании – к снижению.

РАЗДЕЛ 1. АНАЛИЗ СОВРЕМЕННОГО СОСТОЯНИЯ ТЕОРИИ И ПРАКТИКИ В ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ МАССООБМЕННЫХ ПРОЦЕССОВ (ЭКСТРАГИРОВАНИЕ, СУШКА, СУБКРИТИЧЕСКАЯ ВОДНАЯ ЭКСТРАКЦИЯ) ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ ИЗ ГИДРОБИОНТОВ

1.1 Экстракция

Традиционно принято различать два класса процессов экстракции:

- твердожидкостная экстракция, при которой растворенное вещество извлекается из твердой фазы с помощью растворителя. Твердожидкостная экстракция также называется «выщелачиванием» и «элюированием» (применительно к экстракции адсорбированного растворенного вещества из адсорбента). Механизм твердожидкостной экстракции включает проникновение растворителя в твердое тело, растворение экстрагируемых веществ, транспорт (диффузию) растворенных веществ из внутренней части твердых частиц к их поверхности путем диффузии и дисперсию растворенных веществ в объеме растворителя, окружающего твердые частицы путем диффузии и перемешивания. В некоторых случаях этап солюбилизации может включать химические изменения, вызываемые растворителем, такие как гидролиз нерастворимых биополимеров для получения растворимых молекул;

- жидкостно-жидкостная экстракция, которая представляет собой метод извлечения растворенного вещества из раствора в определенном растворителе другим растворителем. Примеры: экстракция пенициллина из водного ферментационного бульона бутанолом; экстракция оксигенированных терпеноидов из эфирных масел цитрусовых с использованием этанола в качестве растворителя и т. д. Жидкостно-жидкостная экстракция, также известная как разделение, распространена в химической и фармацевтической промышленности и в биотехнологии, но гораздо реже при переработке пищевого сырья.

Подобно адсорбции, дистилляции и кристаллизации, экстракция представляет собой процесс разделения, основанный на молекулярном транспорте, при котором молекулы переходят из одной фазы в другую под действием разницы в химическом потенциале. Анализ и проектирование операций разделения на основе молекулярного транспорта требуют знаний в трех основных областях:

1. Равновесие: чистый молекулярный транспорт останавливается, когда достигается равновесие между фазами, т. е. когда химический потенциал рассматриваемого вещества одинаков во всех фазах, контактирующих друг с другом. Хотя истинное равновесие никогда не может быть достигнуто в течение конечного времени, концепция равновесия является базовой для расчетов. На практике многие из таких процессов разделения состоят из ряда последовательных стадий, через которые движутся фазы, следуя различным схемам течения. Наиболее частым является противоточное движение. Обычный подход заключается в моделировании реального процесса до серии теоретических «стадий равновесия» и в корректировке отклонения от теоретического поведения с помощью эмпирических или полуэмпирических факторов «эффективности». Данные о равновесии могут быть представлены в виде уравнений, таблиц или диаграмм. Каждая стадия процесса экстракции состоит из двух операций. Сначала две фазы приводят в контакт на определенный промежуток времени, в течение которого происходит массообмен между фазами. Затем две фазы разделяют друг от друга с помощью ряда возможных методов, таких как фильтрация, декантация, центрифугирование, отжим, слив и т. д. Физически две операции могут происходить в одном и том же оборудовании (например, экстракционной колонне) или могут потребовать двух отдельных устройств. Условия оптимизации двух операций могут быть взаимно противоречивыми. Таким образом, разделение одной из фаз на мелкие частицы улучшает скорость межфазного массообмена, но делает последующее разделение более затруднительным.

2. Материальный и энергетический баланс: каждая стадия процесса должна удовлетворять законам сохранения вещества и энергии. В стационарных непрерывных процессах накопление отсутствует. В графическом представлении процессов уравнения, вытекающие из материального баланса, представлены как «линии действия».

3. Кинетика: скорость межфазного молекулярного переноса зависит от коэффициентов диффузии и турбулентности. Кинетика переноса определяет скорость, с которой достигается равновесие. Кинетические эффекты часто учитываются с помощью факторов «эффективности», упомянутых выше.

1.1.1 Твердожидкостная экстракция (выщелачивание)

Твердожидкостная экстракция представляет собой процесс разделения, основанный на преимущественном растворении одного или нескольких компонентов твердой смеси в жидком растворителе. В этом контексте термин «твердая смесь» используется в его практическом значении. В действительности физическое состояние компонента, подлежащего извлечению из сырья, не всегда является твердым. Например, в случае экстракции растворителем масла из масличных семян масло уже находится в форме жидких капель в сырье. В случае экстракции сахара из свеклы сахар находится в растворе в клеточных соках до контакта с растворителем-водой. Хотя задействованные механизмы и режим работы в обоих случаях одинаковы, принято различать «экстракцию» и «промывку». В случае «экстракции» полезным продуктом является извлекаемое растворенное вещество. В случае промывания целью процесса является удаление нежелательных растворенных веществ из желаемого нерастворимого продукта. Извлечение растворимых веществ кофе при производстве растворимого кофе является примером первого случая. Удаление лактозы и других растворенных веществ из сырной массы путем промывания водой или удаление низкомолекулярных компонентов из обезжиренной соевой муки при производстве концентрата соевого белка являются примерами второго случая.

В пищевой промышленности экстракция определяется как перенос одного или нескольких компонентов биологического продукта из исходного материала в жидкую фазу с последующим разделением жидкой фазы и извлечением компонента(ов) из жидкости. Продукт обычно имеет растительное происхождение, но принципы экстракции остаются теми же, если материал имеет животное или рыбное происхождение. Экстракция – это процесс, который становится все более важным так, как правило, он более энергоэффективен, чем конкурентные процессы, такие как прессование биологических материалов для высвобождения жидкостей. Например, сахар извлекается из сахарной свеклы с помощью горячей воды, что дает поток сахарозы, свободный от загрязняющих веществ и более высокую концентрацию (обычно 15% сахара), чем можно достичь выжимкой. Экстракцию растворителем можно сделать селективной для определенных компонентов сырья. Например, сверхкритический диоксид углерода (SC-CO₂) будет селективно растворять кофеин из кофейных зерен, чтобы получить декофеинизированный кофе. Извлеченный кофеин затем можно извлечь для использования в качестве фармацевтического препарата. Экстракция может извлекать термолабильные компоненты, такие как желатин из коллагена.

Компонент, который желательно удалить из сырья посредством экстракции, называется «растворенным веществом». Фаза, которая смешивается с сырьем для удаления растворенного вещества, является «растворителем». После того, как растворитель был смешан с сырьем и растворенное вещество перешло из фазы сырья в фазу растворителя, фаза растворителя называется «экстрактом», а фаза сырья становится «рафинадом». Следует подчеркнуть, что в пищевой промышленности сырье обычно является твердым, полутвердым или гелеобразным, тогда как большая часть науки об экстракции основана на жидких средах. Однако существуют очень близкие параллели, при условии учета влияния природы сырья на свойства массопереноса.

Растворимость

Когда продукт, содержащий растворенное вещество, контактирует с растворителем, в котором растворенное вещество достаточно растворимо, то растворенное вещество будет распределяться между продуктом и растворителем, пока не будет достигнуто равновесие между фазами продукта и растворителя. Когда это происходит, химический потенциал растворенного вещества в каждой фазе одинаков. Химический потенциал состоит из двух терминов – концентрации растворенного вещества и его активности в соответствующей фазе. Однако при переработке пищевых продуктов редко возможно измерить активность растворенного вещества в продукте; таким образом, основной проблемой является растворимость растворенного вещества в растворителе. Растворимость может быть представлена графически [2]. Состав трехкомпонентных систем, т. е. концентрация компонентов, графически изображается на плоскости (рис. 1.1). С этой целью обычно используют равносторонний треугольник, называемый концентрационным, в вершинах которого располагаются чистые компоненты ($K = 1$), на каждой из его сторон – двухкомпонентные системы, а точки внутри треугольника соответствуют трехкомпонентным системам.

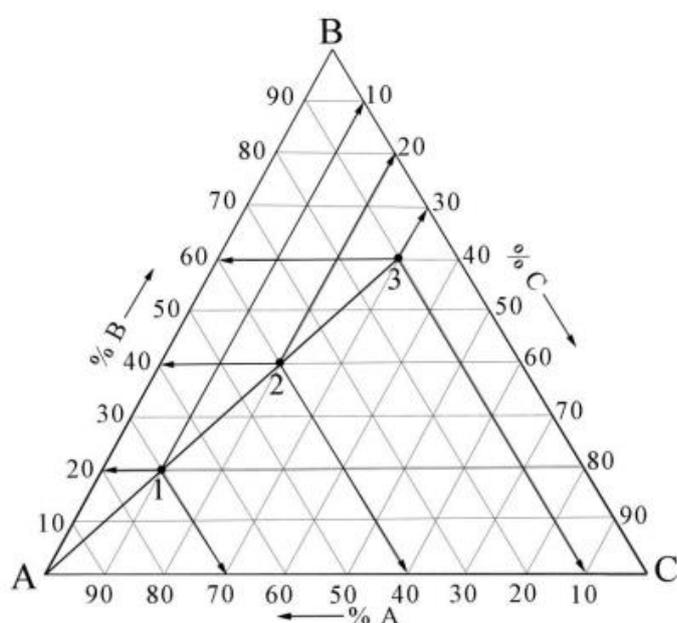


Рисунок 1.1 – Концентрационный треугольник

С помощью сетки, нанесенной в треугольнике, и цифр на его сторонах, характеризующих процентное содержание, нетрудно определить состав как соответствующих каждой стороне двухкомпонентных систем, так и любой трехкомпонентной системы. При этом используется одно из свойств равностороннего треугольника, согласно которому любая прямая, параллельная стороне треугольника, есть геометрическое место точек с постоянным содержанием компонента, расположенного в вершине, противоположной этой стороне. Поэтому, проведя через заданную внутри треугольника точку прямые, параллельные его сторонам, и используя их цену деления, можно определить содержание всех трех компонентов в данной системе. Например, в точках 1–3 (см. рис. 1.1) содержание компонентов такое, как представлено в таблице 1.1.

Таблица 1.1 – Содержание компонентов в фигуративных точках

Точка	Компонент, массовая доля вещества, %		
	А	В	С
1	70	20	10
2	40	40	20
3	10	60	30

Другим важным свойством треугольника является «правило луча», в соответствии с которым любая прямая (луч), проведенная из вершины треугольника, есть геометрическое место точек с постоянным отношением концентраций двух противоположащих компонентов. Например, в точках 1–3, лежащих на луче, проведенном из вершины треугольника А (см. рис. 1.1), отношение концентраций компонентов В и С постоянно и равно 2/1, причем по мере удаления точки от вершины А по лучу содержание компонента А в трехкомпонентной системе уменьшается, а содержание В и С растет. Это правило применяется для определения изменения состава жидкой фазы, насыщенной одним из компонентов (в данном случае компонентом А). Третья переменная, температура, изображается на осях, проведенных из вершин концентрационного треугольника перпендикулярно его плоскости. В результате

объемная диаграмма состояния трехкомпонентной системы представляет собой трехгранную призму, ребра которой характеризуют состояние каждого из трех компонентов и одновременно являются осями температуры, грани – состояние трех соответствующих бинарных систем А–В, А–С и В–С, а все прочие геометрические элементы внутри призмы – состояние трехкомпонентной системы.

1.1.2 Массоперенос

В процессе экстракции одно или несколько соединений («растворенных веществ») переходят из биологического исходного материала в растворитель. Физический процесс, лежащий в основе переноса, заключается в том, что концентрация растворенного вещества в растворителе меньше его концентрации в исходном материале, так что растворенное вещество диффундирует из исходного материала в растворитель. Однако процесс диффузии затруднен рядом явлений. Во-первых, существует некоторая граница раздела между исходным материалом и растворителем. Исходный материал может быть также жидким, но граница раздела между двумя жидкостями замедлит диффузию. Рассмотрим две жидкие фазы, полностью смешанные в объеме фаз. Таким образом, концентрация в объеме каждой фазы будет одинаковой везде в этой фазе, за исключением близкого к границе раздела фаз, где происходит диффузия. На стороне исходного материала существует разница концентраций между объемной концентрацией и концентрацией на стороне исходного материала на границе фаз, и именно в этой не полностью смешанной зоне происходит диффузия. Ширина зоны диффузии может быть меньше миллиметра. Аналогично, на стороне растворителя существует разница концентраций между объемной концентрацией и концентрацией на границе со стороны растворителя, и диффузия происходит через этот узкий слой. На самой границе происходит падение концентрации, которое отражает разницу в химическом потенциале по

обе стороны границы. Таким образом, три физических слоя оказывают сопротивление переносу массы от продукта к растворителю:

- диффузионный слой на стороне сырья;
- сопротивление переносу самой границы стыковки двух независимых объектов;
- диффузионный слой со стороны растворителя.

В случае обработки пищевых продуктов последний из них имеет небольшое значение. Растворитель, как правило, представляет собой жидкость с относительно низкой вязкостью, что означает, что его можно относительно просто полностью перемешать, а толщина пограничного диффузионного слоя может быть сведена к минимуму. Задача применения экстракции к обработке пищевых продуктов заключается в минимизации первых двух сопротивлений в фазе продукта и на границе раздела фаз. В пищевой промышленности фаза сырья обычно не является жидкостью с низкой вязкостью. Она может быть полужидкой или гелеобразной. Она может быть полужидкой, содержащейся в клеточных структурах, а может быть довольно твердой. Независимо от ее состояния, она будет сопротивляться массопереносу в гораздо большей степени, чем жидкость с низкой вязкостью. Большая часть оставшейся части этой книги посвящена способам и средствам увеличения скорости массопереноса из реальных сырьевых материалов, и делать это таким образом, чтобы не изменять свойства желаемого растворенного вещества и не усиливать извлечение дополнительных растворенных веществ, которые могут ухудшить свойства желаемого растворенного вещества. Аналогично, в пищевой промышленности граница раздела обычно не является простой границей между двумя жидкостями с низкой вязкостью. Это может быть границей между растворителем и полутвердым или даже твердым веществом. Она может быть привлекательной для поверхностно-активных веществ, присутствующих в сырье, которые загущают границу раздела и, таким образом, увеличивают её сопротивление. Это может быть клеточная стенка, специально разработанная природой, чтобы противостоять высвобождению желаемого растворенного вещества. Это может быть даже

твердое и даже, в некоторых случаях, кристаллическое твердое тело. Причина оценки массопереноса заключается в том, что чем медленнее скорость массопереноса, тем дольше сырье и растворитель должны находиться в контакте. Это означает, при прочих равных условиях, что чем дольше они находятся в контакте, что предполагает наличие крупных экстракторов которых что удорожает процесс. Кроме того, чем дольше компоненты участвующие в процессе экстрагирования находятся в контакте, тем больше вероятность того, что растворитель растворит другие растворенные вещества из сырья, или что желаемое растворенное вещество будет разложено под воздействием температуры или воздействия атмосферы, или в результате реакции с растворителем.

1.1.3 Диффузия

Скорость диффузии одного вида в одной жидкости можно описать законом Фика:

$$J_A = -cD_{AB} \frac{dx_A}{dz} \quad (1.1)$$

где J_A – скорость диффузии (моль $m^{-2} c^{-1}$),

c – концентрация (моль m^{-3}),

D_{AB} – коэффициент диффузии растворенного вещества A в растворителе B , ($m^2 c^{-1}$),

x_A – мольная доля A в B ,

z – направление диффузии.

Это ясно показывает, что чем больше площадь, на которой может происходить диффузия, тем больше будет скорость массопереноса. Таким образом, при извлечении из жидкого сырья растворитель и сырье

перемешиваются вместе, чтобы увеличить площадь поверхности между ними, чтобы максимизировать скорость переноса. Аналогично, при извлечении растворенного вещества из твердого сырья твердое вещество должно быть уменьшено в размере, насколько это возможно, чтобы максимизировать площадь, через которую может происходить массоперенос [2]. Необходимо отметить, что существуют некоторые ограничения на эту максимизацию площади поверхности для увеличения скорости экстракции. Например, с двумя жидкостями можно смешать их настолько тесно, что одна эмульгируется в другой, так что разделение растворителя после экстракции становится затруднительным. При использовании твердого сырья сам процесс уменьшения размера может быть настолько энергозатратным, что лабильные вещества изменяются. Хотя как можно большая площадь может повысить скорость экстракции желаемого растворенного вещества, она также может сделать скорость экстракции менее желаемого растворенного вещества достаточно высокой, что желаемое растворенное вещество будет неприемлемо загрязнено. Тем не менее, общее правило остается в силе - большая площадь поверхности ускорит скорость экстракции.

Выбор растворителя

Растворитель должен быть способен растворять желаемое растворенное вещество. Это полезно, если растворимость растворенного вещества в растворителе высока, поскольку это уменьшит количество растворителя, необходимое для извлечения заданного количества растворенного вещества. Однако это не является обязательным требованием. Другие факторы определяют выбор растворителя. Например, во многих случаях желательно обеспечить максимальную селективность, то есть, чтобы растворитель растворял желаемое растворенное вещество предпочтительно по сравнению с другими потенциально растворимыми материалами, присутствующими в исходном материале. Вода, как правило, являясь неселективной, но в некоторых случаях, даже она может быть достаточно селективной при правильном исходном материале и растворенном веществе. Важным требованием является то, чтобы растворитель

был достаточно стабильным и не реагировал химически с растворенным веществом таким образом, чтобы неблагоприятно влиять на свойства растворенного вещества. Существуют классы растворителей, которые по своей природе являются кислотными или основными, и их можно использовать для извлечения анионных или катионных растворенных веществ соответственно. Контакт с кислотным или основным раствором затем восстановит растворенное вещество и регенерирует кислотный или основной растворитель. В этих случаях происходит химическая реакция между растворителем и растворенным веществом, но она используется полезно и не оказывает отрицательного влияния на свойства растворенного вещества. Еще одним требованием является то, что растворенное вещество должно быть достаточно легко извлечено из экстракта (т. е. раствора после процесса экстракции) в тех случаях, когда желаемым продуктом является растворенное вещество. В некоторых случаях растворенное вещество не является термически лабильным, и растворитель можно извлечь и отделить от растворенного вещества путем дистилляции. Еще одной возможностью является то, что извлечение растворителя может происходить путем экстрактивной дистилляции. Например, при извлечении уксусной кислоты из разбавленных водных растворов с помощью метил-трет-бутилового эфира (МТБЭ) экстракт содержит как воду, так и уксусную кислоту; однако, когда растворитель перегоняется, образуется азеотроп воды и МТБЭ, а растворенное вещество (уксусная кислота) извлекается в виде безводной ледяной уксусной кислоты [3]. Затем азеотроп охлаждается, когда он разделяется на водный слой и слой МТБЭ, и МТБЭ может быть напрямую переработан. Еще одним соображением при выборе растворителя является то, что он должен легко отделяться от рафината (т. е. исходного материала после экстракции). Обычно разницы в плотности достаточно для достижения высокой степени разделения, хотя в некоторых случаях разница настолько мала, что необходимо использовать центрифуги. Центрифуги также используются, когда рафинат представляет собой пульпу, которая имеет тенденцию увлекать экстракт. Может потребоваться промывка такой пульпы свежим растворителем для извлечения

захваченного экстракта, особенно если требуется высокий выход растворенного вещества. Растворитель будет растворяться в некоторой степени в рафинате. Иногда стараются минимизировать количество, потерянное таким образом, потому что это представляет собой экономические потери, но, это может загрязнить рафинат. Выбор растворителя с очень низкой растворимостью в рафинате, естественно, поможет, но другие соображения могут заставить выбрать растворитель, который имеет значительную растворимость, а не тот, у которого очень низкая растворимость. Удаление растворенного растворителя из рафината может зависеть от давления паров растворителя, которое достаточно ниже, чем у рафината, чтобы очистка паром или дистилляция могли удалить его. В качестве альтернативы, если рафинат достаточно жидкий, остаточный растворитель может быть удален путем адсорбции на твердом веществе, таком как активированный уголь или глина. В крайних случаях может потребоваться использовать второй растворитель, который имеет очень низкую растворимость в рафинате, чтобы удалить растворитель, который был первым использован для удаления растворенного вещества.

1.1.4 Технические решения

Периодический процесс

На простейшем этапе экстракции сырье смешивается с растворителем в течение периода, достаточного для того, чтобы растворенное вещество достигло равновесия между двумя фазами. Затем две фазы разделяются, и растворенное вещество извлекается из растворителя. Вопрос в том, сколько растворенного вещества будет извлечено. Простой массовый баланс с сырьем F , растворителем S , экстрактом E и рафинатом R , а c_i является концентрацией растворенного вещества в i -м потоке можно представить как:

$$F + S = E + R = M \quad (1.2)$$

$$F c_f + S c_s = E c_e^* + R c_r^* \quad (1.3)$$

где c^* – представляет собой концентрацию в состоянии равновесия как это показано на рисунке 1.2.

Положение M на линии SMF находится из соотношения:

$$\frac{F}{S} = \frac{\overline{MS}}{\overline{FM}}, \quad (1.4)$$

где превышение скорости указывает на длину участка линии.

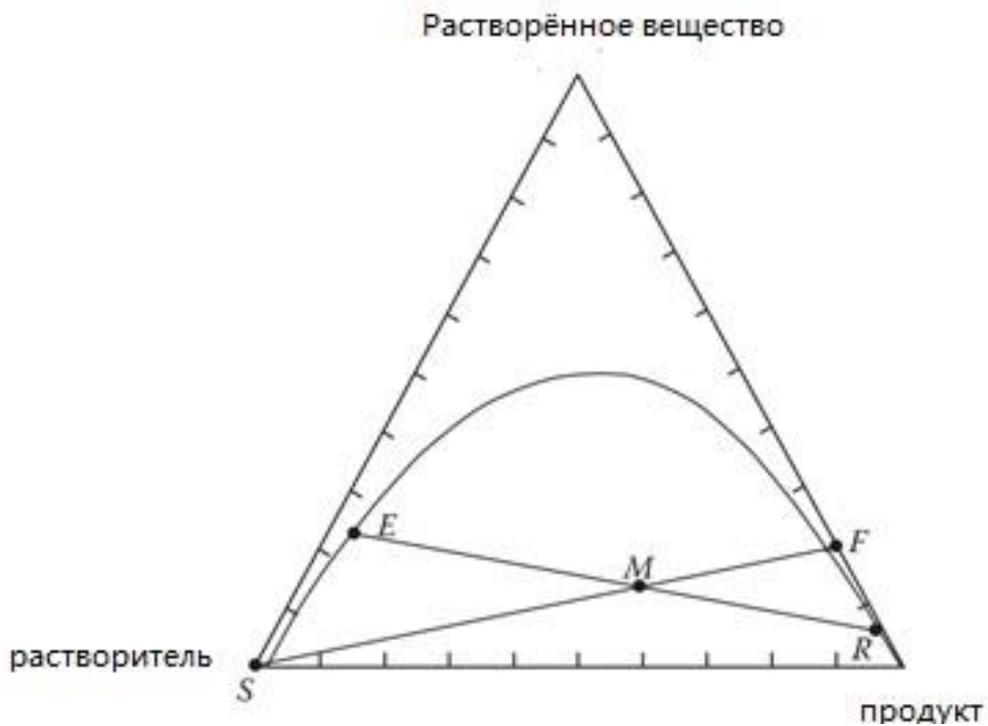


Рисунок 1.2 – Одностадийное экстрагирование

Равновесное соотношение, показанное в виде линии связи EMR на рисунке 1.2, связывает c_e^* и c_r^* при любой одной температуре T .

$$c_e^*/c_r^* = D_T. \quad (1.5)$$

Для многих систем коэффициент распределения D_T близок к константе при низких концентрациях, но будет меняться в зависимости от температуры.

Если растворитель рециркулируется без растворенного вещества ($c_s = 0$), количество извлеченного растворенного вещества будет определяться Ec_e^* , а извлеченная фракция Ec_e^* / Ec_f . Поскольку растворитель обычно выбирается так, чтобы он был достаточно нерастворимым в сырье, объем экстракта будет близок к объему подаваемого растворителя (т. е. $E \approx S$), так что извлеченная фракция, будет сильно зависеть от объемного соотношения сырья и растворителя S/F . Однако увеличение объемного соотношения приведет к снижению концентрации растворенного вещества в экстракте, что, в свою очередь, увеличит стоимость удаления растворенного вещества из растворителя. Поэтому необходимо достичь экономического баланса, который устанавливает предел максимального количества растворителя, который может быть использован, и максимально достижимого извлечения растворенного вещества.

Дифференциальный периодический процесс

Можно максимизировать извлечение растворенного вещества путем повторной экстракции свежим растворителем. Практический способ достижения этого показан на рисунке 1.3.

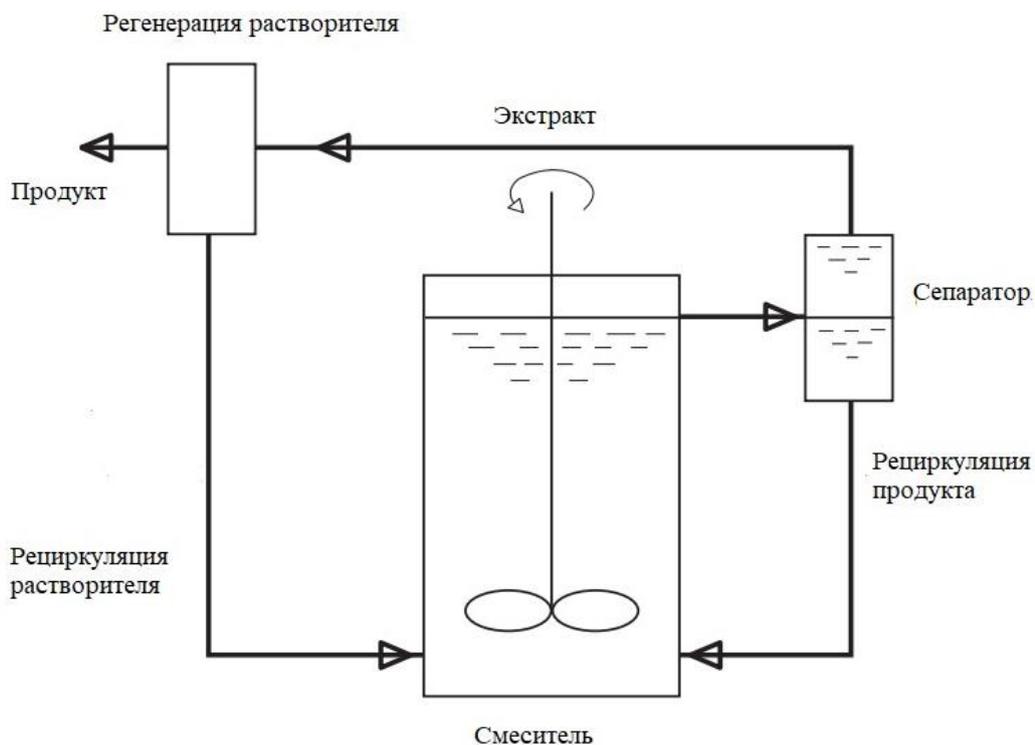


Рисунок 1.3 – Схема дифференциального процесса экстракции

Продукт и растворитель смешиваются, затем переливаются в отстойник и разделяются. Рафинат возвращается в смеситель, а экстракт переходит на стадию извлечения растворителя, где продукт удаляется, а извлеченный растворитель возвращается в смеситель.

Этот тип процесса применяется в тех случаях, когда в сырье содержится мало ценных растворенных веществ. Он широко используется при производстве эфирных масел для извлечения ароматических и ароматизирующих веществ из растительного сырья. Необходимо соблюдать особую осторожность, чтобы избежать попадания следов загрязнений в свежий растворитель, так как существует риск того, что они также будут концентрироваться в продукте и, в свою очередь, недопустимо загрязнят его.

Противоточная экстракция

Пакетный противоточный процесс

В процессе, показанном на рисунке 3 количество растворителя, которое необходимо отделить от все более разбавленного экстракта, становится очень большим. Альтернатива, которая имеет преимущество уменьшения количества растворителя для данной задачи, заключается в работе таким образом, что свежий исходный материал извлекается растворителем, содержащим почти максимальное количество растворенного вещества. Затем рафинат с этой стадии извлекается растворителем, содержащим еще меньше растворенного вещества, и экстракт с этой стадии затем образует исходный материал для первой стадии. Это можно сделать пакетами, как показано на рисунке 1.4.

На рисунке 1.4 показано четыре резервуара, первый из которых пуст на первом этапе работы. Растворитель поступает в четвертый резервуар, переливается в третий резервуар, который переливается по очереди через вторую. Экстракт содержит раствор, выходящий из второй емкости. Исходный материал постепенно очищается от растворенного вещества от второй в четвертую емкость. На втором этапе первый резервуар заполняется свежим сырьем, в то время как материал в других резервуарах постепенно истощается. В конце концов материал в четвертой емкости теряет все свое растворенное

вещество, и операция переходит на третью стадию. На третьем этапе операций растворитель поступает в третью емкость, а экстракт выходит из первой емкости, в то время как рафинат выгружается из четвертой. Затем система фактически возвращается в исходное состояние, и процесс продолжается. Тип периодической операции часто используется, когда исходный материал плохо течет. Такая схема весьма затратна, отчасти из-за необходимости работы большого количества клапанов в строгой последовательности, что влечет за собой проблемы управления и обслуживания, а отчасти из-за того, что опорожнение твердого вещества из резервуара после завершения экстракции является сложной трудозатратной операцией. Тем не менее, этот тип экстракции достаточно широко применяется в промышленности.

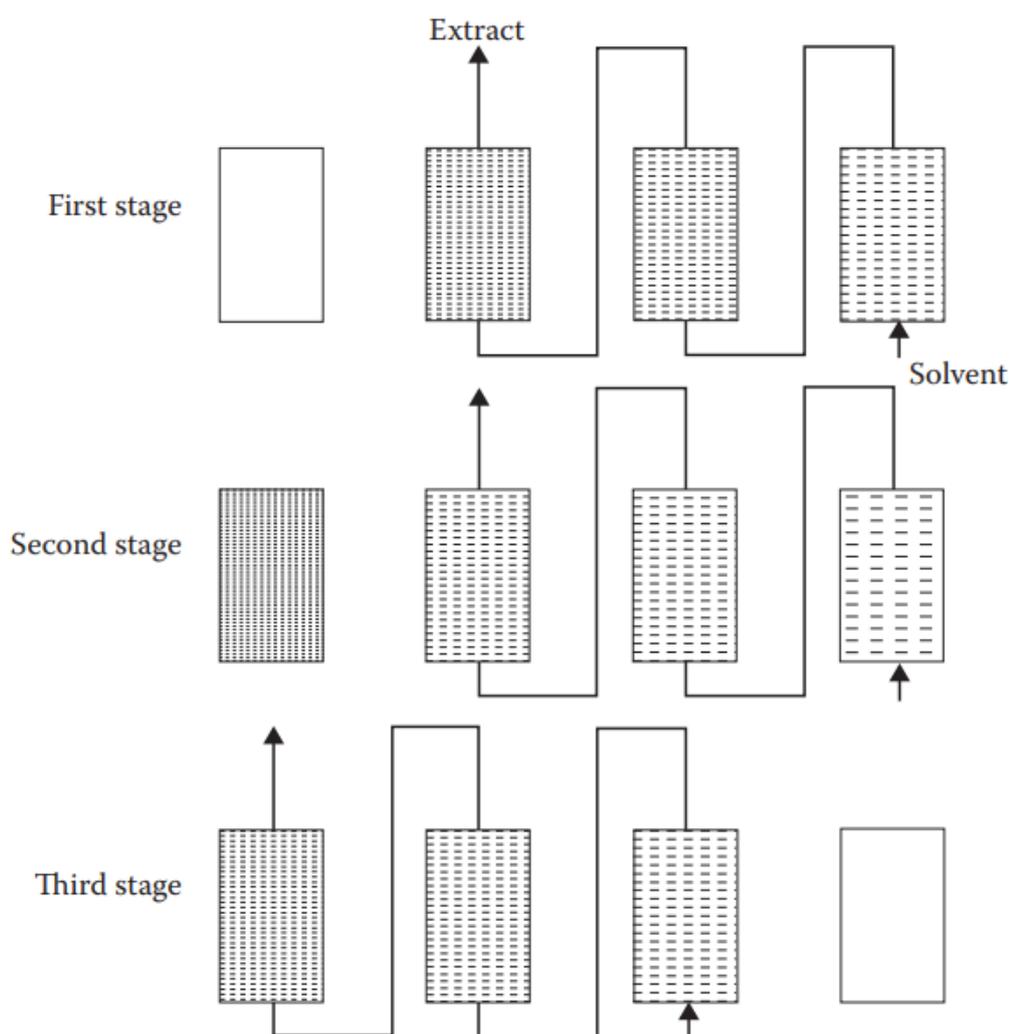


Рисунок 1.4 – Периодическая противоточная операция

Смесители-отстойники

Если исходный материал достаточно жидкий, то непрерывная противоточная экстракция предпочтительнее периодической работы. В одном варианте исходный материал и растворитель физически смешиваются, а затем им дают отстояться, обычно под действием силы тяжести. Затем осажденная фаза экстракта переходит в следующий смеситель выше по потоку, а осажденный рафинат переходит в следующий смеситель ниже по потоку. Рисунки 1.5, 1.6 иллюстрирует это для трех стадий смесителя-отстойника. Два потока разделяются в конце отстойника простым устройством водослива. Более легкая фаза экстракта переливается через водослив в конце отстойника и отводится. Более тяжелая фаза рафината вытекает из нижней части отстойника в камеру, из верхней части которой она переливается.

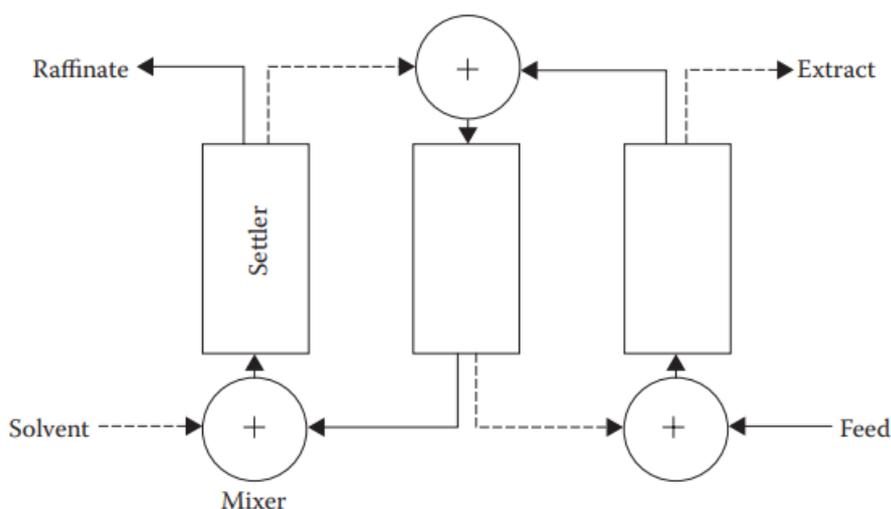


Рисунок 1.5 – Непрерывный противоточный смеситель-отстойник

Высота перелива рафината определяет глубину каждой фазы в отстойнике, поскольку простой баланс давления в отстойнике и камере рафината дает: $h_{rs} + h_{es}\rho_e =$ давление у основания отстойника $= h_{rc}\rho_r =$ давление у основания камеры (где h – высота, ρ – плотность фазы, индекс r относится к рафинату, индекс e относится к экстракту, индекс s относится к отстойнику, а индекс c относится к камере).

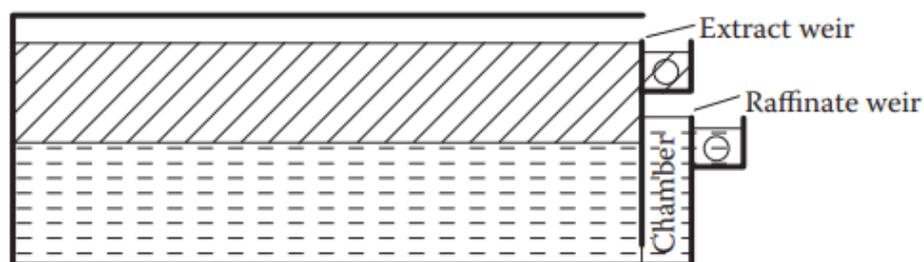


Рисунок 1.6 – Вид отстойника сверху, показывающий расположение водосливов для разделения фаз

Часто обнаруживается, что любые твердые частицы в сырье имеют тенденцию собираться на границе раздела между экстрактом и рафинатом в отстойнике, где они могут мешать эффективности разделения. По этой причине многие отстойники также имеют устройство, с помощью которого материал может быть удален из зоны раздела фаз и обработан отдельно для получения экстракта или рафината. Фазы перемещаются из одного смесителя-отстойника в другой либо с помощью насоса, либо самотеком. В некоторых конструкциях смеситель оснащен насосом, что сводит к минимуму необходимое количество насосов. Каждый аппарат может быть установлен на разном уровне, так что одна фаза может перемешиваться, в то время как другая перекачивается между ступенями. Смесители требуют тщательного проектирования. Они должны диспергировать одну фазу в другой, и делать это без образования таких мелких капель, которые затрудняют быстрое разделение фаз в отстойнике. Необходимо следить за тем, чтобы в систему не попадали поверхностно-активные вещества, поскольку они снижают поверхностное натяжение между фазами и, таким образом, образуют мелкодисперсную фракцию, которая не оседает. Многие биологические системы содержат природные поверхностно-активные вещества; таким образом, при разработке систем экстракции часто бывает необходимо тщательно протестировать их, чтобы убедиться в отсутствии веществ, влияющих на межфазное натяжение, или, если они присутствуют, спроектировать

смеситель таким образом, чтобы свести к минимуму влияние поверхностно-активного вещества.

Можно использовать центробежные силы для ускорения осаждения, для чего используются центрифуги вместо гравитационных отстойников. Существуют конструкции центробежных смесителей-отстойников, в которых несколько ступеней размещены в одном центробежном блоке. Однако, они имеют тенденцию к загрязнению, если в сырье есть какие-либо твердые частицы, и поэтому не нашли широкого применения в пищевой промышленности.

Колонны

Как показано на рисунке 1.7, в колонне можно осуществлять противоточный контакт двух жидких фаз. В простейшей конструкции одна фаза может быть диспергирована в другой путем распыления через форсунки. Капли поднимаются или опускаются (в зависимости от обстоятельств) через встречный поток другой фазы. На рисунке 1.7 фаза растворителя непрерывна, и капли сырья попадают в восходящий поток растворителя, прежде чем образовать скопление в нижней части колонны, откуда удаляется рафинат. В верхней части колонны экстракт просто переливается через край.

Такая простая конструкция не очень эффективна по ряду причин. Одна из них заключается в том, что площадь поверхности капель не очень велика. Другая заключается в том, что падающие капли увлекают за собой молекулы растворителя, и это означает, что растворитель, содержащий много растворенного вещества, смешивается с обедненным растворителем ниже в колонне. Это уменьшает разницу концентраций, от которой зависит массоперенос, и, таким образом, снижает эффективность. По этим причинам большинство колонн содержат насадку, функция которой заключается в увеличении площади поверхности фазы, которая предпочтительно смачивает насадку. Поскольку есть большая площадь, скорость дисперсной фазы уменьшается и, следовательно, меньше обратное смешивание. Существует широкий спектр фирменных насадок, которые могут быть использованы.

Некоторые из них в меньшей степени, чем другие, склонны к накоплению взвешенных частиц и поэтому предпочтительны в пищевой промышленности.

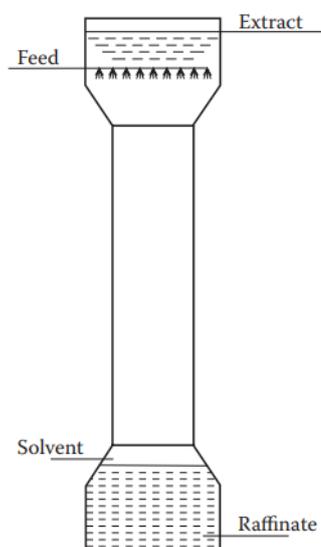


Рисунок 1.7 – Экстракционная колонна, работающая с непрерывной фазой растворителя

Степень экстракции

Для того, чтобы иметь возможность оценить, сколько стадий противоточной экстракции необходимо для достижения желаемой степени извлечения может потребоваться удалить практически все растворенные вещества из сырья. С другой стороны, может быть нет смысла извлекать последние остатки растворенного вещества, если ценность этих последних остатков слишком мала, чтобы оправдать затраты на строительство дополнительных стадий экстракции и их эксплуатацию. Как бы то ни было, методы оценки количества стадий, необходимых для выполнения данной операции экстракции, имеют важное значение. Очевидно, что при наличии информации о равновесии можно численно решить различные уравнения баланса массы. Однако при выполнении более двух-трех этапов решение результирующего набора уравнений становится сложным даже в таких средах, как MATLAB®, и, во всяком случае, обречено на провал, поскольку невозможно

достичь 100%-ной эффективности. Таким образом, в большинстве случаев достаточно простой оценки, например графическими методами [2].

1.1.5 Обработка экстракта и рафината

Экстракция

Экстракт необходимо обработать, чтобы извлечь как растворитель, так и растворенное вещество. Для этой цели доступен ряд технологий разделения. Если растворенное вещество не является термически лабильным, то разделение можно осуществить путем дистилляции с извлечением растворителя в конденсаторе. Вакуумная перегонка часто может быть использована, если растворенное вещество термически лабильно, хотя это может привести к значительным затратам из-за необходимости работы конденсатора при низких температурах для извлечения растворителя. Также может быть возможным извлечение растворенного вещества путем снижения температуры экстракта и, таким образом, кристаллизации растворенного вещества и осаждения, фильтрации или центрифугирования для удаления растворителя из кристаллов растворенного вещества. Также могут использоваться химические методы. Например, соевый белок извлекается щелочной водой при рН приблизительно 9. Подкисление воды до рН приблизительно 4 осаждает белок в виде творога, который центрифугируется для удаления оставшейся воды. Растворенное вещество также может быть обратно извлечено из экстракта. Например, хинин извлекается из коры хинного дерева в теплое минеральное масло, и растворенное вещество удаляется из экстракта с помощью подкисленной серной кислотой воды. Кислая вода, содержащая растворенное вещество хинина, фильтруется для удаления нерастворимого материала, и хинин восстанавливается путем добавления щелочи, когда сульфатная соль выпадает в осадок. Подобные принципы можно применять ко многим экстрактам. Методы, которые будут использоваться в каждом конкретном случае, потребуют тестирования перед применением, но в большинстве случаев можно найти простой и экономически

эффективный метод для извлечения растворенного вещества и растворителя по отдельности. Примечательно, что полное удаление растворенного вещества из экстракта не является обязательным. Растворитель может содержать часть растворенного вещества и все равно быть переработан для извлечения большего количества материала.

Рафинат

Основной задачей при обработке рафината обычно является полное удаление последних следов растворителя. В пищевой промышленности рафинат часто содержит значительные количества твердых веществ, что добавляет осложнений. Однако значительное разделение может быть возможным при перемешивании пульпы с водой, когда растворитель будет коалесцировать над водным слоем и может быть удален таким образом. Маслянистые растворители можно удалить промыванием гораздо более легким, летучим углеводородом, таким как гексан, из которого остаточный растворитель можно извлечь путем перегонки, в то время как любой гексан, оставшийся в рафинате, удаляется путем нагревания. Доступен более широкий спектр процессов разделения, если рафинат жидкий и содержит минимальное количество твердых веществ. В этом случае остаточный растворитель можно удалить путем адсорбции на активированном угле или даже глине. Центрифугирование будет использовать разницу в плотности для удаления капель, которые слишком малы, чтобы осесть под действием силы тяжести. В некоторых случаях мелкие пузырьки воздуха использовались для удаления следов растворителя. Поверхность пузырьков гидрофобна, поэтому притягивает растворитель и может быть удалена с поверхности в виде пены.

1.1.6 Новые технологии

Общие сведения

Рост затрат на энергию и глобальная необходимость сокращения выбросов углекислого газа вызвали разработку ряда новых методов разделения для

химической, фармацевтической и пищевой промышленности [4]. В настоящее время многие процессы экстракции в пищевой промышленности включают использование органических растворителей. Однако эти растворители не только являются загрязнителями атмосферы, но и остаются в рафинате, а также в экстрактах, что снижает их чистоту [5]. Хотя вода, а не органические растворители, чаще всего используется при экстракции эфирных масел, вода также становится дефицитным товаром, достаточным для того, чтобы вызвать интерес к процессам, которые сохраняют этот растворитель [6]. Следовательно, чтобы удовлетворить растущий спрос на чистоту продукта, не загрязняющие окружающую среду и энергоэффективные процессы, с дополнительным преимуществом использования меньшего количества растворителя, ищутся альтернативные процессы вышеупомянутым методам экстракции растворителем [7]. В настоящее время сверхкритическая флюидная экстракция (СФЭ) является наиболее широко используемой альтернативой экстракции растворителем, при этом многие коммерчески производимые соединения СФЭ уже доступны.

Более поздние методы экстракции, разработанные в поиске создания коммерчески жизнеспособных, эффективных, энергосберегающих, безопасных, компактных и устойчивых процессов экстракции, включают экстракцию с помощью импульсного электрического поля [8], микроволновую экстракцию без растворителя [9], технологию мгновенного контролируемого падения давления DIC (от французского *Détente Instantanée Contrôlée*) [10], микроволновую гидродиффузию и гравитацию [11], ультразвуковую экстракцию [12], субкритическую водную экстракцию [13], экстракцию с помощью высокого давления [14], водную двухфазную экстракцию [15] и водную экстракцию с помощью ферментов [16]. Некоторые примеры и особенности этих процессов будут рассмотрены в следующих разделах.

Сверхкритическая флюидная экстракция

Благодаря своей низкой стоимости и доступности при высокой чистоте, наиболее часто используемым сверхкритическим флюидным растворителем в пищевых приложениях является диоксид углерода (CO_2). CO_2 не воспламеняется,

имеет умеренную критическую температуру (31°C) и давление (7,4 МПа), что обеспечивает его безопасность при обращении, в то время как его легкое удаление из экстракта до здоровых физиологических уровней обеспечило его статус «в целом считающегося безопасным» - то есть его можно использовать в пищевой промышленности без декларации. Более того, при переработке в ходе процесса -например, после восстановления путем снижения давления во время экстракции кофеина, он не вносит вклад в углеродный след. Некоторые примеры повседневных продуктов, где используется экстракция SC-CO₂, - это кофе и чай без кофеина, апельсиновый сок с улучшенным вкусом, вино без алкоголя и пиво, обезжиренное мясо и картофель фри, пиво, сваренное с использованием экстрактов хмеля CO₂, рис, пропаренный с использованием CO₂, экстракты специй и натуральные продукты, обогащенные витамином E и β-каротином [17]. До недавнего времени СФЭ считалось слишком дорогим для производства малоценных, высокообъемных товарных масел и жизнеспособным только в случае применения к высокоценным, низкообъемным специальным маслам. Однако все более строгие экологические нормы, особенно в отношении использования гексана, привели к значительному прогрессу в оптимизации проектирования и эксплуатации крупномасштабных установок сверхкритической экстракции нефти, так что их структура затрат теперь сопоставима с таковой обычных установок [18]. Однако, чтобы реализовать весь потенциал СФЭ с точки зрения добычи нефти, его следует расширить, включив в него переработку нефти, а также дальнейшее извлечение ценных компонентов биомассы (например, белков и углеводов). Следовательно, экстракция SC-CO₂ в сочетании с субкритической и сверхкритической экстракцией водой может привести к созданию биоперерабатывающих заводов, которые являются «зелеными» в истинном смысле этого слова [19].

Экстракция с помощью импульсного электрического поля

Экстракция с помощью импульсного электрического поля (ИЭП) улучшает процессы экстракции твердого вещества в жидкости в пищевой промышленности. ПЭП успешно применялся для экстракции антоцианов и

фенолов из красного винного сусла [20]; сахарозы, белков и инулина из цикория [21] бетанина из свеклы [22], сока сахарной свеклы, яблок и моркови; а также зародышей кукурузы и оливковых масел [23]. Авторами [24] теоретически и экспериментально исследована кинетика процесса экстрагирования биологически активных соединений – флавоноидов из листьев софоры японской с применением импульсного электрического поля высокой напряженности.

Высокий выход экстракта, более низкие рабочие температуры (предотвращающие термическую деградацию), высокое качество и чистота продукта, высокая эффективность процесса, более короткое время экстракции и более низкие затраты энергии на методы экстракции PEF являются ключевыми преимуществами этого метода, предвещающими его потенциал для энергоэффективной и экологически чистой обработки пищевых продуктов.

Микроволновая экстракция

Эфирные масла, единственный наиболее широко извлекаемый товар, извлекаются из трав, а также специй и других растительных компонентов для ароматизаторов, отдушек и антимикробных применений. Традиционные методы экстракции, а именно паровая дистилляция, гидродистилляция и экстракция липофильными растворителями, были успешно заменены SC-CO₂ что обеспечивает экономию затрат с точки зрения энергии (более низкое время процесса и температура), а также превосходное качество продукта. Последними разработками в этой области являются использование микроволновой гидродистилляции (МАНД) [25], Микроволновая экстракция без растворителя (SFME) [26], технология мгновенного контролируемого падения давления (DIC) и микроволновая гидродиффузионная и гравитационная экстракция (МНГ). По сравнению с гидродистилляцией МАНД, SFME и МНГ не только производят эфирные масла высшего качества, но также приводят к более высоким выходам и значительной экономии времени процесса [27, 28, 29] кроме того, достигается экономия энергии и меньшее потребление воды / Экономия энергии и растворителя обусловлена отсутствием дистилляции или экстракции растворителем, которые являются единичными операциями, ответственными за

высокое потребление энергии и растворителя. MNG, в частности, имеет большие перспективы для промышленных операций. При том, что потребление энергии и выбросы углерода составляют 6% от гидродистилляции, а также очень короткое время процесса, отсутствие необходимости в воде или другом растворителе, а также в постпроцессной очистке сточных вод и более чистый конечный продукт, этот процесс отвечает всем требованиям зеленой, эффективной альтернативы традиционным методам экстракции растворителем.

Ультразвуковая экстракция

Ультразвуковая экстракция (UAE) - еще одна новая технология с доступными промышленными конструкциями оборудования для обработки. Применения в пищевых процессах включают экстракцию ванилина, миндальных масел, травяных экстрактов, соевого белка (с улучшенным удалением растворимых сахаров, вызывающих метеоризм), полифенолов и кофеина из зеленого чая. UAE также предлагает процесс, который снижает зависимость от растворителей, таких как гексан, с улучшенными экономическими и экологическими преимуществами (в основном за счет увеличения выхода извлеченных компонентов), повышенной скорости экстракции, сокращенного времени экстракции и более высокой производительности процесса [30, 31, 32]. Более поздняя модификация UAE, а именно ультразвуковая динамическая экстракция, использовалась для экстракции масла нута. Этот процесс подразумевает циркуляцию растворителя, в то время как образец и растворитель подвергаются воздействию ультразвука, и приводит к дальнейшему сокращению потребления растворителя и времени экстракции и, следовательно, воздействия на окружающую среду [33].

Экстракция субкритической водой

Субкритическая вода, также известная как низкополярная вода под давлением или экстракция горячей водой под давлением (PHWE), использует горячую воду (100–374 °C) под давлением (1000–6000 кПа) для замены органических растворителей [34]. PHWE обеспечивает более высокие выходы экстракции из твердых образцов, чем обычные растворители. Эта технология

была эффективно использована для экстракции масла перечной мяты, каротиноидов из микроводорослей, карнозойной кислоты и ароматических соединений из розмарина, кверцетина из луковой шелухи и масла рисовых отрубей посредством одновременной инактивации липазы, и это лишь некоторые из них. По сравнению с традиционными методами экстракции (т.е. экстракцией твердого вещества в жидкость, гидродистилляцией и органическими растворителями) PHWE предлагает несколько преимуществ, а именно: более короткое время экстракции, более качественные экстракты, менее дорогостоящий экстрагирующий растворитель и экологически чистый процесс [35].

Экстракция под высоким давлением

Экстракция под высоким давлением также завоевала популярность как экологически чистая альтернатива экстракции растворителем. Преимущества включают более короткое время экстракции, более высокую урожайность, чистоту экстракта и более низкое потребление энергии. Вариация этого метода, известная как DIC, использует пар высокого давления для экстракции эфирных масел с последующей быстрой передачей и охлаждением в вакуумной камере. Быстрая конденсация в вакуумном резервуаре приводит к образованию микроэмульсии воды и эфирных масел [36].

Водная двухфазная экстракция

Водная двухфазная экстракция была успешно использована для очистки и концентрирования беталаинов (натурального красителя из свеклы), что привело к более простому и, следовательно, более экологически чистому процессу [37].

Водная экстракция с помощью ферментов

Этот процесс применялся для извлечения масел из различных масличных семян и некоторых фруктов. Преимущества метода заключаются в том, что обработка происходит при относительно низких температурах и в качестве растворителя используется вода, что обеспечивает превосходное качество продукта и делает метод безопасным и экологически чистым. Наличие пищевых ферментов улучшает выход масла [38].

Влияние переработки

Другой аспект переработки растительного масла заключается в том, что этапы после экстракции растворителем, а именно восстановление растворителя и очистка, также требуют больших затрат энергии, потребляют

большое количество воды и других химических реагентов и производят значительные количества сточных вод. Вышеуказанные проблемы были решены путем использования мембранной технологии, в частности ультрафильтрации и нанофильтрации. Технология была успешно применена в пилотном масштабе для восстановления растворителя из соевого и хлопкового масла и показывает большие перспективы в отношении нейтрализации кислотности и дегуммирования, избегая использования гидроксида натрия. Было подсчитано, что использование мембранной технологии для восстановления растворителя вместо нагрева может привести к экономии только в Соединенных Штатах $2,1 \times 10^{12}$ кДж в год, при этом оказывая значительно меньшее вредное воздействие на окружающую среду [39].

Выводы. В этом коротком обзоре описаны некоторые принципы, лежащие в основе технологии экстракции растворителем. Дана оценка многочисленных достижений, показано, что экстракция может внести значительный вклад в безопасную и экологически чистую обработку пищевых продуктов. Экстракция не реализовала свой полный потенциал отчасти из-за сложности обеспечения эффективного переноса растворенных веществ из пищевых продуктов в растворитель, а также, возможно, потому что оборудование, доступное для развертывания развивающихся технологий, еще не вышло на рынок.

1.2 Сушка

Одним из сегментов пищевой промышленности, предназначенным для удовлетворения потребностей населения в рыбе и морепродуктах, а также производства кормов для сельского хозяйства и организованной поставки сырья фармацевтической промышленности, является рыбная промышленность. В

настоящее время Российская рыбная отрасль имеет положительную динамику после резкого снижения уловов в 1990-х годах. В 2019 году динамика снизилась, вылов рыбы и моллюсков составил 4,92 млн тонн, что на 2,2% меньше объема добычи предыдущего года - более 5 млн тонн; по данным Росрыболовства. Несмотря на некоторое снижение, показатели на 2020 год набрали положительную динамику и сохраняют ее. По данным Росстата в структуре рыбной отрасли нашей страны хозяйственной деятельностью занимаются свыше 9 тыс. организаций, насчитывающих в своём составе более 700 тыс. человек. Это позволяет в значительной степени удовлетворить спрос населения на рыбные изделия и морепродукты. Рыбные продукты благодаря своему составу играют важную роль в здоровом питании и обеспечивают сбалансированность рациона. На данный момент не существует альтернатив данному виду продуктов по ряду причин. Во-первых, рыба богата белком и содержит незаменимые аминокислоты. Помимо этого, наличие в ней ненасыщенных жирных кислот оказывает благоприятное воздействие на организм, уменьшая воспалительные процессы, поддерживая сердечнососудистую систему и т.д. Натрий и фосфор способствует правильному функционированию щитовидной железы, обеспечивая регулирование процесса обмена веществ. А содержащийся кальций и основные витамины (В и D), являются необходимыми элементами для формирования костей. Рыба является чрезвычайно скоропортящимся продуктом питания и нуждается в обработке для повышения срока хранения. Одним из способов сохранения рыбных продуктов является процесс обезвоживания. Изготовление сушеных и вяленых рыбных продуктов занимает важное место в развитии рыбного производства и к 2030 году прогнозируется значительный рост производства различных видов сушено-вяленой рыбной продукции. На сегодняшний день материально-техническая база рыбоперерабатывающей отрасли содержит большое количество не соответствующего современным требованиям оборудования, разработанного ещё в конце прошлого века, выработавшего свой ресурс и неспособного обеспечить требуемое качество протекания процессов. Эксплуатация такого оборудования требует постоянных

затрат на ремонт и обслуживание, а также приводит к высоким энергозатратам на процесс, что в свою очередь приводит к повышенной себестоимости готовой продукции. Повышение энергоэффективности процессов в рыбной промышленности, позволит снизить затраты на производство, что в свою очередь позволит сделать готовую продукцию более доступной для потребителя.

Пищевые продукты в процессе хранения претерпевают различные микробиологические, биохимические и ферментативные изменения, которые приводят к их порче. Одним из средств подавления роста микроорганизмов и ферментативной активности является удаление влаги путем естественной или искусственной сушки.

Минимальное содержание влаги, при котором развиваются бактерии – 25-30 %, плесневые грибы – 10-15 %. При высушивании влажность чаще всего доводят до 8-20 %, т.е. до уровня, который препятствует развитию микроорганизмов.

Пищевое сырье представляет собой сложный структурный объект сушки и обезвоживание его без потерь пищевых качеств является очень трудной задачей.

Сушка является старейшим методом сохранения продуктов питания. В процессе сушки происходит удаление влаги из продукта с использованием тепловой энергии для ее испарения и с отводом образующихся паров. Сушка является диффузионным процессом, так как переход влаги из материала в окружающую среду совершается при поверхностном испарении влаги и диффузии ее из внутренних слоев к поверхности материала. Продолжительность процесса сушки зависит от множества факторов: размера продукта, содержания влаги и жира в нем, температуры, относительной влажности и скорости движения воздуха и т.д.

Сушка бывает естественной и искусственной. Искусственная сушка протекает в специальных сушильных камерах при заданных режимах, а естественная протекает в помещениях или на открытом воздухе, где условия определяются состоянием окружающей среды. В зависимости от температуры, при которой происходит сушка продукта, различают горячую, холодную и

сублимацией. Горячую сушку проводят при температурах выше 80 °С, холодную — не выше 25-30 °С. Сушка сублимацией происходит при температурах ниже – 5 °С. Реже применяются методы полугорячей сушки — температура 60-70 °С и сушка вымораживанием, когда продукт периодически замораживается до температуры –3, –5 °С и размораживается, многократное замораживание, оттаивание нарушает связь воды с плотной частью, и вода вытекает.

По степени обезвоживания сырья всю продукцию, подвергнутую процессу сушки, делят на сушёную, вяленую и провесную. Эта классификация довольно условна. Сушёной называют рыбу с остаточной влажностью от 12 до 20 %, вяленой – рыбу с остаточной влажностью от 35 до 40 %, провесной – продукцию с содержанием влаги от 50 до 66 %.

Процесс сушки имеет ряд преимуществ по сравнению с другими методами консервирования продуктов питания: повышается энергетическая ценность продукта, уменьшаются в несколько раз масса и объем сырья, а при хранении и транспортировке достигается большая экономия площадей. Продукты, законсервированные методом сушки, не нуждаются в герметичной упаковке и хорошо сохраняются в обычных складских помещениях. Технология сушки проста и доступна для производственных предприятий.

1.2.1 Виды связи влаги в материале

Влажные пищевые продукты, подвергаемые сушке, состоят из твердого сухого каркаса, воды, небольшого количества воздуха и паров. Процесс удаления влаги сопровождается изменением физико-химических показателей продукта, его теплофизических характеристик и структурно-механических свойств.

Вода – основной компонент клеток, на ее долю приходится от 75 до 90%. Различают *свободную и связанную влагу*.

Свободная влага – не связана с молекулами вещества, может свободно перемещаться из клетки в клетку. Она используется для питания и поддержания жизнедеятельности клетки. Это основное количество влаги.

Связанная влага – образуется в результате взаимодействия с молекулами вещества и характеризуется следующими физико-химическими свойствами:

- слабо, либо совсем не растворяет вещества, которые растворимы в свободной воде;
- имеет удельную теплоемкость ниже обычной и примерно равной теплоемкости льда;
- замерзает при низких отрицательных температурах
- обладает повышенной плотностью по сравнению со свободной влагой;
- не электропроводна, в отличие от чистой воды, так как не содержит растворимых веществ.

По своим свойствам связанная влага приближается к упругому твердому телу.

В пищевых продуктах одновременно содержатся, как связанная, так и свободная влага. Количественное соотношение между ними зависит от природы продукта. Но даже в одном продукте это соотношение может изменяться при измельчении, внесении добавок, тепловой обработке и т.д.

Удаление влаги из материала при сушке зависит от общего содержания влаги и формы связи влаги с материалом. Связь влаги с материалом характеризуется величиной свободной энергии изотермического обезвоживания – работой, необходимой для удаления 1 моля воды при постоянной температуре без изменения состава вещества при данном влагосодержании. Энергия, затраченная на удаление 1 кг/моль воды из влажного материала, определяется по уравнению (1.6):

$$A = -R \cdot T \cdot \ln \varphi \quad (1.6)$$

где: A – энергия связи влаги, Дж/моль;

R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль*К);

T – температура, °С

φ – относительная влажность воздуха.

При наличии в материале свободной влаги $A=0$. По мере удаления влаги прочность ее связи с материалом увеличивается и энергия связи A возрастает. Чем меньше влагосодержание материала, тем больше величина энергии связи.

Ребиндер П.А. классифицировал формы связи влаги с материалом на 3 группы: *химическую, физико-химическую и механическую*.

Химическая связь

Химически связанная влага подразделяется на воду, связанную в виде гидроксильных ионов и воду, заключенную в кристаллогидраты. Первая образуется в результате химического взаимодействия воды с материалом в определенном соотношении, при котором вода, как таковая, исчезает. Удалить эту влагу можно только в результате химического взаимодействия, реже при прокаливании.

Кристаллогидратная влага входит в структуру кристалла и удаление ее возможно только при прокаливании. Эта влага характеризуется количеством молекул воды, которые входят в состав кристалла.

Химическая связь самая прочная, химически связанная влага при сушке практически не удаляется и на процесс сушки не влияет. Энергия связи химической влаги самая высокая ($1-100 \cdot 10^5$ Дж/моль).

Физико-химическая связь

Эта связь менее прочная. К этой группе относится адсорбционно и осмотически-связанная влага.

Адсорбционно-связанная влага. Эта влага удерживается у поверхности раздела коллоидных частиц с окружающей средой, благодаря молекулярно-силовому взаимодействию поверхности мицелл и гидрофильных центров белков, углеводов и липидов.

Большинство пищевых продуктов – гидрофильные коллоиды с высокой молекулярной массой, высокой степенью дисперсности (размер частиц $10^{-7}-10^{-9}$ м), большой поверхностью раздела, а это приводит к появлению значительной поверхностной энергии. Под действием избыточной энергии на внутренней и внешней поверхности материала происходит поглощение молекул воздуха и

водяного пара из окружающего пространства. Это явление называется *адсорбция*. Кроме этого, на поверхности может происходить обычное растворение влаги с проникновением внутрь вещества. Это явление называется *абсорбция*. Или же может происходить химическое взаимодействие между влагой и поверхностными веществами. Это явление называется *хемосорбция*. Все эти процессы в совокупности называются *сорбцией*. Но так как преобладает в продуктах адсорбция, то связанную таким образом влагу называют *адсорбционной*.

Адсорбционно-связанная влага, особенно первый слой молекул – *мономолекулярный слой*, является наиболее прочно связанной с веществом. Последующие слои связываются с веществом менее прочно, энергия связи уменьшается, и свойства такой влаги приближаются к свойствам обычной воды. При образовании мономолекулярного слоя происходит выделение теплоты адсорбции, это связано с уменьшением поверхностной энергии. Происходит сжатие объема (явление контракции – объем набухшего тела меньше суммы объемов материала и поглощенной влаги).

Удаление этой влаги при сушке связано с дополнительным расходом энергии на теплоту адсорбции и обязательным превращением воды в пар.

Осмотические связанная влага. Эта влага отличается от адсорбционной тем, что соединение с материалом не сопровождается выделением теплоты и связь менее прочная.

Высокая растворяющая способность воды объясняется дипольным характером ее молекул и их способности к образованию водородных связей. Свойства водных растворов зависят от сил взаимодействия между молекулами воды и растворенных веществ. *Осмоз* – процесс диффузии растворителя через полупроницаемую мембрану под действием кинетической энергии молекул. А оболочки соединений, входящий в состав продукта, являются полупроницаемыми. Диффузия растворителя (воды) происходит из области с более высоким парциальным давлением (меньшей концентрации раствора) в сторону меньшего парциального давления (большей концентрации раствора). В

результате этого процесса возникает осмотическое давление – сила, которая обуславливает диффузию молекул.

Для растворов величина осмотического давления ($P_{осм}$) равна:

$$P_{осм.} = C * R * T \quad (1.7)$$

где: C – молярная концентрация раствора;

R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К);

T – температура, °С.

В результате этого вода в клетке находится в состоянии тургора (связана осмотическими силами). Так как клеточные оболочки эластичные, то они выдерживают такое напряжение. Такое состояние создает опору тканям. Поэтому качество многих плодов и овощей зависит от состояния их тургора. При избытке влаги тургор усиливается, это может привести к растрескиванию плодов и овощей. При недостатке влаги наступает плазмолиз – цитоплазматическая мембрана сморщивается и отделяется от клеточной оболочки.

Осмотически связанная влага находится внутри клеток как бы в полупроницаемом мешочке, не отличается от обычной воды, при сушке перемещается внутри материала без фазового превращения в виде жидкости. Процесс удаления этой влаги из клеток аналогичен и противоположен осмотическому ее проникновению внутрь клеток.

Энергия связи осмотически-связанной влаги определяется уравнением (1.8):

$$A = - R * T * \ln n_0 \quad (1.8)$$

где: n_0 – молярная доля воды в растворе ($n_0 = 1 - n_1$);

n_1 – молярная доля растворенного вещества.

Механическая связь

Механически связанная влага самая слабая, удерживается за счет заполнения макро- и микрокапилляров. Ткани имеют в зависимости от размера пор микро- или макрокапиллярное строение. Поэтому эту влагу также называют *капиллярно-связанной*.

Капиллярно-связанная влага обусловлена поверхностным натяжением и капиллярным давлением. Под действием давления происходит поднятие влаги в капиллярах. Высота поднятия воды зависит от радиуса капилляра: при радиусе 10^{-1} см, высота подъема равна 1,5 см; при 10^{-6} см – высота подъема 1,5 км. В зависимости от размера капилляры делятся *микрокапилляры* (радиус меньше 10^{-7} м) и *макрокапилляры* (радиус больше 10^{-7} м).

Капилляры с меньшим радиусом имеют меньшее поверхностное давление, чем более широкие, поэтому вода в них поднимается на большую высоту. В процессе сушки вода из макрокапилляров перемещается в более мелкие и отсюда испаряется. При этом уровень влаги в крупных капиллярах уменьшается, а в мелких – остается постоянным.

Вода, находящаяся в микрокапиллярах, отличается от свободной меньшей вязкостью и поверхностным натяжением и большей теплоемкостью. Температура замерзания такой влаги меньше 0°C . Энергия связи в микрокапиллярах определяется по уравнению (1.9):

$$A = 2 \cdot \sigma \cdot V_0 / r \quad (1.9)$$

где σ – поверхностное натяжение на границе воды с паровоздушной смесью, Н/м;

V_0 – удельный объем $\text{кг}/\text{м}^3$;

r – радиус капилляра, м

Это уравнение указывает на увеличение энергии связи с уменьшением радиуса капилляров.

Механически связанная влага практически не отличается от свойств свободной воды, ее можно рассматривать как свободную влагу, которая при сушке легко удаляется в первую очередь.

Свободная влага находится на поверхности продуктов, в крупных порах и макрокапиллярах, она легко удаляется механическим путем (отжатием, прессованием).

1.2.2 Математическое описание процесса сушки

Изотермы сорбции и десорбции

Количественное соотношение воды и сухих веществ в продукте оказывает существенное влияние на выбор параметров сушки и на условия хранения сухого продукта. Если в продукте, предназначенном для сушки, содержится много белков, то максимальная температура сушки не должна вызывать их денатурацию. Количество в продукте сахаров определяет количество воды, которое можно удалить при сушке, чтобы не происходило реакций меланоидинообразования при хранении.

С биологической точки зрения решающей характеристикой продуктов является не количественное содержание в них воды, а ее состояние. Состояние влаги в продукте (способность материала удерживать воду) характеризуется равновесным влагосодержанием.

Равновесное влагосодержание – то, при котором давление водяного пара над продуктом будет равно парциальному давлению водяного пара в окружающей среде. При этом температура продукта равна температуре окружающего воздуха.

Равновесное влагосодержание определяет способность продукта удерживать влагу и играет большую роль при сушке. По значению этого показателя определяют связь влаги с материалом; потенциальную возможность воздуха, как сушильного агента; условия хранения высушенных продуктов; вид тары для упаковки сушеных продуктов. Значение равновесного

влажностного содержания входит в уравнение продолжительности сушки, так как удаление влаги при сушке происходит только до равновесного влагосодержания, которое соответствует определенным параметрам сушильного агента.

Удаляемая влага при сушке (W_y) определяется как разность влагосодержания продукта (W) и равновесная влажность (W_p):

$$W_y = W - W_p. \quad (1.10)$$

Равновесное влагосодержание зависит от влажности и температуры воздуха и способа достижения его равновесия. Графически зависимость между равновесным влагосодержанием продукта и влажностью воздуха при определенных постоянных значениях температуры называется *изотермой сорбции или десорбции* продукта.

Если равновесие достигнуто путем поглощения влаги из окружающего воздуха, то получается *изотерма сорбции*. Если же равновесие достигнуто при отдаче влаги продуктом окружающему воздуху, то образуется *изотерма десорбции* (сушка).

Равновесное влагосодержание определяется экспериментально по изотермам сорбции и десорбции, так как различные формы связи влаги с материалом и разнообразие структур продуктов не позволяют определить его аналитическим путем. При определении равновесной влажности продукт выдерживают в воздушной среде с постоянной влажностью и температурой до равновесного состояния. Изотермы сорбции и десорбции для картофеля представлены на рисунке 1.8.

Изотермы сорбции и десорбции продуктов имеют S-образный характер. Для одного и того же продукта они совпадают только при очень малых и очень больших значениях относительной влажности воздуха, при других значениях – не совпадают. При этом образуется площадь гистерезиса.

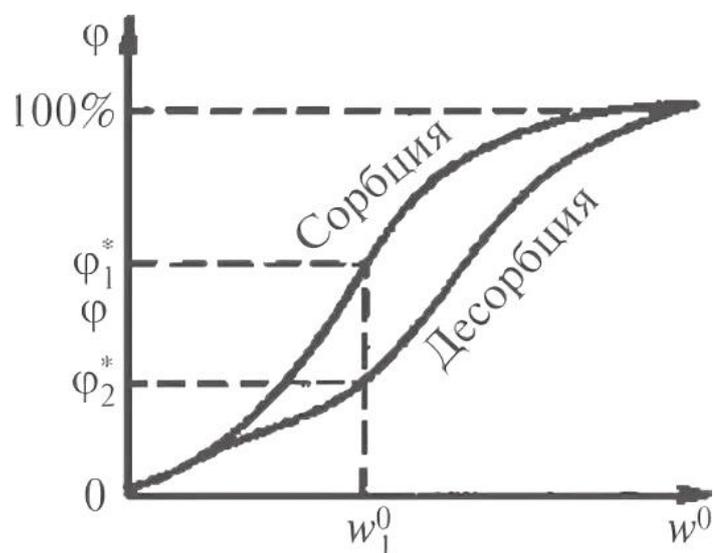


Рисунок 1.8 – Изотерма сорбции и десорбции

Изотермы сорбции располагаются выше, чем изотермы десорбции и равновесное влагосодержание при одинаковом значении относительной влажности воздуха при десорбции больше, чем при сорбции.

Причины гистерезиса для продуктов заключаются в том, что в капиллярно-пористых материалах в капиллярах содержится воздух. Это уменьшает смачиваемость капилляров при сорбции. Поэтому, если предварительно выдержать сухой материал в глубоком вакууме перед сорбцией, то площадь гистерезиса уменьшается или исчезает совсем, и кривая сорбции приближается или совпадает с кривой десорбции.

Характер изотерм зависит от вида связи влаги с материалом. Для капиллярно-пористых материалов S-образные изотермы сорбции и десорбции сначала в области малых значений ($\phi = 10-20\%$) обращены выпуклостью к оси абсцисс. Это соответствует *мономолекулярной адсорбции*. При реальной сушке материала влага, связанная мономолекулярной адсорбцией, не удаляется. Затем выпуклость кривой обращена к оси ординат ($\phi = 60-80\%$). На этом участке происходит *полимолекулярная адсорбция*. В дальнейшем изотерма плавно переходит к пологой кривой, наклоненной к оси абсцисс. Это соответствует переходу к *осмотически и капиллярно-связанной влаге*. На пологом участке происходит поглощение воды макрокапиллярами при непосредственном

соприкосновении материала с водой. Равновесное влагосодержание, которое соответствует максимальной степени насыщения воздуха парами воды ($\phi = 100\%$) называется *гигроскопическим влагосодержанием*. С повышением температуры значение гигроскопического влагосодержания уменьшается.

Гигроскопическое состояние пищевых продуктов охватывает значительный диапазон влажности и на удаление этой влаги приходится значительная часть времени сушки, т.к. в этот период удаляется наиболее прочно связанная влага.

Кривая сушки и ее анализ

В процессе сушки влажных материалов происходят взаимосвязанные процессы тепло- и массообмена между материалом и сушильным агентом. Наружные процессы характеризуются внешним массообменом – испарением влаги, т.е. движением пара от поверхности материала в окружающее воздушное пространство и внешним теплообменом между нагретым газом и поверхностью материала. При испарении влаги с поверхности нарушается равновесие. Внутренние части продукта имеют более высокую влажность и, соответственно, более низкую температуру по сравнению с поверхностными слоями. За счет разности влагосодержания поверхностных и внутренних слоев возникает градиент влагосодержания. Это приводит к процессам внутреннего тепло- и массообмена, при которых происходит перемещение влаги из внутренних, более влажных слоев, к поверхностным и оттуда уже происходит ее испарение. Благодаря наличию градиента влагосодержания происходит непрерывное уменьшение влажности во всем объеме высушиваемого продукта.

На перемещение влаги внутри продукта влияет также и термодиффузия, которая обусловлена перепадом температур. Под ее влиянием влага перемещается от участков с более высокой температурой к участкам с более низкой температурой. При низкотемпературной сушке термодиффузия не имеет существенного значения, но при высокотемпературной сушке она оказывает существенное влияние на процесс сушки. Так, например, при конвективной сушке явление термодиффузии препятствует перемещению влаги из внутренних

слоев к поверхности, так как температура внутренних слоев (за счет более высокого влагосодержания) ниже. Поэтому в таких случаях рекомендуется применять осциллирующий режим сушки с поочередной подачей холодного и горячего воздуха. Это вызывает совпадение направления диффузии и термодиффузии влаги и процесс сушки ускоряется. При ускоренных методах сушки (при температурах выше $100\text{ }^{\circ}\text{C}$) испарение влаги происходит равномерно по всему объему продукта, и влага внутри перемещается в виде пара. Это приводит к появлению градиента давления, так как скорость превращения воды в пар выше, чем скорость выхода его из продукта. За счет этого ускоряется перемещение влаги.

Процессы внутреннего и внешнего тепло- и массообмена между собой взаимосвязаны и приводят к изменению массы продукта в процессе сушки. По изменению массы продукта в процессе сушки нельзя сравнивать работу различных сушильных установок. Для этого пользуются графическим изображением изменения влагосодержания по времени ($W-\tau$), которое называется *кривой сушки*. Кривая сушки представлена на рисунке 1.9.

Анализируя кривую сушки, можно выделить ряд участков. Участок **AB** – *период подогрева продукта*. В этот период влагосодержание изменяется незначительно. Этот период можно выделить при низкотемпературных режимах сушки продуктов в высоком слое. Участок **BC** – *период постоянной скорости сушки*. Он характеризуется постоянной скоростью снижения влагосодержания (за равные промежутки времени удаляется одинаковое количество влаги) и температурой материала. В этот период удаляется преимущественно свободная влага. Этот период продолжается до наступления *критического влагосодержания* (w_k). На кривой сушки этому моменту соответствует точка **C**. Критическое влагосодержание – граница между периодом постоянной (1-й период) и падающей (2-й период) скоростями сушки.

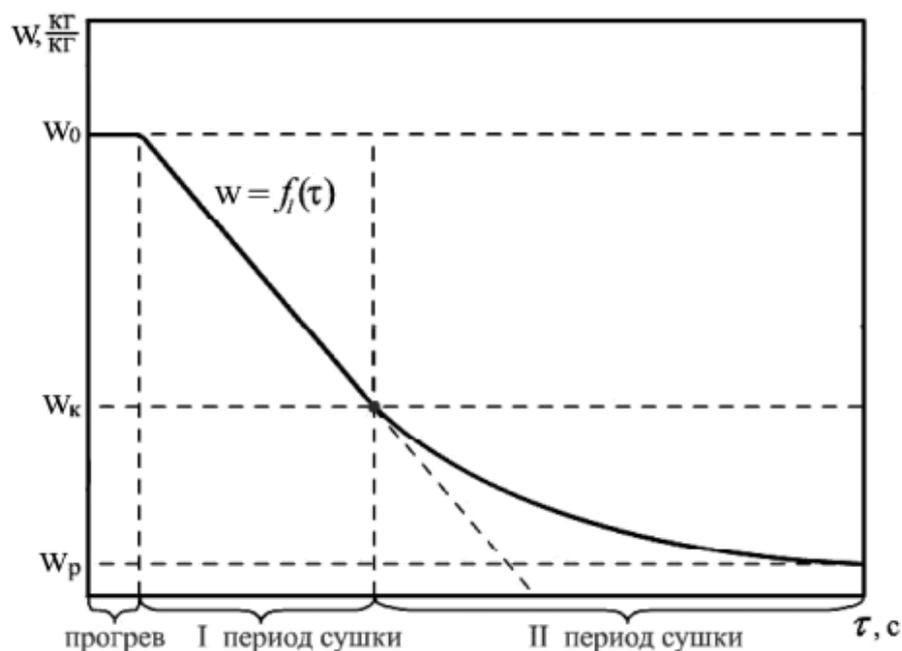


Рисунок 1.9 – Кривая сушки

В периоде постоянной скорости сушки интенсивность процесса определяется только параметрами сушильного агента и не зависит от влагосодержания и физико-химических свойств продукта.

В периоде падающей скорости сушки (участок СД на кривой сушки) скорость сушки уменьшается по мере снижения влагосодержания продукта. Температура продукта увеличивается и к концу периода приближается к температуре сушильного агента. Процесс сушки продолжается до достижения равновесного влагосодержания, после этого удаления влаги прекращается. В этот период удаляется связанная влага, и постепенное снижение скорости сушки объясняется увеличением энергии связи влаги с материалом. В этот период процесс удаления влаги зависит от влагосодержания, характера связи влаги с материалом, физико-химических свойств материала и параметров сушильного агента.

По кривым сушки определяют скорость сушки в любой период времени. **Скорость сушки** определяется как тангенс угла наклона касательной, проведенной через данную точку кривой сушки, соответствующую определенному влагосодержанию материала.

$$\operatorname{tg}\sigma = \frac{dw}{d\tau}. \quad (1.11)$$

Максимальная скорость в период постоянной скорости сушки определяется по формуле 1.12:

$$\operatorname{tg}\sigma_{\text{макс.}} = \left(\frac{dw}{d\tau}\right)_{\text{макс.}} = N \text{ (\%/ч или \%/мин)}. \quad (1.12)$$

К концу процесса при равновесной влажности скорость сушки равна 0.

Процесс сушки можно охарактеризовать по методу приведенной скорости сушки. На основании этого метода можно определить продолжительность сушки. **Приведенная скорость сушки** – отношение скорости сушки при данном влагосодержании материала к максимальной скорости первого периода. Она определяется по уравнению 1.13.

$$\Psi = \frac{dw}{d\tau} : \left(\frac{dw}{d\tau}\right)_{\text{макс.}} = \frac{1}{N} * \frac{dw}{d\tau} \quad (1.13)$$

Значения приведенной скорости сушки изменяются от 0 до 1. Для периода постоянной скорости сушки при $w \geq w_k$; $\psi = 1$, а в конце сушки при достижении равновесного влагосодержания $w=w_k$; $\psi = 0$.

Метод приведенной скорости сушки позволяет исключить влияние параметров сушильного агента на интенсивность процесса сушки. Зависимость метода приведенной скорости сушки только от физико-химических свойств материала и вида связи с материалом позволяет использовать уравнение продолжительности сушки в расчетах сушильных установок любой производительности. На основании уравнения 1.13 путем интегрирования от начального влагосодержания до критического определяют продолжительность процесса сушки.

Продолжительность сушки τ (мин) определяется по уравнению 1.14:

$$\tau = \frac{1}{N} \left[(W_1 - W_k) + A \int_{W_2}^{W_k} \frac{dw}{(W - W_p)^m} + \beta(W_k - W_2) \right] \quad (1.14)$$

Показатель степени m является постоянной величиной для данного материала, не зависит от формы и размера частиц, влагосодержания, способа и параметров процесса сушки. Он характеризует вид связи влаги с материалом, физико-химические свойства материала. Поэтому при испарении свободной влаги в периоде постоянной скорости сушки $m=0$. Установлены 4 значения показателя m для пищевых материалов:

$m = 0,5$ – для хурмы, клубники, укропа, томатов, перца.

$m = 1$ – для картофеля, моркови, свеклы, петрушки, лука, сельдерея, капусты, зеленого горошка, абрикосов, яблок, груш, винограда.

$m = 2$ – для всех видов круп после гидротермической обработки и гороха.

При известных значениях показателя степени m уравнение 1.14 имеет следующий вид.

При $m = 0,5$:

$$\tau = \frac{1}{N} \left[(W_1 - W_k) + 2A(\sqrt{W_k - W_p} - \sqrt{W_2 - W_p}) + \beta(W_k - W_2) \right] \quad (1.15)$$

При $m=1$:

$$\tau = \frac{1}{N} \left[(W_1 - W_k) + A * 2,31g \frac{W_k - W_p}{W_2 - W_p} + \beta(W_k - W_2) \right] \quad (1.16)$$

При $m=2$:

$$\tau = \frac{1}{N} \left[(W_1 - W_k) + A * \frac{(W_k - W_2)}{(W_k - W_p)(W_2 - W_p)} + \beta(W_k - W_2) \right] \quad (1.17)$$

где W_1, W_k, W_2, W_p – влагосодержание материала начальное, критическое, конечное и равновесное, %;

A и β – массообменные коэффициенты, определяющие перемещение влаги внутри материала. Величины этих коэффициентов зависят от размера и

формы частиц (т.е. длины пути перемещения влаги внутри частицы), а также от фазового состояния перемещаемой влаги (т.е. от температуры и потенциала сушильного агента). Величина коэффициента A с повышением температуры сушки уменьшается. Величина коэффициента β для одного и того же материала может иметь либо положительное, либо отрицательное значение в зависимости от фазового состояния перемещаемой влаги.

Коэффициенты A и β можно рассчитать по уравнениям 1.18 и 1.19.

$$A = c - dE_{\text{ср.}} \quad (1.18)$$

$$\beta = eE_{\text{ср.}} - f \quad (1.19)$$

где $E_{\text{ср.}}$ – среднеинтегральное значение потенциала сушки воздуха, определяется по формуле 1.20.

$$E_{\text{ср.}} = (t^c - t^m)_{\text{ср.}} \quad (1.20)$$

где t^c и t^m – температура воздуха, измеренная сухим и мокрым термометром, $^{\circ}\text{C}$.

c, d, e, f – постоянные коэффициенты, зависящие от вида материала, формы и размера частиц.

Скорость постоянного периода сушки определяется либо по кривой сушки (формула 2.6), либо по уравнению 1.21

$$N = a + bE_{\text{ср.}} \nu \rho (F/M_c) \quad (1.21)$$

где a и b – постоянные коэффициенты, определяемые видом материала, формой и размером частиц;

$\nu\rho$ – массовая скорость воздуха, кг/(м²*с). При сушке в неподвижном слое следует массовую скорость подставить в виде выражения: $\sqrt{\nu\rho}$;

F/M_c – величина, обратная удельной нагрузке материала, м²/кг.

Критическое влагосодержание определяется по уравнению 1.22:

$$W_k = k - lE_{cp}. \quad (1.22)$$

где k и l – коэффициенты, зависящие от вида материала, формы и размера частиц.

Если сушка происходит в кипящем слое, то значение критического влагосодержания не зависит от величины массовой скорости воздуха и удельной нагрузки материала.

Значения равновесного влагосодержания W_p следует принимать в зависимости от температуры сушильного агента.

При температуре 100 °С и выше равновесное влагосодержание равно 0.

При температуре 90 °С равновесное влагосодержание равно 1.

При температуре 80 °С равновесное влагосодержание равно 3.

При температуре 60-70 °С равновесное влагосодержание равно 5.

Полученные зависимости позволяют быстро и достаточно точно определить продолжительность сушки пищевых продуктов.

1.2.3 Факторы, влияющие на процесс сушки

Основные факторы, влияющие на процесс сушки это: температура сушильного агента, скорость воздушного потока, относительная влажность воздуха, давление, степень измельчения материала, толщина слоя.

Температура сушильного агента. В начале сушки увеличение температуры сушильного агента приводит к ускорению процесса сушки. Но

одновременно увеличиваются тепловые потери, которые наиболее существенны в конце сушки, когда материал имеет низкую влажность. Максимально допустимые температуры зависят от вида материала и способа сушки.

При сушке материала в неподвижном слое нижний слой высушиваемого материала соприкасается с сушильным агентом, который нагрет до максимальной температуры и с сушильной сеткой, это приводит к местным перегревам (максимальная температура не более 70-75⁰С).

При сушке в «кипящем слое» происходит непрерывное движение и перемешивание материала, местных перегревов не происходит и максимально допустимые температуры сушильного агента и материала могут быть повышены (максимальная температура может достигать 140-180 ⁰С).

Температура при распылительной сушке определяется направлением движения сушильного агента и материала. В начальный период сушка интенсивнее протекает при прямотоке (движение высушиваемого материала и сушильного агента направлены в одну сторону). В конце сушки – более интенсивна сушка протекает при противотоке (движение высушиваемого материала и сушильного агента направлены в разные стороны). Температура высушиваемого материала в конце процесса сушки при прямотоке приближается к температуре уходящего воздуха, а при противотоке – к температуре поступающего воздуха. Поэтому конечная температура материала значительно выше при противотоке и может оказаться выше допустимой. Чтобы этого избежать, необходимо при сушке термолабильных материалов применять противоточное движение воздуха и высушиваемого материала. При прямоточном движении воздуха для сушки используется воздух с температурой 180-200 ⁰С, а при противоточном движении – эта температура не должна превышать 140 ⁰С. Более экономичным является прямоточное движение воздуха и высушиваемого материала.

Скорость воздушного потока – оказывает влияние на скорость сушки только на участке постоянной скорости (при постоянной температуре и относительной влажности). Чем выше скорость воздушного потока, тем выше

скорость сушки. Это влияние заметно до скорости воздушного потока 5 м/с. Дальнейшее увеличение скорости воздушного потока ограничивается тем, что струя воздуха «срывает» с сушильной поверхности мелкие кусочки высушиваемого материала. Это свойство воздушного потока используется при сушке в «кипящем слое», когда скорость воздушного потока составляет 5-15 м/с. В конце сушки скорость воздушного потока не оказывается существенного влияния на скорость сушки. На данном участке скорость не более 1 м/с.

Относительная влажность воздуха. При постоянной температуре и скорости воздушного потока снижение скорости сушки на первом этапе прямо пропорционально увеличению относительной влажности воздуха. Затем эта зависимость уменьшается и снова возрастает на конечном этапе сушки. В этот момент зависимость процесса сушки от относительной влажности воздуха определяется значением равновесного влагосодержания, которое соответствует остаточной влажности высушиваемого материала.

Атмосферное давление. Понижение давления ускоряет процесс сушки, но только на первом этапе.

Степень измельчения материала – значительно сокращает продолжительность сушки. Этот фактор используется в распылительных сушилках, где хорошо измельченный материал (размеры частиц не превышают нескольких микрон) высушивается за несколько секунд.

Толщина слоя или удельная нагрузка. Увеличение толщины слоя снижает скорость сушки, в основном, на первом этапе. По мере высыхания толщина слоя уменьшается, и скорость сушки повышается. Это позволяет устанавливать не ленточных сушилках более низкую скорость движения нижних лент (12 см/мин) по сравнению с верхними (20 см/мин). Для равномерной сушки загрузка материала на ленте должна быть равномерная. В ленточных сушилках это обеспечивается наличием специального оборудования (ворошителей). Удельная нагрузка влияет и на производительность сушильного оборудования. С увеличением толщины слоя производительность будет возрастать, но до определенного предела удельной нагрузки материала, затем это приводит к

снижению производительности сушильного оборудования. Кроме того, увеличение толщины слоя связано с увеличением расхода электроэнергии на вентилятор, подающий воздух на сушку. Поэтому высота слоя устанавливается индивидуально для каждого высушиваемого материала в зависимости от способа сушки. Например, для плодоовощного сырья, в сушилках с неподвижным слоем оптимальная удельная нагрузка 6,5-18,5 кг/м², в «кипящем слое»– 80-120 кг/м².

1.2.4 Изменение продуктов в процессе сушки

В процессе сушки с продуктами происходят значительные изменения. Они зависят, в первую очередь, от выбранного способа и режима сушки. Основные изменения это: усадка, изменение окраски, затвердевание, нарушение восстанавливающей способности, потеря летучих веществ.

Усадка материала при сушке. В процессе сушки большинство материалов уменьшается в размерах. Это естественный процесс при сушке. *Усадка* – уменьшение объема и размеров материала в процессе сушки. Овощи, плоды и крупы относятся к числу капиллярно-пористых материалов, поэтому при сушке дают значительную усадку, уменьшаясь в объеме в 3-4 раза. Усадка происходит равномерно в течение всего процесса сушки.

Объемная усадка пищевых материалов имеет линейную зависимость от влагосодержания материала и определяется по формуле 1.23:

$$V = V_c(1 + \beta_v \frac{w}{100}) \quad (1.23)$$

где V – объем частицы в любой момент сушки, см³;

V_c – объем частицы абсолютно сухого материала, см³;

β_v – коэффициент объемной усадки.

При равномерной сушке и небольших перепадах влаги в материале усадка частиц происходит с сохранением формы. Неравномерная сушка приводит к искажению формы частиц. При больших перепадах влаги в материале образуются разрывы и трещины.

При сушке пищевых материалов в «кипящем слое» с температурой воздуха выше 105 °С частицы разнообразных форм и размеров сохраняют свои первоначальные форму и объем. Этому способствует равномерное омывание частиц потоком нагретого воздуха со всех сторон. Влага перемещается внутри частиц только в виде пара, внутреннее его давление уравнивает силы, которые вызывают усадку. Сушка в «кипящем слое» при температуре ниже 100 °С приводит к равномерной усадке. Это связано с тем, что влага внутри материала перемещается как в виде жидкости, так и в виде пара, а его внутреннее давление меньше сил усадки.

Перегрев (подгорание) и побурение. Происходящие при сушке необратимые нежелательные изменения называют *побурением, окрашиванием, обугливанием или просто подгоранием.*

Различают несколько степеней перегрева. Самая легкая – *изменение цвета.* Это первая ступень, происходит незначительное изменение окраски продукта по сравнению с исходной (до сушки). Эта степень перегрева не влияет на изменение вкуса и аромата.

Побурение в процессе сушки вызывается реакцией меланоидинообразования между аминокислотами и восстанавливающими сахарами, карамелизацией за счет термического разложения сахаров, а также ферментативными реакциями, связанными с процессом окисления полифенольных соединений. Самый распространенный способ ограничения реакций побурения – сульфитация продуктов перед сушкой. В результате этого повышается критическая температура сушки. Это позволяет при противоточной сушке повысить температуру подаваемого сушильного агента и, тем самым, увеличить производительность сушильных установок. Для ограничения реакций

побурения используются также обработку продуктов перед сушкой в растворах аскорбиновой или лимонной кислот в концентрации 0,1 %.

Более сильный перегрев влияет на вкусовые и восстанавливающие свойства, на пищевую ценность сушеных продуктов. *Подгорание* характеризуется максимально допустимой критической температурой. При нагревании выше этой температуры продукт подгорает. Критическая температура у одинаковых продуктов зависит от влажности. На конечном этапе сушки критическая температура примерно равна температуре высушиваемого продукта. Критическую температуру подгорания можно повысить на 5-10 °С, если продукт перед сушкой подвергнуть сульфитации.

На процессы подгорания продукта влияет не только температура, но и продолжительность нагрева. Этим объясняется тот факт, что при распылительной сушке продуктов, которая протекает очень быстро, при температуре уходящего сушильного агента около 100 °С окраска порошка с остаточной влажностью 2-4 % практически не изменяется.

Цвет продуктов при сушке может измениться и не только в результате подгорания. Это может быть за счет реакций окисления, если высушивают продукты, которые долго хранились в очищенном виде.

Затвердевание. При сушке пищевых материалов может наблюдаться такое явление, что на определенном этапе процесс сушки практически останавливается. Это происходит за счет того, что на поверхности продукта образуется практически непроницаемая для влаги твердая корочка. За счет нее влага не может испаряться с поверхности продукта. Продукт внутри остается влажным. Чтобы этого избежать, продукты, высушиваемые в целом виде или в виде крупных кусков, в начальный период сушки при высокой относительной влажности высушивают при низкой температуре сушильного агента. Например, применяют воздух с начальной температурой 50-55 °С и относительной влажностью 60-65 %. Эти условия препятствуют образованию на поверхности твердой корочки. Если продукты нарезаны на мелкие кусочки, то поверхностного затвердевания не происходит.

Нарушение регидратационной (восстанавливающей) способности.

Обычно сушеные продукты употребляются в регидратированном (увлажненном) состоянии. Продолжительность и степень регидратации у продуктов, высушенных традиционными способами, чаще всего оказываются неудовлетворительными. Самыми лучшими регидратационными свойствами обладают продукты, высушенные методом сублимационной сушки. Такие продукты во время регидратации полностью восстанавливают исходную влажность и первоначальные физические свойства. Процесс их восстановления протекает очень быстро.

Снижение восстанавливающей способности вызывается необратимым перегревом продуктов. Он может происходить и без видимого изменения окраски (побурения). Это происходит за счет того, что после испарения свободной и механически связанной влаги начинает удаляться физико-химическая влага. В результате этого основные компоненты высушиваемого материала претерпевают различные изменения. Среди них наиболее значительные это: затвердевание амилопектина, пектина и белков. В первую очередь, коллоидную необратимость сушеных продуктов вызывает тепловая коагуляция белков. Она может быть как частичной, так и полной.

Потеря летучих веществ. Испаряясь из материала при сушке, влага вместе с собой увлекает и летучие компоненты продуктов. Вследствие этого сушеные продукты теряют вкус и аромат. Состав уходящих с влагой летучих веществ зависит от изменения температуры продукта в процессе сушки, а также от давления паров летучих компонентов при данной температуре. Большое значение имеет также растворимость летучих компонентов в воде и других веществах высушиваемого материала. При некоторых современных методах сушки (например, при производстве сухих порошков) к сушеным продуктам добавляют ароматические концентраты. Их получают путем конденсации паров исходного продукта. Но такой способ является достаточно сложным и дорогостоящим.

1.2.5 Классификация способов сушки

Сушка – это не только сложный процесс тепло- и массообмена, но также и самый сложный технологический процесс. Высушенный пищевой продукт должен иметь высокие показатели качества, как органолептические, так и физико-химические. Оптимальный режим сушки должен осуществляться при минимальной затрате тепла и энергии и заключаться в максимальном сохранении химико-технологических показателей качества сырья, используемого для сушки.

Исследования последних лет направлены на совершенствование способов сушки, которые бы обеспечивали максимальную сохранность пищевых и вкусовых достоинств продукта, а также высокую эффективность процесса.

Для современных способов сушки характерна интенсификация процессов тепло- и массообмена, которая достигается различными путями: увеличением поверхности контакта между высушиваемым продуктом и сушильным агентом; снижением относительной влажности сушильного агента; применение комбинированного подвода тепла; повышение скорости перемещения высушиваемого материала и сушильного агента; сочетание обезвоживания с различными технологическими процессами: замораживанием, взрыванием, диспергированием, вспениванием и др.

Существует несколько классификаций способов сушки по различным признакам.

По способу воздействия сушильного агента:

- *естественная;*
- *искусственная.*

Естественная сушка – старый способ, используется для сушки плодов, ягод, грибов в регионах с подходящими климатическими условиями. Продукт высушивают на открытом воздухе в тонком слое до равновесной влажности.

Искусственная сушка – проводится в сушильных установках, которые располагают в закрытых помещениях и снабжают необходимыми источниками энергии.

По давлению воздуха в сушильной камере:

- *атмосферная;*
- *вакуумная.*

Атмосферная – сушильным агентом является атмосферный воздух с отклонением давления в сушильной камере не выше 49 МПа.

Вакуумная – сушка производится под вакуумом, который создается и поддерживается вакуум-насосом.

По способу подвода тепла к влажному материалу сушилки классифицируются на:

- *конвективные* – тепловая энергия передается конвекцией;
- *кондуктивные* – тепловая энергия передается с помощью теплопроводности;
- *терморрадиационные* – тепловая энергия передается с помощью термоизлучения;
- *высокочастотные* – тепловая энергия преобразуется из электрической внутри высушиваемого материала;
- *комбинированные* – передача тепла осуществляется с помощью комбинаций вышеупомянутых способов.

В зависимости от направления движения высушиваемого материала и сушильного агента:

- *прямоточные* – направление движения высушиваемого материала и сушильного агента совпадает;
- *противоточные* – направление движения высушиваемого материала и сушильного агента противоположное;
- *перекресточные* – направление движения высушиваемого материала и перпендикулярно направлению сушильного агента.

По виду сушильного агента:

- аппараты, использующие нагретый воздух;
- установки, использующие дымовые газы;
- установки, используемые смесь воздуха с дымовыми газами;
- установки, используемые перегретый пар.

По циркуляции сушильного агента:

- установки с естественной циркуляцией;
- установки с принудительной циркуляцией (при помощи центробежных и осевых вентиляторов).

По способу нагрева сушильного агента:

- установки с паровыми калориферами;
- установки с огневыми калориферами;
- установки с топками на жидком топливе;
- установки с топками на газовом топливе.

По кратности использования сушильного агента:

- с однократным использованием нагретого воздуха;
- с многократным использованием нагретого воздуха.

По виду объекта сушки:

- для твердых материалов (крупных, мелких, пылевидных);
- для жидких материалов;
- для пастообразных продуктов.

По режиму работы:

- периодического действия;
- непрерывного действия.

По конструктивным признакам:

- тоннельные;
- камерные;
- шахтные;
- ленточные;

- барабанные;
- вальцевые и др.

Выбор способа сушки зависит от биохимических и структурно-механических свойств сырья, состояния его при обезвоживании (целые плоды, нарезанные кусочками, жидкие продукты), а также свойств конечного продукта и экономичности процесса.

Конвективный способ

Этот способ самый распространенный. Энергия передается высушиваемому объекту с помощью конвекции. В качестве сушильного агента используется нагретый воздух, топочные газы или перегретый пар. Характерной особенностью конвективной сушки является то, что перенос влаги внутри продукта происходит за счет влаго- и термовлагопроводности как в виде жидкости, так и в виде пара. Сушильный агент является теплоносителем и влагопоглотителем.

Преимуществом этого метода является простота, возможность регулирования температурой высушиваемого материала.

Недостатки. Градиент температуры направлен в сторону, противоположную градиенту влагосодержания, это тормозит удаление влаги из материала. Небольшие коэффициенты теплоотдачи от сушильного агента к поверхности материала (11,6-23,2 Вт/(м²*К)).

Важную роль при конвективной сушке играют параметры сушильного агента (температура, относительная влажность, скорость движения), толщина слоя и его состояние (плотный, разрыхленный, взвешенный, диспергированный), а также удельная нагрузка. Поэтому интенсифицировать конвективную сушку можно, регулируя данные параметры.

Температура – с повышением температуры сушильного агента интенсивность испарения влаги увеличивается за счет увеличения теплообмена между высушиваемым материалом и сушильным агентом, а продолжительность сушки сокращается. Однако температура в конце сушки не должна быть выше

критической для высушиваемого материала. Для плодово-ягодного сырья она колеблется в пределах 55-65 °С.

Относительная влажность сушильного агента – с уменьшением относительной влажности процесс сушки ускоряется. Но сушка с низкой относительной влажностью связана с излишним расходом тепла и, следовательно, удорожанием процесса. Кроме того, низкая относительная влажность сушильного агента вначале сушки способствует быстрому перемещению влаги и образованию корочки на поверхности, что замедляет сушку. Для плодового и овощного сырья относительная влажность отработанного воздуха должна быть в пределах 35-45 %.

Скорость сушильного агента – зависит от его количества, поступающего в установку, сечения камеры, направления движения. В тоннельных сушилках скорость движения сушильного агента составляет 2,8-3,5 м/с, а в ленточных – 0,2-0,5 м/с. При движении сушильного агента перпендикулярно высушиваемому материалу теплообмен увеличивается примерно в 2 раза по сравнению с параллельным. Поэтому для сушки в неподвижном слое применение ленточных сушилок более эффективно, чем тоннельных.

Толщина слоя – зависит от вида сырья, формы, коллоидно-химических свойств, начальной и конечной влажности. Сушка плодов и овощей в тонком слое в начале процесса и более толстом в конце создает благоприятные условия для получения продукта хорошего качества и эффективного использования сушильной установки. Этот принцип используется в ленточных сушилках.

Состояние слоя – определяет активную поверхность контакта с сушильным агентом.

Использование нагретого воздуха в качестве сушильного агента, который является одновременно теплопередатчиком, влагопоглотителем и влагоудалителем, обуславливает сравнительную простоту конструкций конвективных сушилок. При других способах сушки находящийся в контакте с продуктом воздух используется лишь для удаления испарившейся влаги.

Технические способы осуществления конвективной сушки самые разнообразные: в плотном слое, во взвешенном, в распыленном состоянии и т.д.

Сушка в плотном слое

Процесс сушки в неподвижном и малоподвижном слое осуществляется в камерных, ленточных, тоннельных и шахтных сушильных установках.

Камерная сушилка – основным узлом является сушильная прямоугольная камера, внутри которой помещается высушиваемый продукт. Это сушилка периодического действия. Сушка производится нагретым воздухом или смесью топочных газов с воздухом. Используется для сушки сухарей, кукурузы в початках, зерна.

Ленточные (конвейерные) сушилки – используются широко на овощесушильных предприятиях для сушки овощей, фруктов, нарезанных на мелкие куски, проваренных круп. Сушка осуществляется воздухом, нагретым в калориферах. Особенностью их является то, что продукт высушивается в плотном слое высотой 7,5-15 см. Эти сушилки непрерывного действия. Представляют собой закрытую теплоизолированную камеру, внутри которой расположены один над другим 4 или 5 бесконечных сетчатых ленточных конвейеров из нержавеющей стали. Сушилка марки Г4-КСК-90 (пятиленточная) приведена на рисунке 1.10.

Каждый ленточный конвейер смещен относительно другого по длине сушильной камеры для пересыпания продукта с одной ленты на другую. Ленты движутся противоположно друг другу. Скорость движения лент может меняться. Ширина ленты до 2 м, длина до 10 м. Для загрузки продукта в сушильную камеру предусмотрен транспортер со скребками. Для перемещения продукта с целью равномерной сушки и предотвращения слипания в начале первой, а также в середине первой, второй и третьей ленты установлены ворошители. Для очистки лент от налипшего продукта под первой и второй лентами (в конце) установлены щетки. Поверхности барабанов очищаются от налипшего продукта скребками, которые установлены у натяжных барабанов первого, второго и третьего ленточного конвейеров. Осыпавшиеся куски продукта попадают в

установленные под скребками лотки. Из лотков они убираются вручную 1 раз в смену.



Рисунок 1.10 – Ленточная сушилка Г4-КСК-90

Между барабанами ленточных конвейеров установлены калориферы. На каждом ряде калориферов в месте подвода пара установлены вентили, а в местах отвода – конденсатоотводчики. Это позволяет регулировать тепловой режим в каждой зоне. Сушильный агент подается снизу, проходит через все зоны сушилки и отсасывается вентилятором.

Высушиваемый продукт загружается в сушильную камеру на верхнюю ленту. Пройдя до конца ленты, он пересыпается на следующую, движется в противоположном направлении и выгружается с нижнего транспортера. Температура сушильного агента на входе в сушилку 90-120 °С, на выходе – 55-80 °С.

Ленточные конвейерные сушилки обеспечивают непрерывность процесса. Но ограниченная скорость и неравномерное распределение сушильного агента приводят к неравномерному распределению теплоты и влаги и местным перегревам.

Тоннельные сушильные установки используются для сушки плодов, ягод, грибов, а также для сушки жестяных консервных банок после мойки. Представляют собой сквозную удлиненную камеру, внутри которой высушиваемый продукт перемещается в вагонетках. Каждая вагонетка имеет 20-30 полок, на которых устанавливаются сетчатые поддоны с высушиваемым материалом. На каждый поддон помещается от 15 до 25 кг продукта.

По режиму работы относятся к сушилкам непрерывного действия. Длина этих сушилок от 10 до 100 м, ширина – от 2 до 10 м. При эксплуатации необходимо соблюдать расстояние между материалами, стенами и потолком, а также между вагонетками 70-80 мм. Циркуляция сушильного агента осуществляется как за счет естественной конвекции, так и принудительной, последние сушилки более производительны и экономичнее. В этих сушилках используют реверсирование (изменение направления подачи сушильного агента). Это позволяет увеличить равномерность процесса сушки. Сушильным агентом является смесь топочных газов и воздуха. В сушилке предусмотрена рециркуляция части отработанного воздуха, это повышает экономичность. Начальная температура сушки 45-50 °С, конечная – 75-80 °С. Использование вначале процесса сушки мягких условий для удаления влаги с постепенным повышением температуры благоприятно для фруктов, которые трудно поддаются сушке (виноград, абрикосы).

Применение в них смеси топочных газов с воздухом хотя и экономично по затратам теплоты, но не исключает возможности образования при сушке канцерогенных веществ.

Шахтные сушилки предназначены для сушки сыпучих продуктов. Представляют собой вертикальные шахты прямоугольного сечения размером не менее 80 мм. Стенки чаще всего сетчатые или жалюзийные. Сушилки могут быть прямоточные или рециркуляционные. В прямоточных сушилках продукт проходит через сушильную камеру один раз, в рециркуляционных – несколько раз, число рециркуляций зависит от начальной влажности продукта.

Эти сушилки обеспечивают непрерывность процесса, но скорость сушки в них в 2-3 раза ниже по сравнению с ленточными конвейерными сушилками.

При обезвоживании продуктов в плотном слое не вся поверхность высушиваемого материала участвует в теплообмене. Поэтому процесс протекает медленно, продолжительность сушки высокая, возможны перегревы продукта на отдельных участках. Сушилки громоздки и имеют невысокую производительность. Готовый продукт плохо набухает, восстанавливается при длительном кипячении (20-25 мин).

Значительное ускорение процессов тепло- и массообмена достигается при сушке продуктов в перемешиваемом слое.

Распылительная сушка

Конвективная сушка жидких продуктов в тонкодиспергированном (распыленном) состоянии – один из современных высокоинтенсивных способов. В пищевой промышленности эта сушка используется для обезвоживания овощных и фруктовых паст, пюре, соков.

При обезвоживании распылением жидкие продукты диспергируют на капли малых размеров (5-500 мкм). Это увеличивает поверхность испарения (площадь поверхности 1 кг раствора составляет 600 м²) и продолжительность сушки измеряется секундами (от 5 до 30 с). Очень малый размер частиц устраняет тормозящее действие термовлагопроводности. При этом скорость внутренней диффузии практически не влияет на скорость сушки, в результате чего с огромной поверхности диспергированных частиц удаляется, в основном, поверхностная влага. Это позволяет применять при сушке термолабильных продуктов повышенные температуры сушильного агента (до 180-200 °С).

Максимальный размер капель (D_{\max} , м) определяется по формуле 1.24:

$$D_{\max} = k \cdot \frac{8 \cdot \sigma \cdot g}{\rho_g \cdot v^2} \quad (1.24)$$

где k – коэффициент, зависящий от свойств распыляемого вещества;

- σ – поверхностное натяжение, Н/м;
- g – ускорение силы тяжести, м²/с;
- ρ_v – плотность воздуха, кг/м³;
- v – скорость выхода струи, м/с

Скорость движения воздуха в таких установках составляет 0,2-0,4 м/с. Размеры сушильной камеры определяются производительностью установки и факелом распыления и составляют в диаметре 2,6-12,5 м, а высота от 3 до 25 м и более. Чаще всего сушильная камера имеет форму цилиндра с плоским или коническим основанием, реже – форму прямоугольника. Для удаления высушенного продукта на полу камеры (если форма цилиндрическая) или на стенках (при цилиндроконической форме) установлены скребки, которые вращаются с частотой 50 мин⁻¹ и препятствуют прилипанию продукта к стенкам сушилки. Распылительные устройства в сушилках могут быть в виде форсунок или центробежных дисков.

Преимуществом форсуночного распыления является небольшой расход электроэнергии (на 1 т раствора 2-4 кВт/ч); бесшумность работы; простота конструкции. *К недостаткам* можно отнести засорение выходных отверстий из-за малого сечения; при увеличении производительности ухудшается качество распыления, поэтому в установках большой производительности устанавливают много форсунок (до 35 шт.).

Дисковой распыление наиболее распространено, так как с помощью быстровращающихся дисков (частота вращения 7500-12000 мин⁻¹) можно распылять продукты с высоким содержанием сухих веществ (до 50 % и выше). Это возможно потому, что в них нет отверстий для прохода раствора, они не забиваются и обеспечивают однородное распыление. Один диск обеспечивает работу одной сушильной установки любой производительности. *К недостаткам* дискового распыления можно отнести высокая стоимость устройства; необходимость делать сушильную камеру большего диаметра из-за широкого факела распыления.

Движение распыленных частиц и воздуха в камере может быть прямоточным, противоточным и смешанным. Прямоточное используется при сушке термолабильных продуктов, так как это дает возможность использовать более высокие температуры без опасности перегрева продукта.

Размеры сушильной камеры можно определить, исходя из ее объема, который рассчитывается по уравнению 1.25:

$$V = \frac{W}{\tau * A_w}, \quad (1.25)$$

где W – количество испаренной влаги, кг/с (определяется на основании уравнения материального баланса процесса сушки);

τ – продолжительность сушки, с;

A_w – коэффициент напряжения (для форсуночных распылительных установок он равен 2,2-2,4 кг/(м³·ч); для дисковых – 3,1-3,5 кг/(м³·ч).

По объему камеры определяют диаметр (d) и высоту (h), соотношение между ними зависит от способа распыления: для форсуночных сушильных установок $d:h = 1: (1,5-2,5)$; для дисковых распылительных сушилок $d:h = 1: (0,8-1,0)$.

В зависимости от формы и размеров сушильной камеры количество осевшего и уносимого после сушки продукта различно: в цилиндрических камерах остается 65-70 % продукта, а 30-35 % уносится с воздухом; в камерах цилиндроконической формы оседает 30-35 % сухого продукта и 65-70 % уносится с воздухом. Поэтому за сушильной камерой монтируют устройства для выделения сухого продукта из отходящего воздуха (рукавные фильтры, циклоны, мокрые пылеуловители - скрубберы и т.д.).

Из-за высокой скорости испарения влаги температура высушиваемого продукта остается невысокой. Продукты получают высокого качества с хорошей растворимостью. При этом способе сушки можно регулировать

величину частиц, объемную массу, конечную влажность и температуру порошка. По качеству получаемые продукты сравнимы с продуктами сублимационной сушки, но стоимость их на 25-30 % ниже.

К недостаткам распылительной сушки можно отнести большие габариты сушильных установок, недостаточное использование объема сушильной камеры, повышенные расходы теплоты (на 1 кг испаренной влаги затрачивается 2,5-4,0 кг пара).

Сушка во взвешенном слое

Способ применяется для сушки продуктов, нарезанных кубиками с размерами грани от 8 до 20 мм.

При сушке во взвешенном слое нагретый воздух движется сквозь слой материала, теплообмен увеличивается в 2 раза. Дальнейшее ускорение сушки происходит за счет перехода материала из неподвижного слоя во взвешенный. Взвешенный слой подразделяется *на кипящий и фонтанирующий*.

Кипящий слой характеризуется непрерывным и беспорядочным движением и перемешиванием частиц в определенном объеме по высоте, высоко развитой поверхностью соприкосновения материала с нагретым воздухом, так как при этом способе сушки каждая частица равномерно омывается со всех сторон потоком нагретого воздуха. Это приводит к равномерному нагреву материала и мгновенному удалению пограничного слоя испаряющейся влаги. Это позволяет применять повышенные температуры сушильного агента (110-180 °С в зависимости от вида материала). В результате значительно сокращается процесс сушки, уменьшается воздействие теплоты на продукт, увеличивается удельная нагрузка материала, лучше сохраняются свойства продукта (по сравнению с низкотемпературной сушкой в неподвижном слое).

Переход частиц из неподвижного слоя в кипящий происходит при достижении критической скорости воздуха, который пронизывает слой высушиваемого материала. При увеличении скорости движения воздуха происходит разрыхление материала, увеличение его объема и переход частиц во взвешенное состояние.

Высота взвешенного слоя определяется для конкретной скорости движения воздуха. Это объясняется *порозностью слоя* и скоростью воздуха между частицами высушиваемого материала.

Порозность слоя – отношение объема воздуха между частицами к общему объему слоя, определяется по уравнению 1.26.

$$m = (V - V_0)/V \quad (1.26)$$

где V – насыпной объем слоя, м^3 ;

V_0 – суммарный объем частиц, м^3 .

Для «кипящего» слоя интервал порозности находится в пределах от 0,55 до 0,83. Увеличение скорости воздуха приводит к увеличению высоты кипящего слоя и увеличению порозности слоя.

Нижний предел кипящего слоя – неподвижный слой материала, верхний – скорость витания, при которой происходит совместное движение материала и воздуха. Критическая скорость должна быть меньше скорости витания, иначе высушиваемый материал будет уноситься с потоком воздуха. Критическая скорость не зависит от величины удельной нагрузки материала.

Скорость витания частиц различных пищевых продуктов ($v_{\text{вит.}}$, м/с) определяется по формуле 1.27:

$$v_{\text{вит.}} = 1,2 + 5,4 * K_{\text{ф}} * \sqrt{d_3 * \rho_{\text{м}} / \rho_{\text{в}}} \quad (1.27)$$

где $K_{\text{ф}}$ – динамический коэффициент формы, равный отношению скорости витания частицы данной формы к скорости витания равного по объему шара;

d_3 – диаметр частицы, м;

$\rho_{\text{м}}$ – плотность материала, $\text{кг}/\text{м}^3$;

$\rho_{\text{в}}$ – плотность воздуха, $\text{кг}/\text{м}^3$

При дальнейшем увеличении скорость движения воздуха начинается фонтанирование. Гидравлическое сопротивление слоя меньше по сравнению с кипящим, оно составляет всего 12-30 % и не зависит от вида материала, формы и размера частиц, является величиной постоянной для данной конструкции камеры.

Скорость воздуха оказывает влияние на продолжительность сушки материала в «кипящем» слое только в период постоянной скорости. В период падающей скорости уменьшение влажности не зависит от скорости воздуха, так как она не ускоряет перемещение влаги внутри материала. Поэтому сушку пищевых продуктов проводят при минимальной скорости, которая обеспечивает устойчивое движение и перемешивание частиц разных размеров для того или иного материала (т.е. развитая стадия кипящего или фонтанирующего слоя).

Удельная нагрузка материала влияет на продолжительность сушки также только в период постоянной скорости сушки. При увеличении удельной нагрузки в 4 раза происходит снижение скорости сушки в этот период за счет снижения потенциала сушильного агента в 1,2 раза. Удаление связанной влаги (остаточной), которое происходит в период падающей скорости сушки, не зависит от удельной нагрузки материала. Оптимальные удельные нагрузки при сушке в «кипящем» слое составляют, в кг/м²: для овощей и круп 100-120; для плодов – 60-80.

Применение высоких температур при сушке приводит к интенсификации удаления остаточной влаги за счет перемещения ее внутри материала в виде пара, испарением влаги внутри частиц. Поэтому продукты можно высушивать до остаточного влагосодержания 1-2 % за небольшой промежуток времени. Глубокая сушка приводит к увеличению продолжительности хранения готового продукта.

Частицы материала в процессе сушки при высоких температурах не дают усадки, сохраняют первоначальную форму и объем. Мелкопористое строение пищевых тканей снижает парциальное давление над поверхностью высушиваемых частиц и уменьшает температуру кипения. Происходит

интенсивное образование пара внутри частиц, зоной испарения становится весь объем, и усадки продукта не происходит. Но это возможно лишь при развитой поверхности кипящего слоя при равномерном нагреве частиц со всех сторон. Полученные при сушке частицы имеют пористое строение, имеют высокий коэффициент набухаемости (увеличение объема частицы при поглощении воды) и небольшую продолжительность разваривания.

При сушке продуктов в кипящем слое практически не меняется содержание пищевых компонентов. Это способствует сохранению высокой пищевой ценности продуктов.

Сушка во вспененном состоянии

Этот способ используется для сушки пюре, паст, рыбных кормов. **Сущность способа** состоит в том, что пюреобразный или концентрированный жидкий продукт взбивается в стойкую пену в присутствии пеностабилизирующих веществ и высушивается до низкой остаточной влажности (2-4 %).

Вспенивание придает продукту более жесткую структуру и увеличивается поверхность для диффузии влаги. С точки зрения теплопередачи способ недостаточно эффективен, так как пена имеет низкую теплопроводность. Тем не менее способ не требует высокой температуры и продолжительность его составляет от 3 до 20 мин.

Стойкую пену получают при взбивании с эмульгатором, который добавляют в количестве 1-2 % к массе продукта. В качестве эмульгаторов используют: моностеарат глицерина, метилцеллюлозу, яичный альбумин, желатин, сухое молоко, растворимый крахмал, альгинаты и др.

Сушат пену разными способами: равномерно распределяют тонким слоем на транспортной ленте из нержавеющей стали и сушат встречным потоком воздуха; выдавливают из специальных устройств – экструдеров на ленту в условиях вакуума. При прохождении сушильного агента через пену в ней образуются кратеры, и пена быстро высыхает. Высушенный продукт измельчают и просеивают.

Преимущества способа: обеспечивает быстрое получение полностью восстанавливаемого продукта с максимальным сохранением вкусовых и пищевых достоинств сырья. По качеству способ может конкурировать с сублимационной сушкой, но он значительно дешевле.

Кондуктивный способ сушки

Кондуктивный (контактный) способ основан на передаче теплоты материалу при соприкосновении с горячей поверхностью. Воздух при этом способе служит только для удаления водяного пара из сушилки и является влагопоглотителем. Коэффициент теплоотдачи при этом способе в десятки раз выше, чем при конвективной сушке.

Температура в разных слоях материала различна: наибольшая – у слоя, который контактирует с греющей поверхностью, наименьшая – у наружного слоя. Влагосодержание в процессе сушки данным способом постепенно увеличивается от слоев, соприкасающихся с нагретой поверхностью, к наружным слоям. Горячая поверхность чаще всего обогревается водяным паром, температура которого выше 100 °С, поэтому слои материала, контактирующие с горячей поверхностью, могут достичь этой температуры и происходят местные перегревы. Из-за этого степень растворимости сухих продуктов, полученных по данному способу, составляет 80-85 %. Обязательное условие при данном способе сушки – хороший контакт материала с греющей поверхностью.

Сушка происходит в вальцовых сушильных установках. Продолжительность сушки определяется одним поворотом вальцов.

Продолжительность сушки определяется по формуле 1.28:

$$\tau = \frac{30 \cdot l}{\pi \cdot n \cdot R} \quad (1.28)$$

где l – длина пути, пройденного высушиваемой частицей вдоль вальца, м;

n – частота вращения вальца (1 об/мин = 1 мин⁻¹ = 0,10472 рад/с);

R – радиус вальца, м.

Продукт высушивается в виде тонкого слоя. Толщина пленки высушиваемого материала при условии, что ширина пленки равна длине вальца, определяется по формуле 1.29:

$$\delta = \frac{M_1}{120 * \rho_m * n * l * L} \quad (1.29)$$

где M_1 – количество материала, поступающего на сушку, кг/ч;

ρ_m – плотность высушиваемого материала, кг/м³;

L – длина вальца, м.

Эти сушилки непрерывнодействующие. Производительность их составляет 250-500 кг испаренной влаги в час. Имеют два полых цилиндрических вальца. Наружная поверхность вальцов шлифуется и полируется. С торца вальцы закрыты съемными крышками и цапфами. Одни цапфы сплошные для привода, другие полые, через них вводится пар и отводится конденсат (по сифонной трубке, которая соединяется с конденсатоотводчиком). Давление пара в вальцах 0,3-0,5 МПа. Зазор между вальцами регулируется от 0 до 6 мм (в рабочем положении зазор равен 1-2 мм). Над вальцами расположен вытяжной зонтик для удаления испаренной влаги. Вальцы вращаются с одинаковой частотой (4-24 мин⁻¹) навстречу друг другу. Продукт для сушки поступает либо в специальные желоба, которые расположены снаружи посередине обоих вальцов, это позволяет увеличить полезную площадь их поверхности до 85-87 %. В желобах на горизонтальных валах закреплены диски. При вращении валов они погружаются в продукт и покрываются его слоем. Для снятия сухого продукта устанавливаются ножи. Продукт высушивается в виде тонкой пленки за один оборот вальцов. Продолжительность сушки (одного оборота) составляет от 2,5 до 15 с.

Преимущества способа: интенсивность сушки (из-за высокого коэффициента теплопередачи между греющей поверхностью и материалом),

благодаря этому продукт быстро обезвоживается; невысокие затраты энергии; простота; невысокая стоимость оборудования.

Недостатки способа: продукт подвергается механическому воздействию – его срезают ножами, затем размалывают в порошок, поэтому качество ниже, чем при распылительной сушке. При соприкосновении продукта с нагретыми вальцами происходит необратимая тепловая коагуляция белков; термическое разложение сахаров и изменение цвета.

Сушка термоизлучением

Сушка термоизлучением – использование инфракрасных лучей (ИКЛ).

ИКЛ – невидимые тепловые лучи с длиной волны от 0,77 до 340 мкм.

Для сушки пищевых материалов практическое применение нашли коротковолновые инфракрасные лучи с длиной волны около 1,6-2,2 мкм. При этом способе сушки к материалу подводится тепловой поток в 30-70 раз мощнее, чем при конвективной сушке. Скорость сушки увеличивается по сравнению с конвективной, но не пропорционально увеличению теплового потока. Это объясняется тем, что скорость сушки зависит не столько от скорости передачи тепла, сколько от скорости перемещения влаги внутри материала. Для сохранения высоких показателей качества высушенного продукта применение мощных потоков ИКЛ не рекомендуется.

Количество теплоты, переданной инфракрасными лучами (Q), зависит от приведенной степени черноты тела (ϵ), взаимного расположения поверхности излучения и поглощения (ψ) и от разности абсолютных температур источника излучателя (T_1) и поглощающего материала (T_2) и определяется по уравнению 1.30.

$$Q = \epsilon_{1-2} * \psi * [(T_1/100)^4 - (T_2/100)^4] \quad (1.30)$$

$$\epsilon_{1-2} = C_1 * C_2 / C_0^2 \quad (1.31)$$

где C – коэффициент излучения серого тела, Вт/(м²*К);

C_0 – коэффициент излучения абсолютно черного тела, равный $5,7 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$;

C_1 и C_2 – коэффициенты излучения, соответственно источника ИКЛ и высушиваемого материала, $\text{Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$.

Для ускорения процесса сушки необходимо, чтобы инфракрасные лучи проникали в материал на достаточную глубину. Это зависит от пропускной способности материала и от длины волны ИКЛ: чем меньше длина волны, тем выше проникающая способность инфракрасных лучей. Проницаемость пищевых материалов увеличивается с уменьшением толщины слоя и с понижением влажности материала. Например, проницаемость ИКЛ в сырой картофель составляет 6 мм, в сухой – 15-18 мм.

При сушке материалов с малой проницаемостью может произойти быстрое высушивание поверхностного слоя и высокие градиенты температуры и влажности внутри материала приведут к растрескиванию. При сушке ИКЛ в материале возникают перепады температур, под действием которых влага перемещается по направлению теплового потока внутрь материала.

По характеру ИКЛ различают терморadiационные сушилки с электрическим и газовым обогревом. Сушилки с электрическим обогревом компактны, но высокий расход электроэнергии и неравномерность сушки ограничивает их применение. Сушилки с газовым обогревом более экономичны и обеспечивают более равномерную сушку.

Сушка токами высокой частоты

При высокочастотной сушке подвод тепла осуществляется с помощью поля электрического тока высокой (10-25 мГц) и сверхвысокой (2000-2500 мГц) частоты. Влажные материалы растительного происхождения являются диэлектриками, обладают свойствами полупроводников. В их состав входят ионы электролитов, электроны, молекулы полярных и неполярных диэлектриков, обладающие дипольными моментами. В электромагнитном поле диполи располагаются осью вдоль поля. Попадая в переменное

электромагнитное поле, они совершают колебательные движения, стремясь следовать за полями.

При сушке материал помещается между обкладками конденсатора, к которым подается ток высокой или сверхвысокой частоты. Обкладки имеют противоположные заряды, поэтому ионы и электроны перемещаются внутри материала к той или иной обкладке. При смене заряда на обкладках они перемещаются в противоположных направлениях, в результате возникает трение с выделением теплоты. Диполи в переменном электрическом поле будут колебаться то в одну, то в другую сторону, в результате также возникает трение с выделением тепла. Энергия электромагнитных волн, затрачиваемая на преодоление этих трений, будет превращаться в тепло.

В электрическом поле высокой и сверхвысокой частоты нагрев частиц материала происходит за доли секунды. Под действием переменного электрического поля высокой частоты происходит регулируемый нагрев материала. Из-за испарения влаги, тепло- и массообмена с окружающей средой поверхностные слои обезвоживаются и теряют тепло. Поэтому температура и влажность материала внутри выше, чем снаружи. Возникают градиенты температуры и влагосодержания, за счет которых влага изнутри перемещается к поверхности. При этом, в отличие от конвективной сушки, направление обоих ингредиентов совпадает, что интенсифицирует процесс сушки.

При этом способе сушки испарение происходит по всему объему. Изменяя напряженность поля, можно регулировать температуру материала при сушке.

Количество теплоты, выделяемой из 1 м³ материала (Q), определяется по формуле 1.32:

$$Q = 0,556 * E^2 * \nu * \epsilon * \text{tg} \delta * 10^{-3} \quad (1.32)$$

где E – напряженность электрического поля, В/м;

ν – частота поля, Гц;

ϵ – относительная диэлектрическая проницаемость материала;

δ – угол диэлектрических потерь (он дополняет до 90° угол сдвига фаз между током и напряжением в конденсаторе, между обкладками которого помещен материал).

Диэлектрическая проницаемость определяет способность перехода энергии электромагнитных волн в теплоту, способность материала реагировать на внешнее электромагнитное поле и зависит от физико-химических свойств, температуры и влагосодержания материала, от частоты и напряженности электрического поля. Изменение диэлектрической проницаемости приводит к изменению режима работы сушильных установок. Диэлектрическая проницаемость сухих материалов значительно меньше, чем воды. Чем меньше значение диэлектрической проницаемости, тем на большую глубину материала проникают электромагнитные колебания тока сверхвысокой частоты.

Преимущества способа: возможность регулирования и поддержания температуры внутри материала.

Недостатки способа: высокие затраты электроэнергии, сложное оборудование и обслуживание. Сушка дороже конвективной в 3-4 раза.

Токи высокой частоты используются в настоящее время для интенсификации сублимационной сушки.

Комбинированные способы сушки

Комбинированные способы сушки применяются с целью повышения экономичности процесса и снижения расхода электроэнергии. К таким способам относятся различные комбинации известных способов сушки: конвективно-высокочастотная, радиационно-высокочастотная, радиационно-конвективная, радиационно-контактная и др.

Конвективно-высокочастотная сушка - чередование конвективной сушки и сушки токами высокой и сверхвысокой частоты. Высокочастотную установку включают либо в периоде уменьшающейся скорости сушки для удаления связанной влаги, либо периодически для создания положительно направленного температурного градиента внутри материала. Удаление

свободной влаги происходит за счет подвода тепла от нагретого газа. При том сокращается продолжительность процесса.

Радиационно-высокочастотная сушка – применяют либо нагрев пластин высокочастотного конденсатора, которые одновременно являются излучателями, либо чередуют нагрев электродов и излучающих панелей. Тепло распределяется внутри высушиваемого материала более равномерно – это приводит к повышению качества готового продукта.

Радиационно-конвективная сушка – заключается в сочетании нагрева ИК-лучами с подводом теплого воздуха. Сушка производится в виброкипящем слое. Воздух подается со скоростью 2-2,5 м/с и температурой 105 °С. Продукт обогревается равномерно и более интенсивно, чем при конвективном способе. Дополнительный подвод тепла за счет радиации ускоряет обезвоживание. Более эффективным является прерывистый режим облучения, так как при отключении генератора ИК-лучей происходит выравнивание температур в объеме продукта, температурный градиент меняет свой знак и влага направляется от центра к поверхности. Происходит ускорение процесса обезвоживания и корочка на поверхности не образуется. Длительность сушки составляет около 80 мин (110 мин при непрерывном ИК-облучении).

Вакуумная сушка

Вакуумная сушка основана на явлении понижения температуры кипения воды при уменьшении давления.

Сушку под вакуумом применяют для повышения качества готового продукта, так как процесс сушки происходит при более низкой температуре, чем в атмосферных условиях. При вакуумной сушке скорость испарения влаги повышается, так как она прямо пропорциональна разности давлений водяного пара у поверхности материала и в окружающем пространстве. Повышается также и экономичность процесса из-за отсутствия потерь тепла с уходящим воздухом. Тепло для испарения влаги при вакуумной сушке передается чаще всего контактным способом, реже – ИК-лучами. Механизм переноса тепла и влаги аналогичен переносу при контактной сушке.

Традиционная вакуумная сушка предусматривает наличие такого вакуума, при котором точка кипения воды находится выше 0°C . Вода, испаряясь, переходит из жидкого состояния в газообразное и продукты при такой сушке деформируются также, как и при атмосферной. Вакуумные сушилки могут быть периодического или непрерывного действия. Периодические: распылительные, камерные. Непрерывные: ленточные, тоннельные. Температура сушки составляет $36-60^{\circ}\text{C}$. Продолжительность сушки до остаточной влажности 2,5-3,5 % - 4-16 ч.

Способ применяется при сушке пастообразных овощных и фруктовых материалов или измельченных фруктов.

Сублимационная сушка

Сублимационная сушка – сушка пищевых продуктов, характеризующаяся фазовым переходом льда в пар в условиях глубокого вакуума. На диаграмме фазового состояния чистой воды (рис/1.11) при определенных условиях можно наблюдать существование одновременно трех фаз. Это состояние называется **тройной точкой**.

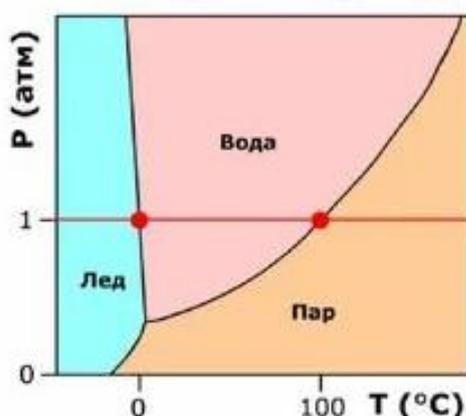


Рисунок 1.11 – Диаграмма фазового состояния чистой воды

Для воды тройная точка характеризуется следующими параметрами: давление пара 613 Па; температура $0,0098^{\circ}\text{C}$. Пограничные кривые делят диаграмму на три области, в которых вода может находиться в виде жидкости, твердого тела или пара.

Сублимация – процесс сушки, характеризующийся фазовым переходом льда в пар при значениях давления и температуры, лежащих ниже тройной точки.

При этом способе сушки отсутствует контакт высушиваемого материала с кислородом воздуха. Основное количество влаги (75-90 %) удаляется при сублимации льда при температуре продукта ниже 0 °С и только остаточная влага удаляется при температуре 40-60 °С. Полного вымораживания влаги в продукте достичь не удастся. Небольшое ее количество не вымерзает даже при очень низких температурах.

Продукты такой сушки отличаются высоким качеством, хорошо сохраняют пищевые ингредиенты, обладают повышенной восстанавливающей способностью, имеют незначительную усадку, имеют пористое строение.

При сублимационной сушке происходит резкое увеличение удельного объема пара. Если при атмосферном давлении объем 1 кг пара составляет 1,72 м³, то при остаточном давлении 133 Па – 1000 м³, а при 13,3 Па – 10000 м³. Т.е. объем, занимаемый 1 кг вторичного пара в 1-10 млн. раз больше объема 1 кг льда.

Процесс сублимационной сушки подразделяется на три этапа.

Первый – замораживание продукта. Оно происходит в скороморозильных установках или сублиматоре. В процессе увеличения вакуума материал охлаждается и самозамораживается за счет затраты теплоты на интенсивное испарение. В этот период испаряется 10-15 % всей влаги без подвода тепла за счет выделения теплоты плавления льда при замерзании воды. Образование кристаллов происходит постепенно путем углубления зоны кристаллизации. Окончание замораживания определяется при достижении температуры внутри продукта от минус 5 до минус 20 °С. Продолжительность замораживания составляет 10-15 мин. Если продолжительность замораживания более высокая, то возможно образование крупных кристаллов льда, которые могут разрушить клетки ткани и привести к ухудшению качества готового продукта. Основное условие замораживания: максимальное количество влаги должно быть превращено в лед; размеры кристаллов должны быть минимальными и они должны быть равномерно распределены по всему объему для интенсивного

тепло- и массообмена при сублимационной сушке. Замораживают также и жидкие продукты во избежание вспенивания.

Вакуум-замораживание неприемлемо при сублимационной сушке фруктовых соков, пюре, ягод и фруктов, так как это приводит к значительным изменениям физико-химических и структурных свойств продукта.

Второй период сушки – сублимация – период постоянной скорости сушки. В этот период удаляется основная масса влаги (60 % и более). Чем больше влаги удаляется в этот период, тем лучше сохраняются свойства продукта. В этот период появляется температурный градиент по толщине продукта. По мере сублимации льда сначала повышается температура поверхностного слоя, затем последующих слоев. После испарения всего льда температура высушиваемого продукта повышается, становится выше 0⁰C и приближается к температуре окружающей среды. Продолжительность этого периода зависит от величины остаточного давления в сублиматоре, интенсивности подвода теплоты, температуры продукта, скорости удаления паровоздушной смеси. Интенсивность сушки в этот период равна интенсивности испарения.

Третий период сушки – удаление остаточной влаги – период убывающей скорости сушки. К началу этого периода заканчивается сублимация льда и температура продукта положительная. В этот период удаляется связанная влага, не замерзшая в продукте. Скорость сушки зависит от интенсивности подвода теплоты в углубленную зону испарения и удаление пара из зоны испарения через высохшие слои к поверхности материала. На интенсивность испарения влияют структура, пористость высушиваемого продукта, форма, размер частиц. Скорость сушки уменьшается, а температура продукта повышается. В этот период удаляется 10-20 % всей влаги.

В качестве теплоносителей применяют воду, трихлорэтилен, этиленгликоль и др. с температурой не выше 40-70 ⁰C. Температурный предел устойчивости к нагреву зависит от свойств объекта сушки. Для пищевых продуктов это 40-50 ⁰C. Конечная влажность 3-4 %, в некоторых случаях (если

предусмотрено хранение в течение нескольких лет) конечная влажность должна быть понижена до 1,5-2,0 %.

Общая продолжительность сушки во многом определяется и толщиной слоя материала. Если материал разместить толстым слоем, то продолжительность сушки составляет до 10 ч.

В последние годы проводятся исследования по использованию интенсивного подвода тепла при помощи ИК-лучей с длиной волны 0,8-1,5 мкм и токов высокой частоты 10^9 - 10^{10} Гц. При этом продолжительность сублимационной сушки сокращается в несколько раз.

Сублимационная сушка широко используется в европейских странах, США, Китае для пищевых продуктов, лекарственных препаратов, ферментов, заквасок и др. В России сублимационная сушка, в основном, применяется в медицинской промышленности. Имеются единичные установки, используемые для сублимационной сушки пищевых продуктов. Они рассчитаны на одновременную загрузку сырья от 300 до 1000 кг. Особенность этих установок – радиационный подвод энергии к объекту сушки.

Преимущества способа: получают продукты высокого качества; легко поглощают при восстановлении влагу (могут восстанавливаться даже в холодной воде); сохраняют первоначальные объем, цвет, вкус, летучие компоненты; могут храниться длительное время в помещениях с нерегулируемой температурой.

Недостатки способа: продукты имеют низкое содержание влаги (2-4 %) и имеют сильно развитую поверхность, поэтому очень чувствительны к поглощению влаги и окислению кислородом воздуха липидов, витаминов, ароматических веществ; для упаковки используют специальные материалы, которые предохраняют продукты от воздействия влаги, кислорода и света; способ дорогой.

Перед человечеством стоит задача обеспечения и дальнейшего роста благосостояния людей, а именно снабжение высококачественными продуктами питания из биологических ресурсов Азово-Черноморского бассейна. В решении

поставленной задачи значительную роль играет рыбная промышленность, обеспечивающая производство продуктов, являющихся значительным источником белкового питания населения страны.

Особого внимания заслуживают технологии сушеной продукции из бесхребетных, в частности мяса мидии. Сушка продукта позволяет обеспечить перевозку продукта до места назначения, не требуя специального морозильного оборудования, а также длительный срок хранения с сохранением показателей качества. В промышленной практике производят сушку кальмара, гранулированного рыбного фарша, криля и мяса мидии. На рыбообрабатывающих предприятиях в современных условиях сушка кальмара осуществляется двумя способами: в естественных условиях (в нашинкованном виде либо в распластанных мантиях) и туннельных сушилках с интенсивным подводом и распределением нагретого воздуха.

В странах Юго-Восточной Азии (Корея, Вьетнам, Филиппинах и др.), в основном в Японии, широко используется первый способ при производстве различных видов продукции из сушеного кальмара. Этот способ отличается длительностью процесса сушки, значительной трудоемкостью выполнения ручных операций при обработке. Также уместно отметить, что погодные условия не всегда способствуют стабильному проведению процесса высушивания кальмара. Все это в комплексе и еще целый ряд недостатков в технологических приемах не позволяют применить в условиях современных производств этот способ. Поэтому второй способ сушки кальмара наиболее приемлем для промышленных предприятий и малых акционерных обществ и является основным у нас в стране и за рубежом.

Процесс подготовки кальмара на сушку выполняется по следующей схеме: размороженные или свежие тушки предварительно разделяются, тщательно промываются, нарезаются на мантии, затем подвергаются термическому обесшкуриванию в механических барабанах. Далее последовательно их бланшируют и солят. Подготовленный кальмар раскладывают на решетки и помещают в сушильную установку, где сушат при температуре теплоносителя

55...60 °С, до остаточной влажности 35...37%. Кальмар после сушки в туннельной сушилке направляют на вылежку в течение 16...18 ч для перераспределения влаги с последующим обжариванием для придания внешнему виду колера телесного цвета. Затем мантии шинкуются на полоски одинаковых размеров и измельченный кальмар направляется на досушивание и стерилизацию в сушилку с инфракрасным облучением. Конечное содержание влаги в мясе кальмара не должно превышать 27...32%. Общее время сушки кальмара составляет 20 ч и проводится в два описанных этапа.

Процесс сушки кальмара очень энергоемкий, а его организация трудоемка и длительна. Все эти недостатки указывают на необходимость разработки принципиально нового оборудования для переработки данного вида продукции. В технологии производства рыбной крупки важной стадией является производство гранулированного рыбного фарша, определяющее не только сохранность биологической ценности сырья, но также мощность и технико-экономические показатели всего производственного процесса.

В Дальрыбвтузе в 1983 г. проведены работы по созданию установки транспортерного типа с псевдоожиженным слоем для сушки рыбных фаршей производительностью 125 кг/ч. В основу конструкции была заложена прогрессивная технология сушки гранулированной рыбной крупки. Первыми странами, начавшими систематическое исследование запасов криля и изучение возможности их промышленной переработки, были СССР и Япония, сразу же столкнувшиеся с проблемой переработки данного вида сырья на берегу.

Специалистами различных институтов установлено, что криль обладает специфическими свойствами, затрудняющими его переработку после определенного срока хранения. Исключительно высокая активность ферментов криля приводит к тому, что при температуре воздуха +3 °С, характерной для южной части Атлантического океана, криль может храниться, не теряя пищевой ценности, в течение не более 4-х часов с момента его вылова. В связи с чем ученые проводят большую работу по выявлению методов и по определению приемов, позволяющих получить пищевую продукцию из криля и в дальнейшем

сохранить ее. В результате анализа научных и исследовательских разработок мы пришли к выводу, что наиболее перспективным пищевым продуктом, выпускаемым из криля, является мясо. А наиболее приемлемыми способами его консервирования являются как стерилизация, замораживание, так и сушка.

Наименее изученным способом консервирования мяса криля остается его сушка. Перспективным продуктом является мясо криля. Исследования по сушке мяса криля велись в экспедиции в 1982 году на БМРТ «Град», где проводили процесс сушки следующими способами: — в неподвижном слое; — в кипящем слое на неподвижной сетке; — в виброкипящем потоке. Недостатком первого варианта является то, что процесс сушки длителен, происходит нежелательное воздействие ферментов, находящихся в мясе криля, которое приводит к ухудшению свойств продукта. Второй вариант отличался быстротой процесса сушки мяса криля. Недостатком процесса являлась цикличность, в процессе сушки мясо необходимо было перемешивать. Третий вариант сушки мяса криля учитывал недостатки первого и второго варианта и требовал исследований по выбору частоты колебаний.

Оценивая результаты работы, можно сделать вывод о том, что мясо криля, являющееся высокобелковым продуктом питания, может быть консервировано путем сушки в среде кипящего слоя. Особенного внимания заслуживают черноморские мидии, из которых изготавливают натуральные консервы, пресервы, в частности в масле, бело-розовом соусе с растительными добавками или без, варено-мороженое мясо, сушеное и кулинарные изделия. В случае приготовления сушеного мяса последнее сушат от суток до двух. Ведущими специалистами ЮгНИРО проводились исследования по сублимационной сушке мяса мидии. В данных видах продукции более полно сохраняются специфический аромат и вкус мидий, их питательные свойства. Створки моллюсков используют для производства технических и кормовых продуктов. Кроме того, мидии реализуют в живом виде, а также готовят медицинские профилактические препараты — гидролизаты.

Таким образом, учитывая социально-экологические проблемы России и исследуемого региона, является целесообразным использование ценного природного сырья мидий по приоритетному направлению — производству медикаментов и лечебно-профилактических пищевых продуктов. Россия имеет возможность получать из мидийного сырья ассортимент природных социально значимых продуктов, обладающих широким спектром лечебных свойств. Особенно актуальным направлением переработки является сушка мяса мидии в активном аэродинамическом слое (псевдооживленном), что позволяет получать сушеный продукт с высокими показателями качества. Гидробионты, в том числе мясо мидии, представляют собой термолабильный продукт, и его перегрев недопустим. Сушка мяса мидии в псевдооживленном слое обеспечивает равномерный нагрев продукта до допустимых температур.

Процесс сушки гидробионтов нуждается в оптимизации. Качество сушеных продуктов и эффективность процесса сушки являются ключевыми факторами. Традиционные методы сушки обладают значительными преимуществами с точки зрения экономических выгод, но они по-прежнему сталкиваются с проблемами, связанными с низкой эффективностью сушки и трудностью получения высококачественных высушенных продуктов. Питательные вещества, такие как белки и липиды, склонны терять свое первоначальное качество в условиях сушки. Инновационные методы сушки по сравнению с традиционными позволяют получать более качественные высушенные продукты и лучше контролировать процесс сушки. Однако они часто имеют более высокое энергопотребление и меньшие экономические выгоды. Комбинированные технологии сушки, которые используют преимущества различных процессов, могут повысить эффективность сушки и реализовать комплексный, энергоэффективный и экономически выгодный процесс сушки. Тем не менее, большинство из этих методов в настоящее время находятся на стадии теоретических исследований и сталкиваются с трудностями при внедрении в промышленных масштабах.

Подводя итог, можно сказать, что для преодоления ограничений существующих технологий сушки гидробионтов исследователям следует сосредоточиться на следующих аспектах: изучение новых процессов сушки гидробионтов, которые были бы недорогими, высокоэффективными и отличались высоким качеством.

Повышение эффективности сушки, снижение энергопотребления и повышение качества сушки гидробионтов являются важнейшими вопросами в процессе сушки. Существующие передовые процессы сушки оптимизируют сушильное оборудование, используют новые сушильные среды и контролируют такие параметры, как влажность и температура, для достижения более быстрых, равномерных и эффективных процессов сушки. Однако эти технологии все еще находятся на стадии теоретических исследований, и затраты на их продвижение высоки. Таким образом, основным направлением в индустрии сушки пищевых продуктов является оптимизация сушильного оборудования, повышение эффективности использования энергии и снижение затрат. Кроме того, сушка гидробионтов может привести к изменению содержания питательных веществ, таких как белки и липиды. Будущие исследования позволят глубже изучить изменения и механизмы реакции веществ, включая миграцию влаги, изменения в твердом веществе и окисление белков и липидов, чтобы максимально сохранить сенсорные и питательные качества гидробионтов.

РАЗДЕЛ 2. ФИЗИЧЕСКАЯ СУЩНОСТЬ ВЕЩЕСТВ В СУБ- И СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ СОСТОЯНИИ

2.1 Общие сведения

С ростом интереса к функциональным продуктам питания повысился спрос на функциональные ингредиенты, полученные с использованием «естественных» процессов. За последние годы значительно выросла популярность использования суб- и сверхкритических жидкостей в качестве растворителя для извлечения различных органических соединений.

Уникальные свойства СКФ как растворителя находят широкое применение для экстракции и разделения. В сверхкритических средах возможно растворение молекул с различными размерами, молекулярной массой и полярностью. В сравнении с жидкой фазой, СКФ более сжимаемы, имеют больший молярный объем, что может способствовать образованию кластеров и нестойких комплексов [40-41] и положительно влиять на повышение растворимости [42].

Вблизи критической точки меняются некоторые свойства, влияющие на протекание химических реакций, например, у воды уменьшается диэлектрическая проницаемость почти в 15 раз [43]. Поэтому, используя околокритические среды в качестве растворителя, можно синтезировать новые материалы, в частности микрочастицы и нанокристаллы с заданным средним размером, формой и пористостью. Другой пример - метод сверхкритического водного окисления, направленный на переработку разнообразных токсичных веществ и очистку окружающей среды, в котором используется вода в сверхкритическом состоянии. Такой метод по сравнению со стандартными технологиями сжигания имеет ряд преимуществ и может претендовать на наиболее высокую экологическую и экономическую эффективность.

Жидкости с параметрами из сверхкритической области используются также при экстракции твердых веществ, главным образом в пищевой промышленности, например при вытяжке кофеина из кофе, и в фитофармакологии. Среда приводится в сверхкритическое состояние и при

разделении смесей, в частности при химической переработке и ректификации нефти.

Замена токсичных органических растворителей на экологически чистые суб- и сверхкритические жидкости и флюиды, такие как CO_2 или вода, соответствует основным принципам и перспективным подходам к решению задач Зеленой химии.

Последние данные о подобных химических технологиях публикуются в международном научном издании «Journal of Supercritical Fluids» и др.

Экстракция в суб- и сверхкритических состояниях – одна из самых бурно развивающихся областей науки. Это подтверждается динамикой патентования технологий процессов основанных на суб- и сверхкритических флюидах транснациональными корпорациями, такими, как BASF, DuPont, Exxon и др. (рис.2.1) [44].

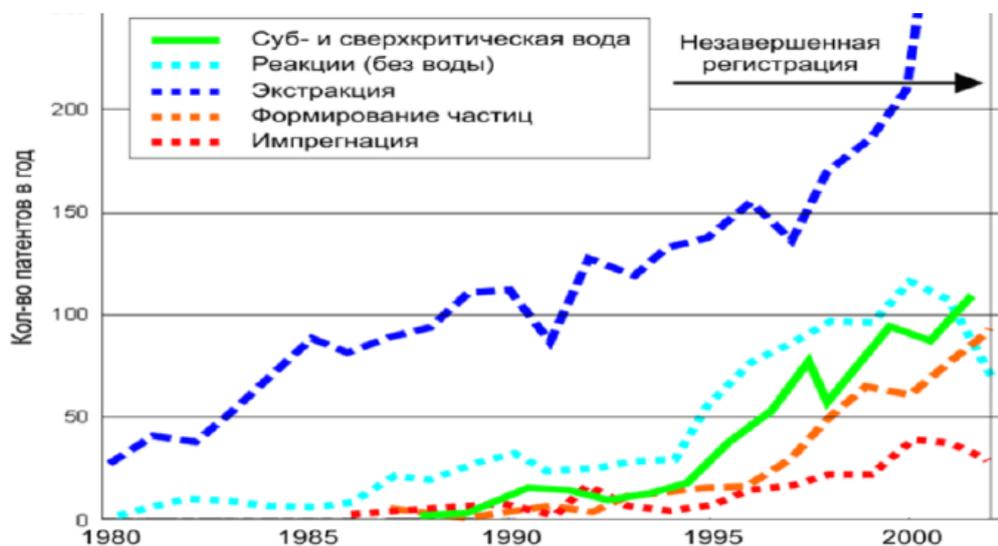


Рисунок 2.1 – Динамика патентования технологий процессов, основанных на суб- и сверхкритических флюидах транснациональными корпорациями

В монографии приведен обновленный обзор научной литературы, где рассмотрены основные теоретические и экспериментальные данные по применению двух чистых процессов, такие как сверхкритическая флюидная экстракция (СФЭ-SFE) и субкритическая водная экстракция (СВЭ- SWE).

Анализируемые источники включают в себя также материалы по структуре воды и моделированию водородных связей, измерению растворимости органических соединений в субкритической воде. Обсуждаются вопросы новых химических технологий, использующих суб- и сверхкритические жидкости в качестве реактивных сред в пищевых производствах при выделении натуральных продуктов из растительного сырья. Особое внимание уделяется извлечению антиоксидантных соединений из-за важной роли, которую они могут играть в сохранении продуктов питания и укреплении здоровья.

Поиск экологически безопасных методов и процессов экстракции и химической модификации значимых органических соединений растительного происхождения является одним из приоритетных направлений пищевой промышленности. От эффективности, полноты извлечения редуцирующих веществ, процесса выделения зависит степень чистоты и себестоимость получаемых продуктов.

Наиболее широко применяются экстракционные методы. К ним относятся традиционные, такие как, мацерация – настаивание (применяется при изготовлении настоек, экстрактов). Мацерация проста в исполнении, не требует дорогостоящего оборудования [45-46].

Однако, при мацерации действующие вещества извлекаются не полностью (менее 90%), процесс продолжителен по времени, так как скорость диффузионного процесса невелика, в извлечениях завышено содержание балластных веществ (высокомолекулярные соединения, пектины, слизи, белки и т.д.), высокая трудоемкость процесса (двойное прессование, промывка шрота), значительные потери при диффузии и испарении экстрагента, трудность при перемешивании, так как набухшая растительная масса на дне настойника слеживается.

Несколько сложнее ремацерационные методы (неоднократное настаивание), в частности, метод бисмацерации, широко применяемый при производстве густых и сухих экстрактов. Дробная мацерация или ремацерация предусматривает периодическое обновление экстрагента. При этом экстрагент

разделяется на порции и время настаивания. Повторная мацерация несколько меньшими порциями свежего растворителя дает лучшее извлечение, чем, мацерация в один прием всем количеством растворителя [45-46].

Перколяция – непрерывная фильтрация, процеживание экстрагента сквозь слой сырья [45-46]. Реперколяция – это повторная многократная перколяция, которая позволяет получать концентрированные экстракты при полном извлечении сырья.

Широко ведутся исследования, посвященные модификации экстракционных методов. Они включают различные направления, начиная от усовершенствования технического оснащения, вплоть до замены растворителей, условий проведения экстракции.

При электроимпульсном способе интенсификации экстракции колебательное движение жидкости получается при создании в ней высоковольтного разряда и выделения мощного электромагнитного излучения в очень короткие промежутки времени. Высокое значение мгновенной мощности, которая выделяется в импульсном электрическом пробое жидкости при разряде конденсатора создает электрогидравлический эффект в десятки тысяч атмосфер и перемещение жидкости со скоростью сотен метров в секунду, создается микровзрыв [47].

В магнитоимпульсном экстракторе под действием и с частотой измерения электромагнитного поля колеблется подвижная электропроводная мембрана, передающая импульсное движение экстрагенту. В результате ее колебательного движения образуется плоский импульс знакопеременного давления, который и способствует экстракции [45].

Центробежная экстракция [45] проводится с использованием фильтрующей центрифуги. За счет центробежных сил первичный сок удаляется из клеточного материала, на его место подается свежий экстракт, который вновь удаляется из материала. Экстрагент циркулирует до насыщения, а затем заменяется новым. Метод обеспечивает значительное ускорение экстракции.

Экстракция под действием ультразвука (УЗ) имеет свои преимущества [48].

Особенности ультразвуковой экстракции заключается в том, что это оборудование имеет возможность непрерывной работы и подходит для массового экстрагирования БАВ из растительного сырья, сокращается время экстрагирования, процесс проходит при низкой температуре, что очень важно для экстрагирования термочувствительных фармацевтических ингредиентов.

Однако, при данном виде экстракции УЗ воздействие способно не только изменить конформационную структуру озвучиваемой молекулы, ее пространственную ориентацию и свойства, но и деформировать, рвать молекулярную цепочку на отдельные фрагменты.

Применение при жидкостной экстракции модификаторов (соразтворителей) – то есть компонентов рабочей системы, может изменить качественный (а, возможно, и количественный) состав получаемых экстрактов за счет полярности экстрагента. Подавляющее большинство этих методов предполагает использование органических растворителей.

Наиболее современным, усовершенствованным эффективным методом экстракции является суб- и сверхкритическая флюидная экстракция [49-50].

Сверхкритические условия – это физическое состояние вещества выше критической точки, в которой две фазы, жидкая и газовая, становятся неразличимы. Вещество обладает как свойственной газам высокой подвижностью молекул [51-52], так и многими сольватационными свойствами жидкости.

В качестве экстрагентов используют растворители с низкой температурой кипения – сжиженные газы: углекислый газ, гексан, пропан, аммиак, метан, этилен и некоторые другие соединения с невысокими критическими температурами [53-55].

Наибольшее распространение получила CO_2 экстракция [56]. Однако необходимо иметь в виду, что углекислый газ есть одним из основных парниковых газов, как и метан, озон, оксиды азота и так далее. Присутствие таких газов в атмосфере планеты приводит к появлению парникового эффекта. К недостаткам суперкритического CO_2 можно отнести слабую эффективность

при экстракции средне- и сильно полярных соединений из естественных матриц, что связано с низкой полярностью CO_2 [57]. Для решения данной проблемы применяются модификаторы (со-растворители). Модификаторами называют полярные соединения (к примеру, вода и этанол), приводящие к существенным изменениям растворяющих свойств суперкритического CO_2 при использовании даже незначительных количеств [58].

Некоторые флюидные вещества, как например, метан относятся к токсическим веществам, действующим на центральную нервную систему, при содержании в воздухе 25–30 % метана появляются первые признаки асфиксии [59].

Есть данные, что некоторые из них, такие как этилен, пропан и др. обладают наркотическим действием. Класс опасности – четвёртый [60].

В последнее десятилетие, для экстракции и химической модификации биологически активных соединений предложено использовать субкритическую воду (перегретая вода под давлением выше давления насыщенного пара при температурах от 100°C до 374°C , что позволяет воде оставаться в жидком состоянии и иметь границу раздела фаз с паром, при условиях существования достаточного объема) [61-64].

Принципиальное отличие процесса экстрагирования суб- и сверхкритической водой от имеющихся в настоящее время (сверхкритической флюидной CO_2 экстракции, экстракции сжиженными газами) – это использование свойств воды как медиума для растворения-экстракции органического вещества, находящегося в растительном материале с одной стороны, и, что весьма важно, использование воды одновременно как реагента в химической реакции, происходящей в среде, химические свойства которой управляются температурой, давлением и катализаторами.

Даже небольшое отклонение температуры и давления вблизи критической точки изменяет все физико-химические характеристики воды: диэлектрическую проницаемость, вязкость, теплоемкость, коэффициент диффузии и плотность.

Вода в этих условиях ведет себя подобно полярному органическому растворителю.

Основными преимуществами суб- и сверхкритической воды как растворителя являются:

- сочетание свойств газов при высоких давлениях (низкая вязкость, высокий коэффициент диффузии) и жидкостей (высокая растворяющая способность);

- сочетание пренебрежимо малого межфазного натяжения с низкой вязкостью и высоким коэффициентом диффузии. Позволяющее суб- и сверхкритической воде проникать в пористые среды более легко по сравнению с жидкостями;

- повышенная эффективность процессов экстракции (повышение количества извлекаемого вещества и снижение времени экстракции);

- высокая чувствительность растворяющей способности суб- и сверхкритической воды к изменению давления или температуры;

- простота разделения суб-критической воды и растворенных в них веществ при сбросе давления

- возможность прямого сопоставления с аналитическими хроматографическими методами, например, с методами газовой хроматографии (ГХ) или сверхкритической флюидной хроматографии (СФХ).

Необычайные свойства и возможности использования субкритической воды (СКВ) как растворителя (реагента, катализатора) связаны с ее микроструктурой и особенностями процессов, происходящих на молекулярном уровне. Зависимость растворяющей способности СКВ от параметров состояния во многом обусловлена особым характером и динамикой водородных связей (ВС) [65-66]. Водородные связи во многом определяют поведение воды и являются главной причиной существенного ее отличия от других жидкостей. Природа этих сильных анизотропных межмолекулярных взаимодействий способствует проявлению специфических термодинамических и структурных свойств воды, а также динамического поведения, уникального по сравнению с

другими веществами. Свойства жидкой воды, которыми обусловлены такие важные процессы, как растворение различных веществ и транспорт протонов, являются результатом движения молекул в постоянно меняющейся структуре сетки ВС [67]. Свойства воды при высоких температурах и давлениях обусловлено значительными отличиями ее термодинамических и структурных свойств в суб- и сверхкритическом состояниях по сравнению с обычными условиями. Высокая сжимаемость, приводящая к существенным изменениям плотности при незначительном изменении давления, и значительное уменьшение диэлектрической константы от 80 при нормальных условиях до 6 при сверхкритических (СК) условиях позволяет неполярным веществам растворяться в СК воде [68]. Поэтому вода в суб- и сверхкритическом состоянии может использоваться как хороший растворитель в химических процессах.

Субкритическая вода, является эффективным растворителем как для полярных, так и неполярных соединений. Вода является самым эффективным и экологически чистым инструментом экстракции, за счет изменения ее физико-химических свойств (диэлектрической проницаемостью, ионного произведения, диффузионных свойств и плотности) при увеличении давления и температуры. Диэлектрическая проницаемость определяет полярность СКВ. Универсальность СКВ в качестве растворителя связана с перестраиваемой полярностью воды. При более низких температурах, водородные связи являются сильными и диэлектрическая постоянная величина выше. Когда температура воды повышается, увеличение теплового движения уменьшает прочность водородной связи каждого и приводит к снижению усиленной диэлектрической постоянной величины. Уменьшение прочности водородных связей в молекулах воды и снижение в воде полярности приводит к увеличению растворимости в воде.

Таким образом, когда температура воды повышается, полярность воды уменьшается. В результате, растворимость неполярных органических соединений увеличивается, а растворимость полярных органических уменьшается [69]. Когда температура воды поднимается выше 100 °С, диэлектрическая проницаемость воды становится похожей на органические

растворители. Если при нормальном давлении и температуре вода – полярный растворитель, то в суб- и сверх- критической воде растворяются почти все органические вещества [70]. Возможность настраивать диэлектрическую проницаемость воды, чтобы имитировать растворяющую способность органических растворителей для неполярных соединений была использована для селективного извлечения большого количества гидрофобных органических соединений (ГОС) из растений, почвы и продуктов питания.

Благодаря изменению диэлектрической проницаемости воды технологии СКВ экстракции обеспечили высокие выходы экстракции и быстрое время извлечения для ряда ГОС. Выходы целевых компонентов СКВ сопоставимы с методами, которые используют органические растворители. Однако существуют преимущества использования СКВ в качестве растворителя для экстракции по сравнению с органическими растворителями. Эти растворители часто являются токсичными.

Кроме того, часто требуется строгое удаление органического растворителя, особенно там, где экстракт будет поступать в организм в виде пищи или фармацевтического препарата. Удаление органических растворителей является дорогостоящим и трудоемким. Вода, с другой стороны, есть везде, не токсична и имеет низкие затраты на утилизацию. В связи с этим, СКВ является идеальным кандидатом для использования в качестве растворителя в пищевой и фармацевтической промышленности.

Замена токсичных органических растворителей, парниковых и наркотичных сжиженных газов экологически чистой субкритической водой позволит уменьшить экономические и экологические последствия их использования в качестве экстрагента.

Вода является нетоксичной, негорючей и недорогим веществом, имеет облегченное разделение с целевыми продуктами после завершения процесса. Использование субкритической воды вместо органических растворителей повышает экологическую безопасность производств, а также степень чистоты получаемых продуктов, учитывая отсутствия в них следов достаточно

токсичных органических растворителей и содержащихся в них примесей, проявляет химическую инертность к извлекаемым веществам. Вода также пожаро- и взрывобезопасна.

Поэтому, исследования, нацеленные на замену токсичных органических растворителей, парниковых и наркотичных сжиженных газов экологически чистой суб- и сверхкритической водой являются актуальными и имеют значительный инновационный потенциал.

2.2 Основные этапы развития химии и физики сверхкритических сред

Сверхкритические состояния первым начал изучать Каньяр де ля Тур в 1822 году [71], нагревая различные жидкости в наглухо закрытом металлическом шаре (шаровая форма была выбрана, чтобы сосуд мог выдержать максимально возможное давление). Внутри шара, помимо жидкости, он помещал простейший датчик – небольшой камешек. Потряхивая шар в процессе нагревания и изучая характер стука камушка, Каньяр де ля Тур установил, что звук, издаваемый камешком при столкновении со стенкой шара, был равномерным практически во все время эксперимента, но в определенный момент резко меняется – становится глухим и более слабым. Для каждой жидкости это происходило при строго определенной температуре, которую стали именовать точкой Каньяра де ля Тура. Особенности поведения жидкостей в таких точках, некоторое время оставались необъясненными, но позволили ученым сделать вывод о том, что при повышении температуры жидкостей происходит повышение давления, параметры которого до некоторого времени никто не изучал.

Настоящий интерес к новому явлению возник 1869 после экспериментов Т.Эндрюса [72]. Проводя опыты в толстостенных стеклянных трубках, что очень наглядно демонстрировало изучаемое явление, он исследовал свойства CO_2 , легко сжижающегося при повышении давления. Поведение границы фаз жидкость–пар с повышением температуры и давления демонстрирует рисунок 2.2.

Четко выраженная граница раздела фаз, очерченная мениском, наблюдается при нормальных значениях температуры и давления (рис. 2.2, а), увеличение температуры и давления приводит к уменьшению четкости мениска (рис. 2.2, б). Увеличение температуры и давления меняет соотношение между жидкой и газообразной фазами.

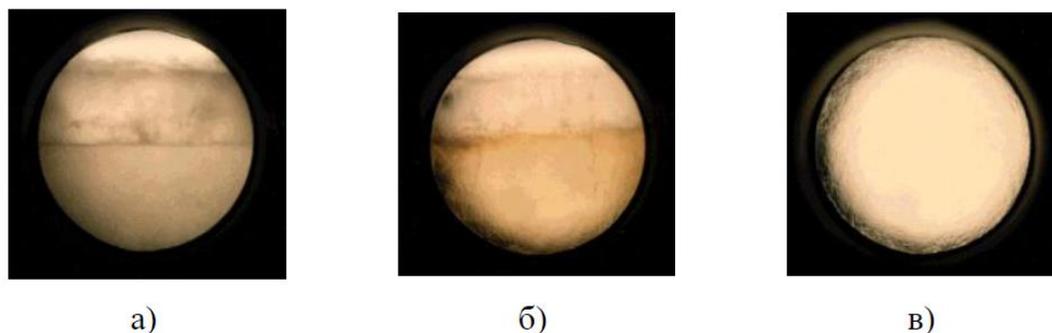


Рисунок 2.2 – Зависимость границы раздела фаз CO_2 от давления и температуры

Было установлено, что при 31°C и $7,2^\circ\text{МПа}$, мениск – граница, разделяющая жидкость и пространство, заполненное газом, исчезает и весь объем равномерно заполняется молочно-белой опалесцирующей жидкостью (рис. 2.2, в). При дальнейшем повышении температуры она быстро становится прозрачной и подвижной, состоящей из постоянно перетекающих струй, напоминающих потоки теплого воздуха над нагретой поверхностью. Дальнейшее повышение температуры и давления не приводило к видимым изменениям. Серия экспериментов, проведенных Т. Эндрюсом, по изучению границ раздела фаз жидкостей при изменении их температуры и давления породила настоящий интерес к новому явлению.

2.3 Характеристика критического состояния различных веществ

Таким образом, если любую кипящую жидкость (когда существует равновесие между жидкостью и паром) продолжать нагревать и увеличивать давление, то в какой-то момент плотности жидкости и пара становятся

одинаковыми, а граница раздела между этими фазами исчезает. В – этой критической точке вещество переходит в промежуточное состояние – становится не газом и не жидкостью. При температуре выше критической точки уже двух фаз не получится, хотя если этот однородный флюид сжимать, то его плотность будет меняться от газоподобного к жидкоподобному. При меньших температурах вода находится в субкритическом состоянии, а при изменении давления её плотность меняется скачком: жидкость переходит в пар. Выше – в сверхкритическом, вещество однородно, а плотность меняется непрерывно.

Данное состояние характеризует физико-химические свойства СКФ, отличающиеся как от свойств газов, так и от свойств жидкостей. Необходимо отметить, что данные параметры охарактеризовали некое четвертое агрегатное состояние вещества. Несмотря на внешнее сходство вещества в сверхкритическом состоянии с жидким, в настоящее время используется специальный термин - сверхкритический флюид (от английского слова fluid – способный течь). В литературных источниках появилось общепринятое сокращение сверхкритических флюидов – СКФ.

Одной из главных особенностей СКФ является возможное изменение значений плотности жидкости с изменением давления и/или температуры. Связь растворимости с плотностью [73, 74] позволяет варьировать растворяющую способность суперкритического флюида при изменении давления флюида в процессе экстракции.

Значение плотности СКФ близко к значению плотности жидкости, однако легко изменяемо, как плотность газов. Значение вязкости СКФ является близкой к значениям вязкости газов, а диффузионные свойства флюида являются промежуточными между двумя состояниями, что отражено в таблице 2.1.

Такой широкий диапазон изменения физико-химических свойств предоставляет СФЭ определенные эксплуатационные преимущества перед традиционными методами экстракции [75].

Таблица 2.1 – Значения некоторых физико-химических свойств газов, жидкостей и сверхкритического флюида

Состояние	Плотность ρ , г/см ³	Коэффициент диффузии D_{AB} , см ² /с	Вязкость μ , г с/см
Газ $P = 1$ атм; $T = 21^\circ\text{C}$	10^{-3}	10^{-1}	10^{-4}
Жидкость $P = 1$ атм; $T = 15\text{-}30^\circ\text{C}$	1	$<10^{-5}$	10^{-2}
Сверхкритический флюид $P = P_c$; $T = T_c$	0,3-0,8	$10^{-3}\text{-}10^{-4}$	$10^{-4}\text{-}10^{-3}$

Низкие значения вязкости, а также сравнительно высокая диффузия СКФ обеспечивает улучшение транспортных свойств по сравнению с жидкостями, что приводит к облегчению проникновения сквозь твердые материалы и ускорению процессов экстракции.

Критическая точка вещества характеризуется критическими значениями температуры, давления и плотности (рис. 2.3).

Значения параметров сверхкритической области начинаются выше критической точки, характеристиками которой являются непременно два параметра - температура и давление (так же, как точка кипения).

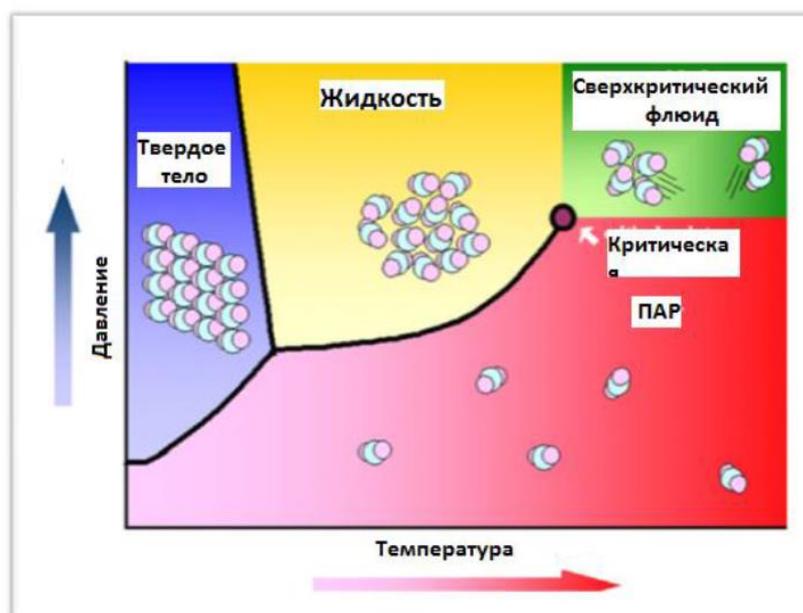


Рисунок 2.3 – Критическая точка вещества

Разброс этих параметров для различных веществ очень велик (они приведены в табл. 2.2), но все они легко достижимы и в лаборатории, и в промышленности.

Таблица 2.2 – Параметры критического состояния различных веществ

Растворитель	Температура, Т, К	Давление, Р, МПа	Плотность, ρ , кг/м ³
C ₂ H ₄	282,1	5,041	214
Хе	289,5	5,840	1110
СО ₂	303,9	7,375	468
C ₂ H ₆	305,2	4,884	203
N ₂ O	309,4	7,255	452
NH ₃	405,3	11,350	235
C ₂ H ₅ ОН	513,7	6,137	276
H ₂ O	646,9	22,060	322

Некоторые газы, такие как водород, азот, кислород, долго не удавалось перевести в жидкое состояние за счет повышения давления (ранее считались перманентными газами). Это связано с тем, что для водорода, кислорода и азота критическая температура много ниже комнатной (-239,9°C, -118,4°C, -147°C, соответственно). Соответственно, для сжижения вышеперечисленные газы необходимо предварительно охладить до температур ниже критических и после этого проводить повышение давления [76-78].

Развитие теплоэнергетики и техническая революция середины XX века позволили получить основные сведения критических параметров сотен неорганических и органических веществ к середине 80-х гг. XX столетия. Главное внимание направлено на изучение высокой растворяющей способности СКФ, установленной по результатам предыдущих исследований [77-82]. Главные методы, которые использовали для экспериментального определения критических точек индивидуальных соединений и многокомпонентных смесей, состоят из: а) исследований проявления и исчезновения границы раздела фаз в паро-жидком равновесии [83]; б) проточных методов [84, 85]; в) методов импульсного нагревания [87] и т.д. Значения критических параметров множества

индивидуальных (однокомпонентных) соединений [82-86] и многочисленных бинарных (двухкомпонентных) смесей [87-91] детально исследованы, однако значения критических параметров трёхкомпонентных смесей мало изучены [91-95].

Важность изучения показателей критических параметров жидкостей обусловлена не только академическим интересом, но и тем фактом, что на их знании основываются многочисленные современные технологические применения среды СКФ, включая получение наноразмерных лекарственных и других коммерчески значимых субстанций [96].

Для технологических процессов чаще всего используют диоксид углерода — именно его сегодня применяют для экстракции, разделения веществ и многого другого. Сверхкритическую воду пока используют значительно реже, поскольку она становится флюидом при 374°C и $22,064\text{ МПа}$, что затрудняет ее практическое использование. А между тем в этом состоянии она приобретает ценнейшие свойства. Например, сверхкритическая вода становится почти универсальным растворителем, а также довольно сильным окислителем.

2.4 Математическая интерпретация критической точки

С математической точки зрения [97], критической точкой принято называть точку перегиба на кривой состояния жидкости, которая в свою очередь может быть охарактеризована простыми соотношениями:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{T_{кр}} &= 0; \\ \left(\frac{\partial^2 p}{\partial^2 v}\right)_{T_{кр}} &= 0; \end{aligned} \tag{2.1}$$

где p — давление,

v — удельный объем,

$T_{кр}$ — критическая температура.

Из этого следует, что изотермическая сжимаемость K_T , определяется следующим выражением:

$$K_T = \rho^{-1} \left(\frac{\partial \rho}{\partial p} \right)_T \quad (2.2)$$

где ρ – плотность,

T – температура, по мере приближения к критической точке расходится, стремясь к бесконечности [98].

Бесконечная величина производной в *критической точке* означает, что для очень малых флуктуаций давления в этой области чувствительность плотности бесконечно велика. Что является причиной, так называемого, гравитационного эффекта, который приводит к существенной неоднородности плотности в околоскритических слоях жидкостей, а также способствует огромным флуктуациям плотности, которые вызывают, в том числе, и критическую опалесценцию [99], наблюдаемую Т. Эндрюсом в 1869 г.

РАЗДЕЛ 3. ПОВЕДЕНИЕ ВОДЫ В СУБ- И СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ СОСТОЯНИИ

3.1 Строение молекул воды и их ассоциаты

Из всех жидкостей вода, наверное, претерпевает самые сильные изменения, переходя в сверхкритическое состояние. Если при нормальном давлении и температуре вода – полярный растворитель, то в сверхкритической воде растворяются почти все органические вещества. Растворимость неорганических веществ также меняется. Даже небольшое отклонение температуры и давления вблизи критической точки изменяет все физико-химические характеристики воды, поэтому при малейших флуктуациях давления и температуры в такой воде могут полностью растворяться или, наоборот, осаждаться оксиды и соли. Собственно, на этом основана технология гидротермального выращивания кристаллов, которой больше полувека.

Для полного понимания свойств и возможностей использования сверхкритической воды (СКВ) как растворителя (реагента, катализатора) необходима информация о ее микроструктуре и об особенностях процессов, происходящих на молекулярном уровне. Рассмотрим физическое состояние среды, именуемое сверхкритическим.

При рассмотрении твёрдых тел, обычно используют термины «структура», «строение». Это крайне неудачные слова для обозначения того, что происходит в жидкости или газе. Если бы каким-то образом удалось получить координаты всех частиц в жидкости, то уже в следующее мгновение эти данные устареют, поскольку положение частиц сильно изменится. Само слово «структура» подразумевает нечто прочное, незыблемое, и это искажает представления о жидком и флюидном состоянии вещества. К сожалению, другого подходящего термина нет. Можно, конечно, говорить о «ближнем порядке», но и это не передает главную особенность флюидного состояния — непрерывно меняющегося движения молекул.

В обычных условиях молекулы воды связаны между собой водородными связями и объединены в трёхмерную сетку, образуя „бесконечный кластер“, или агрегаты $(\text{H}_2\text{O})_{i+1}$. По мере повышения температуры водородные связи рвутся, а упорядоченность молекулярного строения нарушается. По мнению авторов гипотезы о строении сверхкритической воды [100], выше критической температуры бесконечных кластеров уже нет. В области критической изотермы на фазовой диаграмме в сверхкритическом флюиде существуют только кластеры конечных размеров и молекулы с большим дефицитом водородных связей, свободно вращающиеся в среде. “Это не похоже также на состояние молекул в жидкости. В жидкости преобладают силы притяжения между молекулами (взаимодействие Ван-дер-Ваальса, или водородные связи) — это условие существования бесконечного кластера. С этой точки зрения сверхкритический водный флюид совершенно не похож на жидкость. Но это и не газ (когда большая часть молекул может свободно вращаться), поскольку в такой среде часто возникают конфигурации, типичные для жидкого состояния. Авторы гипотезы называют это состояние транзитным. Получается, что критическая изотерма — это граница существования бесконечного кластера связанных молекул. Таким образом, мы имеем новое физическим состоянием среды, совершенно отличное от твердого, жидкого и газообразного.

Уже накоплено много экспериментальных данных по сверхкритическому состоянию воды [101-104]. Все эти данные подтверждают, что при повышении температуры и давления меняются: её диэлектрическая проницаемость, электропроводность, ионное произведение, структура водородных связей.

„Мир чарующий и фантастический“, – такими словами лауреат Нобелевской премии Альберт Сент Дьердьи характеризует ощущения исследователя, изучающего структуру воды [105]. Результаты тем сильнее впечатляют, что очень уж обычен сам объект изучения.

Модель молекулы воды, предложенная Нильсом Бором, показана на рисунке 3.1. Молекула воды (${}^1\text{H}_2{}^{16}\text{O}$) состоит из двух атомов водорода (${}^1\text{H}$) и одного атома кислорода (${}^{16}\text{O}$).

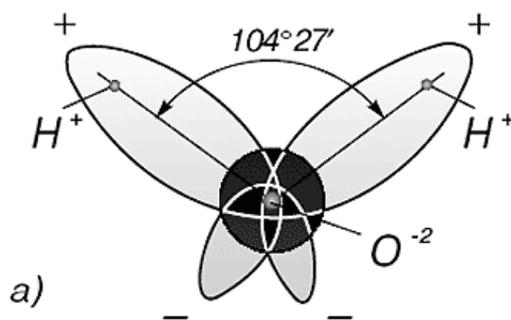


Рисунок 3.1 – Строение молекулы воды

Почти всё многообразие свойств воды и необычность их проявления определяется, в конечном счёте, физической природой этих атомов, способом их объединения в молекулу и группировкой образовавшихся молекул.

В отдельно рассматриваемой молекуле воды атомы водорода и кислорода, точнее их ядра, расположены так, что образуют равнобедренный треугольник. В вершине его – сравнительно крупное кислородное ядро, в углах, прилегающих к основанию, – по одному ядру водорода.

В соответствии с электронным строением атомов водорода и кислорода молекула воды располагает пятью электронными парами. Они образуют электронное облако. Облако неоднородно – в нём можно различить отдельные сгущения и разрежения. У кислородного ядра создаётся избыток электронной плотности. Внутренняя электронная пара кислорода равномерно обрамляет ядро: схематически она представлена окружностью с центром – ядром O^{2-} (рис. 3.1).

Четыре внешних электрона группируются в две электронные пары, тяготеющие к ядру, но частично не скомпенсированные. Схематически суммарные электронные орбитали этих пар показаны в виде эллипсов, вытянутых от общего центра – ядра O^{2-} . Каждый из оставшихся двух электронов кислорода образует пару с одним электроном водорода. Эти пары также тяготеют к кислородному ядру. Поэтому водородные ядра – протоны – оказываются несколько оголёнными, и здесь наблюдается недостаток электронной плотности.

Таким образом, в молекуле воды различают четыре полюса зарядов: два отрицательных (избыток электронной плотности в области кислородного ядра) и два положительных (недостаток электронной плотности у двух водородных ядер). Для большей наглядности можно представить, что полюса занимают вершины деформированного тетраэдра, в центре которого находится ядро кислорода (рис. 3.2).

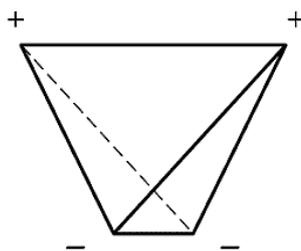


Рисунок 3.2 – Расположение полюсов заряда молекулы воды

Почти шарообразная молекула воды имеет заметно выраженную полярность, так как электрические заряды в ней расположены асимметрично. Каждая молекула воды является миниатюрным диполем с высоким дипольным моментом. Дипольный момент – важная молекулярная константа, характеризующая электрическую симметрию молекулы. Дипольный момент измеряют в дебаях: $1 \text{ Д} = 3,34 \cdot 10^{-30} \text{ Клм}$. Электрический момент электрического диполя (дипольный момент) – произведение положительного заряда диполя на вектор расстояния между заряженными концами диполя ($1 \text{ Д} = 3,34 \cdot 10^{-30} \text{ Клм}$). Дипольный момент молекулы воды — 1,87 дебая. При этом дипольный момент связи определяют двумя положительными зарядами ядер атомов, образующих связь, и распределением отрицательного (электронного) заряда. Дипольный момент химической связи обусловлен смещением электронного облака в сторону одного из атомов. [106, 107]

Под воздействием диполей воды в 80 раз ослабевают межатомные или межмолекулярные силы на поверхности погружённого в неё вещества.

Иначе говоря, вода имеет высокую диэлектрическую проницаемость, самую высокую из всех известных нам соединений.

Полярность молекул воды, наличие в них частично нескомпенсированных электрических зарядов порождает склонность к группировке молекул в укрупнённые «сообщества» – ассоциаты. Полностью соответствует формуле H_2O лишь вода, находящаяся в парообразном состоянии. Это показали результаты определения молекулярной массы водяного пара. В температурном интервале от 0 до $100^\circ C$ концентрация отдельных (мономерных молекул) жидкой воды не превышает 1%. Все остальные молекулы воды объединены в ассоциаты различной степени сложности, и их состав описывается общей формулой $(H_2O)_x$.

Общий вид электронного облака молекулы воды показан на рисунке 3.3.

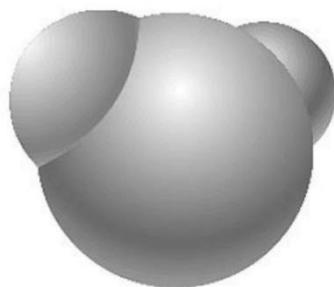


Рисунок 3.3 – Внешний вид электронного облака молекулы воды

Непосредственной причиной образования ассоциатов являются водородные связи. Они возникают между ядрами водорода одних молекул и электронными «сгущениями» у ядер кислорода других молекул воды. Правда, эти связи в десятки раз слабее, чем «стандартные» внутримолекулярные химические связи, и достаточно обычных движений молекул, чтобы разрушить их. Но под влиянием тепловых колебаний так же легко возникают и новые связи этого типа. Возникновение и распад ассоциатов можно выразить схемой:



Поскольку электронные орбитали в каждой молекуле воды образуют тетраэдрическую структуру, водородные связи могут упорядочить расположение молекул воды в виде тетраэдрических координированных ассоциатов (рис. 3.4).

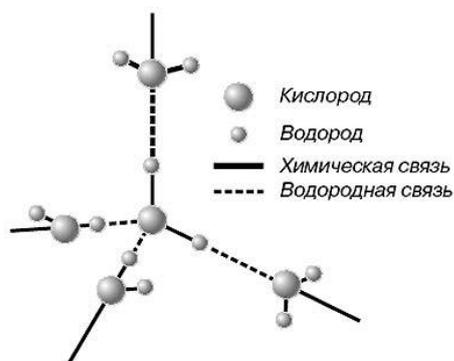


Рисунок 3.4 – Схема объединения молекул воды

Возможны и другие модели водной структуры. Тетраэдрически связанные молекулы воды образуют своеобразные рои довольно стабильного состава. Пространства между роями заполняют мономерные молекулы воды.

Исследователи раскрывают всё более тонкие и сложные механизмы «внутренней организации» водной массы. Кроме льдоподобной структуры, жидкой воды и мономерных молекул, описан и третий элемент структуры — нететраэдрической. Определённая часть молекул воды ассоциирована не в трёхмерные каркасы, а в линейные кольцевые объединения. Кольца, группируясь, образуют ещё более сложные комплексы ассоциатов.

Во многом благодаря этому, вода проявляет себя как универсальный растворитель. Её растворяющему действию в той или иной мере подвластны и твёрдые тела, и жидкости, и газы.

3.2 Динамика водородных связей в суб- и сверхкритической воде

Известно, что вблизи критической точки и кривой насыщения физико-химические свойства СКВ очень чувствительны к изменению параметров

состояния [108]. С ростом температуры и давления происходит резкое уменьшение диэлектрической проницаемости, увеличивается растворимость неполярных веществ и снижается растворимость электролитов. Сверхкритическая вода ведет себя подобно органическим жидкостям с высокой растворяющей способностью органических веществ, которые не растворимы в нормальной воде. При этом даже небольшое изменение температуры может привести к полному растворению или осаждению из раствора оксидов и солей. Это свойство породило большой интерес к изучению СКВ, поскольку оно открывает широкие перспективы для ее применения в качестве экологически безопасной среды при окислительном разрушении опасных загрязнений в химической промышленности. Более того, СКВ может быть использована для трансформации органических загрязнений в легкое органическое сырье [109-111]. Согласно теории, разработанной в [112], усиление аномальной растворяющей способности возникает из-за того, что критическая температура бинарной смеси (вода–органическое вещество) может быть немного ниже критической температуры чистой воды. Благодаря небольшой разнице между этими двумя температурами и проявляются необычные свойства СКВ как растворителя. Вблизи критической точки в структуре воды происходят значительные изменения: разветвленная пространственная сетка водородных связей (ВС) разрушается и превращается в отдельные цепочечные структуры – кластеры, состоящие из 2–4 частиц [108, 113]. Число молекул в таких кластерах возрастает с увеличением плотности. При высоких плотностях ($T = 680...771 \text{ K}$; $\rho = 0,972...1,284 \text{ г/см}^3$) все молекулы вновь переходят в водородносвязанное состояние, но, одновременно с общей бесконечной структурой, продолжают существовать изолированные кластеры [109, 113].

Существование водородносвязанных кластеров в сверхкритической воде – установленный факт [113, 114]. Бесконечная сетка ВС, существовавшая при низких температурах, распадается в сверхкритической области на кластеры конечных размеров, то есть система преодолевает порог перколяции. Однако прямые экспериментальные методы не позволяют установить, в какой именно

момент происходит этот переход. В литературе высказываются различные предположения относительно порога перколяции воды. Авторы [115] на основе косвенных экспериментальных данных выдвинули предположение, что перколяционный порог для воды достигается вблизи критической изотермы. Теоретическое исследование, проведенное в работе [116], показало, что порог перколяции находится в сверхкритической области фазовой диаграммы и совпадает с виртуальным продолжением кривой сосуществования пар – жидкость.

Проводимое авторами [105] исследование ВС в сверхкритической воде дает информацию о превращениях, происходящих в их структуре по мере удаления от кривой насыщения. В частности, о том, что вблизи кривой насыщения система ВС (в ней задействовано большинство частиц) представляет собой устойчивые водородносвязанные кластеры, между которыми постоянно возникают кратковременные ВС, то есть является, по сути, единой пространственной сеткой. С ростом температуры эта система превращается в отдельные и уже менее устойчивые кластеры, изолированные друг от друга большим количеством несвязанных молекул. Как можно видеть, в области, близкой к кривой насыщения, водородносвязанные частицы существенно преобладают над несвязанными. В субкритической области ($T < T_{кр}$, $P > P_{кр}$; для воды $T_{кр} = 647,10$ К, $P_{кр} = 22,064$ МПа) доля частиц с двумя ВС F_2 превышает долю несвязанных частиц F_0 (рис. 3.5, а). При переходе в сверхкритическую область ($T > T_{кр}$, $P > P_{кр}$) F_2 заметно уменьшается, F_0 возрастает, однако вблизи кривой насыщения по-прежнему наиболее велика F_1 (рис. 3.5, б). По мере роста температуры F_0 продолжает увеличиваться, а F_1 снижается. В сверхкритической области, далекой от кривой насыщения, преобладают несвязанные частицы (рис. 3.5, в).

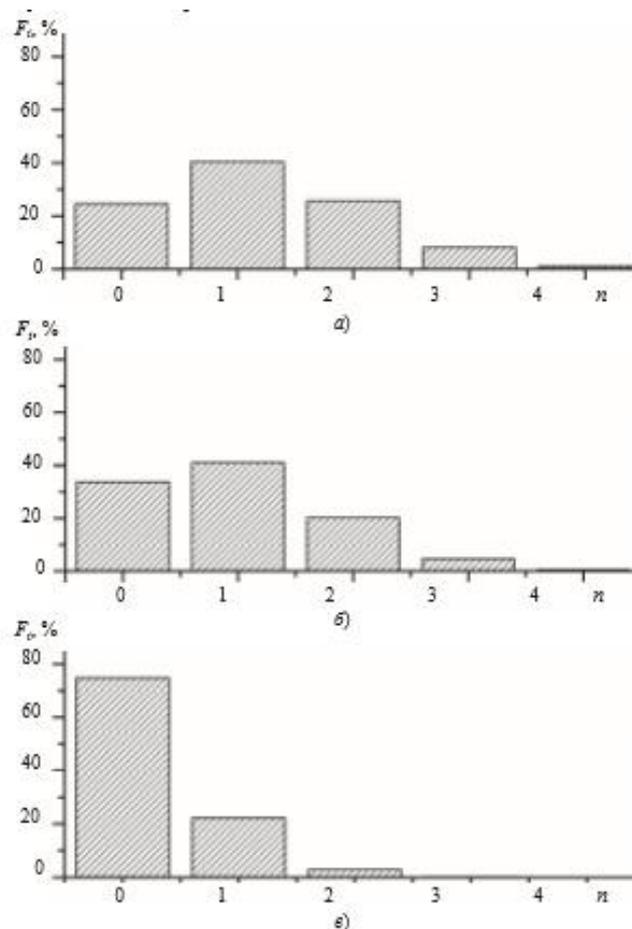


Рисунок 3.5 – Распределение молекул по числу водородных связей, при P , МПа и T , К

а) $P=30, T=600$; б) $P=30, T=600$; в) $P=30, T=750$; i – число ВС на молекулу

В области, удаленной от кривой насыщения, картина другая. Большинство частиц не участвует в образовании ВС, поэтому существующие кластеры из 2–3 молекул пространственно разделены и друг с другом не связаны. Единая сетка ВС исчезает. Водородносвязанные конфигурации становятся менее устойчивыми, чем вблизи кривой насыщения.

3.3 Физико-химические свойства субкритической воды

Субкритическая вода или перегретая вода – это вода в жидком состоянии под давлением в температурном диапазоне между обычной точкой кипения (100°C) и критической температурой (374°C). Также употребляют термин

подкритическая вода. Субкритическая вода остается устойчива до критической температуры из-за приложенного внешнего давления, которое поднимает точку кипения или при нагревании жидкости в закрытом сосуде (рис. 3.6), где жидкая вода находится в равновесии с паром [117-122]. Фазовая диаграмма воды подробно представлена на рисунке 3.7. В англоязычной литературе для обозначения субкритической воды используются несколько терминов: Subcritical water; High-temperature water; Superheated water; Pressurized hot water, pressurized low polarity hot water [123].

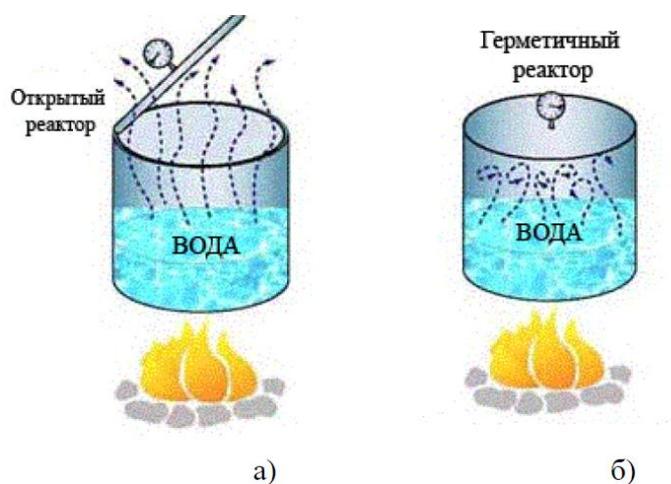


Рисунок 3.6 – Схемы перевода воды в субкритическое состояние

Наиболее важным физико-химическим параметром, который определяет возможности воды как растворителя для экстракции и химической модификации биологически активных соединений является относительная диэлектрическая проницаемость. Уникальное свойство воды - зависимость диэлектрической проницаемости от температуры. Вода при комнатной температуре – очень полярный растворитель с диэлектрической проницаемостью ϵ около 80 при атмосферном давлении. Однако значение диэлектрической проницаемости ϵ может быть уменьшено, например до 27, когда вода нагревается до 250 °С (рис.3.8) при условии поддержания ее в жидком состоянии соответствующим давлением. Значение диэлектрической проницаемости воды при 250 °С близко к значению диэлектрической проницаемости этанола (24,3) при обычных

условиях, и открывает возможность для растворения в воде среднеполярных и малополярных соединений [124].

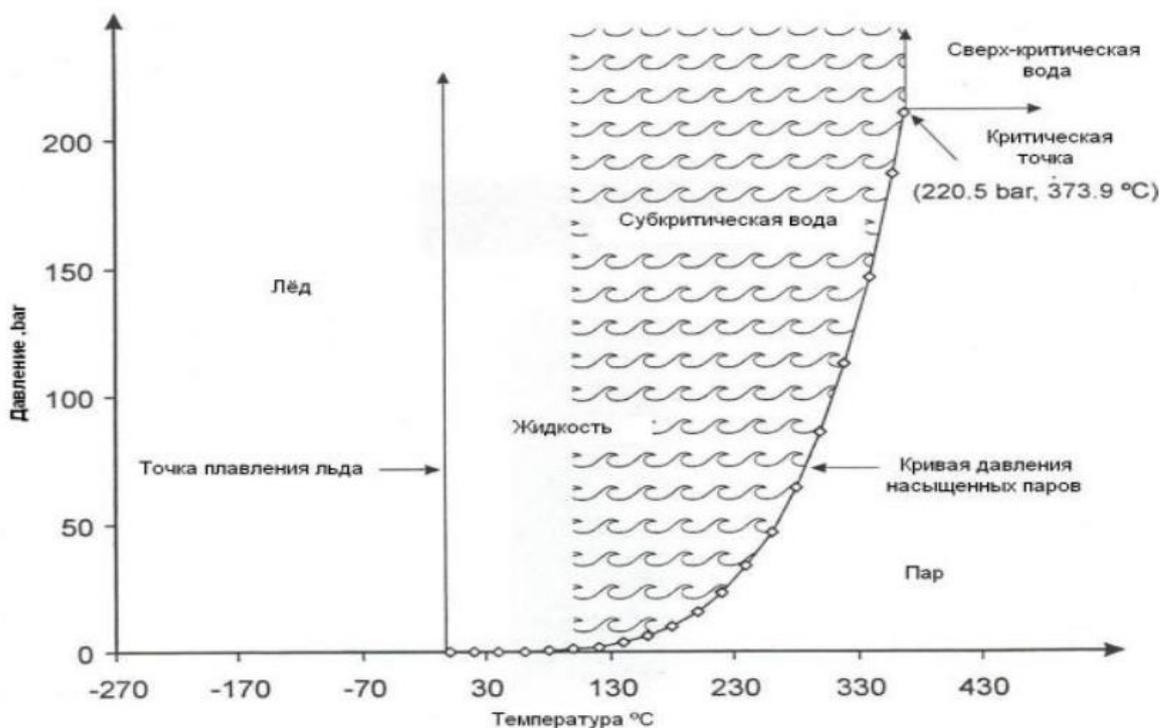


Рисунок 3.7 – Фазовая диаграмма воды

Диэлектрическая проницаемость воды при повышении температуры от 100°C до 374°C варьируется в интервале между ϵ муравьиной кислоты ($\epsilon = 58$) при 100°C, ϵ этиленгликоля ($\epsilon = 37$) при 180°C, а ϵ метанолу ($\epsilon = 32.6$) при 200°C и достигает ϵ этанола ($\epsilon = 24,3$) при 270°C (рис. 3.8). Другая важная характеристика воды: величина ионного произведения $K_w = [H^+] \cdot [OH^-]$, параметр, который используется для описания диссоциации в воде в широком температурном диапазоне от 100 до 374°C - величина ионного произведения $K_w = [H^+] \cdot [OH^-]$. Международная ассоциация свойств пара (*International Association for the Properties of Steam-IUPS*) предложила уравнение, позволяющее рассчитывать K_w в широком диапазоне температур и давлений [125].

$$\lg K_w = A + B/T + C/T^2 + D/T^3 + (E + F/T + G/T^2) \lg \rho \quad (3.1)$$

где ρ – плотность воды;

T – абсолютна температура;

A, B, C, E, F, G – численные коэффициенты, равные: $A=-4,0980$,

$B=-3245,2, C=-2,2362 \cdot 10^5, E=-13,957, F=-1262,3, G=-8,5641 \cdot 10^5$.

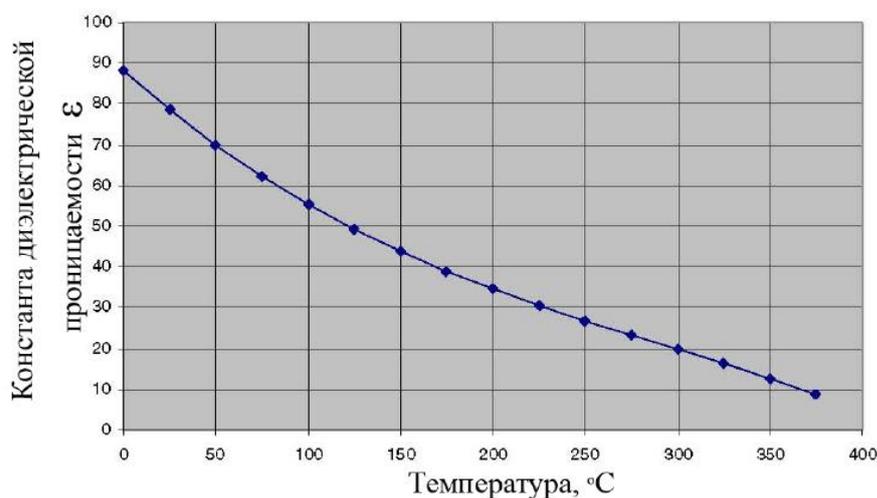


Рисунок 3.8 – Зависимость значения константы диэлектрической проницаемости ϵ воды от температуры [124]

В работе Щербакова В.В. и Барботина Н.Н. [126], используя уравнение (3.1), рассчитаны значения ионного произведения воды K_w в интервале температур 0 - 360°C вдоль кривой насыщения при давлениях 100, 250, 500, 750 и 1000 бар. Величина плотности воды взята из справочника [127]. Как следует из полученных данных, при возрастании температуры K_w проходит через максимум (рис. 3.9), при этом возрастание давления приводит к увеличению максимального значения K_w . При увеличении давления положение максимума K_w смещается в сторону более высоких температур. На рисунке 3.10 приведена зависимость ионного произведения воды от температуры при давлении 1 бар при $0 < t < 100^\circ\text{C}$ и по линии насыщения при $t \geq 100^\circ\text{C}$. Значение ионного произведения проходит через максимум в температурном интервале от 230 до 270°C.

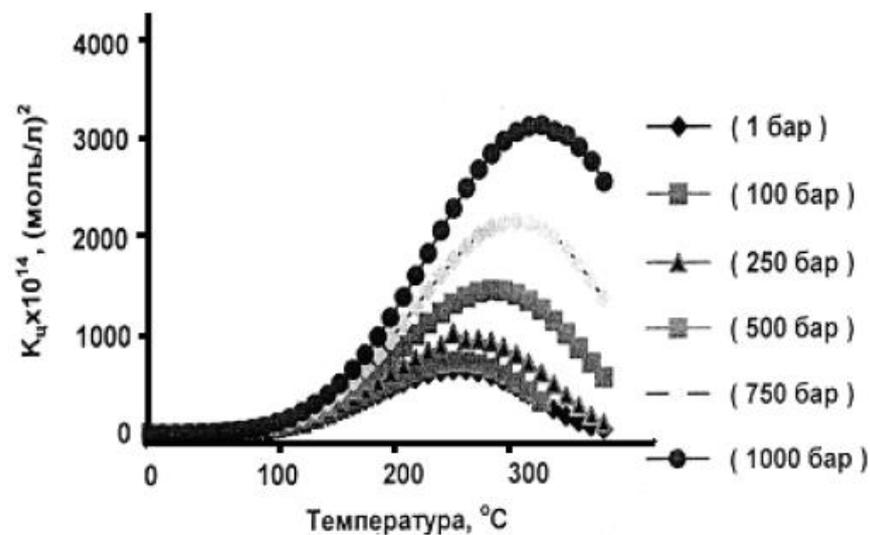


Рисунок 3.9 – Зависимость ионного произведения воды от температуры, полученная расчетом по уравнению (3.1) [126]

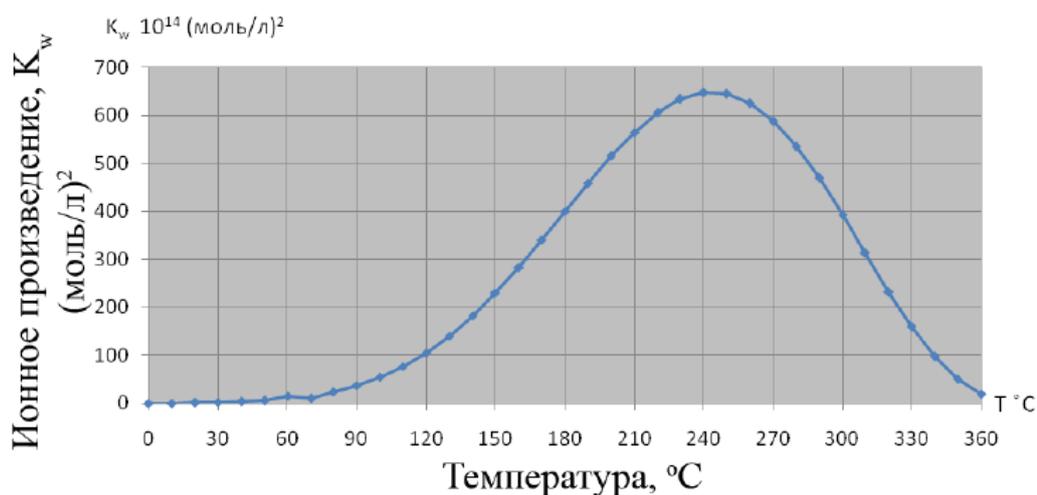


Рисунок 3.10 – Зависимость ионного произведения воды от температуры при давлении 1 бар при $0 < t < 100^\circ\text{C}$ и по линии насыщения при $t \geq 100^\circ\text{C}$ [126]

График зависимости плотности воды ρ от температуры (рис. 3.11) при давлении 1 бар при $0 < t < 100^\circ\text{C}$ и по линии насыщения при $t \geq 100^\circ\text{C}$, построенный по данным [126], иллюстрирует уменьшение плотности воды при приближении к критической температуре.

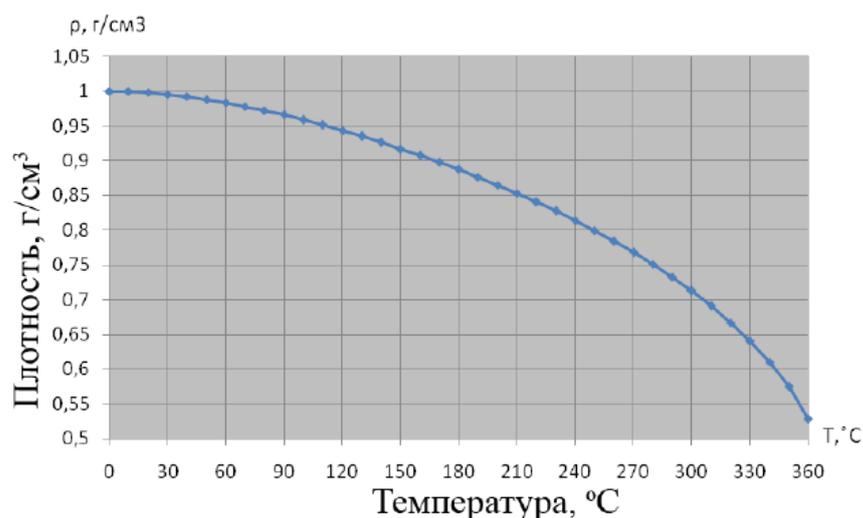


Рисунок 3.11 – Зависимость плотности воды ρ от температуры при давлении 1 бар при $0 < t < 100^\circ\text{C}$ и по линии насыщения при $t \geq 100^\circ\text{C}$

Таким образом, варьируя температуру и давление воды, можно изменять физико-химические свойства воды (ϵ , ρ , K_w) в суб- и сверхкритической областях. Соответственно, изменения температуры и давления воды позволяют управлять процессами экстракции или химическими реакциями, протекающими в среде субкритической и сверхкритической воды.

3.4 Дифференциальные уравнения термодинамики свойств воды

Уровень давления, который обеспечивает субкритические условия и высокий выход экстрагируемого вещества, так как разрушаются мембраны клеток, был установлен и поддерживался, исходя из термодинамических свойств воды. Дифференциальные уравнения термодинамики Международной системы уравнений 1997 г., далее называемой Формуляцией IF – 97, по которым проводились расчеты, предназначены для промышленности [128]. Эти уравнения описывают свойства воды и водяного пара, в совокупности охватывающих область параметров в p, T – диаграмме показанных на рисунке 3.12.

$273.15 \leq T \leq 1073.15 K$ при $p \leq 100$ МПа;

$1073.15 \leq T \leq 2273.15 K$ при $p \leq 100$ МПа,

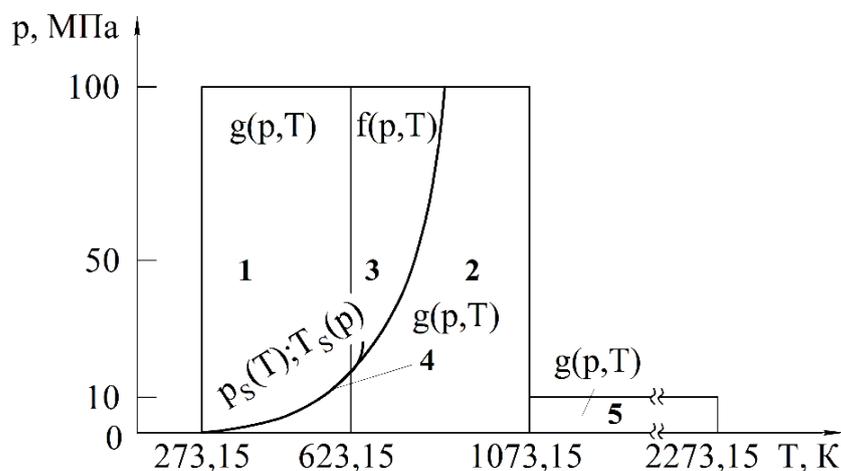


Рисунок 3.12 – Области уравнений Формуляции IF – 97

Области 1, 2, 5 описаны фундаментальными уравнениями для энергии Гиббса $g(p, T)$, область 3 – фундаментальным уравнением для энергии Гельмгольца $f(p, T)$, а линия насыщения представлена уравнением $p_s(N)$. Эти пять уравнений составляют группу основных уравнений Формуляции IF – 97.

Для создания субкритических условий необходимо поддерживать параметры области 1. При давлениях и температурах в этой области, соответствующих точкам выше линии насыщения 4, пар полностью сконденсирован в жидкость. В этой области основным являться уравнение (3.2) для удельной энергии Гиббса:

$$\frac{g(p, T)}{RT} = \gamma(\pi, \tau) = \sum_{i=1}^{34} n_i (7.1 - \pi)^{L_i} (\tau - 1.222)^{J_i}, \quad (3.2)$$

где p – давление, МПа,

T – температура, К, $\pi = p/p^*$; $\tau = T^*/T$; $p^* = 16,53$ МПа; $T^* = 1386$ К.

Значения коэффициентов и показателей степени для этого уравнения приведены в таблицах Формуляция IF – 97. Коэффициенты n_3 и n_4 в уравнении (3.2) подбирались таким образом, чтобы удовлетворить действующему с 1954 г. соглашению [129] о принятии в тройной точке (при $T_{mp} = 273,16 \text{ K}$ и $p_{mp} = 611,657 \text{ Па}$) равными нулю значений удельных внутренней энергии и энтропии жидкости, уравнения (3.3):

$$u'_{mp} = 0; s'_{mp} = 0. \quad (3.3)$$

Значение энтальпии жидкости в тройной точке составляет $h'_{TP} = 0,611783 \text{ Дж/кг}$.

Все термодинамические свойства воды были получены из уравнения (3.2) с помощью дифференциальных уравнений термодинамики. Соотношения, связывающие наиболее важные из них, представлены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Соотношения для вычисления термодинамических свойств по уравнению (3.2)

Свойство	Соотношение
Удельный объем	$v\rho / RT = \pi\gamma_\pi$
Удельная внутренняя энергия	$u / RT = \tau\gamma_\tau - \pi\gamma_\pi$
Удельная энтропия	$s / R = \tau\gamma_\tau - \gamma$
Удельная энтальпия	$h / RT = \tau\gamma_\tau$
Удельная изобарная теплоемкость	$c_p / R = -\tau^2\gamma_{\tau\tau}$
Удельная изобарная теплоемкость	$c_v / R = -\tau^2\gamma_{\tau\tau} + (\gamma_\pi - \tau\gamma_{\pi\tau})^2 / \gamma_{\pi\pi}$

$$\gamma_\pi = \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \pi} \right)_\tau, \gamma_{\pi\pi} = \left(\frac{\partial^2 \gamma}{\partial \pi^2} \right)_\tau, \gamma_\tau = \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \tau} \right)_\pi, \gamma_{\tau\tau} = \left(\frac{\partial^2 \gamma}{\partial \tau^2} \right)_\pi, \gamma_{\pi\tau} = \left(\frac{\partial^2 \gamma}{\partial \pi \partial \tau} \right)$$

Погрешность вычисляемых значений, рассчитанных по уравнениям Формуляции IF – 97, в области жидкости при температурах 25...200°C и давлениях от 5 МПа до 100 МПа составляет $\pm 0,005\%$.

РАЗДЕЛ 4. СВЕРХКРИТИЧЕСКАЯ ФЛЮИДНАЯ ЭКСТРАКЦИЯ

4.1 Мировой опыт развития сверхкритических флюидных технологий

Период наиболее активного развития технологий, использующих свойства сверхкритических флюидов, и промышленной практики их применения пришелся в мире на 80-е и 90-е годы XX века, когда общий уровень развития индустрии позволил сделать первые установки для получения СКФ доступными. С этого момента началось интенсивное развитие сверхкритических технологий, сложилась инфраструктура научного и технологического сообщества [104].

В настоящее время в мире известно более 80 областей практического применения сверхкритических флюидных технологий.

Темпы роста промышленной экстракционной СКФ-технологии в мире составляют не менее 10% в год. Особенно интенсивно этот процесс идет в Китае, Индии, США, Германии, Японии, Италии [104, 130-131].

Первое государственное целевое финансирование исследований в США по СФ-технологиям началось в 1992-1993 годах с поддержки работ по уничтожению высокотоксичных отходов в размере 20 млн. долларов [130]. С тех пор государственное финансирование удваивалось каждые два года и постепенно распространилось на другие СФ-программы. В результате был получен огромный объем опытных данных, созданы специализированные частные технологические фирмы, а крупные компании начали использовать СФ-методы в производственных процессах.

После этого широкое государственное финансирование работ по СФ-технологиям перешло в поддержку конкретных приоритетных пионерских научных проектов. В настоящее время в США государственное финансирование проходит по линии ряда национальных министерств и ведомств. В частности, в этом участвуют военное министерство, министерства агропромышленного комплекса и здравоохранения, а также такие государственные организации, как Национальный научный фонд, Национальный институт здоровья, химической и бактериологической защиты и др.

Первое промышленное производство, применяющее сверхкритические флюиды, заработало в 1978 году – это была установка по декофеинизации кофе. Завод по экстракции кофеина из зерен кофе и листьев чая с помощью СК-СО₂ вступил в строй в Германии. За ним в 1982 году последовала промышленная экстракция хмеля (для пивоваренной промышленности). В настоящее время в разных странах мира работают не менее 130 только экстракционных заводов. Весь хмель, используемый в пивоваренной промышленности, проходит переработку путем СКФ-экстракции. Этим методом производятся оливковое, подсолнечное, рапсовое, грейпфрутовое и другие масла, рыбий жир, получают экстракты лекарственных растений, чеснока, сои, рисовых зерен, зародышей пшеницы, бетеля, чабреца и множества других растений, осуществляют очистку пищевых продуктов от холестерина, пестицидов и других вредных и нежелательных компонентов.

В Индии в 1993 году были начаты работы над проектами Миссии по технологическим разработкам (TDM) процесса производства пищевых продуктов [130].

Эти проекты финансировались Комиссией по планированию правительства Индии в интересах стран региона: Шри-Ланка, Индонезии, Малайзии, Пакистана, Бангладеш, Непала, Китая и собственно Индии. Кроме того, были профинансированы проекты разработок ряда технологий в интересах отдельных отраслей промышленности. Исследования продолжались в течение 9 лет и были направлены в основном на получение экстрактов пряностей (гвоздика, кардамон, тмин, имбирь и т.п.) и фармакологических экстрактов. В ходе исследований было выявлено и достаточное количество иных направлений, таких как производство природных (натуральных) пестицидов, производство пищевых продуктов без холестерина, получение пищевых красителей и консервантов и т.д. Результатом выполнения этих проектов стало появление в регионе ряда коммерческих фирм, применяющих СКФ технологии (СК-СО₂) и осуществляющих полный цикл производства от различных ингредиентов до готовых продуктов. Примерами таких предприятий могут служить PIONEER

ENTERPRISE, ITT. Выпускаемые фирмами региона продукты успешно реализуются в России, странах восточной и западной Европы.

В Китае быстрыми темпами развивается СКФ экстракция [132].

Если основное внимание в Индии уделяется использованию СКФ экстракции в производстве пищевых ингредиентов, то в Китае упор сделан фитофармацевтические препараты. В 2000 году Госсоветом КНР были утверждены «Отрасли приоритетного развития с 2000 года». В перечень вошли отрасли, продукты и технологии, развитие и производство которых поддерживается государством с целью стимулирования стратегической перестройки структуры народного хозяйства, повышения его конкурентоспособности. В итоге в перечне оказались 526 видов продукции и технологии, в том числе СКФ технологии в разделах фармакологии. Использование СКФ экстракции в сочетании с традиционной китайской медициной позволило начать производство совершенно новых фармацевтических продуктов на природной основе. В частности, фирмой HAS Medicinal&Agricultural Produce Supplies выпускаются препараты для борьбы с наркозависимостью, при лечении рака дыхательных путей, антиканцерогенный препарат, целый ряд биологически активных добавок (БАД) на основе сверхкритических экстрактов чеснока, сосновой пыльцы, сои, зеленого чая, виноградных косточек, гинкго, зверобоя, облепихи Китайская фирма, специализирующаяся на производстве БАД на основе экстракта облепихи, имеет годовой оборот около 3 миллионов долларов. Интерес также представляют исследования по СКФ экстракции морепродуктов. Например, с использованием селективной СКФ экстракции масел, полученных из жира глубоководных рыб, создан совершенно новый препарат для реабилитации больных, перенесших инфаркт миокарда.

СКФ экстракты по качеству полностью соответствуют жестким требованиям стран ЕС. Самое важное, что в данных технологиях в производственный цикл включается значительный по своему объему спектр биологически активных компонентов, имеющих спрос на мировом рынке.

В аспекте применения СКФ экстракции каталог потенциальной продукции в этой отрасли может быть значительно расширен за счет отдельных фракций растительного сырья, необходимы только дополнительные экспериментальные и аналитические исследования.

В Российской Федерации освоено (доведено до эксплуатации на производственном уровне) только 2 направления, в то же время, отдельные разделы по тематике, связанной с СКФ технологиями, имеются в учебных планах подготовки специалистов в Южном федеральном университете (ЮФУ г. Ростов-на-Дону) и в Казанском государственном технологическом университете (КГТУ). Важнейшим событием явилось создание в Российской Федерации журнала «Сверхкритические флюиды: теория и практика», который стал авторитетным изданием, признанным «центром притяжения» и организующим началом ученого сообщества «сверхкритиков» России и СНГ [133, 134].

Однако следует отметить, что уровень развития и объем производства продукции с использованием СКФ технологий в России и странах СНГ еще весьма мал – и на фоне мирового опыта, и при сопоставлении с их потенциалом. Все примеры практической их реализации почти исключительно ограничены экстракционными процессами. Это связано, в первую очередь, с неразвитостью аппаратурной базы, а также отсутствием у потенциальных пользователей-производственников адекватной информации о возможностях новых процессов и материалов.

4.2. Промышленная и пилотная реализация СКФЭ

Различают аналитические инструменты и подготовительные системы (пилотный или промышленный масштаб). Аналитические системы используются в качестве подготовки образца до, например, хроматографического анализа, чтобы получить обычно от миллиграмм до граммов экстрактов. Существует несколько конфигураций в зависимости от их

возможностей для обработки одного или нескольких образцов одновременно или в соответствии с их степенью автоматизации.

Препаративные системы используются для извлечения граммов соединений при работе в экспериментальном масштабе или в килограммах в промышленном масштабе. В этих препаративных системах могут быть найдены две различные конфигурации: для экстракции твердых или жидких образцов.

В работе [135] приводится условная классификация промышленных установок по их масштабу и даются рекомендации оптимального монтажа оборудования.

Так для мелкомасштабных установок с рабочим объемом экстрактора $V_{экст} \leq 0,2 \text{ м}^3$ оборудование рекомендуется монтировать в виде единого модуля. Для среднемасштабных установок ($0,2 \text{ м}^3 \leq V_{экст} \leq 2,5 \text{ м}^3$) схема установки должна включать в себя связанные между собой функциональные модули. Монтаж крупномасштабных установок ($V_{экст} \geq 2,5 \text{ м}^3$) рекомендуется производить непосредственно на промышленной площадке. Это более предпочтительно, нежели соединять предварительно изготовленные модули.

В настоящее время существующую производственную деятельность в подавляющем большинстве можно отнести к двум основным направлениям:

- производство экстрактов из природного сырья для нужд фармацевтической, пищевой, косметической и парфюмерной промышленности;
- производство оборудования для промышленных предприятий и исследовательских лабораторий.

В области производства экстрактов из природного сырья в России наиболее известны Научно-исследовательский центр экологических ресурсов «ГОРО» (НИЦ ЭР «ГОРО», г. Ростов-на-Дону, рис. 4.1), ООО «Сибирский завод экстрактов и биотехнологий» (Томская область, Томский район, с. Семилужки, рис.4.2), ОАО Научно-производственная корпорация «РоЗ» (Московская область, г. Дмитров), ООО «Компания Караван» и ООО Фирма «ЯВЕНТА» (г. Краснодар), участок на горно-химическом комбинате (Красноярский край, г. Железногорск, ГХК, рис.4.3), производственно-коммерческая фирма «Юг-С»

(Республика Адыгея, г. Майкоп, рис. 4.4). Небольшие предприятия по производству CO_2 -экстрактов действуют в Москве и Московской области, Нижнем Новгороде, Бийске, Красноярске [136].



Рисунок 4.1 – Установка флюидной экстракции в «ГОРО»



Рисунок 4.2 – Установка флюидной экстракции на Сибирском заводе экстрактов и биотехнологий



Рисунок 4.3 – Установка флюидной экстракции на ГХК



Рисунок 4.4 – Производственный цех ПКФ «Юг-С»

Практически все перечисленные выше производители выпускают:

- тотальные экстракты пряно-ароматического сырья (содержат максимальную концентрацию вкусо-ароматических веществ; обладают антиоксидантными свойствами);

- фракционированные (селективные) экстракты пряно-ароматического сырья (содержат максимальное количество заданных групп вкусо-ароматических веществ);

- экстракты на носителе (представляют собой так называемый сухой экстракт, в котором в качестве матрицы-носителя используются самые разнообразные вещества - мальтодекстрин, соль, сахар и т.д.);

- тотальные экстракты из лекарственного сырья (содержат максимальную концентрацию биологически активных веществ);

- фракционированные (селективные) экстракты лекарственного сырья (имеют максимальное содержание заданных групп биологически активных веществ).

Самым крупным производителем сверх- и субкритических CO₂-экстрактов в России является ООО «Сибирский завод экстрактов и биотехнологий» [137].

Это предприятие может вырабатывать до 1 т CO₂-экстрактов в месяц из растений сибирской флоры. Важным достижением специалистов этого предприятия является освоение технологии производства полипренолов (растительных аналогов долихолов), обладающих противовирусным, противовоспалительным и противоопухолевым действием. Кроме полипренолов, ООО «Сибирский завод экстрактов и биотехнологий» выпускает CO₂-экстракты пихты сибирской, кедрового ореха, водные фракции CO₂-экстрактов и другие препараты (рис. 4.5).

Кроме того, перечисленные выше предприятия производят более 150 индивидуальных экстрактов из душистого перца, черного горького перца, красного жгучего перца, мускатного ореха, кориандра, гвоздики, лаврового листа, тмина, корицы, укропа, аниса, душицы, имбиря, кардамона, мяты, можжевельника, мяты, ореха грецкого, петрушки, розмарина, тимьяна, фенхеля,

шалфея, эвкалипта, сосны, календулы, моркови, черники, шиповника, алтея, амаранта, арбуза, арники, бадана, березы, бергамота, граната, грейпфрута, дрожжей пивных, клюквы, кокоса, лимонника китайского, липы, облепихи, родиолы розовой, рододендрона, рябины, смородины черной, солодки, хмеля, хрена, череды, чеснока, чистотела, элеутерококка, эхинацеи и мно-гих других растений.



Рисунок 4.5 – Образцы производимых в России CO₂-экстрактов

Среди производителей оборудования для CO₂-экстракции следует отметить компанию «ГОРО-инжиниринг», поставляющую на российский рынок отечественные насосы (рис. 4.6), пилотные (рис. 4.7) и промышленные (рис. 4.1) установки для сверхкритической флюидной экстракции. На производстве установок для суб-критической флюидной экстракции специализируются ГХК (рис. 4.8) и ООО «СвердНИИХимМаш» (г. Екатеринбург, рис. 4.9).

Единственным российским производителем лабораторного оборудования для сверхкритической флюидной экстракции является Институт аналитического приборостроения Российской академии наук (ИАП РАН, Санкт-Петербург).

РАН производит лабораторный сверхкритический флюидный экстрактор (СФЭ 400, рис. 4.10), который предназначен для выделения и концентрирования органических веществ из твердых образцов диоксидом углерода в сверхкритическом состоянии при температуре $32 \pm 0^\circ\text{C}$ и давлении 73 ± 400 атм.

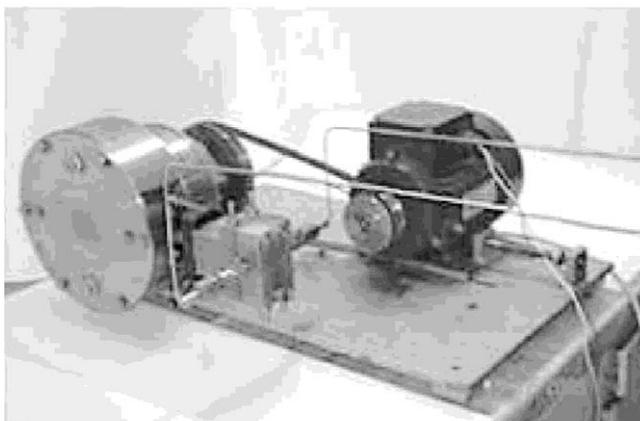


Рисунок 4.6 – Насос высокого давления
(до 1000 атм) «ГОРО-инжиниринг»

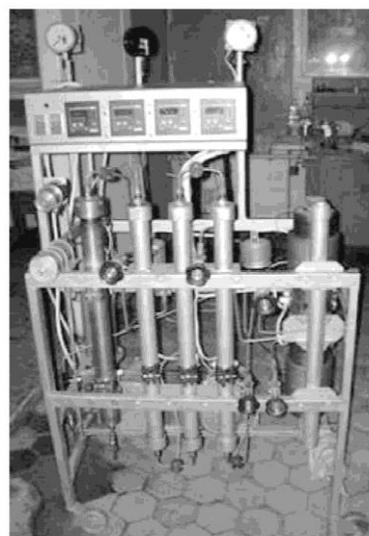


Рисунок 4.7 – Пилотная установка
для сверхкритической экстракции
(до 600 атм) «ГОРО-инжиниринг»



Рисунок 4.8 – Пилотная установка
для субкритической экстракции
(ГХК)



Рисунок 4.9 – Мобильная установка для
субкритической экстракции
(СвердНИИХимМаш)

Доступной для исследователей и производителей в России и странах СНГ является полная линейка лабораторного оборудования, пилотных и промышленных установок, а также комплектующих к ним, производимых компанией «Thar Technologies, Ltd.» (США), официальным дистрибьютором которой является компания ЗАО «ШАГ» (Москва).



Рисунок 4.10 – Лабораторный сверхкритический флюидный экстрактор (СФЭ -400)

Указанное оборудование включает системы СКФ экстракции, хроматографии (аналитической и препаративной), синтеза дисперсных материалов. Исследователям, занимающимся изучением химических реакций и разработкой технологий каталитических процессов при высоких давлениях и температурах, ЗАО «ШАГ» предлагает разработки компании «PID Engineering» (Испания), прекрасно зарекомендовавшие себя в ряде крупнейших химических и нефтехимических компаний, ведущих зарубежных исследовательских центрах. Эти виды оборудования уже успешно работают на развитие науки и технологий на территории России и Казахстана [136, 138-141].

Что касается пилотных систем, то их используют для получения от миллиграммов до граммов экстрактов, к примеру, для последующего хроматографического анализа, масс-спектрометрии и/или ЯМР-анализа.

В состав экспериментальных установок СФЭ (рис. 4.11) входят насосы для подачи растворителя и для подачи модификатора, в случае необходимости.

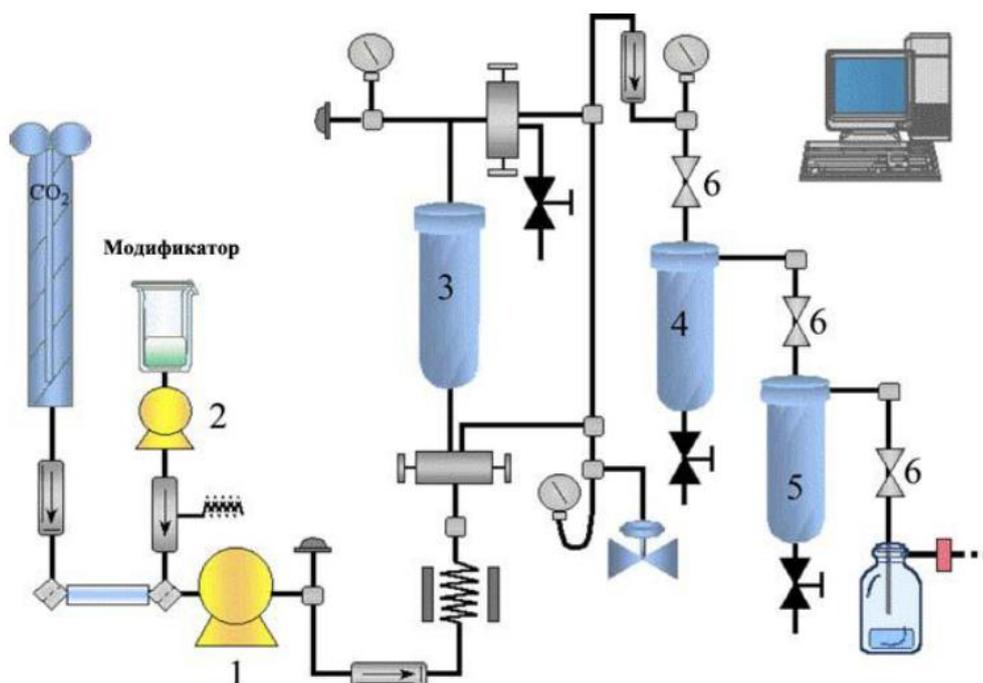


Рисунок 4.11 – Схема экспериментальной установки по экстракции сверхкритическим CO₂: 1 – насос CO₂; 2 – насос модификатора; 3 – экстракционный картридж; 4,5 – фракционный картридж; 6 – вентили

Основными узлами и деталями пилотной установки являются экстракторы, сепараторы, теплообменники, насосы либо компрессоры, соединительные трубопроводы, фланцы, уплотнения, запорная и регулирующая арматура специальной конструкции. Специальная арматура позволяет регулировать технологические потоки и управлять режимными параметрами процесса.

Обязательные элементы системы – это также ячейки экстракции или колонки экстракции, в соответствии с конфигурацией систем (твердые частицы или жидкость, соответственно) а также один или больше сепараторов (так называемые фракционные ячейки), для сбора экстракта и сброса давления растворителя. Таким образом, для различных классов соединений экстракты могут извлекаться в пределах каждого сепаратора, в зависимости от их растворимости в сверхкритической жидкости. Дополнительная установка охлаждающей системы необходима для улавливания летучих составов, так же как системы рециркуляции CO₂, для повторного использования отработанной сверхкритической жидкости.

Экстракционная ячейка или колонна и сепараторы обычно снабжены независимым контролем температуры и давления таким образом, что фракционирование экстрагированных соединений может быть осуществлено ступенчатым сбросом давления. Поэтому на каждом сепараторе могут быть получены различные соединения в зависимости от их разной растворимости в сверхкритической жидкости. Кроме того, можно установить охлажденную систему, специально предназначенную для улавливания наиболее летучих соединений, а также систему рециркуляции для рециркуляции используемой жидкости.

Самым важным различием в экспериментальных установках для обработки твердых или жидких образцов растений заключается в использовании ячеек экстракции или колонок экстракции.

Этот тип применяемого процесса всегда является периодическим процессом для твердых образцов и непрерывной процедурой для жидких образцов (с использованием, в последнем случае, упакованных колонок, работающих в противоточных условиях). При экстракции жидких образцов сверхкритическая жидкость (обычно CO_2) движется вверх, а подача пробы вводится в систему с верхней части колонны и движется вниз под действием силы тяжести. В настоящее время углекислый газ является наиболее используемой сверхкритической жидкостью и применяется в широком спектре применений.

Работоспособность и эффективность работы установки повышается с использованием автоматизированной системы сбора информации и регистрации. Это позволяет контролировать рабочие процессы и эффективно ими управлять.

4.3 Требования к изготовлению промышленных установок СКФЭ

Поверхности, контактирующие с флюидами и обрабатываемым сырьем, обычно изготавливаются из нержавеющей легированной стали и шлифуются. Выбор количества и мест расположения сварочных швов, патрубков и различных

вводов должен тщательно продумываться. В то же время это не должно ухудшать безопасность и эффективность управления. Материалы прокладок и уплотнений необходимо подбирать таким образом, чтобы они были совместимыми с флюидами- экстрагентами. Многие эластомеры и прочие материалы, применяемые обычно для изготовления уплотнений, эксплуатируемых в условиях изменяющихся давлений и температур, абсолютно непригодны для условий процесса сверхкритической флюидной экстракции. Подбор материала уплотнений требует дополнительного тестирования. Здесь можно рекомендовать фторкарбоновые полимеры, перфторэластомеры, синтетические каучуки и резины, металлические уплотнения. Основание, либо фундамент сосуда высокого давления должны выдерживать вибрацию, которая сопровождает эксплуатацию установки. Основными требованиями, предъявляемыми к теплообменникам являются: выбор надежных конструкционных материалов, чувствительность к загрязнению и простота очистки. Для предотвращения загрязнения теплообменных поверхностей крайне важно проводить предварительную очистку подаваемого исходного продукта. Конечно можно снизить загрязнение путем увеличения диаметра труб, что уменьшает гидравлическое сопротивление потоку подаваемого продукта. Однако, такая возможность ограничивается относительно высокими рабочими давлениями в потоке. Обычно стандартные теплообменники конструируются на давления, намного ниже тех, которые достигаются в процессах СКЭ. Необходимо тщательно выбирать тонколистовую трубную сталь, материал уплотнений, эластомеры. Для исключения загрязнения можно применять наклонное и вертикальное расположение теплообменника. Чаще всего используются два вида теплообменников: для малотоннажных установок - это теплообменники типа «труба в трубе», для крупнотоннажных – кожухотрубчатые теплообменники. Преимуществом теплообменников типа «труба в трубе» является их простота и относительно больший диаметр труб, что облегчает очистку поверхностей теплообменника и последующий контроль. Различие в термическом расширении внутренней и наружной труб может быть

устранено относительно просто использованием компенсатора теплового расширения. Очистка поверхности внутренней трубки производится химическими растворами, либо механическим соскабливанием. Кожухотрубчатые теплообменники за счет усложнения конструкции обеспечивают большую поверхность теплообмена при меньших габаритах. Диаметр труб при этом меньше, чем в случае теплообменника «труба в трубе». Очистка поверхностей труб осуществляется либо прокачкой химических растворов, либо механически. Компенсатор теплового расширения может быть установлен на кожухе. Экономическая эффективность кожухотрубчатого теплообменника возрастает вместе с размерами самой установки. Для установок средних размеров экономичность обоих типов теплообменников примерно одинакова. Для транспортировки флюида могут быть использованы газовые компрессоры, либо жидкостные насосы. Основными требованиями при выборе нагнетателя являются стоимость и необходимая степень чистоты флюида. На промышленных установках используются два типа компрессоров: поршневые и центробежные. Оба типа компрессоров могут быть использованы как в одноступенчатом, так и в многоступенчатом вариантах. Многоступенчатые компрессоры обычно снабжаются промежуточными теплообменниками с воздушным, либо водяным охлаждением сжимаемого флюида, а также системой смазки, панелью управления, контроля безопасности и аварийного отключения. С увеличением тоннажности экстракционной установки более экономичными становятся центробежные компрессоры. Для обеспечения циркуляции жидкого экстракта обычно используют один из двух типов насосов: плунжерный, либо многоступенчатый центробежный. Основными критериями выбора насоса являются их стоимость и производительность. Обычно многоступенчатые центробежные насосы экономичны в крупнотоннажных схемах. Особое внимание необходимо уделять материалам деталей и поверхностей насосов, контактирующих с флюидом (прокладки, сальники, смазка и т.д.). Например, надежность и срок службы насоса могут быть увеличены путем полировки металлической поверхности плунжера, либо путем нанесения на эту поверхность

керамического покрытия. Основные требования к конструкции и материалам трубопроводов соединительных частей сводятся к способности выдерживать высокие давления, температурные перепады, а также обладать инертностью к флюиду и остальным компонентам исходного продукта. Толщины стенок применяемых труб, как правило, превосходят толщины для стандартного ряда труб соответствующих диаметров. Поверхности, контактирующие с флюидом, должны быть хорошо обработаны механически. Для соединения трубопроводов широко используется линзовое уплотнение. Возможны и другие типы соединений специальной конструкции [135]. Важным является возможность обслуживания, ремонта и очистки системы соединительных трубопроводов.

Применяемая в промышленных установках арматура должна обеспечивать контроль над протекающими процессами, дистанционное управление. Важным является сведение к минимуму возможных утечек. Широко применяются шаровые клапаны, которые имеют минимальные утечки, обладают коррозионной устойчивостью, устойчивостью к абразивному воздействию твердых частиц и перепадам давления. Дроссельные вентили необходимо выбирать такие, которые позволяют избежать засорения при снижении высокого давления. Контрольно-измерительные приборы должны отвечать следующим требованиям: обеспечивать необходимый класс точности, гибкость работающей системы, работоспособность при высоких давлениях. Основные чувствительные элементы, предназначенные для измерения температуры, давления, уровня жидкости, расхода должны выбираться, прежде всего, по принципу исключения возможности их механического разрушения при рабочих параметрах процесса и совместимости с применяемыми в установке эластомерами, конструкционными материалами, материалами сальников и прокладок. Некоторые типы стандартных датчиков не применимы при тех давлениях и температурах, которые встречаются в процессах СФЭ. Так лишь ограниченное количество типов датчиков давления и расходомеров могут быть использованы в процессах СФЭ. Периодический характер работы промышленных СФЭ установок делает необходимым применение автоматизированной системы сбора и регистрации

информации. В этих целях могут быть использованы: программный логический регулятор, персональный компьютер, микропроцессорный регулятор. В такую автоматизированную систему, кроме прочего, могут быть подсоединены различные дозаторы. Графическая панель управления с дисплеем, цифровой индикацией и самописцем позволяет оперативно управлять работой установки

Растворы низколетучих веществ в сверхкритических флюидах являются разбавленными. Это означает, что для обеспечения необходимой глубины переработки исходного продукта требуется осуществить сверхкритический экстракционный цикл многократно. Это приводит к значительным энергозатратам, связанным с теплотой фазовых переходов, либо работой сжатия флюида – экстрагента. Для уменьшения необходимого количества циклов требуется интенсифицировать процесс СКФЭ. Этого можно добиться двумя основными способами: повышением растворяющей способности флюида-экстрагента, а также созданием улучшенных условий для массообмена между экстрагентом и исходным продуктом.

4.4 Технологическое применение процессов сверхкритической флюидной экстракции

4.4.1 Растения как естественные источники функциональных ингредиентов

В процессе СКФЭ в среде CO_2 были использованы многочисленные растительные матрицы. Особое внимание исследователей привлекало получение антиоксидантных соединений [142, 143]. Бобовые, специи, ароматические растения и даже фруктовые напитки, такие как натуральный апельсиновый сок [144], были обработаны для получения природных антиоксидантных соединений. В различных исследованиях сравнивалась антиоксидантная активность растительных экстрактов, полученных с использованием СКФЭ и с использованием традиционных методов экстракции. Например, эвкалипт (*Eucalyptus*) [145] и белая вербена (*Lippia alba*) [146] были использованы для

сравнения различных методов экстракции с точки зрения состава и активности. Исследование, проведенное с эвкалиптом, продемонстрировало различия между композицией и функциональными свойствами экстрактов, полученных с использованием СКФЭ (с использованием сверхкритического диоксида углерода при 200 бар и 50 °С) и гидродистилляции. Было обнаружено, что антиоксидантная активность выше для сверхкритических жидких экстрактов, чем для экстрактов гидродистилляции. Несмотря на то, что основные соединения были одинаковыми в экстрактах, их количественный состав изменился. Например, сверхкритические флюидные экстракты имели более высокое содержание сесквитерпенов и оксигенированных соединений. Что касается антиоксидантной активности, то она, по-видимому, связана с концентрацией как *p-cumen-7-ol* так и тимола. Концентрация обоих соединений, в основном количество *p-cumen-7-ol*, на экстрактах СКФЭ была выше, чем концентрация гидродистилляционных экстрактов. Эти значения согласуются с более высокой антиоксидантной активностью, обнаруженной в сверхкритических экстрактах, по сравнению с экстрактами гидродистилляции. Более полное сравнение было проведено Сташенко и др. [146] с экстрактами, полученными из *Lippia alba*. В этой работе 40 соединений идентифицировали и количественно определяли из экстрактов, полученных с использованием гидродистилляции, гидродистилляции с микроволновым излучением и экстракции сверхкритической флюидной среды (диоксида углерода).

Результаты показали как количественные, так и качественные различия между экстрактами. Наиболее сложными экстрактами по количеству выделенных соединений были те, которые получены с помощью СКФЭ. Аналогично, значительно более высокое количество сесквитерпенов количественно определяли в экстрактах сверхкритических флюидов (СКФ) по сравнению с теми, которые были получены при других проверенных способах экстракции. Среди исследований, проведенных с бобовыми в качестве естественных источников антиоксидантных соединений, интерес представляют тамаринд (*Tamarindus indica L.*). Тзуда и др. [147] изучали антиоксидантную

активность экстрактов, полученных из семян тamarинда, используя CO₂ – СКФЭ в разных условиях. Результаты показали, что антиоксидантная активность экстрактов возрастает при повышении давления экстракции и температуры. Кроме того, было изучено добавление соразтворителя, подходящего для пищевой промышленности (этанола) в процессе экстракции, чтобы показать влияние полярных соединений на конечную антиоксидантную активность экстрактов. В любом случае добавление модификатора 10% увеличивало антиоксидантную активность экстрактов. В более поздней работе авторы [148] установили сравнение экстрактов СКФ и экстрактов, полученных с использованием экстракции растворителем (этилацетат и этанол). Результаты этого исследования показали, что антиоксидантная активность экстрактов с этанолом была лучше, чем у экстрактов СКФ. Однако для других матриц сверхкритическая флюидная экстракция считается наиболее подходящим способом получения фракций с высокой антиоксидантной активностью. Одним из примеров является извлечение кориандра (*Coriander sativum*) [149, 150]. Авторами была продемонстрирована возможность извлекать фракцию экстрактов кориандра, обладающую высокими антиоксидантными свойствами, с помощью CO₂ – СКФЭ при умеренно низких температурах и давлениях (45°C и 177 бар), что означает плотность CO₂, близкую к 0,74 г/мл. Более того, в работе [151] доказано, что низкие температуры и давления эффективны для концентрирования антиоксидантных соединений из соленых масел (*Satureja hortensis*). В этом исследовании сохранялась постоянная выдержка температуры (40°C) при изменении значений давления. Наиболее подходящее давление было установлено на уровне 120 бар, учитывая, применение более высоких давлений не обеспечило увеличения извлекаемости антиоксидантов.

Ароматические растения относятся к числу наиболее изученных растений с точки зрения антиоксидантной активности. Рибейро и др. [152] изучали антиоксидантную активность сверхкритических флюидных экстрактов из мелисы (*Melissa officinalis L.*). Растительный материал подвергали воздействию давления от 100 до 180 бар и температуры от 35 до 40°C. Однако в данных

экспериментах анализировали твердые остатки для определения их антиоксидантной активности вместо сверхкритических экстрактов. Полученные результаты показали, что была достигнута лучшая антиоксидантная активность, устанавливающая условия экстракции при давлении 100 бар и температуре 35°C в течение четырех часов. Таким образом, было продемонстрировано, по мнению авторов, возможность использования сверхкритической CO₂ экстракции для выделения соединений с антиоксидантной активностью из твердых образцов. Имбирь (*Zingiber officinale Roscoe*) - еще одно ароматическое растение, которое широко изучено благодаря его многократной функциональной активности. Были проведены исследования [152] для доказательства влияния температуры и давления, а также добавления соразтворителя на кинетику экстракции имбиря и на антиоксидантную активность экстрактов. С помощью факториала можно было сделать вывод, что добавление соразтворителя необязательно для увеличения скорости массопереноса или выхода экстракции. Факторами, выбранными для осуществления факториала, были: температура экстракции (от 25 до 35°C), давление экстракции (от 200 до 250 бар) и растворитель (то есть CO₂, CO₂ + этанол, CO₂ + изопропиловый спирт). Наилучшие результаты в отношении антиоксидантной активности были получены, когда экстракция проводилась с помощью модификатора при низких температурах и давлениях и относительно длительных временах экстракции, по-видимому, из-за экстракции смолистого вещества гингерола в этих условиях. Это соединение связано напрямую с антиоксидантной активностью имбиря. Недавнее исследование сравнивает это ароматическое растение с другими подобными растениями, такими как розмарин (*Rosmarinus officinalis L.*) и куркума (*Curcuma longa L.*) [153, 154]. Экстракты этих трех растений были получены с использованием сверхкритического диоксида углерода с и без модификатора (этанол и/или изопропиловый спирт). Эксперименты проводились при давлениях между 100 и 300 бар и температурах между 30 и 40°C. После того, как были проведены анализы активности антиоксидантов, можно было сделать вывод, что экстракты розмарина

обеспечивали более высокие значения антиоксидантной активности по сравнению с экстрактами куркумы и имбиря.

На самом деле, розмарин является одним из растений с более высокой антиоксидантной активностью и, следовательно, одним из наиболее изученных [155-157]. Антиоксидантная активность сверхкритических экстрактов розмарина чрезвычайно высока даже при низких концентрациях, экстракты являются термостойкими и не меняют цвет, вкус или аромат пищи, в которой они используются. Кроме того, в этой пище экстракты легко растворяются [158]. Авторы [159] разработали метод получения этого типа экстрактов с использованием двуокиси углерода и сравнили этот метод с другими традиционными методами, ранее разработанными с использованием жидкого растворителя. Сверхкритические экстракты показали более высокую концентрацию карнозиевой кислоты, одно из основных соединений в розмарине, ответственное за его антиоксидантную активность [160]. Поэтому в этих экстрактах была обнаружена самая высокая антиоксидантная активность. В качестве дополнительного преимущества было обнаружено, что эти экстракты не показывают никакого цвета. В этой работе [160] оптимальными условиями экстракции были: 383 бар, 120°C в течение 20 минут. Бауман с соавторами [161] изучали экстракцию антиоксидантных компонентов из розмарина с использованием сверхкритического диоксида углерода при 100°C и 475 бар. Полученный выход экстракции составлял от 5 до 6% от общего содержания в растении. Проведен сравнительный анализ антиоксидантных свойств этих экстрактов со свойствами известных синтетических антиоксидантов, таких как ВНА и ВНТ. Выявлена следующая закономерность: СКФ-экстракты являются намного более эффективными антиоксидантами, чем синтетические антиоксиданты. В работе [162] был предложен двухстадийный метод экстракции с последовательным извлечением двух фракций с различной антиоксидантной активностью и различным химическим составом. Эксперименты по СКФЭ проводились в аналитических масштабах, и выбрали следующие условия: 100 бар и 40°C для первой фракции и 400 бар и 60°C для второй фракции.

Антиоксидантные соединения предпочтительно экстрагировали во второй фракции. Обе фракции были собраны на устройстве, специально разработанном для повышения эффективности экстракции. Это устройство состояло из резервуара, который с помощью дополнительной системы охлаждения был способен избежать потерь при извлечении после декомпрессии CO_2 . Изучению эффективности различных экспериментальных схем СКФЭ посвящена также работы [163, 164]. В этих работах вместо последовательного процесса экстракции в два этапа для проведения фракционирования использовались две разделительные ячейки. Эта система позволила получить две различные фракции с точки зрения аналитического и функционального состава. Были испытаны различные условия экстракции и фракционирования с использованием двуокиси углерода в качестве сверхкритической жидкости и этанола в качестве модификатора. Условия экстракции варьировались от 300 до 350 бар и от 40 до 60°C. Для всех экспериментов первый сепаратор поддерживался при данной температуре экстракции (от 40 до 60°C), в то время как давление фракционирования устанавливали в диапазоне от 150 до 200 бар. Во всех экспериментах температура во втором сепараторе поддерживалась равной 25°C, а давление варьировалось от 20 до 55 бар.

Другое исследование [165], проведенное для проверки влияния качества CO_2 на антиоксидантную активность экстрактов розмарина, показало, что качество CO_2 значительно влияет на антиоксидантную активность полученных экстрактов. Таким образом, чем лучше качество CO_2 , тем выше антиоксидантная активность экстрактов.

Экстракцией витамина *E* из природных источников занимаются все больше ученых из-за высокой антиоксидантной активности, связанной с этим семейством соединений. Недавние исследования показали, что синтетический витамин *E* менее эффективен, чем природный витамин *E* [166]. Для выделения витамина *E* использовались различные природные растительные источники, сверхкритическую экстракцию проводили диоксидом углерода. Гадолин с соавторами [166] изучал экстракцию богатого витамином *E* расторопши (*Silybum*

marianum), которая естественно произрастает в средиземноморском регионе. Было отмечено, что экстракты при 60°C и 200 бар дают наиболее концентрированные экстракты в отношении α -токоферола (0,08%), и выход экстракции относительно высок (19%). Другим важным источником витамина является зародыш пшеницы. Авторы [171, 172] экстрагировали витамин *E* из этого материала при следующих условиях экстракции: 275 бар, 40°C и скорости потока CO₂ 2 мл/мин в течение 90 минут. Количество общего количества витамина *E*, экстрагированного в этих условиях, было выше, чем количество, полученное с использованием традиционных методов экстракции (с смесью н-гексан или хлороформ / метанол). Аналогично, величины α , γ и δ -токоферола были намного выше с использованием СКФЭ. Однако экстракты н-гексана и, главным образом, экстракты хлороформа / метанола показали более высокую селективность по отношению к β -токоферолу. Исследования [167-170, 173] по СКФЭ демонстрируют возможность СКФЭ, сопряженной с суперкритической жидкостной хроматографией (СФХ), для обогащения токоферолом.

Экстракция натуральных пигментов из пищевых продуктов имеет важное значение не только из-за растущего спроса на натуральные ингредиенты, которые будут использоваться в пищевой промышленности, но еще и потому, что некоторые из этих пигментов также могут ассоциировать некоторую антиоксидантную активность.

Иногда сами пигменты являются целевыми соединениями, например, при извлечении каротиноидов из морской и томатной промышленности, то есть источников, наиболее часто используемых для получения природных каротиноидов. Таким образом, Кадони и др. [182] описали экстракцию томатов (как из кожи, так и целлюлозы) для достижения выделения ликопена и -каротина. Среди различных условий, изученных в этой работе, лучшие результаты были получены с использованием давления экстракции, равного 275 бар, и температуры экстракции 80 °C. Продукт, полученный в этих условиях, имел состав из 65% ликопена и 35% -каротина. Однако, принимая во внимание, что оба соединения показали различные параметры растворимости на

сверхкритическом CO₂, можно было выбрать двухступенчатую экстракцию для преимущественного выделения ликопена или β-каротина. Проведена экстракция выполняется на первом этапе при 275 бар и 40 ° С, а на второй стадии при 275 бар и 80 ° С, можно получить конечный продукт с 87% ликопеном и 13% - каротином, поскольку β-каротина предпочтительно экстрагируют в первых условиях экстракции.

Используя морковь, как естественный источник каротиноидов, [174] авторы провели оптимизацию сверхкритической экстракции двуокиси углерода. Изучено влияние различных условий экстракции на изоляцию каротиноидов. Учитывая температуры экстракции 30, 40 и 50°C, давление экстракции 300, 400 и 500 бар и добавление соразтворителя (5 и 10% этанола), авторы пришли к выводу, что оптимальные условия экстракции достигнуты при температуре 50°C, 300 бар и 10% этанола в качестве модификатора. Более того, количественные данные, полученные из экстрактов СКФЭ, сравнивали с другими экстрактами, полученными с использованием традиционных способов экстракции растворителем. В этом исследовании было подтверждено, что количество экстрагированных каротиноидов (в том числе с активностью провитамина А) было выше в экстрактах СКФЭ, чем в традиционных экстрактах растворителя. Кроме того, традиционная экстракция растворителем была завершена через 6 часов, а сверхкритическая экстракция была закончена через 1 час.

4.4.2 Функциональные ингредиенты из вторичных продуктов переработки пищевой промышленности

В условиях жесткой конкуренции производители, в том числе и предприятия пищевой промышленности, вынуждены думать о том, как выжить и улучшить показатели производственной деятельности, приблизив их к мировому уровню. Сегодня уже понятно, что только стратегия полного использования потенциала существующих предприятий при бережном отношении к окружающей среде позволит получить новые значимые результаты.

Технологии переработки фруктов и ягод в пищевой промышленности приводит к большим количествам вторичных побочных продуктов, содержащих огромный потенциал функционо-значимых ингредиентов. Поэтому в последние годы компании, администрации и исследовательские группы приложили много усилий, пытаясь найти полезность этих побочных продуктов, одновременно снижая их воздействие на окружающую среду. Во многих из этих исследований был использован сверхкритический флюид.

Исследования экстрактов, извлеченных из кожуры семян индийского финика с использованием CO₂-СКФЭ при варьировании условий экспериментов [147, 148] показали, что улучшение антиоксидантных свойств экстрактов происходило при увеличении давления и температуры экстракции.

Работы, нацеленные на извлечение *b*-каротинов и ликопенов из отходов томатной промышленности [175, 176], все чаще появляются в печати. Эти соединения являются естественными пигментами, принадлежащими к группе каротиноидов и их антиокислительные свойства являются хорошо известными. Байсал (Baysal T.) [175] проводил изучение оптимизации процессов CO₂-СКФЭ извлечения *b*-каротина и ликопена из отходов томатной пасты, получаемой в заводских условиях. Предварительно определялось общее количество этих компонентов в томатной пасте, авторы добились оптимальных параметров извлечения – не менее 54 % от общего количества ликопена из отходов (использовали сверхкритический CO₂ при 300 бар и 55°C за 2 часа, модификатором был этанол (5%)). Позднее Роззи (Rozzi) с коллегами [176] изучили извлечение суперкритическим CO₂ ликопена из семян и кожуры томатов. В данной работе были испытаны более экстремальные условия экстракции, с температурами экстракции в пределах от 32 до 86°C и давлениях от 138 до 483 бар. Авторами показано, что количество экстрагируемого ликопена увеличивается при более высоких давлениях и температурах до максимального извлечения 61 % при 86°C и 345 барах. В эксперименте используют 3 г образца, обрабатываемого со скоростью потока CO₂, поддерживаемой равной 2,5 мл/мин. Представленными результатами [176] продемонстрирована возможность

извлечения ликопена из побочных продуктов, полученных в ходе первичной переработки томатов, применяя только суперкритический CO₂ без добавления сорастворителей. Необходимо отметить, что данный процесс использовал очень высокое соотношение растворитель/сырье =166.

Другая группа вторичного сырья, открывающая возможность использования CO₂-СКФЭ, представлена отходами винодельческой промышленности, имеющими высокое содержание полифенольных соединений [177, 178]. Пальма и Тейлор (Palma M., Taylor L.T.) [177] изучили возможность получения полифенольных соединений из семян винограда при помощи сверхкритического CO₂. В исследованиях [178] установлен уровень экстракции катехинов и других фенольных соединений, повышенный при использовании суперкритического CO₂ с метанолом в качестве модификатора, по сравнению с использованием традиционной экстракции органическими растворителями. Метод позволяет производить процесс значительно быстрее и разделять фенольные соединения из виноградных семян посредством изменений давлений и добавлений сорастворителей в различном процентном соотношении [178]. Одно из последних исследований [179] СКФЭ используют для получения экстрактов из отходов винной промышленности, остающихся после экстракции этилацетатом. В характеристики данных экстрактов входят антиоксидантные свойства, подобные свойствам синтетического антиоксиданта ВНТ. Что происходит за счет улучшения первоначальных свойств последующей экстракцией суперкритическим CO₂, которая приводит к значительным повышениям показателей антиоксидантной активности и позволяет получать очищенные экстракты без запаха. Последнее позволяет экстрактам стать более привлекательными для использования как естественных антиоксидантов в пищевой промышленности. Описанная выше экстракция использует следующие параметры: давление 150 бар и температура 45°C. В данной работе отмечается, что добавление 0,5 % сорастворителя не оказало значительного влияния на улучшение результата.

Использование вторичных продуктов (жмыха маслин) при получении оливкового масла для извлечения токоферолов предложено Ибанез и его коллегами [180]. Эти соединения высоко ценятся не только потому, что токоферолы хорошо известны как компоненты витамина *E*, но также и потому, что они проявляют важную антиоксидантную активность и могут использоваться в качестве природных антиоксидантов. В этой работе [180] процесс получения токоферолов реализовывался посредством использования экстракции сверхкритическим CO₂ (при давлении 350 бар и температуре 50°C) с двухстадийным фракционированием (100 бар и 60 °C на первом шаге и 10 бар и 25 °C на втором шаге). На втором этапе фракционирования, где проводилась полная разгерметизация, плотность CO₂ была очень низкой, и наблюдалось обогащение экстракта токоферолами. Авторами также предложена селективная система разделения изомеров токоферола при использовании суперкритической жидкостной хроматографии.

Другие работы, которые предполагали использование вторичных продуктов пищевой промышленности, для производства витамина *E* с использованием CO₂-СКФЭ были выполнены Мендес и коллегами [181]. Авторы использовали CO₂-СКФЭ (температуры от 40 до 80°C и давления от 90 до 170 бар) при получении антиоксидантов из отходов соевого жмыха. Наивысшая эффективность экстракции была получена при умеренных условиях экстракции, в результате чего экстрагировалась жирная кислота сверхкритическим CO₂.

В источнике [182] описаны суперкритическая CO₂ экстракция (275 бар и температура 80 °C) и выделение ликопена и *b*-каротина из кожуры и мякоти томатов. Продуктом, полученный в результате такой экстракции, является смесь на 65% состоящая из ликопена и на 35% из *b*-каротина. Проведена двухстадийная экстракция (первая стадия: 275 бар и 40°C, вторая стадия: 275 бар и 80 °C) отдельно ликопена или *b*-каротина. Получена смесь на 87% состоящая из ликопена и на 13 % из *b*-каротина. Извлечением ликопена с использованием сверхкритической флюидной экстракции в проточном режиме (110°C, 400 бар, скорость потока 1,5 мл/мин) занимались авторы [183]. И при использовании

ацетона в качестве модификатора (сорастворителя), и при отсутствии сорастворителей извлечение ликопена составило 94% в течение 15 минут экстракции.

4.4.3 Экстракция функциональных ингредиентов и других представляющих интерес соединений из водорослей и микроводорослей

В поисках возможных новых источников природных антиоксидантов, которые могут быть использованы в пищевой промышленности, в качестве возможного сырья были предложены водоросли и микроводоросли. Оба организма широко известны и потребляются в определенных регионах, и имеют многочисленные преимущества для здоровья, связанные с их использованием. Поэтому водоросли и микроводоросли являются потенциальным источником природных соединений, которые могут быть использованы в качестве ингредиентов для приготовления функциональных продуктов.

Наряду с соединениями с антиоксидантными свойствами в них найдены также различные соединения с антибактериальными, противовирусными и противогрибковыми свойствами [184-186].

В 1991 году Subra и Boissinot [187] доказано, что, использование сложной матрицы, типа морской водоросли (*Dilophus ligulatus*), при помощи СКФЭ-техники возможно получение экстрактов, обладающих различными составами и выходами, при изменении давления экстракции. Таким образом, в зависимости от типа интересующего соединения, оптимальными условиями экстракции может варьироваться селективное извлечение специфических групп соединений. Многие морские водоросли и микроводоросли богаты полиненасыщенными жирными кислотами. Увеличение потребления этих типов соединений было связано с уменьшением случаев сердечно-сосудистых болезней. Чеунг [188] исследовал влияние условий экстракции на получение жирных кислот из водорослей *Nurpea charoides* с использованием суперкритического CO₂ и предложил использование этой методики экстракции для получения ω-3 жирных

кислот. Изучены температурные диапазоны от 40 до 50°C и давления от 241 и 379 бар. Извлечение липида, так же как отношение ненасыщенных жирных кислот, увеличилось при повышении давления и температуры экстракции. Несколько разновидностей микроводорослей использовались для получения естественных компонентов, представляющих интерес для пищевой промышленности, с использованием суперкритической флюидной экстракции. Мендес и др. [189-191] применяли эту технику к нескольким разновидностям микроводорослей, например, для извлечения диолефинов из клетки *Botryococcus braunii*. Этот организм может содержать большое количество крупных углеводов (от 25 до 31 атома углерода), которые могут использоваться как заместители парафиновых и естественных восков. Авторы доказали, что растворимость подобных соединений в CO₂ увеличилась с давлением и установили, что давление в 300 бар обеспечивает оптимальное отношение скорости экстракции и выхода целевого продукта.

Суперкритическая флюидная экстракция также использовалась для извлечения каротиноидов из микроводоросли *Chlorella vulgaris* [191]. Высокое давление способствовало повышенному выходу продуктов экстракции. Когда клетки микроводорослей разрушены, извлечение каротиноида немного улучшилось. Увеличение температуры дало противоположный эффект при низких давлениях. Оптимальными условиями определены 55 °C и 350 бар. *Dunaliella salina* - разновидность микроводоросли способной производить 14 % β-каротина относительно ее сухого веса. Установлено, что оптимальный процент извлечения для экстракции β-каротина суперкритическим CO₂ был при 300 бар и 40 C [192]. Другая разновидность морской микроводоросли, исследованной в этой же работе [192], была *Arthospira (Spirulina) maxima*. Эта микроводоросль способна продуцировать большие количества линолиновой кислоты (ЛК). Извлечение ЛК чистым суперкритическим CO₂ и при использовании этанола как соразтворителя сопоставимо с результатами традиционной экстракции органическим растворителем-гексаном. Отмечено, что использование CO₂ с модификатором позволило достичь более высокое извлечение ЛК.

Максимальный процент экстракции (0,44 % ЛК/сухую биомассу) получен при давлении 350 бар и температуре 60 °С использованием CO₂ с 10 % этанола как модификатора. В работе [193] изучена водоросль *Cyanobacterium Spirulina platensis* для определения количества липидов и присутствующего ЛК в микроводорослях. Максимальный выход извлечения получен при давлении 350 бар и соответствовал полученным ранее результатам [192]. Для данной экстракции установлена температура в 40 °С, расход CO₂ в 24 кг/ч, время – 4 ч. Обобщенное представление об использовании CO₂-СКФЭ можно найти в обзоре испанских авторов [193], опубликованном в 2007 году.

РАЗДЕЛ 5. СУБКРИТИЧЕСКАЯ ВОДНАЯ ЭКСТРАКЦИЯ

5.1. Мировой опыт развития субкритической водной экстракции

Субкритическая водная экстракция (СКВЭ) – одна из наиболее бурно развивающихся в последнее десятилетие областей науки, заменяющая традиционные методы экстракции с использованием органических растворителей. Субкритическая водная экстракция – экологически дружелюбная методика, которая может обеспечить высокий выход экстракта из твердых и жидких образцов [194, 195]. СКВЭ выполняется с использованием горячей воды (в интервале от точки кипения 100°C до критической точки 374°C) при высоком давлении - достаточном, чтобы вода оставалась в жидком состоянии. Субкритическая вода остается устойчива до критической температуры из-за приложенного внешнего давления, которое поднимает точку кипения или при нагревании жидкости в закрытом сосуде, где жидкая вода находится в равновесии с паром.

В англоязычной литературе для обозначения субкритической воды используются несколько терминов: Subcritical water; High-temperature water; Superheated water; Pressurized hot water, pressurised low polarity hot water [194-198].

В последнее десятилетие субкритическая водная экстракция привлекает все большее внимание, в первую очередь, из-за уменьшения полярности воды с возрастанием температуры. Первые применения субкритической воды (1994 год) были нацелены на извлечение экологических поллютантов из загрязненных почв, отложений, и отстоев [199, 200]. Позднее начали применять субкритическую воду для экстракции биологически активных соединений из растительного материала [201-208]. Разработаны модели, для предсказания растворимости органических соединений в воде, с целью оценки возможности их экстракции субкритической водой [209, 210]. Также исследовалась стабильность органических соединений в воде при высоких температурах [211-213].

В последнее время вода в субкритическом состоянии находит все большее применение не только в качестве уникального экологически безопасного растворителя, но и в качестве реагента и кислотно-основного катализатора химических реакций. Результаты исследования реакции гидролиза целлюлозы представлены в [214], гидролиза крахмала [215], гидролиза рутина в кверцетин [216]. Интересные исследования провели авторы [217] по гидролизу полисахаридов из виноградной выжимки с образованием моносахаридов в процессе водной субкритической экстракции.

В тоже время, авторы [218] отмечают, что уровень развития и объем производства продукции с использованием субкритической воды в России и странах СНГ еще весьма мал – и на фоне мирового опыта, и при сопоставлении с их потенциалом. Все примеры практической их реализации почти исключительно ограничены экстракционными процессами. Это связано, в первую очередь, с неразвитостью аппаратурной базы, отсутствием у потенциальных пользователей-производственников адекватной информации о возможностях новых процессов и материалах.

Период наиболее активного развития технологий, использующих суб- и сверхкритические вещества и промышленной практики их применения пришелся в мире на 80-е и 90-е годы XX века. Именно тогда возникли и развились многие из компаний, специализирующиеся в области СКВЭ, сложилась инфраструктура научного и технологического сообщества, были созданы и введены в действие промышленные СКВ технологии.

Именно в этот период Советский Союз вошел в период тяжелого кризиса. Невозможность инновационных процессов в условиях системного кризиса привела, в том числе, и к значительному отставанию научных дисциплин, изучающих свойства суб- и сверхкритической воды, и тем более соответствующих технологий и их практического использования.

Последствия кризиса начинают преодолевать только в последнее десятилетие. Важнейшим событием явилось создание компанией ЗАО «Шаг» журнала «Сверхкритические флюиды: теория и практика», который стал

авторитетным изданием, организующим началом сообщества «сверхкритиков» России и СНГ. В ноябре 2005 года был создан Консорциум сверхкритических флюидных технологий (Консорциум СКФТ), который курирует также и технологии связанные с субкритической водой. Президентом Консорциума СКФТ был избран академик РАН Валерий Васильевич Лунин, декан химического факультета Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова (МГУ). В Консорциум вошли 32 организации, занимающиеся промышленным использованием и разработкой суб- и сверхкритических технологий. Среди них – такие промышленные предприятия и объединения, как ОАО «Атоммашэкспорт», ООО «ХимТехИнжиниринг», ОАО «Татнефтехиминвест-холдинг» и др. и такие научные центры как Химический факультет МГУ, Южный научный центр РАН, Южно-Федеральный университет (Ростов-на-Дону), Казанский государственный технологический университет (КГТУ), Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина и другие организации.

Основной целью Консорциума является объединение возможностей, ресурсов и интеллектуального потенциала его участников для всемерного и последовательного развития суб- и сверхкритических технологий и их реализация в реальном секторе экономики.

5.2 Оборудование и инструменты

Доступной для исследователей и производителей в России и странах СНГ является полная линейка лабораторного оборудования, пилотных и промышленных установок, производимых компанией «Thar Technologies, Ltd.» (США), «PID Engineering» (Испания), официальным дистрибьютером которых является компания ЗАО «Шаг» (Москва). Хотя эти виды оборудования и не являются отечественными, они уже успешно работают на развитие науки и технологий на территории России и Казахстана.

Многие российские компании уже активно перестраиваются под выпуск оборудования для СКВЭ. Одной из таких компаний является московская фирма *HEL*, специализирующаяся на разработке и выпуске исследовательских и пилотных реакторов и связанных с ними систем для обеспечения процесса субкритической экстракции [219]. Создана линейка оборудования, которая вполне может обеспечить процесс СКВЭ в зависимости от выбранного метода экстракции.

Существующие в настоящее время экспериментальные методы исследования могут быть классифицированы двумя путями [220].

Первый относится к способу получения насыщенного раствора: статический (реализуется в замкнутой ячейке постоянного, либо переменного объема); динамический (реализуется в проточной системе); циркуляционный (предполагает многократное прокачивание одной порции растворяемой жидкости). Второй путь классифицирует способы анализа состава растворов: весовой, спектроскопический, хроматографический, смешанный. Способы анализа перечислены в порядке их распространенности. Существует некоторое соответствие между двумя классификациям. Так для получения необходимого количества материала для прецизионного взвешивания обычно используется проточная система. Проточная система также может быть использована для дальнейших хроматографических и смешанных методов анализа составов. Статическая схема упрощает визуализацию картины фазового равновесия в системе жидкость-сверхкритический флюид. Поэтому, такая схема обычно используется в сочетании со спектроскопическим методом анализа составов. Более подробная классификация современных методов исследования приведена в работе [221].

Каждый из перечисленных методов исследования имеет свои достоинства и недостатки. Целесообразность сочетания тех или иных методов насыщения раствора и анализа составов определяется объектом исследования, диапазоном концентраций.

В статическом методе продукт и субкритическая вода соприкасаются друг с другом в герметичной ячейке постоянного, либо переменного объема. Статический метод насыщения раствора позволяет визуализировать исследуемый процесс.

Обычно в опытах используется незначительное количество растворителя и растворенного вещества. Для достижения равновесия в ячейке при заданных давлении и температуре опыта и получения насыщенного раствора необходимо проводить интенсивное перемешивание обеих фаз [222].

На рисунке 5.1 представлено оборудование для статического метода СКВЭ [219]. Системы полностью укомплектованы насосами, клапанами, датчиками. Реакторы представлены объемами от 30 мл до 5 литров. Перемешивание производят различными способами: механической, либо электромагнитной мешалкой; качанием автоклава и т.д. (рис. 5.2).



Рисунок 5.1 – Реакторы для СКВЭ [26]

Использование механической мешалки затруднительно при высоких давлениях, поскольку возможны утечки через сальник. Кроме того, попадание смазки сальника внутрь объема ячейки может привести к загрязнению изучаемого объекта. Электромагнитные мешалки выполняются по типу

сердечника электромагнитной катушки. Сердечник соединяется со штоком, на котором на некотором расстоянии друг от друга внутри ячейки располагаются лопасти.



а) магнитные мешалки

б) механические мешалки

Рисунок 5.2 – Мешалки реактора СКВЭ

При пропускании тока через катушку сердечник втягивается в нее. При выключении тока мешалка под действием собственного веса падает на дно ячейки. Такое перемешивание требует длительного времени.

Интенсивность перемешивания в этом случае определяется частотой падения мешалки, формой и расположением лопастей. Недостатком является то, что для такого способа перемешивания требуются источники постоянного тока большой мощности и специальные устройства для включения и выключения соленоидов.

Для проведения процесса гидrolитического гидрирования целлюлозы статическим методом в среде субкритической воды тверские ученые (Россия) использовали стальной реактор высокого давления PARR фирмы «Parr Instrument» объемом 50 см³ (рис.5.3) [223].

Конверсию целлюлозы в полиолы проводили при температуре 200-260°C и парциальном давлении водорода 4-10 МПа; время процесса 5-60 мин. В реактор загружали микрокристаллическую целлюлозу, катализатор и 30 мл

дистиллированной воды. Реактор трижды продували водородом под давлением, после чего включали нагрев и перемешивание (100 об/мин) для предотвращения образования локальных зон перегрева и насыщения поверхности катализатора водородом. После достижения рабочей температуры скорость вращения мешалки повышали до 600 об/мин. После завершения опыта катализатор и негидролизованную целлюлозу отделяли фильтрованием.

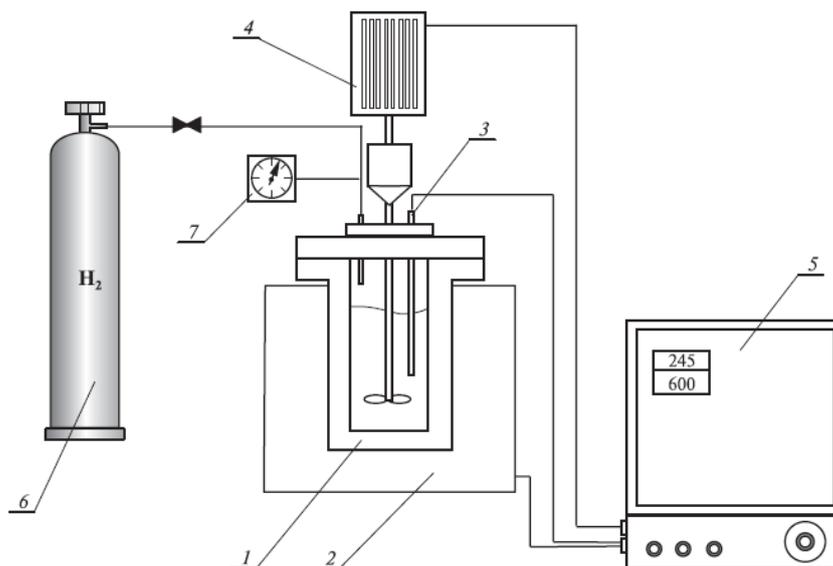


Рисунок 5.3 – Лабораторная установка для проведения процесса гидролитического гидрирования целлюлозы в среде субкритической воды: 1 – реактор высокого давления; 2 – нагреватель; 3 – термопара; 4 – привод мешалки; 5 – блок управления; 6 – баллон с водородом; 7 – манометр

Несмотря на начатое промышленное производство оборудования для реализации СКВЭ, многие исследователи работают на оригинальных авторских лабораторных установках, в отличие от оборудования процесса СКФЭ.

Донецкими учеными совместно с румынскими коллегами [224] проведен комплекс теоретических исследований, который позволил спроектировать и изготовить лабораторное оборудование периодического действия для статического метода исследования растворимости веществ в суб- и сверхкритической воде.

Общий вид установки представлен на рисунке 5.4, параметры работы – в таблице 5.1.



Рисунок 5.4 – Общий вид лабораторной установки

Таблица 5.1 – Параметры работы лабораторной установки

Максимальное давление при комнатной температуре, МПа	- 40
Максимальная температура в рабочей камере при комнатной температуре, °С	- 400
Расчетное количество циклов нагружения при давлении до 40 МПа	- 500
Рабочий диаметр внутренней камеры, м	- $104,0 \cdot 10^{-3}$
Общая длина цилиндрической части, м	- $140,0 \cdot 10^{-3}$
Максимальная высота исследуемого объекта, м	- $120,0 \cdot 10^{-3}$
Рабочий диапазон температур, °С	- (+25+400)
Максимальная мощность нагревателя, кВт	- 6
Номинальное напряжение, В	- 380
Датчик температуры	- ТСП 1-2-120
Чувствительность системы регистрации температуры, °С	$\pm 0,1$
Точность регистрации температуры, °С	$\pm 0,5$
Датчик давления, мановакуумметр сигнализирующий	ДМ2010ф
Чувствительность	- ± 1 МПа
Температура окружающего воздуха системы регистрации давления	от -50 до +60 °С
Обеспечивается автоматическая поправка к давлению с учетом зависимости сопротивления катушки от давления и температуры.	

Документирование и непрерывная регистрация производится с помощью персонального компьютера.

Габариты установки – $h \approx 1211\text{мм} \times 810\text{мм} \times 560\text{мм}$

Масса рабочей камеры ~ 40 кг.

Масса установки ~ 180 кг.

Номинальный объем рабочей камеры – 0,68л.

Минимальное время цикла нагрева до 400°C – 3600 с (60 мин).

В состав установки входит также блок питания нагревателя и блок преобразователей. Регистрация и документирования сигналов датчиков производится непрерывно персональным компьютером. Температура внутри сосуда достигает 400°C , что бы уменьшить температуру сосуда заключен в теплоизоляционную рубашку, состоящую из короба (AISI 304) с наполнением каменной ватой. Для аварийного отключения оборудования предусмотрен электроконтактный манометр. ЭКМ предусматривает отключение по предварительно установленному пределу давления.

Кнопки управления предусматривают быстрое отключение всей установки. На шкафу управления установлена БЛОК-СТОП с грибовидной кнопкой.

При разработке лабораторной установки большое внимание уделялось обеспечению эргономических условий.

Пульт управления установкой устанавливается на общей раме с автоклавом. Высота и наклон панели управления выбраны с учетом удобства работы стоя. ЭКМ находится на удобном уровне для наблюдения. Прибор повернут в сторону оператора. Масса мобильной емкости составляет 61кг, поэтому для ее извлечения из теплоизоляции предусмотрены рым-болты для использования грузоподъемных механизмов.

Для разработки эффективного и экологически чистого способа получения дигидрокверцетина авторами [225] использован статический метод экстракции субкритической водой в герметически закрытом реакторе (автоклаве) (рис. 5.5).



Рисунок 5.5 – Фото закрытого экстракционного реактора для статической экстракции в субкритической воде [225]

Методика экстракции заключалась в следующем: навеску опилок (0,1 г) помещали в реактор из нержавеющей стали, который герметично закрывали и нагревали 1 час при 150°C, затем реактор охлаждали, содержимое фильтровали. Фильтрат анализировали на содержание дигидрокверцетина с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии.

Аналогичный автоклав использовали в работе [226] при изучении качественного и количественного состава ряда растительных экстрактов, полученных в среде субкритической воды, и оценке их антирадикальной активности. В реактор из нержавеющей стали (высота реактора – 169 мм, диаметр – 100мм, толщина стенки – 35 мм) объемом 69,0 см³ помещали навеску измельченного растительного сырья (2 г), туда же добавляли 20,3 см³

бидистиллированной воды. Реактор герметично закрывали, помещали в муфельную печь, оборудованную термопарой, и нагревали до выбранной температуры со скоростью нагрева 1°C/мин до нужной температуры. После охлаждения реактора до комнатной температуры его содержимое переносили на стеклянный фильтр для дальнейших исследований.

В динамическом методе столб воды под давлением пропускают через измельченное и очищенное растительное сырье, находящееся в термостатируемой экстракционной ячейке. Медленно пропускаемая вода входит в соприкосновение с продуктом, растворяя и насыщаясь целевыми компонентами. Об установлении равновесия в системе судят по результатам анализа жидкой фазы.

Принципиальная схема СКВЭ биофлавоноидов кверцетина и дигидрокверцетина, которая позволяет в динамическом режиме проводить экстракцию, показана на рисунке 5.6. Установка разработана и изготовлена авторами [227].

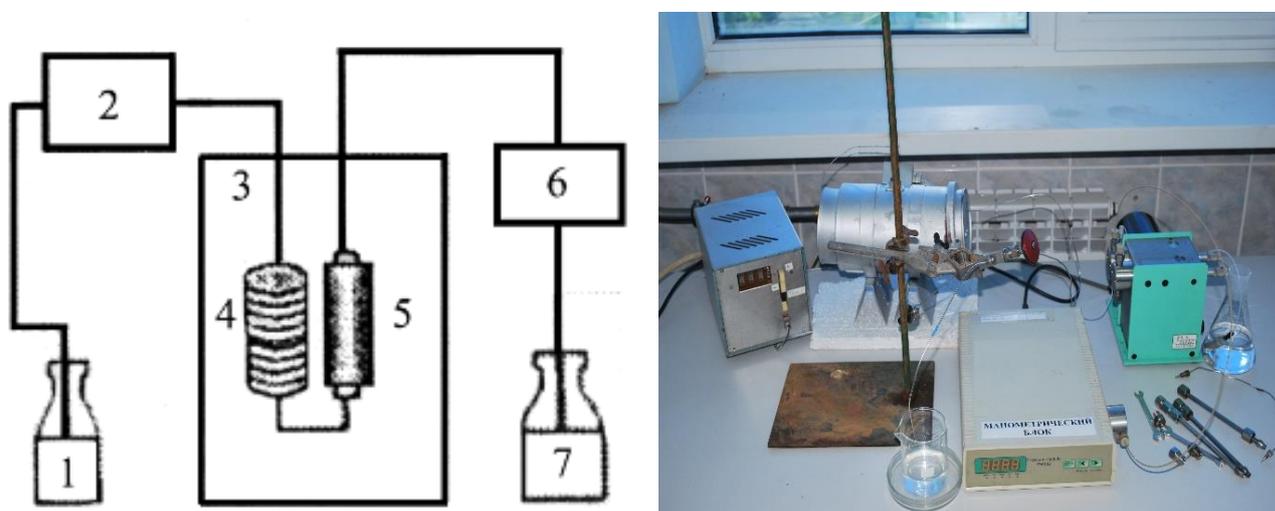


Рисунок 5.6 – Блок - схема и фотография установки для экстракции биофлавоноидов субкритической водой:

1 – емкость для воды; 2 – насос; 3 – термостат; 4 – контур предварительного нагрева; 5 – картридж; 6 – рестриктор (ограничитель давления); 7 – емкость для сбора экстракта

Для сравнения эффективности различных методов экстракции дигидрокверцетина (ДКВ) автором были представлены в таблице 5.2 [228] (доля эффективности извлечения традиционным методом извлечения принята за 1).

Таблица 5.2 – Эффективность различных методов экстракции ДКВ

Способ экстракции	Условия	Количество ДКВ, мкг/г*	Доля извлечения
1. Традиционная экстракция ацетоном	ацетон, 40°C 30 мин.	1916	1
2. Экстракция сверхкритическим CO ₂	350 атм, 70°C, 1 час	< 1	< 0,001
3. Экстракция субкритической водой в герметичном реакторе	150°C, 1 час	1045	0,55
4. Экстракция субкритической водой в проточных условиях	160-180°C, 78-85 атм. 5 мин.	2731	1,4

* Количество параллельных определений n = 2-5

В результате исследований установлено, что экстракция субкритической водой в непрерывном режиме позволяет извлечь в 1,4 раза больше дигидрокверцетина, чем традиционным методом. Скорость процессов в закрытых системах всегда меньше в сравнении с проточными, поэтому извлечение в герметичном реакторе составило всего 56% от традиционной экстракции. В силу того, что сверхкритический углекислый газ является неполярным растворителем, а дигидрокверцетин имеет в своем составе 5 полярных гидроксильных группировок, экстракция сверхкритическим CO₂ оказалась, малоэффективна.

Циркуляционные методы являются модификацией проточных методов, поскольку способ насыщения раствора в субкритической фазе и анализа составов остаются прежними. Отличие заключается в том, что одна порция растворителя используется многократно. В этом случае, конечно, возрастают требования к глубине регенерации растворителя перед его дальнейшей подачей на

дожимающее устройство. Для этого широко применяются обогреваемые дроссельные вентили специальной конструкции, различные улавливающие антирастворители и охлаждение для отделения экстракта от растворителя в сепараторе, фильтры-осушители, фильтры тонкой очистки и т.д. [229]. Практически безотходной и экологически безопасный характер циркуляционного метода позволяет применять его не только в научных исследованиях, но и для наработки образцов в полупромышленных масштабах.

Однако, циркуляционный метод редко используют в субкритической экстракции, в основном он применяется если растворитель является дорогостоящим (например, ксенон высокой частоты), пожаро-взрывоопасным (пропан) либо токсичным (толуол).

Технологическое применение процессов субкритической водной экстракции на пилотных, полупромышленных и промышленных установках требует подвода различных видов энергии, а также установки вспомогательного оборудования. Сюда можно отнести холодную и горячую воду, водяной пар, сжатый воздух, охлажденную воду, систему подогрева, систему охлаждения и т.д. Все это может быть обеспечено, например, путем привязки к уже существующей промышленной установке. Если мощности имеющейся установки не позволяют количественно и качественно удовлетворить потребности флюидной экстракционной установки в различных видах энергии, то необходимо увеличить соответствующие мощности.

Важными факторами проектирования и изготовления сосудов для субкритической экстракции (экстракторов и сепараторов) являются следующие: материал, способ сборки и сооружения, способность выдерживать периодические изменения давления и температуры (усталостная прочность), механизмы загрузки и выгрузки, простота промывки и очистки. Для изготовления промышленных сосудов высокого давления, как правило, используется один из пяти способов: ковка, литье, прокат, сварка толстолистового металла, монтаж многослойной конструкции из тонколистового металла. Экономическая предпочтительность того, или другого

метода изготовления определяется диаметром и высотой сосуда, способом управления рабочим давлением и температурой, выбором материала, контактирующим с технологическим потоком, а также материалом корпуса. Такковка и литье рекомендуются для сосудов меньшего диаметра (менее 0,5 м), сварка толстолистового металла для сосудов средних размеров (диаметром до 2 м), монтаж многослойной конструкции из тонколистового металла - для крупнотоннажных сосудов (диаметром 1,5 м и более). Требуется обеспечить возможность быстрого открытия затворов на величину полного диаметра. Это необходимо для быстрого заполнения сырьем, либо выгрузки товарного продукта. Выбор типа затвора определяется диаметром сосуда [230].

5.3 Экстракционные процессы с использованием СКВ

5.3.1 Экстракция целевых компонентов из растений с использованием субкритической воды

Субкритическая экстракция воды широко применяется для извлечения различных биологически активных соединений из растительного материала. Экстракты, полученные в таких условиях, хорошо сохраняют запах, вкус и биологическую ценность исходного сырья, поэтому находят все большее применение в производстве пищевых и косметических продуктов [231-234].

Одним из наиболее изученных материалов был розмарин (*Rosmarinus officinalis L.*). Ибанес и др. [235] изучали экстракцию антиоксидантных соединений розмарина с помощью СКВЭ при широком диапазоне температур от 25 до 200°C. Также в этой работе была проведена исчерпывающая характеристика полученных экстрактов. Наблюдалось явное влияние температуры субкритической воды на выход экстракции, увеличиваясь при более высоких температурах экстракции. Авторы подтвердили, что наиболее полярное соединение (то есть розманол) является основным соединением, выделенным при низких температурах (25°C). Когда экстракция проводилась при 200°C, наблюдалось уменьшение способности воды растворять наиболее полярные соединения, в то время как была получена высокая концентрация

других видов соединений в качестве карнозированной кислоты со средненизкой полярностью. Кроме того, была продемонстрирована возможность получения антиоксидантных экстрактов, сопоставимых с результатами, полученными с использованием сверхкритической экстракции двуокиси углерода. В дополнение к антиоксидантам из розмарина была изучена СКВЭ ароматических соединений для этого растения [236] и других растений, таких как чебер душистый (*Satureja hortensis*) и мята перечная (*Mentha piperita*) [237]. Некоторые исследования были проведены для сравнения СКВЭ с традиционными методами экстракции (такими как извлечение Сокслета). Таким образом, исследовались экстракты гвоздики (*Syzygium aromaticum*) Клиффордом и др. Clifford et al. [238], которые продемонстрировали, что количество эвгенола и эвгенилацетата, извлеченного с использованием субкритической воды при 150°C, было аналогично количеству, полученному с использованием экстракции Сокслета и гидродистилляции. Известно, что эти соединения обладают антиоксидантными свойствами, аналогичными другим природным соединениям, таким как α -токоферол [239]. Интересно, что в целом использование субкритической водной экстракции дает ряд преимуществ по сравнению с традиционными методами экстракции (таких как гидродистилляция, экстракция с использованием органических растворителей). Это, в основном, низкое время экстракции, более высокое качество экстрактов (в основном для эфирных масел), снижение затрат на экстрагент, экологически чистая техника и лучшая регулируемая селективность, которую можно легко изменить, настроив температуру экстракции. Эти преимущества были подтверждены на нескольких растениях таких как лавр благородный (*Laurel*) [240], фенхель [241], орегано [242] и дикого перца (*Piper methústicum*) [243], и другие.

Озель и др. [244] изучали экстракцию эфирного масла из фимбры колосистой (*Thymbra spicata*) с учетом влияния нескольких факторов, таких как температура (100, 125, 150 и 175°C), давление (20, 60 и 90 бар) и скорость потока (1, 2 и 3 мл/мин) для динамической экстракции. В этой работе было доказано, что лучшие извлекаемые выходы (3,7%) были получены при 150°C и 60 бар при

скорости потока 2 мл / мин в течение 30 минут. Позже анализ экстрактов с помощью двумерной газовой хроматографии-*TOF*-масс-спектрометрии демонстрирует тип соединений, селективно экстрагированных в указанных условиях. Кроме того, было обнаружено, что эфирные масла фимбры колосистой ингибируют мицелиальный рост некоторых видов грибов [244]

В работе [245] авторы приводят преимущества субкритической водной экстракции по сравнению с обычной жидкостной и сверхкритической экстракцией с использованием CO₂ в обработке различного растительного сырья. Данные представлены в таблице 5.3.

Таблица 5.3 – Преимущества СКВЭ при обработке растительного сырья [215]

Растительное сырье	Оптимальные условия	Сравнительные методы	Преимущества СКВЭ
Лавровые листья	150°C, 5 МПа, 2 мл/мин	Экстракция (CH ₂ Cl ₂) и жидкостная дистилляция	Время экстракции меньше, более качественное масло, более селективный метод, меньшая стоимость, меньше потерь
Чабер и перечная мята	100-175°C, 6-7 МПа, 1 мл/мин	Сверхкритическая экстракция (CO ₂)	Время экстракции меньше, селективный для окислителей (не парафины и растительные продукты)
Орегано	125°C, 2 МПа, 1 мл/мин	Жидкостная дистилляция	Быстрее, более эффективный, дешевле
Гинкгобиола	Комнатная температура, 10,1 МПа, 1,5-2 мл/мин	Кипящий этанол, метанол, вода и ацетон	Хорошо применим для термически чувствительных соединений
Лайм настоящий	130°C, > 2 МПа, 1 мл/мин	Экстракция (CH ₂ Cl ₂ и гексан) и жидкостная дистилляция	Наиболее эффективный для окислителей

В работе [246] авторы проводили субкритическую экстракцию антоцианов (пигменты многих фруктов, цветов и овощей, ответственных за их красные, синие и фиолетовые цвета) из черной моркови при температуре от 50 до 150 °C в условиях подкисления воды серной, лимонной и молочной кислотой. Подкисленная вода находилась под давлением 5 МПа. Эксперименты, которые

проводились под давлением выше этого значения, показали, что процесс экстракции не улучшался. Поддержание постоянной температуры экстракции при увеличении давления от 5 до 10 МПа не воздействовало на диэлектрическую проницаемость воды; тогда как увеличение температуры от 50 до 150 °С привело к уменьшению от 70 до 44. Температуры экстракции выше 100 °С привели к уменьшению количества извлеченного антоциана. При температуре экстракции 150 °С и с водой, подкисленной серной кислотой, общая сумма извлеченных антоцианов уменьшалась до 20 % в стандартных образцах. Кроме того, наблюдалось увеличение процента полимеризации красителя почти в три раза, и приблизительно 15-кратное увеличение степени спекания по сравнению со стандартным экстрактом. Во время экстракции антоцианов с использованием воды при повышенном давлении, подкисленной лимонной кислотой при 120°С, наблюдалось значительное сокращение количества извлеченного антоциана, 63 % от стандарта, по сравнению с экстракцией при 100 °С. В этом случае, наблюдалось 1,5-кратное увеличение полимеризации и спекания. Оптимальные температуры экстракции для антоцианов были намного ниже, 40-60 °С, с использованием подкисленной смеси метанол/вода в условиях жидкостной экстракции при повышенном давлении. С учетом этих исследований, эксперименты были выполнены при температурах 50, 75 и 100 °С под давлением 5 МПа. Вода, подкисленная серной кислотой, проявляла самую низкую эффективность экстракции, которая сопровождалась высокой полимеризацией пигмента и спеканием. Степень спекания была чрезвычайно высока при 100 °С. В отличие от экстракции с серной кислотой процент полимеризации уменьшался с увеличением температуры экстракции и увеличивалась относительная оптическая плотность, тогда как степень спекания оставалась низкой. Серная кислота, которая является неорганической кислотой, может ускорять реакции сгорания при высоких температурах в отличие от лимонной кислоты. Наблюдалось, что эффективности экстракции для всех трех кислот были похожи при 50 °С. Подобные результаты наблюдались при 75°С для лимонной и молочной кислот, значительно более высокая эффективность экстракции для

молочной кислоты наблюдалась при 100 °С. Экстракты, полученные с использованием серной кислоты, показали высокую степень полимеризации вместе с возрастающей степенью спекания, подтверждающего разложение антоцианов при увеличении температуры. Более высокая эффективность экстракции антоцианов наблюдалась при повышенных температурах, наряду с низкой относительной полимеризацией и спеканием при добавлении молочной кислоты, дающей лучшие результаты по сравнению с другими органическими кислотами.

В работе [247] авторы проводили экстракцию листьев эвкалипта при температуре 300°C, 200°C, и 160°C. Первоначальное давление 3,0 МПа использовалось при каждой экстракции, и позже увеличивалось постепенно. Максимальные давления, которые наблюдались в условиях вышеупомянутых температур, составляли 7,20, 4,91, и 4,35 МПа, соответственно. Образец, подверженный экстракции под действием субкритической воды при 160°C, был выбран для дальнейшего исследования из-за его сравнительно высокого выхода и четких и концентрированных пятен, которые наблюдались при использовании тонкослойной хроматографии.

Эффективность обработки субкритической водой сравнивалась с обычной экстракцией по времени извлечения и измерению их антиоксидантной активности по отношению к пероксинитриту. Выходы извлеченных веществ составляли: 290 мг при субкритической водной экстракции и 312 мг при экстракции с использованием растворителя. Однако, экстракты, полученные при действии субкритической воды, показали антиоксидантную активность в 1,4 раза выше, чем при обычной экстракции.

Антиоксидантная активность экстрактов, полученных при субкритической водной и обычной экстракции, составляли $56,72 \pm 0,94$ (%) и $40,23 \pm 1,20$ (%), соответственно ($n = 3$). По результатам, полученным в исследовании, авторы работы [247] сделали вывод, что обработка субкритической водой без органических растворителей дает сопоставимое количество и качество

экстрактов, определенное по антиоксидантной активности, по сравнению с обычной экстракцией с использованием растворителя.

Разделение и анализ образцов дали три соединения, из которых самый сильный антиоксидант - пирогаллол. Три полученные соединения не содержались первоначально в листьях эвкалипта; скорее они сформировались после гидролиза, термического разложения и реакции восстановления, соответственно.

Из вышесказанного следует, что экстракционное выделение растительных фенолов из природных объектов, в том числе в среде субкритической воды, является весьма перспективным методом получения антиоксидантов. Однако, к настоящему времени отсутствует стандартизированный метод извлечения БАВ в данных

условиях. Поэтому в каждом конкретном случае необходимо детальное изучение процесса экстракции с учетом вида лабораторной установки, на которой осуществляется процесс, температуры, характеристик растительного сырья и т. д.

Ростовские ученые изучали возможность экологически чистого способа экстракции в среде субкритической воды: глауцина и дес-глауцина [248], аралозидов из корня аралии маньчжурской [249], кверцетина из растительного сырья [250], синтеза циклотривератрилена.

Результаты показывают, что экстракция в среде субкритической воды позволяет извлекать кверцетин из горца перечного в 7,6 раз больше, по сравнению с традиционным методом, гидролиз рутина идет без использования кислотных катализаторов, требуемых при традиционных методиках. Разработанная экологически чистая методика изомеризации глауцина до дес-глауцина в среде субкритической воды позволяет иметь выход 53%. Предложенный подход позволяет развить методики получения широкого спектра фармацевтически приемлемых солей (хлоридов, бромидов, фосфатов, цитратов и др.) дес-глауцина с использованием недорогого, экологически чистого растворителя - субкритической воды.

Для определения оптимальных условий извлечения дигидрокверцетина (ДКВ) субкритической водой в динамическом режиме исследовано содержание экстрагируемого дигидрокверцетина в зависимости от давления и температуры. Результаты представлены в таблице 5.4. [228]

Таблицы 5.4 – результаты экстракции дигидрокверцетина субкритической воды в динамических условиях

п*	T, °C	P, атм.	Содержание ДКВ, мкг/г**
3	<150	77-95	247
2	150-160	70-81	698
5	160-180	81-88	2731
2	180-200	81-88	1686
1	>200	≈84	н/о

*Количество параллельных определений

**Среднее, в перерасчете на массу абсолютно сухой древесины

Результаты исследований показали, что при температуре ниже 150°C, а также выше 180°C) выход дигидрокверцетина уменьшается в несколько раз. Снижение содержания ДКВ при понижении температуры воды ниже 150 °C, вероятно обусловлено тем, что вода слабее проявляет свои экстракционные свойства. При повышении температуры происходит разрушение дигидрокверцетина, что и было подтверждено в эксперименте со стандартным образцом ДКВ (10 мг образца помещали в картридж и проверяли устойчивость дигидрокверцетина в интервале температур 140 - 200°C в динамических условиях). Оптимальными условиями извлечения дигидрокверцетина субкритической водой являются: температура 160 - 180 °C и давление 78 - 85 атм.

Для сравнения эффективности различных методов экстракции результаты представлены на рисунке 5.7.

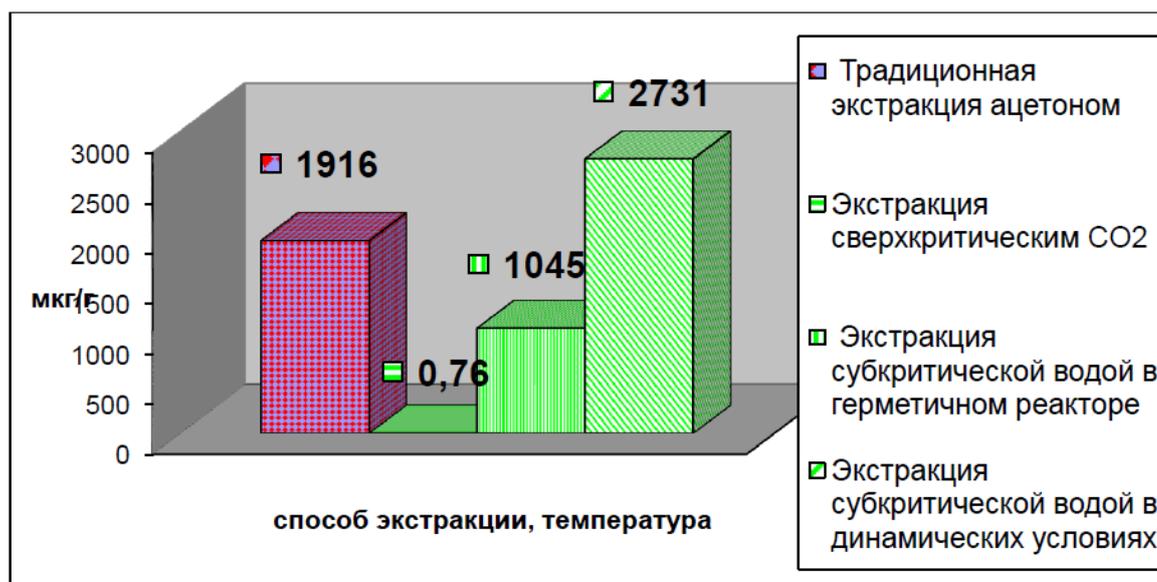


Рисунок 5.7 – Содержание дигидрокверцетина в экстрактах, полученных различными способами

Все расчеты выполнены относительно традиционного метода экстракции. Доля извлечения традиционным методом с использованием ацетона принята за 1.

Результаты сравнительного анализа показали, что экстракция субкритической водой в непрерывном режиме позволяет извлечь в 1,4 раза больше дигидрокверцетина, чем традиционным методом. Возможно, увеличение содержания ДКВ в образцах это результат разрушения гликозидов дигидрокверцетина, поскольку в литературе имеются данные о нахождении ДКВ в древесине в составе гликозида [252].

Скорость процессов в закрытых системах всегда меньше в сравнении с проточными, видимо, поэтому извлечение ДКВ в герметичном реакторе составило всего 56% от традиционной экстракции.

В силу того, что углекислый газ является неполярным соединением, а дигидрокверцетин имеет в своем составе 5 полярных гидроксильных группировок, экстракция сверхкритическим CO₂ оказалась малоэффективна.

Полученные данные по эффективности экстракции модельных биофлаваноидов кверцетина и дигидрокверцетина (в 7,6 раза и в 1,4 раза больше,

соответственно) могут быть объяснены также тем фактом, что содержание полифенолов в фруктах и растениях, которые обычно сообщаются в литературе и взято авторами за единицу эффективности, обычно связывают с количеством извлекаемых полифенолов (ИПФ) в водно-органических экстрактантах (в данном случае, например, метанол для кверцетина). Однако, существенное количество биологически активных соединений, может оставаться в остатке от экстракции как неизвлекаемые полифенолы (НИПФ). Последнее убедительно продемонстрировано в работе [253] «High Contents of Nonextractable Polyphenols in Fruits Suggest That Polyphenol Contents of Plant Foods Have Been Underestimated», появившейся в 2009 году в журнале Американского химического общества J. Agric. Food Chem. 2009, 57, 7298–7303.

Авторы [254] подбор оптимальных параметров проведения процесса экстракции лекарственного растительного сырья в среде субкритической воды осуществляли на основании предварительного изучения влияния условий экстракции (время, температура) на количество экстрактивных веществ. Цель оптимизации была извлечение в данных условиях максимального выхода фенольных соединений, обладающих антирадикальной активностью.

Химический состав солодки голой представлен различными группами биологически активных веществ, среди которых тритерпеновые сапонины, фенольные соединения, моно- и дисахариды, пектины, смолистые вещества, липиды, крахмал, белки и др. Количество фенольных соединений в корне растения может достигать 3-4%. Среди фенольных соединений обнаружены 27 флавоноидов – ликвиритин, изоликвиритин, ликуразид, уралозид и др. Флавоноиды, содержащиеся в солодке голой, представлены флавонолами, халконами и их изоформами. Препараты солодки голой широко применяются в терапевтических целях [255].

Выделение экстрактивных веществ из корней солодки в субкритических условиях проводили в стационарном реакторе, при температуре 100, 120 и 150 °С в течение 10 - 40 минут. В УФ-спектре полученного в среде субкритической воды водного экстракта корней солодки, представленном на рисунке 5.8,

имеются две полосы поглощения, свидетельствующие о присутствии в экстракте фенольных соединений. Полоса поглощения с максимумом в области 250-270 нм (полоса II) свидетельствует о присутствии в экстракте соединений ароматического ряда. Наличие в УФ- спектре широкой полосы поглощения с максимумом в области 300-400 нм (полоса I) указывает на присутствие флавоноидов [256].

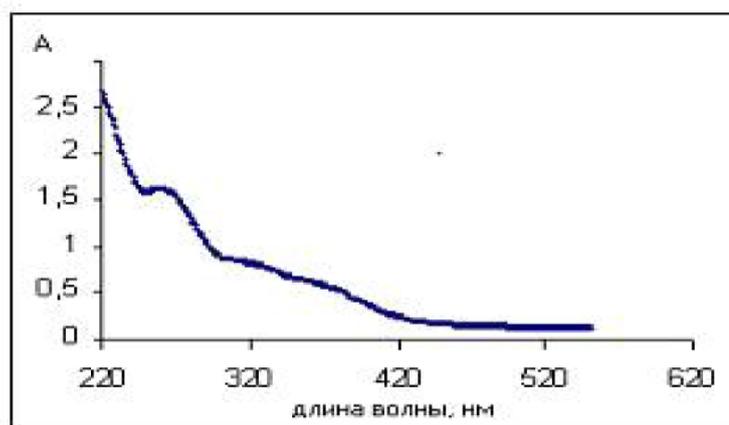


Рисунок 5.8 – УФ-спектр водного экстракта солодки голой, полученного в среде субкритической воды. Т-293К

Результаты количественного определения фенольных соединений (%) в водных экстрактах корней солодки, полученных при разных условиях, представлены в таблице 5.5. Как видно из таблицы 5.5, повышение температуры (T) экстракции от 100 до 120°C приводит к увеличению выхода фенольных соединений. Повышение температуры экстракции до 150°C оказалось не целесообразным: выход фенольных соединений составил около 2,5 %. Низкий выход фенолов при этой температуре может быть обусловлен протеканием побочных реакций, связанных с изменением состава извлекаемых веществ. Увеличение продолжительности экстракции (t) от 10 до 40 минут также не приводит к увеличению количества фенолов в экстракте.

Таблица 5.5 – Зависимость выхода фенольных соединений (в пересчете на танин) от температуры и продолжительности процесса экстракции

t, мин	T, °C	10	20	30	40
100		3,50	2,19	2,62	2,33
120		4,08	2,61	1,89	2,18

Максимальное извлечение флавонолов (%) (табл. 5.6) наблюдается при температуре 100°C и не изменяется с увеличением продолжительности экстракции.

Таблица 5.6 – Зависимость выхода флавоноидов (в пересчете на кверцетин) от температуры и продолжительности процесса экстракции

t, мин	T, °C	10	20	30	40
100		0,43	0,43	0,44	0,37
120		0,40	0,37	0,28	0,28

Максимальный выход редуцирующих углеводов (%) (табл. 5.7) наблюдается при температуре 120 °C с продолжительностью экстракции 10-20 минут.

Таблица 5.7 – Зависимость выхода редуцирующих углеводов от температуры и продолжительности процесса экстракции

t, мин	T, °C	10	20	30	40
100		4,02	3,81	4,18	4,07
120		4,01	4,68	3,77	2,86

Таким образом, было установлено, что наиболее полное извлечение фенольных соединений (4,08 %) из корней солодки достигается экстракцией в субкритических условиях при температуре 120 °С в течение 10 минут. Выход флавонолов (в пересчете на кверцетин) при данных условиях составил 0,40 %, выход редуцирующих углеводов – 4,01 %.

Сравнительный анализ качественного и количественного состава ряда растительных экстрактов из листьев и цветков боярышника кроваво-красного (*Crataegus sanguinea Pall.*), цветков липы сердцевидной (*Tilia cordata Mill.*), бессмертника песчаного (*Helichrysum arenarium L.*), ромашки аптечной (*Matricaria recutita L.*) и травы зверобоя продырявленного (*Hypericum perforatum L.*), полученных в среде субкритической воды, и оценке их антирадикальной активности был выполнен в работе [226].

Выбор растительного сырья обусловлен высоким содержанием в данных растениях фенольных соединений, которые являются эффективными ингибиторами процессов окисления.

Экстракцию в субкритических условиях проводили следующим образом: навеску измельченного растительного сырья помещали в реактор из нержавеющей стали, куда добавляли бидистиллированную воду в соотношении сырье: бидистиллят = 1:10. Реактор герметично закрывали и выдерживали при температуре 393 К в течение 10 минут. После охлаждения реактора до комнатной температуры его содержимое переносили на стеклянный фильтр и последовательно обрабатывали водой, этанолом, этилацетатом и гексаном. Количество извлеченных веществ характеризовали величиной сухого остатка, количественное содержание в экстрактах фенольных соединений (в перерасчете на танин) определяли перманганатометрическим методом, содержание флавоноидов (в перерасчете на рутин). Качественный анализ экстрактов проводили методами УФ-спектроскопии на спектрофотометре «*Helios-γ*» и ИК-спектроскопии на ИКФурье-спектрофотометре «*Tensor-27*». Антирадикальную активность полученных экстрактов оценивали, изучая кинетику реакции взаимодействия их водо- и этанольнорастворимой фракций со свободным

стабильным радикалом дифенилпикрилгидразилом (ДФПГ). Изменение концентрации ДФПГ определяли спектрофотометрическим методом при температуре 290К. Молярный коэффициент поглощения этанольного раствора ДФПГ при длине волны 518 нм равен 5719 л/моль·см. Концентрация растворов сухих остатков экстрактов составляла 0,2-0,3 г/л, концентрация этанольного раствора ДФПГ $\frac{3}{4}$ 0,0197г/л (или $0,5 \times 10^{-4}$ моль/л).

Количественное содержание веществ, извлекаемых в среде субкритической воды, представлено в таблице 5.8.

Таблица 5.8 – Количественное содержание веществ, извлекаемых в среде субкритической воды

Экстракт	Сухой остаток*, %				
	вода	этанол	этилацетат	гексан	суммарный выход
Боярышник	26,93	3,43	1,93	0,72	33,01
Липа	22,59	2,57	1,51	0,44	27,11
Бессмертник	22,44	3,85	1,06	0,44	27,79
Зверобой	17,73	5,67	2,67	0,42	26,49
Ромашка	30,36	4,04	2,78	0,59	37,77

* в перерасчете на воздушно-сухое сырье

Как видно из приведенных в таблице 5.8 данных, экстракция в данных условиях позволяет извлекать из растительного сырья до 38% веществ различной химической природы. Максимальным выходом сухого остатка характеризуются водорастворимые фракции полученных экстрактов (17-30%), выход сухого остатка этанольной фракции составляет (3-6%), выход веществ, растворимых в этилацетате $\frac{3}{4}$ (1-3%), минимальным содержанием экстрактивных веществ характеризуется гексановая фракция (0,4-0,7%).

В УФ-спектрах водных фракций всех исследуемых экстрактов, представленных на рисунке 5.9, имеются полосы поглощения с максимумами при 250-270 нм (полоса II), что свидетельствует о присутствии соединений ароматического ряда.

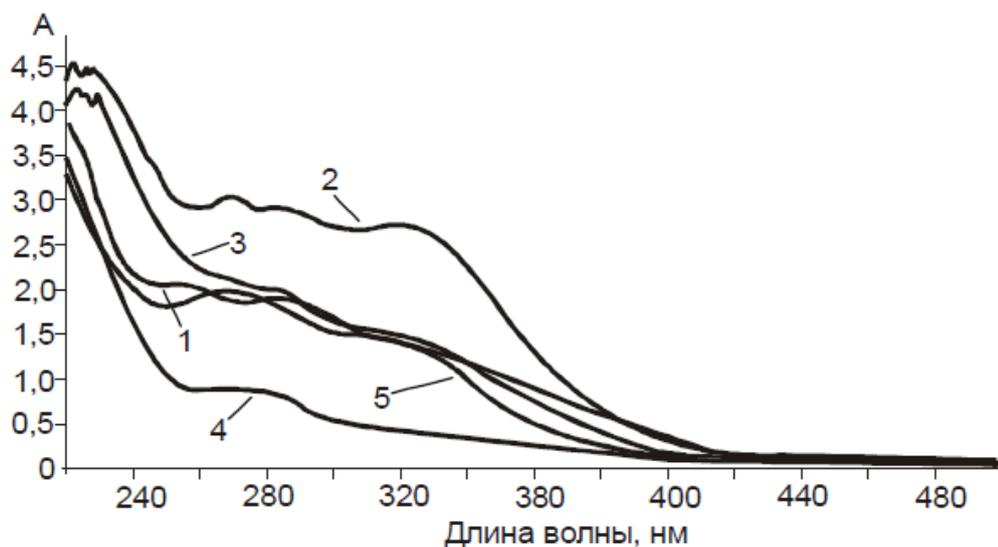


Рисунок 5.9 – УФ-спектры водорастворимых фракций растительных экстрактов: 1 – бессмертника, 2 – боярышника, 3 – зверобоя, 4 – липы, 5 – ромашки, $T = 293\text{K}$

В УФ-спектрах водных фракций боярышника, бессмертника, зверобоя, ромашки также имеются широкие полосы поглощения с максимумами в области 300-350 нм (полоса I), что является характерным для различных групп флавоноидов. Две полосы поглощения с максимумами в указанных диапазонах обнаруживаются также в УФ-спектрах этанольной (рис. 5.10) и этилацетатной фракций исследуемых экстрактов.

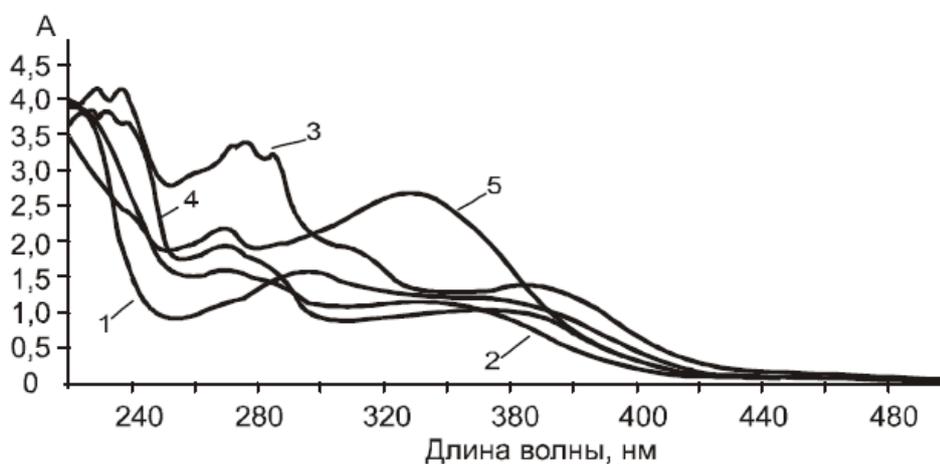


Рисунок 5.10 – УФ-спектры этанольнорастворимых фракций растительных экстрактов: 1 – бессмертника, 2 – боярышника, 3 – зверобоя, 4 – липы, 5 – ромашки., $T = 293\text{K}$

При добавлении ко всем извлечениям раствора хлорида алюминия, который используют в качестве комплексообразователя для обнаружения флавоноидов, батохромный сдвиг полосы I имел место только в УФ-спектрах этанольных фракций. Смещение длинноволнового максимума поглощения при добавлении AlCl_3 на 50-70 нм свидетельствует о присутствии соединений с орто- и пероксикарбонильными группами, к которым относятся флавонолы и флавоны, их гликозиды.

В УФ-спектре этилацетатных фракций экстрактов также обнаруживаются полосы поглощения с максимумами при 400-500 нм, что указывает на присутствие в них соединений с сопряженными двойными связями. В УФ-спектрах этилацетатной и гексановой фракций имеются полосы поглощения с максимумом при 670 нм. Наличие этих полос поглощения свидетельствует о присутствии каротиноидов и хлорофилла, которые в случае экстракции водой традиционным методом не извлекаются.

ИК-спектры фракций экстрактов, полученных с помощью разных растворителей, тоже отличаются. На рисунке 5.11 представлены ИК-спектры водо- и этанольнорастворимой фракций экстракта травы зверобоя). В ИК-спектрах всех экстрактов имеется полоса поглощения с максимумом при 3400 см^{-1} , что указывает на наличие соединений с фенольным гидроксилом. Ей соответствует интенсивная полоса поглощения с максимумом при 1410 см^{-1} , отнесенная к деформационным колебаниям связи ОН в фенольных соединениях.

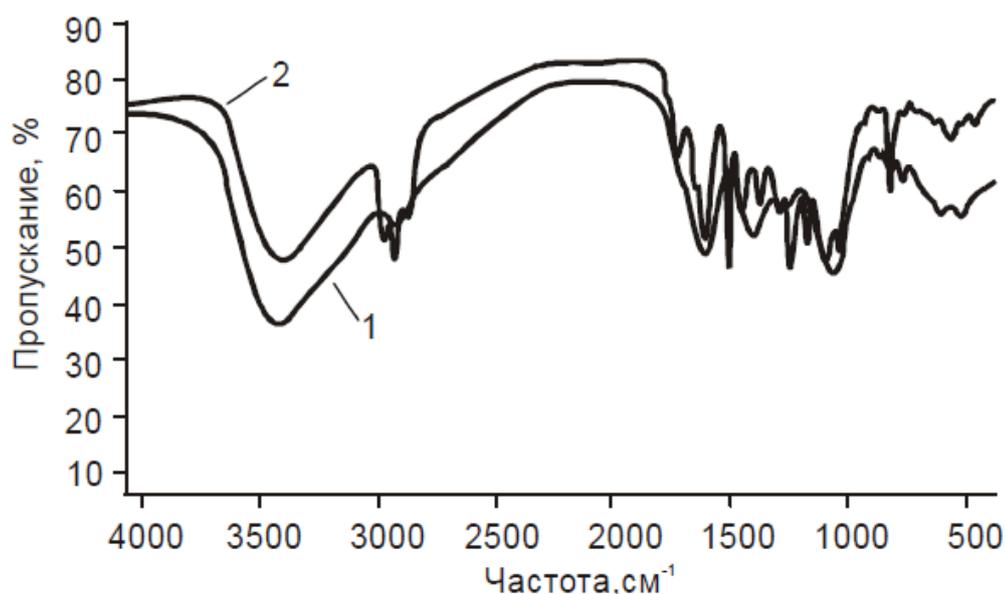


Рисунок 5.11 – ИК-спектры экстрактов зверобоя: 1 – водорастворимой фракции, 2 – этанольнорастворимой фракции, таблетки КВr, T = 293K

В области спектра от 3000 до 2700 cm^{-1} отмечается основной максимум при 2920 cm^{-1} с плечом 2960 cm^{-1} и дополнительный максимум при 2846 cm^{-1} . Полосы поглощения при 2960, 2920, 2846 cm^{-1} обусловлены валентными колебаниями алифатических CH_3 -, CH_2 -групп, соответственно. Им отвечают полосы поглощения при 1455 cm^{-1} и при 1378 cm^{-1} , относящиеся к алифатическим деформационным колебаниям. Причем интенсивность этих полос поглощения в ИК-спектрах этанольных фракций экстрактов значительно выше, чем в ИК-спектрах водных. Кроме того, в ИК-спектрах этанольных фракций на основной алифатической полосе проявляется плечо с максимумом при 3010 cm^{-1} , обусловленное колебаниями C-H связи в ароматических кольцах в молекулах, в которых присутствуют также алифатические цепи.

Четкие полосы поглощения с максимумами при 1610 cm^{-1} и 1510 cm^{-1} были отнесены к валентным колебаниям связи C=C бензольного кольца (в ИК-спектре этилацетатной фракции боярышника эти полосы не обнаруживаются).

Полосы поглощения с максимумами при 1740-1710 cm^{-1} и при 1655 cm^{-1} , относящиеся к валентным колебаниям карбонильной группы, обнаруживаются только в ИК-спектрах этанольной и этилацетатной фракций. Полоса поглощения

при 1740 см^{-1} была отнесена к валентным колебаниям карбоксильной группы. Полосы поглощения с максимумами при 1655 см^{-1} была отнесена к колебаниям карбонильной группы γ -пирона.

В области $1300\text{--}900\text{ см}^{-1}$ выделяются полосы поглощения с максимумами при 1260 см^{-1} и при 1075 см^{-1} , отнесенные к валентным колебаниям С-О связи в простых ароматических эфирах и свидетельствующие о наличии в спирторастворимых фракциях соединений с метоксильными группами. Полосы поглощения с максимумами в области $1100\text{--}1010\text{ см}^{-1}$ были отнесены к валентным колебаниям С-О связи в спиртовых группировках, входящих в состав углеводных компонентов.

Исходя из данных спектрального анализа полученных фракций, можно предположить, что в водные фракции содержат в основном простые фенолы и восстановленные формы флавоноидных соединений, углеводные компоненты; в составе этанольнорастворимой фракции, очевидно, присутствуют флавоноиды (флавоны и флавонолы, их гликозиды), фенолкарбоновые кислоты, метоксилированные производные этих соединений.

Результаты количественного определения содержания фенольных соединений в водной и этанольной фракциях экстрактов представлены в таблице 5.9.

Из таблицы 5.9 следует, что количество извлекаемых субкритической водой водорастворимых фенольных соединений выше по сравнению с количеством фенолов, растворимых в этаноле (кроме экстракта боярышника). Максимальным содержанием водорастворимых фенольных соединений характеризуется водная фракция экстракта ромашки, минимальным $\frac{3}{4}$ водная фракция экстракта боярышника. Максимальным содержанием фенольных соединений, растворимых в этаноле, характеризуется экстракт зверобоя, минимальным $\frac{3}{4}$ экстракт липы. Максимальное содержание флавонолов содержится в этанольной фракции зверобоя, минимальное $\frac{3}{4}$ в липе.

Таблица 5.9 – Содержание фенольных соединений в водной и этанольной фракциях экстрактов

Экстракт	Содержание фенольных соединений*, %		Содержание флавоноидов*, %	
	водная фракция	этанольная фракция	водная фракция	этанольная фракция
Боярышник	0,88	1,29	0,41	0,49
Липа	3,19	0,49	0,23	0,31
Бессмертник	2,51	0,83	0,29	1,48
Зверобой	2,71	2,35	0,46	1,84
Ромашка	5,30	1,45	-	0,80

* в перерасчете на воздушно-сухое сырье

Авторы пришли к выводу, что экстракция в среде субкритической воды позволяет извлекать из растительного сырья до 38% веществ различной химической природы, среди которых присутствуют фенольные соединения. Водорастворимые фракции полученных экстрактов содержат простые фенолы и восстановленные формы флавоноидных соединений, углеводные компоненты; в составе этанольнорастворимых фракций обнаружены флавоны и флавонолы, их гликозиды, фенолкарбоновые кислоты, метоксилированные производные этих соединений. Водо- и этанольнорастворимые фракции всех растительных экстрактов обладают антирадикальной активностью (АРА). АРА водных фракций экстрактов разных растений практически одинакова ($k \approx 0,1 \text{ с}^{-1}$), АРА этанольных фракций изменяется в пределах ($k \approx 0,03-0,44 \text{ с}^{-1}$).

Авторы [257] извлекали гемицеллюлозу из масла пальмовых листьев (*Elaeis Guineensis Jacq.*), которое содержит около 30,4% гемицеллюлозы, с помощью СКВЭ при различном давлении, температуре и времени реакции. Процесс исследовался при воздействии температуры от 170°C до 200°C, времени реакции от 5 до 20 мин, давлении от 3,4 МПа до 5,5 МПа.

Чтобы исследовать влияние температуры на выход гемицеллюлоз, процесс экстракции проводили с использованием различной температуры экстракции 170°C, 180°C, 190°C и 200°C, в то время как другие параметры фиксировались следующим образом: время 10 мин и давление 4,1 МПа. Как показано на рисунке

1А, возрастает тенденция к извлечению гемицеллюлоз от 170 до 200°C. Однако, эти результаты показали, что существенного влияния на выход гемицеллюлоз не было, если температура была выше 190°C.

На рисунке 1В показано влияние давления на выход гемицеллюлоз, в то время как другие параметры фиксировались следующим образом: температура 190°C и время 10 мин. В диапазоне 3,4 – 5,5 МПа для давления существенные различия существовали между 3,4 МПа, 4,1 МПа, 4,8 МПа и 5,5 МПа. Выход гемицеллюлоз значительно увеличился с 22,56% до 65,62% при увеличении давления от 3,4 МПа до 4,1 МПа.

Время экстракции было еще одним фактором, который влиял на эффективность экстракции и селективность жидкости. Сообщалось, что длительное время экстракции благоприятствовало производству полисахаридов [262]. С другой стороны, чрезмерное удлинение времени экстракции может вызвать изменение структуры молекул полисахаридов [263]. Результаты показали, что возрастает тенденция к получению гемицеллюлоз с увеличением времени в интервале 5-10 мин (рис. 5.12 С). Статистический анализ показал, что существенные различия существуют в течение 5 мин, 10 мин и 15 мин, а также среди 5 мин, 10 мин и 20 мин ($P < 0,05$), но не было существенной разницы между 15 мин и 20 мин ($P > 0,05$). Таким образом, время 10 мин благоприятно для извлечения гемицеллюлоз.

Результат исследований показал, что СКВЭ с успехом может применяться для того, чтобы максимизировать выход гемицеллюлозы, максимальный выход которой из пальмового масла (69,60%) был получен при экспозиции 10 минут, давлении и температуре 4,1 МПа и 190°C соответственно.

Ученые из Республики Корея извлекали фармакологический активный компонент, мангиферин, из Фалерии крупноплодной (*Mahkota Dewa*), лекарственного растения, широко применяемого в народной медицине, с использованием субкритической водной экстракции [258]. *Mahkota Dewa* – лекарственное растение, широко применяемое в народной медицине, широко распространено в южно-азиатских странах. Три различных жидких

растворителя, вода при комнатной температуре, этанол и метанол, были использованы параллельно в исследованиях.

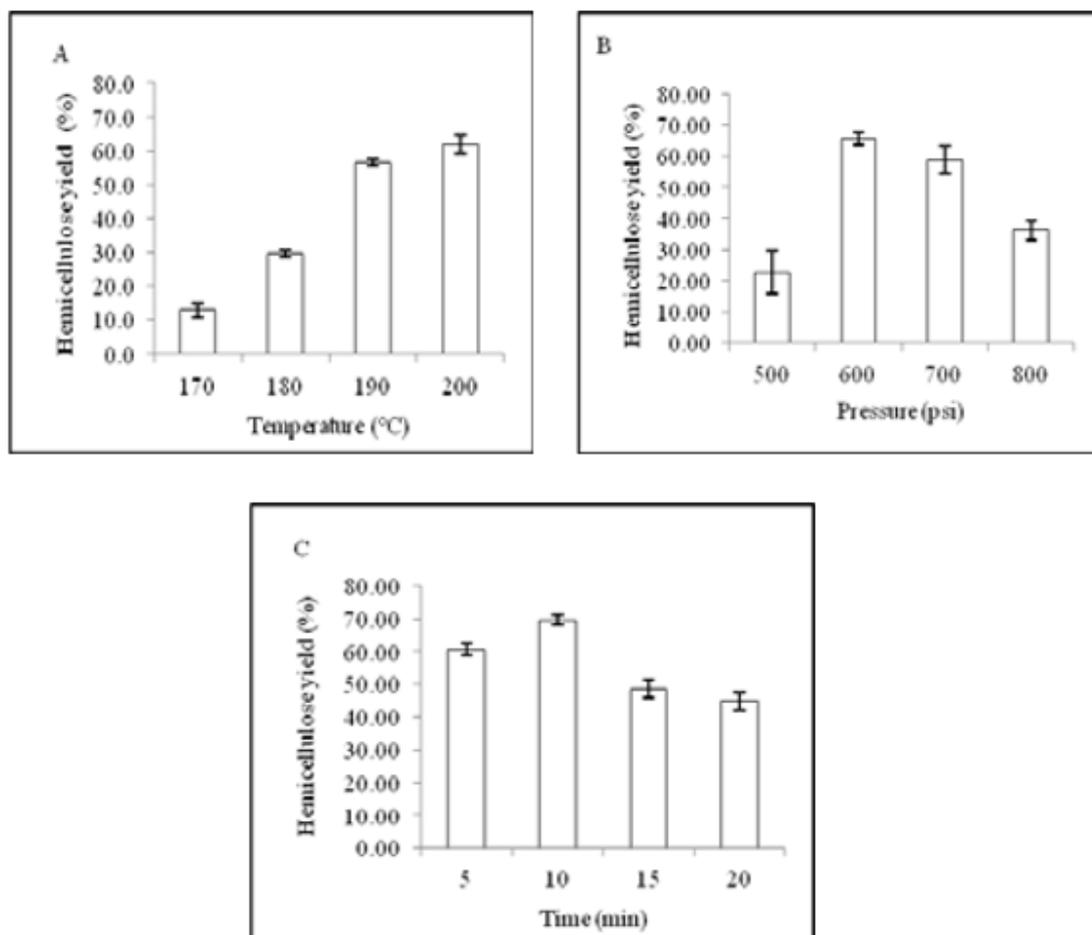


Рисунок 5.12 – Эффект от температуры (А), давления (В) и времени (С) на выход гемицеллюлозы

Субкритическая водная экстракция проводилась при температурах 323-423 К, давление в диапазоне 0,7-4,0 МПа и время экстракции в пределах 1-7 ч. Выход экстракта мангиферина измеряли с использованием высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ). Выход извлечения был в сильной зависимости от температуры и слабо зависел от давления экстракции. Выход мангиферина повышалась при увеличении температуры, возможно, за счет уменьшения полярности субкритической воды при более высокой температуре. При оптимальном режиме экстракции 373 К, 4,0 МПа и времени экстракции 5 ч, выход экстракта мангиферина составлял 21,7 мг/ г. Это значение было близко к

выходу экстракта с метанолом (25,0 мг/г) и выше, чем у воды (18,6 мг / г) или этанола (13,2 мг / г) при их температуре кипения.

Таким образом, мангиферин может эффективно извлекаться из Фалерии крупноплодной экологически безопасной, нетоксичной субкритической водой.

Работа [259] посвящена исследованиям деградации и экстракции терпена из базилика и ореганолистья с использованием субкритической воды. В первой части работы исследовались пять терпенов на стабильность: α -пинен (*α -pinene*), лимонен (*limonene*), камфора (*camphor*), цитронеллол (*citronellol*) и карвакрол (*carvacrol*) в условиях субкритической экстракции. Исследования устойчивости проводились при четырех различных температурах (100, 150, 200 и 250°C) с двумя различными выдержками (30 и 300 мин). Деградация терпенов увеличивалась с повышением температуры. Длительность времени экспозиции при каждой температуре нагрева также приводила к уменьшению стабильности терпенов. Восстановление терпенов определяли путем проведения субкритической водной экстракции песка, покрытого терпенами. При 100°C устойчивость терпенов обычно составляет от 70 до 80%. Устойчивость терпена уменьшалось с повышением температуры воды из-за более низкой стабильности терпенов.

После исследований деградации и стабильности терпенов были исследованы листья базилика и орегано, используя субкритическую воду при 100 и 150°C.

Концентрации каждого терпена в субкритическом водном экстракте обычно варьировались от количества следов до 65 мг терпенов на / г травы. Однако концентрация карвакрола (*carvacrol*) в экстракте орегано – субкритическая вода при 150°C было найдено до 4270 мг карвакрола (*carvacrol*)/ г орегано.

Другие авторы также сообщали о некоторых методах зеленой экстракции терпенов из листьев базилика и орегано [260, 261, 262-266].

Эти методы включают сверхкритическую экстракцию жидкости [262-265], не содержащую растворителей, микроволновую экстракцию [266], и

субкритическую водную экстракцию [260, 261]. Среди этих методов извлечения терпенов из трав, таких как базилик и орегано, представляет особый интерес субкритическая экстракция, поскольку экстрагирование происходит при температуре воды около 100°. При такой температуре имитируется процесс приготовления пищи на кухне. Таким образом, найденные терпены в экстракте субкритической воды могут отражать процесс, а также количество активных ингредиентов найденный в супе, приготовленном с листьями базилика или орегано.

Смесь терпена с водой нагревали в течение 30 или 300 мин для оценки кинетическое влияние на деградацию терпена в субкритической воде.

Эксперимент проводили в сосудах из нержавеющей стали объемом 7мл (9см x 1см диаметр). По 5 мг терпена добавляли в каждый сосуд.

Система извлечения показана на рисунке 5.13. Система состоит из печи, двух шприцевых насосов и нескольких клапанов для отключений. Деионизированную воду продували гелием до тех пор, когда она заполнялась в водяной насос. Все эксперименты проводились троекратно.

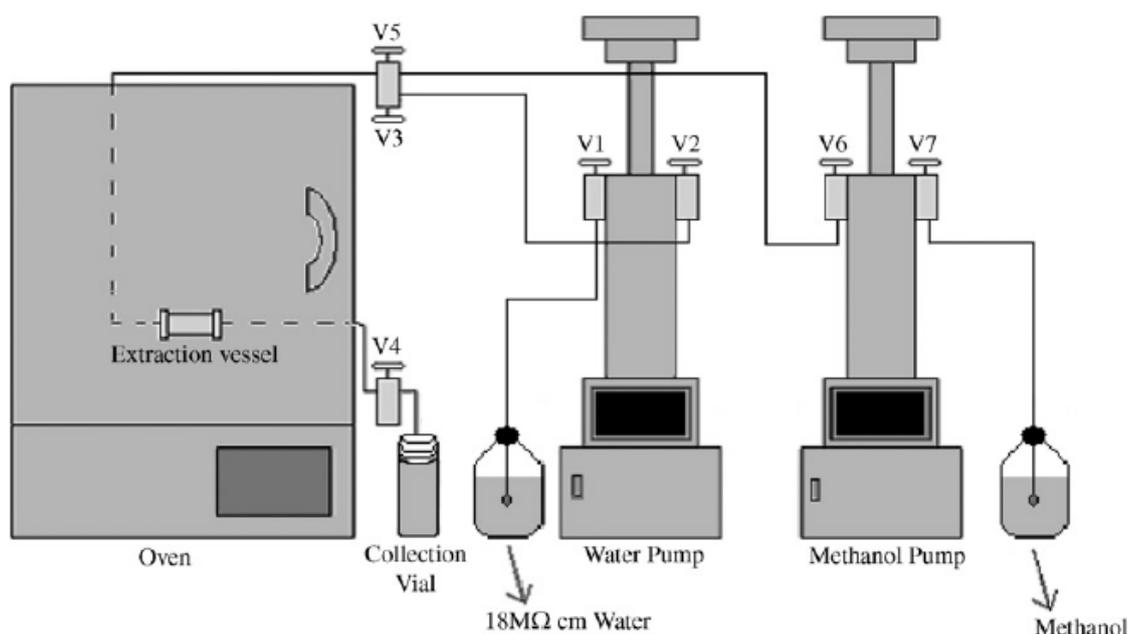


Рисунок 5.13 – Принципиальная схема системы субкритической водной экстракции

Чтобы оценить устойчивость терпенов в субкритической воде эксперименты проводились при широком диапазоне температур (100-250⁰С). Для оценки кинетики деградации терпенов эксперименты проводились при разных экспозициях от 30 до 300 мин. На рисунке 5.14 показаны данные деградации терпенов для экспериментов с 30-минутным временем нагрева, на рисунке 5.15 – для экспериментов с 300-минутным временем нагрева

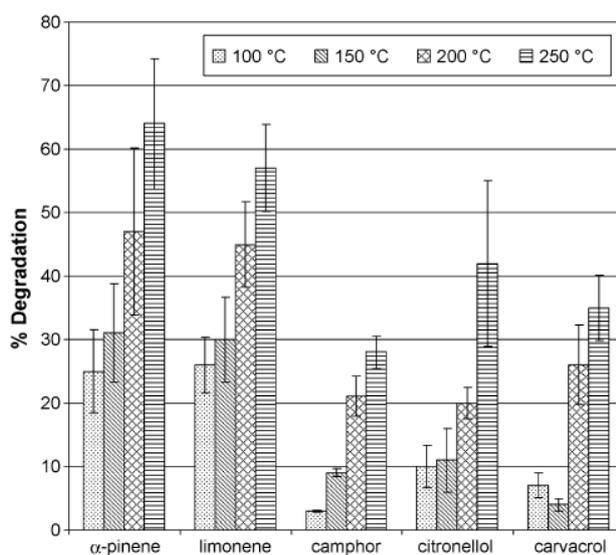


Рисунок 5.14 – Влияние температуры на устойчивость терпена в воде при разных температурах в течение 30 минут времени нагрева

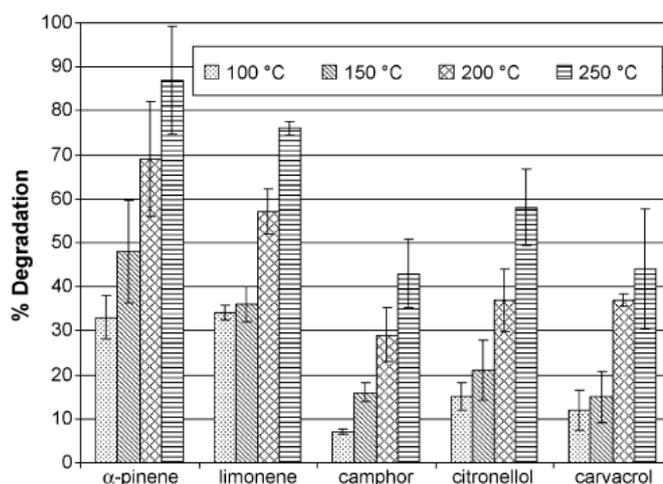


Рисунок 5.15 – Влияние температуры на устойчивость терпена в воде при разных температурах в течение 300 минут времени нагрева

Исследователи обращают особое внимание на температурный эффект при восстановлении. Несмотря на значительное снижение восстановления при 200°C, восстановление очень похоже на 100 и 150°C, как показано на рисунке 5.16.

Субкритическая водная экстракция травами базилика и орегано проводилась только при 100 и 150°C, поскольку более высокие температуры вызвали значительные деградация терпенов и снижение их извлечения, как обсуждалось выше. Особый интерес представляет извлечение при 100°C потому что он очень похож на процесс приготовления супов.

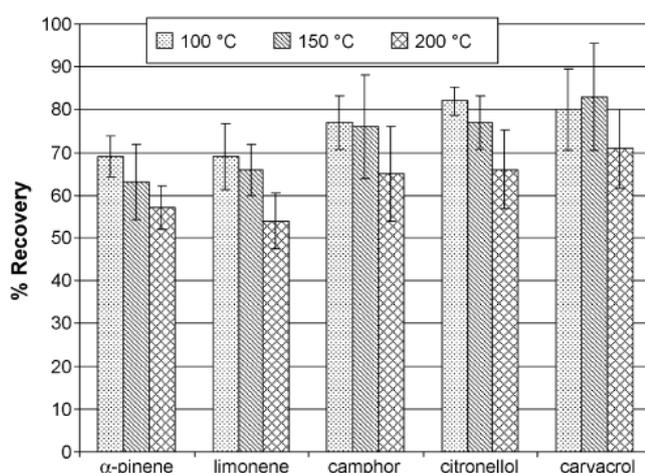


Рисунок 5.16 – Восстановление терпена после субкритической водной экстракции при различных температурах.

На рисунке 5.17 показана хроматограмма для субкритического водного извлечения терпенов из базилика при 100°C.

При субкритической водной экстракции орегано получены аналогичные результаты. Только количество следов камфоры и цитронеллол были обнаружены в орегано-водных экстрактах как при 100, так и 150 °C.

Следует отметить, что карвакрол имел чрезвычайно высокую концентрацию (4270 мг/ г орегано) в водном экстракте при 150 °C.

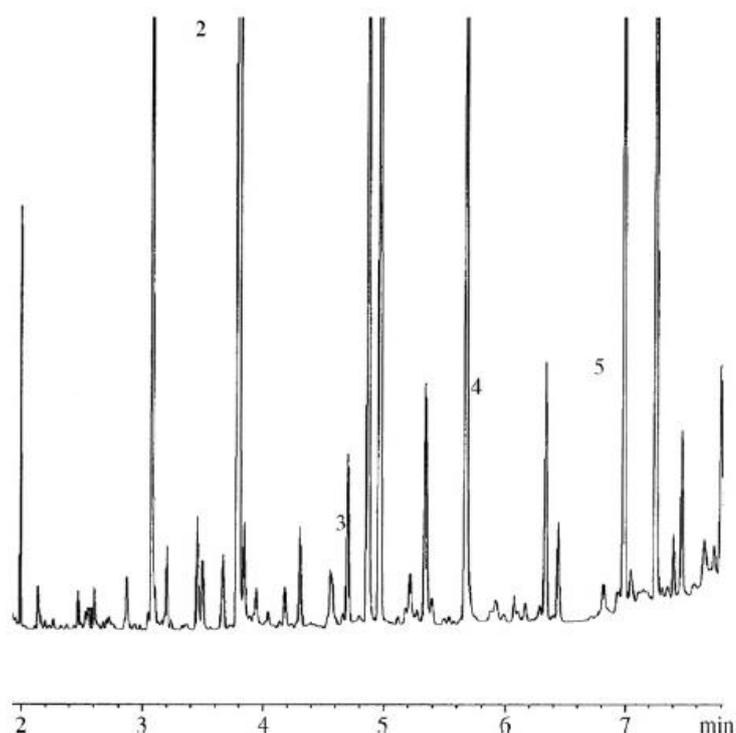


Рисунок 5.17 – Хроматография субкритической водной экстракции базилика при 100°C. Идентификация пиков: α -пинен (1), лимонен (2), камфора (3), цитронеллол (4) и карвакрол (5)

Таким образом, авторы доказали, что существует явный температурный эффект на устойчивость терпена в воде. Стабильность терпена снижалась с повышением температуры. Для β -пинен и лимонен 25-31% деградировали через 30 мин нагревания при 100 и 150°C. Однако, процентное ухудшение из этих двух терпенов достигало 64% при 250°C. Другие три терпена показали относительно лучшую стабильность в субкритической воде. При или ниже 150°C процентная деградация этих трех терпенов обычно составляли менее 10%; в то время как она увеличивалась до 20-42% при 200 и 250°C. Когда время нагрева достигало до 300 мин, деградация терпена увеличивалась. Температура субкритической воды также влияет на восстановление целевого компонента, и ожидалось при исследовании деградации. В то время как от 70 до 80% терпенов были извлечены после экстракции воды при 100°C, восстановление как правило, уменьшались с повышением температуры из-за ухудшения терпена в воде при более высоких температурах. Как базилик, так и листья орегано экстрагировали с

использованием воды при 100 и 150°C. Кроме карвакрола, концентрации четырех других терпенов, найденные как в базилике, так и в орегано, имеют диапазон от следового количества до 65 г/г травы. Концентрация карвакрола из орегано в экстракте, обработанном при 150 °С было найдено до 4270 мг карвакрола/г орегано. Отсутствие значительного температурного эффекта при СКВЭ терпена наблюдалась при 100 и 150°C. Единственным исключением была более высокая концентрация карвакрола в экстракте орегано при 150°C.

Ученые обнаружили [267], что антоцианы, обуславливая красную, фиолетовую и синюю окраски плодов и листьев растений, являются сильными антиоксидантами. Они связывают свободные радикалы кислорода и препятствуют повреждению мембран клеток. Это положительно сказывается на здоровье органа зрения. Антоцианы оказывают бактерицидное действие – они могут уничтожать различные виды вредоносных бактерий. Антоцианы не могут образовываться в организме человека, поэтому должны поступать с пищей. В сутки здоровому человеку необходимо не менее 200 мг этих веществ, а в случае болезни – не менее 300 мг. Поэтому особенно интересна работа [268]. Авторами приведены показатели экстракции и деградации антоцианов из красного лука, которые были экспериментально изучены в статическом периодическом реакторе при 110°C. Была рассчитана полная кривая экстракции с учетом данных из фактических кривых экстракции и деградации. Было показано, что больше антоцианов, 21-36% в зависимости от вида, может быть извлечено, если не произошло деградации, но для этого требуется увеличить время экстракции.

В первом эксперименте 8,0 г красного лука помещали в реактор периодического действия вместе с 80,0 мл экстракционной жидкости. Температура была установлена равной 110°C, что привело к давлению в нескольких баров внутри закрытого реактора. Перемешивание было установлено на 300 об / мин. Время предварительного нагрева от комнатной температуры до 110°C 8 мин. Что касается отбора проб, один образец (1 мл) предварительно нагревали. Когда предварительный нагрев был закончен, другой образец был вынут, а затем каждые 10 мин, до 100 мин после достижения заданной

температуры (то есть всего 108 мин.время). Перед каждым образцом в 1 мл очищали и отбрасывали, чтобы вымыть остатки прежнего образца. Потери объема за счет сбора проб постоянно компенсировали.

В другом эксперименте 9,0 г красного лука помещали в реактор периодического действия вместе с 90,0 мл экстракционной жидкости. Условия экстракции и предварительного нагрева проводились в эксперименте также как в предыдущих опытах. Через 10 мин времени экстракции реакторный сосуд охлаждали внизу и открывали. Экстракт отбирали из реактора и затем охлаждали до комнатной температуры и быстро фильтровали, чтобы удалить твердые частицы и, таким образом, прекратить процесс экстракции. Далее, чтобы получить экстракт, где происходит только деградация - для исследования деградации проводили следующий эксперимент.

Из отфильтрованного экстракта, полученного выше, добавляли 80,0 мл в периодический реактор. Образец для отправной точки был вынут, затем применялись условия экстракции и предварительного нагрева, как в предварительном эксперименте. Образец (1 мл) вынимали на полпути предварительного нагрева, за которым следует та же процедура отбора проб, что и в предыдущем эксперименте. Однако никаких расчетов не было сделано для компенсации потери объема за счет отбора проб, поскольку изменение объема растворителя для экстракции не влияет на концентрацию экстракта (так твердые вещества удаляли и, таким образом, останавливали процесс экстракции).

В результате экспериментов авторы выдвинули рабочую гипотезу, что общий выход антоцианов (если не происходит деградации) останется постоянным после определенного времени экстракции, при всех доступных переменных процесса экстракции. В действительности фактическая кривая будет функцией, как экстракции, так и деградации. Настоящие кривые экстракции / деградации и деградации могут быть построены отдельно от экспериментов, если эффект разложения скомпенсировать расчетами.

Выведенная общая кривая извлечения, то есть кривая экстракции, скомпенсированная одновременной деградацией, как описано выше. Для оценки

параметра скорости деградации берут любые две точки (*A*) на кривой чистой деградации и последние две точки (*B*) на кривой экстракция / деградация. На рисунке 3 показано, что оба метода, *A* и *B*, дают аналогичные результаты, хотя у них есть свои преимущества и недостатки. Метод *A* основан на эксперименте по деградации, в котором все твердые вещества удалялись при наличии высоких уровней переменного тока и на предположение, что скорость деградации не зависит от твердого содержания.

Однако удаление твердых веществ или растворенных матричных компонентов, может ускорить деградацию и привести к завышению скорости деградации. «Защитный эффект» от растительной матрицы, твердой или растворенной, может быть причиной того, что скорость деградации в реальном образце ниже. В способе *B* константа кинетической скорости была определена с использованием самой последней части кривой экстракции / деградации, предполагая, что экстракция была завершена на этом этапе, и присутствовали только эффекты деградации. Достоинством метода *B* является то, что он отражает несколько более реальную скорость деградации во время фактического процесса экстракции, с матрицей образцов, присутствующей во время деградации.

Эксперимент по деградации, представленный на рисунке 5.18, пунктирной линией, иллюстрирует деградацию цианидина 3 - (6'' - малоноилглюкозид) в экстракте красного лука, полученный из эксперимента выше. Деградация начинается сразу, даже во время 8 минутного предварительного нагрева. Для некоторых соединений, в худшем случае, уровень после предварительного нагрева составляет всего 87% от исходного значения, и после 10 минут экстракции при заданной температуре осталось всего 67%. Эксперименты со стандартом (цианидин-3,5-ди-глюкозидхлорид) показали, что соответствующие значения составляют 70% и 40% остатки, соответственно. Кажется, что растительная матрица имеет «Защитный эффект», который может быть обусловлен извлечением других антиоксидантных видов, которые предотвращают деградацию антоцианов. Эффект защиты также наблюдался в

эксперименте в аналогичных условиях, когда тот же стандарт антоцианов был помещен в периодический реактор с матрицей желтого лука и без нее (пустая матрица, свободная от антоцианов). Было показано, что деградация была быстрее без матрицы в растворе - время достижения 95%-ной деградации стандарта (цианидин-3,5-ди-О-глюкозидный хлорид) было короче без матрицы (60 мин), чем с матрицей (90 мин). Как указывалось ранее, некоторые антоцианы более стабильны, чем другие. В некоторых случаях мы обнаружили, что объяснение для этого может быть, что в реакторе, во время экспериментов, диглюкозилированные виды деградируют до аналогичных, но моноглюкозилированных антоцианов. Таким образом, кажущаяся деградация моноглюкозилированного будет медленнее, так как уровни их получат чистое увеличение на деградации диглюкозилированных. Таким образом, безопасное время пребывания при 110 ° С, без деградации, очень короткое, поскольку деградация происходит уже во время предварительного нагрева.

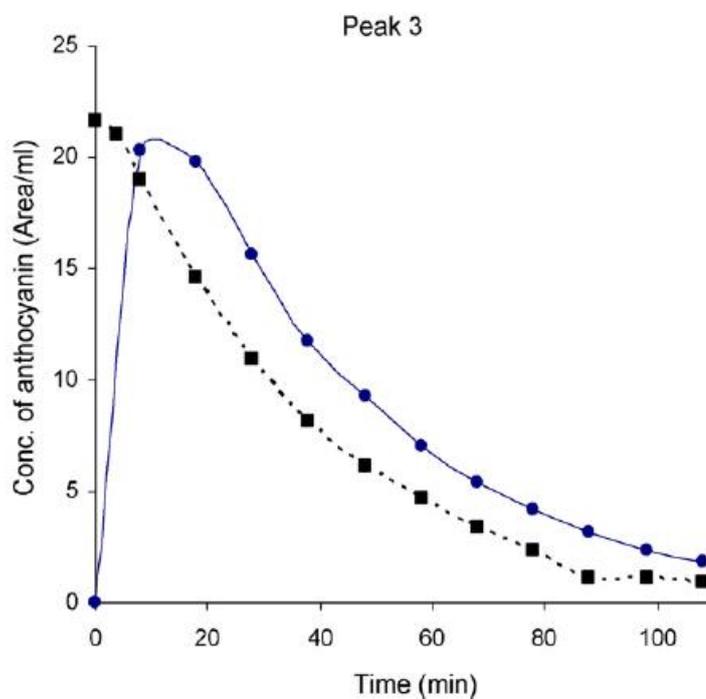


Рисунок 5.18 – Кривая экстракции / деградации (сплошная) и кривая деградации (пунктирная) пика 3, цианидин 3 - (6'' - маланоилглюкозид) при 110 ° С (все точки данных – это результат трехкратных экспериментов)

Таким образом, проведенные эксперименты по экстракции и деградации антоцианов, разделенные расчетами на основе экспериментальных данных, полученный из реактора периодического действия под давлением при 110°C показали, что эффекты экстракции и деградации конкурируют уже сначала процесса извлечения.

На рисунке 5.19 также показаны комбинированные точки данных извлечения / деградации в виде окружностей (три раза) с модельными значениями (рассчитанными для каждой минуты) в виде смежной сплошной кривой. Точки данных деградации показаны как скрещивания (трижды) и соответствующая модель в виде смежной пунктирной кривой.

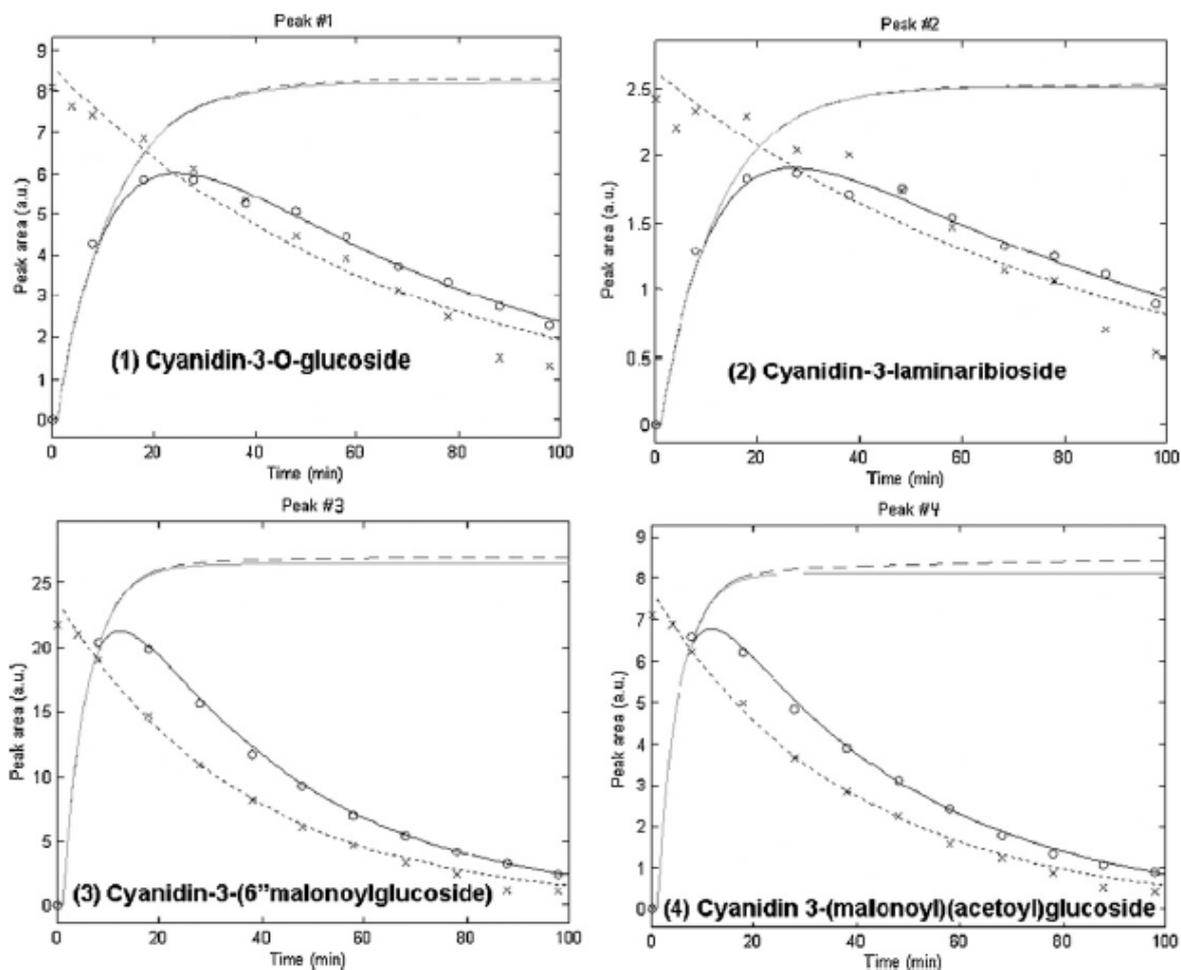


Рисунок 5.19 – Выведенные общие кривые извлечения для четырех основных пиков, рассчитанных двумя разными способами (метод *A*: верхний правый, пунктирный, метод *B*: верхний правый, сплошной)

Полная кривая извлечения, принимая во внимание учет деградации во время экстракции. Было установлено двумя разными методами, что выход антоцианов на 20-35% выше, по сравнению с наблюдаемым пиковым значением, можно получить из красного лука, если избежать деградации. Однако для этого потребуется более длительное время экстракции, чем то, которое необходимо для достижения пикового уровня в наблюдаемых кривых экстракции.

Эхинацея пурпурная (*Echinacea purpurea* L.) широко используется как в народной, так и в традиционной медицине. Препараты на основе эхинацеи пурпурной (настои, настойки и капсулы) используются, как правило, для повышения иммунитета. Их иммуно-стимулирующие свойства связаны с такими биологически активными компонентами, как производные кофеиновой кислоты, алкаамиды, полисахариды и гликопротеиды. Производные кофеиновой кислоты, особенно цикориевая кислота, обладают различными биологически активными функциями, включая защиту коллагена от действия свободных радикалов, противовирусную активность, угнетение вируса иммунодефицита человека. Цикориевая кислота часто используется в качестве маркера для определения лекарственных свойств препаратов на основе эхинацеи пурпурной.

С целью извлечения фитохимических веществ из сухих листьев эхинацеи разработаны экологически чистые методики экстракции фенилпропаноидов на примере кафтаровой кислоты (КК) и цикориевой кислоты (ЦК) в среде субкритической воды [269] как в статическом варианте, так и в динамическом (проточном) режиме.

Методика выполнения эксперимента в статическом варианте: навеску сухих листьев травы эхинацеи пурпурной 0,3 г, помещали в экстрактор из нержавеющей стали емкостью 10 мл, в который добавляли 7 мл дистиллированной воды. Экстрактор герметично закрывали и устанавливали в сушильный шкаф с заданной температурой (точность $\pm 1^\circ\text{C}$) на 1 час. Затем экстрактор охлаждали до комнатной температуры в емкости с проточной холодной водой и оставляли на несколько часов (для полного оседания белковых веществ). Содержимое экстрактора фильтровали через складчатый бумажный

фильтр. Аликвоту экстракта очищали фильтрованием под вакуумом через фильтр 0,45 мкм для последующего анализа с применением метода высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ).

Динамический режим экстракции (проточный) основывается на прохождении через образец сырья воды при повышенной температуре и давлении, достаточном для поддержания воды в жидком состоянии. Навеску среднеизмельченных сухих листьев травы эхинацеи пурпурной ($0,5\text{мм} < d < 1\text{мм}$), массой 0,05 г, помещали в экстракционный картридж из нержавеющей стали (длиной 150 мм и внутренним диаметром 4,5 мм). Предварительно в его нижнюю часть помещали смесь измельченного стекла с размером частиц 0,5 - 1 мм ($V=0,5$ мл) и $<0,5$ мм ($V=0,5$ мл) для предотвращения закупоривания фильтра в коммуникациях системы. Затем соединенный с коммуникациями системы картридж помещали в термостат и нагревали до выбранной температуры при постоянном прохождении потока дистиллированной воды со скоростью 0,6 мл/мин и давлении 80 атм, которое обеспечивается насосом, используемым для ВЭЖХ (тип насоса Eldex labs), в течение заданного отрезка времени. По истечении заданного интервала времени подачу дистиллированной воды под давлением прекращали. Полученный на выходе проточной установки водный экстракт использовали для количественного определения содержания кафтаровой и цикориевой кислот методом ВЭЖХ.

Рабочие стандарты кафтаровой (КК) и цикориевой (ЦК) кислот выделены колоночной хроматографией на силикагеле (Si-60, фирма «Serva») из настойки эхинацеи пурпурной фирмы «ГаленоФарм».

Идентификация рабочих стандартов осуществлялась методом масс-спектрометрии с ионизацией электрораспылением (ИЭР).

Процесс экстракции физиологически активных соединений в среде субкритической воды наиболее полно реализуется в температурном интервале от 100 °С до 200 °С. Повышение температуры приводит к термической деградации

целевых соединений. Поэтому в данной работе подробно изучена температурная зависимость выхода целевых продуктов в диапазоне температур от 80 до 200 °С.

В качестве элюента для экстракции в субкритических условиях использованы: дистиллированная вода и водные растворы этилового спирта (в качестве соразтворителя) различной концентрации (5, 10 и 40 % об.). Результаты количественного анализа экстрактов эхинацеи, которые получены в среде субкритической воды в статическом варианте, представлены на рисунках 5.20 и 5.21.

Установлено, что максимальные значения концентрации целевых соединений КК и ЦК соответствуют области температур 140 °С, а наилучшей средой для экстракции КК и ЦК является водный раствор этилового спирта с концентрацией 5% об.

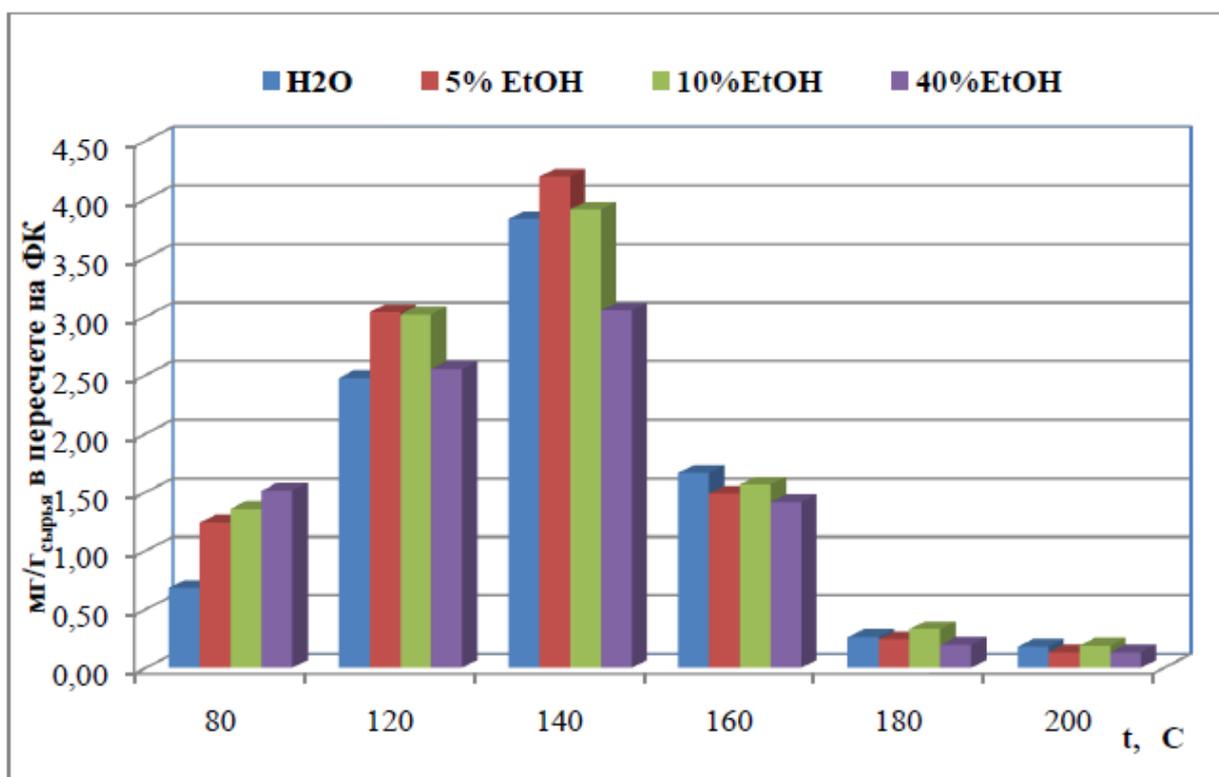


Рисунок 5.20 – Количество КК выделенной из эхинацеи в зависимости от вида элюента и температуры экстракции в СБВ (статистический вариант)

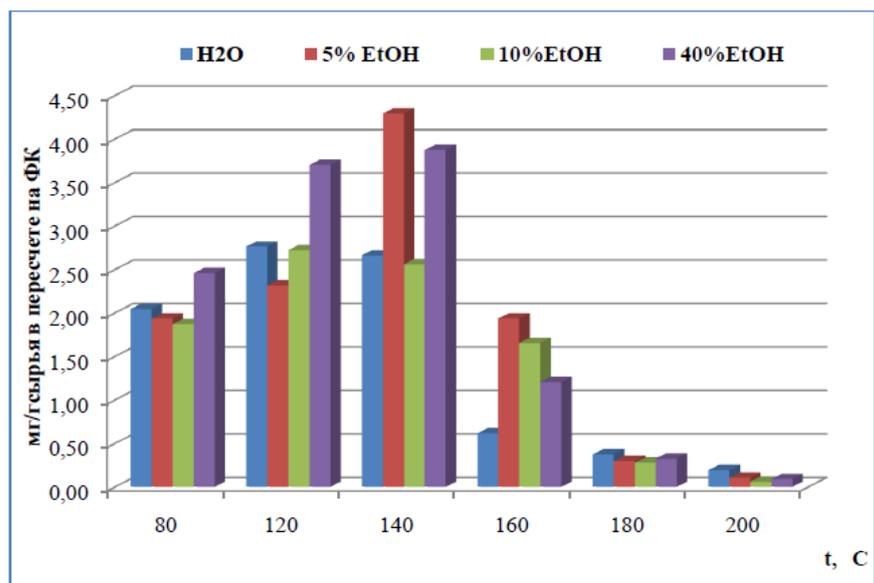


Рисунок 5.21 – Количество ЦК выделенной из эхинацеи в зависимости от вида элюента и температуры экстракции в СБВ (статистический вариант)

Известно, что результаты экстракции сильно зависят от соотношения массы загружаемого сырья и объема элюента. Для выявления этой зависимости выполнен ряд экспериментов по получению экстракта травы эхинацеи при определенной ранее оптимальной температуре 140 °С с различной массой загрузки (рис.5.22).

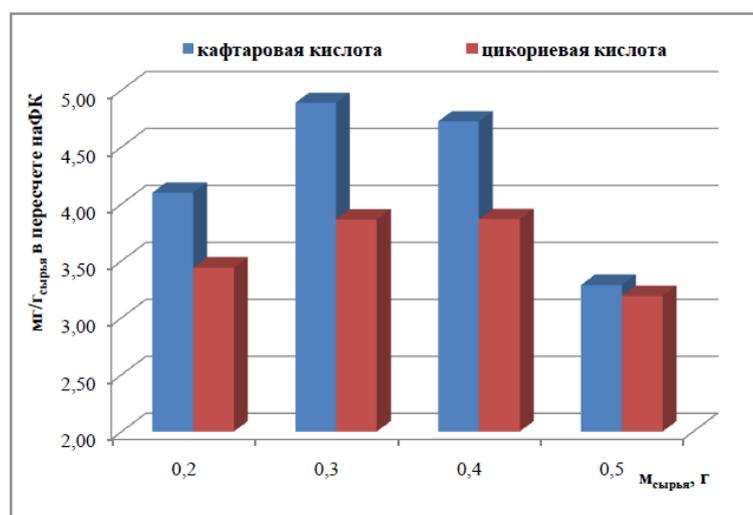


Рисунок 5.22 – Количество КК и ЦК при различной массе загрузки в СБВ (статистический вариант). Температура экстракции 140°С

Результаты исследований показали, что максимальный выход КК и ЦК в результате экстракции из травы эхинацеи в условиях субкритической воды в статическом режиме достигается при загрузке 0,3 г, т.е. оптимальное соотношение загружаемого сырья и объема элюента составляет 1:23.

Для определения оптимального времени экстракции проведены эксперименты по определению количества КК и ЦК во временном диапазоне 30-90 минут. Результаты представлены в виде диаграммы на рисунке 5.23.

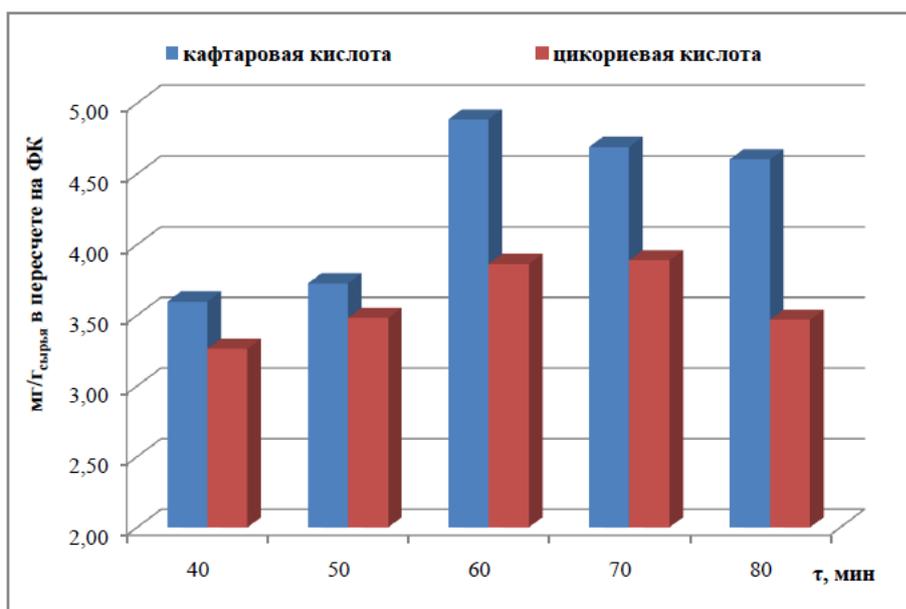


Рисунок 5.23 – Количество КК и ЦК, выделенной из эхинацеи при различном времени экстракции в СБВ (статистический вариант)

На основе полученных данных выбраны оптимальные условия экстракции листьев травы эхинацеи в субкритической воде в статическом варианте: температура 140 °С; соотношение сырье: экстрагент – 1:23; растворитель: 5% этанол; масса сырья 0,3 г; объем растворителя 7 мл; время экстракции 60 минут.

Авторами изучено также влияние состава экстрагента, температуры и длительности экстракции в проточных системах на выход целевых продуктов в получаемом экстракте. Предварительно, путем фракционированного отбора проб через заданные промежутки времени (10, 20, 30, 40 минут), подобрали

оптимальную скорость потока и длительность экстракции. Далее была получена зависимость выхода целевых продуктов от температуры. Количество этилового спирта (как соразтворителя в элюенте) варьировали от 0 до 40%об. Содержание КК и ЦК в экстрактах, полученных в среде субкритической воды при различных температурах, представлено на рисунке 5.24 и 5.25.

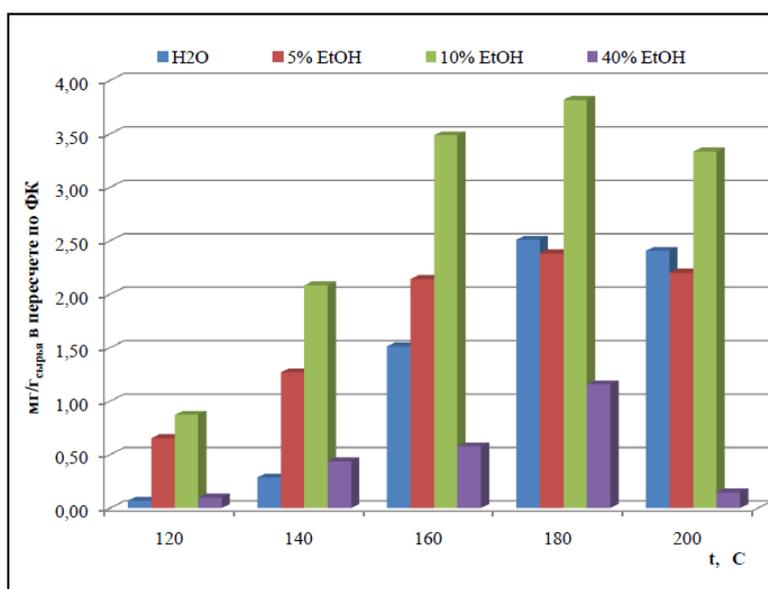


Рисунок 5.24 – Зависимость количества КК от состава элюента и температуры процесса экстракции в СБВ (проточный вариант)

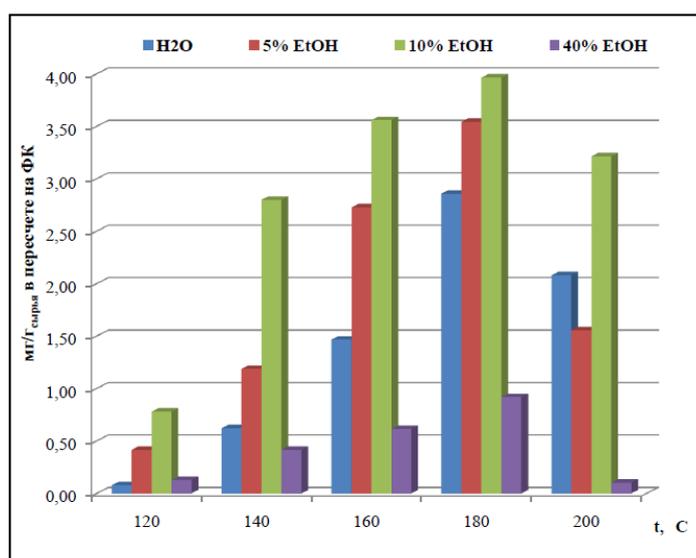


Рисунок 5.25 – Зависимость количества ЦК от состава элюента и температуры процесса экстракции в СБВ (проточный вариант)

Исходя из полученных результатов установлены оптимальные условия экстракции травы эхинацеи в проточном варианте водой в субкритических условиях: температура 180°C, растворитель: 10% водный раствор этанола, масса сырья: 0,1 г, время экстракции: 30 мин., скорость потока: 0,5 мл/мин, давление: 80-100 атм.

Полученные данные позволили перейти к сравнению предлагаемых методик, основанных на субкритической экстракции и традиционных методах.

Значения концентраций целевых кислот, извлекаемых из эхинацеи пурпурной различными методами экстракции, представлены на рисунке 5.26.

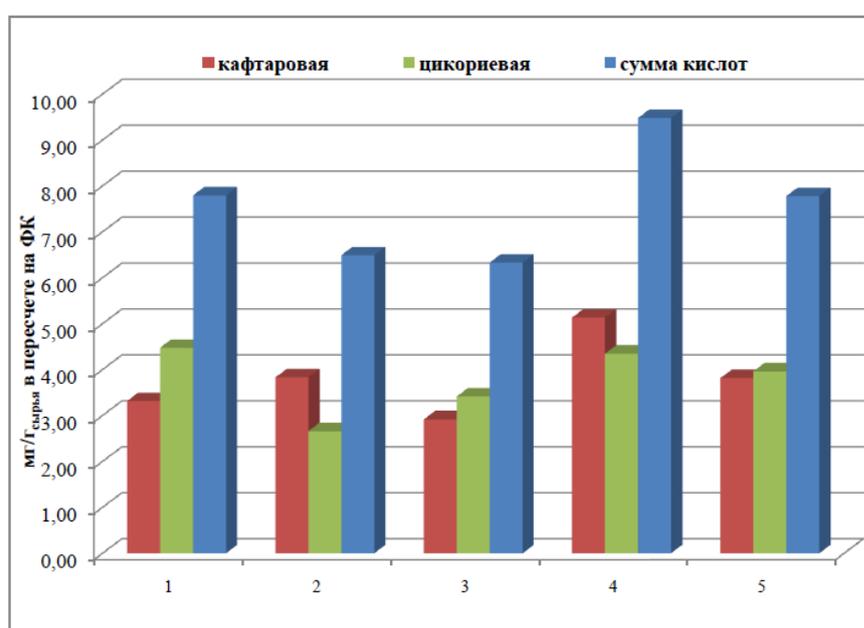


Рисунок 5.26 – Количество целевых кислот извлекаемых из эхинацеи пурпурной различными методами экстракции 1) Традиционный метод (70% EtOH, 60°C); 2) СБВ, (статический вариант) (H₂O, 140°C); 3) СБВ, (статический вариант) (5% EtOH, 140°C); 4) СБВ, (динамический вариант) (10% EtOH, 180°C); 5) СБВ, (динамический вариант) (H₂O, 180°C). Все результаты отнесены к 1 г сухого сырья

Результаты, представленные на рисунке 5.26 показывают, что эффективность экстракции эхинацеи пурпурной субкритической водой в

статическом и динамическом режимах сопоставима по эффективности с традиционным методом по сумме извлеченных цикориевой и кафтаровой кислот. Однако экстракция листьев травы эхинацеи в субкритической воде в динамическом варианте с 10% этанолом эффективнее традиционного метода в 1,2 раза по сумме обеих кислот.

Таким образом, методами высокоэффективной жидкостной хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием изучены количественный и качественный состав экстрактов, полученных в среде субкритической воды. Показано, что эффективность экстракции фенилпропаноидов из эхинацеи пурпурной в статическом и динамическом режимах субкритической водой без соразтворителя сопоставима с традиционным методом.

Сумма кафтаровой и цикориевой кислот, извлекаемая из эхинацеи пурпурной субкритической водой с 10% добавкой этанола в динамическом варианте, при этом, превышает в 1,2 раза значение суммы этих кислот, извлекаемых традиционным методом. На основании полученных результатов предложена экологически чистая и недорогая методика экстракции кафтаровой и цикориевой кислот из эхинацеи пурпурной в среде субкритической воды.

5.3.2 Экстракция целевых компонентов из вторичного сырья пищевой и перерабатывающей промышленности в среде субкритической воды

До 1990-х годов в европейских странах самый экономичный вариант для отходов пищевой и перерабатывающей промышленности (ППП) было их захоронение в виде мусора. Уплата пошлины при этом в среднем составляла 3000 евро. Тем не менее, в последние годы плата за утилизацию и штрафы за несанкционированные сбросы значительно увеличились, часто достигая 30000-40000 евро и даже ввели тюремное заключение за загрязнение окружающей среды [270].

Поэтому компании вынуждены инвестировать в новые технологии, чтобы уменьшить влияние агропромышленных отходов на окружающую среду, и установить новые процессы, которые обеспечат дополнительные источники дохода.

Вторичные продукты ППП представляют промышленный интерес как источники биологически-активных веществ: витаминов, макро- и микроэлементов, фенольных соединений, растительной клетчатки, органических кислот, пектиновых веществ, а также других продуктов пищевого, косметического и фармацевтического назначения, таких как слабоалкогольные и безалкогольные напитки, этиловый спирт, красители, уксус, в других отраслях промышленности для производства фуражных кормов, фурфурола, абразивных материалов, топлива и т.д.

Ученые всех стран активно продолжают научные исследования по поиску новых эффективных процессов переработки отходов ППП.

Особый интерес ученых вызывает полифенольный комплекс отходов ППП, в связи с широким спектром антиканцерогенного, противоопухолевого, кардиопротекторного эффектов, которые успешно используются в профилактике, лечении и реабилитации самых разных заболеваний [271-274].

Пристальное внимание привлекают к себе отходы винодельческой промышленности. Это не случайно. Виноград (*Vitis vinifera* L.) является крупнейшей плодовой культурой. По данным Международной организации виноградарства и виноделия (OIV) [275] в 2013 в мире было произведено 258 миллионов гектолитров вина, из которых 164 миллиона приходится на страны ЕС. Количество урожая винограда в мире в 2009 г. составило 675,3 миллиона центнеров. В результате переработки винограда образуется до 20% отходов – ВВ [276].

Целью работы [277] было изучение восстановления катехинов и проантоцианидов из виноградных семян, полученных в качестве отходов продуктов винодельческих предприятий используя субкритическую воду. Экстракцию проводили в динамическом режиме

Было изучено влияние температуры в процессе экстракции. Для этой цели было проведено пять различных опытов.

В трех из них, образцы один раз экстрагировали водой при 50, 100 и 150°C, соответственно, работая при давлении 10,3 МПа, получая три экстракта *Ea*, *Eb* и *Ec*, соответственно. В четвертом случае образцы обрабатывали дважды, используя последовательно 50 и 100°C, получая экстракт (*Ed*), а в пятом случае использовали трех стадийную последовательную экстракцию при 50, 100 и 150°C (экстракт *Ef*). Все анализы были выполнены по три раза.

Результаты представлены на рисунке 5.27.

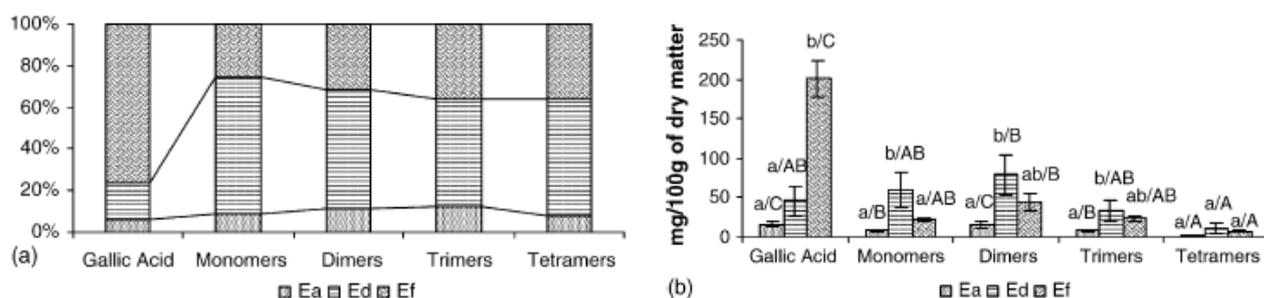


Рисунок 5.27 – Согласно степени полимеризации: (a) распределение по процентам галловой кислоты и проантоцианидинов в экстрактах, полученных на каждой стадии процесса последовательной экстракции субкритической водой (т. е. *Ea*, *Ed* и *Ef*); (b) сравнение количества галловой кислоты и проантоцианидинов, полученных при субкритической экстракции при последовательных температурах

Различные строчные буквы указывают на значительное ($P < 0,05$) различия между каждым из экстрактов для каждого семейства соединений (то есть, галловая кислота, димеры, тримеры и тетрамеры). Различные строчные буквы указывают значимые ($P < 0,05$) различия между каждым из семейств в экстрактах обозначенных, как *Ea*, *Ed* и *Ef*.

Состав полученных экстрактов исследовали с помощью ВЭЖХ. Результаты сравнивались с полученными значениями при экстрагировании

метанолом/водой (75:25) при атмосферном давлении. Результаты показали, что субкритическая вода является хорошим растворителем для экстракции флаванолов, в некоторых случаях лучше, чем метанол / вода (75:25). В целом, основные восстановления были обнаружены, когда материал был обработан тремя последовательными экстракциями при 50,100 и 150°C. Последовательная экстракция (50-100°C) более чем в два раза эффективнее других методов, применяемый в этой работе. Но селективная экстракция соединений с разной степенью полимеризации может быть достигнута и при одноэтапной экстракции при различных температурах. Лучшее восстановление для димеров и тримеров флаванолов, показывающих более высокую антиоксидантную активность, были получены с использованием одностадийной экстракции при 150°C. Кроме того, галловая кислота с антиоксидантными характеристиками, подобными мономерам катехина и эпикатехина, получают в больших количествах одностадийной экстракцией при 150°C. Чем больше температура, тем больше экстракция галловой кислоты, которая достигает примерно 70% от общего количества извлеченных полифенолов.

Система экстракции представлена на рисунке 5.28.

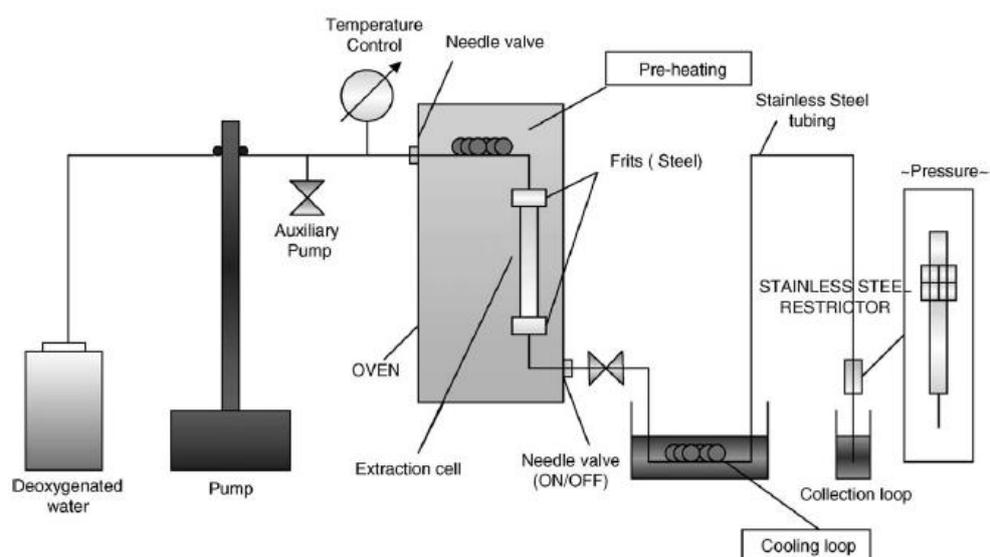


Рисунок 5.28 – Схематическая диаграмма аппаратного обеспечения субкритической экстракции

Система состояла из двух шприцевых насосов, поставляющих воду с постоянной скоростью потока к газовому хроматографу, печи, где была установлена экстракционная ячейка. Вода была очищена азотом для удаления растворенного кислорода до экстракции и подачи в систему с насосом с постоянной скоростью потока 1 мл/мин, предварительно разогрета до требуемой температуры; предварительно нагретая катушка была установлена в печи до установки экстракционной ячейки.

Миниатюрный регулятор обратного давления помещали на выходе из экстракционной системы (вне печи) для поддержания давления в системе между 6 и 7 МПа, обеспечивая тем самым, нахождение воды в жидком состоянии при всех рабочих температурах. Все экстракции проводили в экстракционной ячейке объемом 11мл. Экстракционную ячейку заполняли виноградным зерном (2г) и помещали вертикально в сосуде с водой, текущей сверху вниз. Использовались две различные процедуры экстракции в зависимости от того, являются ли экстракции одностадийные (при выбранной температуре) или многостадийные последовательные эксперименты.

Представленные выше данные полностью согласуются с опытными данными, полученными донецкими учеными, которые проводили комплексные исследования жмыха винограда в среде субкритической воды [278].

В качестве предмета исследований был выбран столовый сорт винограда «Молдова» производителей – Республика Молдова.

Для определения исходных характеристик сырья виноградные выжимки подвергали анализу с определением наиболее значимых групп соединений. Свободные углеводы, водорастворимые полисахариды пектины, гемицеллюлозы А и В определяли по методике, основанной на объединении схемы разделения углеводов по Бэйли, которая заключается в последовательной экстракции анализируемого материала растворителями различной природы, и спектрофотометрического метода Дрейвуда. Флавоноиды определяли фотоколориметрическим методом, основанным на использовании селективных органических растворителей хлороформа, метилового спирта,

четырёххлористого углерода, этилацетата [279-280]. Танины определяли водной экстракцией с последующей очисткой полученного экстракта смесью бутилового спирта и бутилацетата [281]. Лигнин определяли сернокислотным методом по [275]. Целлюлозу определяли азотно-спиртовым методом (метод Кюршнера) [282]. Азот определяли методом Кьелдаля [283]. Кислоты определялись титрованием щелочью, основываясь на [283]. Зольность определяли сжиганием навески по [282]. Жирные кислоты, смоляные кислоты, эфирные масла, терпены, смолы, хлорофиллы, каротиноиды и др. экстрагировали эфиром [282].

Результаты определения группового состава исходного материала приведены в таблице 5.10.

Таблица 5.10 – Групповой состав исходного сырья

Группы веществ	Содержание в пересчете на сухую массу выжимок, %
Моносахариды	7,5
Органические кислоты в пересчете на винную (яблочную, лимонную)	1,9 (1,96; 1,87)
Азот по Кьелдалю	0,3
Дубильные вещества	8,9
Флавоноиды	0,75
Гемицеллюлоза В	4,5
Гемицеллюлоза А	0,5
Пектиновые вещества	5,7
Водорастворимые полисахариды	6,50
Лигнин	30,5
Целлюлоза	23,5
Жирные кислоты, смоляные кислоты, эфирные масла, терпены, смолы, хлорофиллы, каротиноиды и др.	7
Зола	2,1

Жмых винограда получали путем отжима ягод вместе с гребнями до промышленной влажности [284-285] – 55%. Влажность определяли стандартным методом согласно ОСТ 18-62-72 [286]: сушили в сушильном шкафу

ТРЦ02 ТП-1 при температуре $105 \pm 2^\circ\text{C}$ в течение 50 минут с открытой крышкой. Сушильный шкаф предварительно выводили на рабочий режим в течение 2 часов, прогревали при 105°C . Затем закрывали бюксу крышкой, чтобы продукт не впитал влажность воздуха, и для выравнивания процессов тепломассопереноса охлаждали в эксикаторе (стеклянный сосуд с притертой стеклянной крышкой, внизу в другом стеклянном контейнере - соль) 60 мин и взвешивали.

Далее навеску выжимок 0,5 кг, взвешивали на технических весах с точностью $\pm 0,01$ гр. Сушка исходного жмыха при $75^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ до постоянного веса осуществлялась в фарфоровых чашах помещенных в сушильный шкаф ТРЦ02 ТП-1 при периодическом перемешивании. Остаточная влажность жмыха после сушки составляла 4-7 (% абс.), определяли по стандартной методике [286].

Проводилась трехкратная повторяемость опытов.

Полученные агломераты дробили до фракции, проходящей через сито с отверстием 3 мм. Дробление полученных агломератов проводилось в ступке. При дроблении происходило дополнительное измельчение гребней и косточек и, соответственно, лучшее усреднение пробы. В промышленных условиях дробление можно производить на валковых дробилках или на жерновах. При этом увеличивается площадь поверхности доступная экстракции и при фильтровании улучшается влагоотдача, что очень важно при дальнейшей обработке.

Образцы в виде порошка упаковывали в бумажные мешки, чтобы защитить их от света и полиэтиленовые мешки, чтобы защитить их от влаги окружающей среды. Образцы хранились при 8°C в темном месте в лаборатории.

Экстракцию в субкритической воде проводили в лабораторном реакторе в стационарных условиях. Используемое соотношение сырья и экстрагента (воды) 1:5 и 1:10. Температура варьировалась от 100 до 160°C с шагом изменения 10°C . Температуру поддерживали с помощью регулятора с точностью $\pm 1^\circ\text{C}$. Время выдержки составляло 30 мин, 60 мин и 90 мин. Отчет времени начинали после достижения заданной температуры. В каждой точке проводили 3 параллельных опыта.

Уровень давления $P=12$ МПа. Такое давление обеспечивает субкритические условия и высокий выход экстрагируемого вещества, так как разрушаются мембраны клеток [287]. Давление было установлено и поддерживалось, исходя из термодинамических свойств воды. Дифференциальные уравнения термодинамики Международной системы уравнений 1997 г., далее называемой Формуляцией IF – 97, по которым проводились расчеты, предназначены для промышленности [288].

Погрешность вычисляемых значений, рассчитанных по уравнениям Формуляции IF – 97, в области жидкости при температурах 25...200°C и давлениях от 5 МПа до 100 МПа составляет $\pm 0,005\%$.

Для приготовления экспериментальной пробы на технических весах с точностью $\pm 0,01$ гр. взвешивались высушенные виноградные выжимки в пересчете на абсолютно сухое вещество. В соответствии с принятым гидромодулем проба заливалась порцией бидистиллированной воды, также взвешенной на технических весах.

После добавления воды проба выдерживалась при периодическом перемешивании 45 мин. Операция насыщения сухого виноградного жмыха водой необходима, чтобы при последующей экстракции на процесс не накладывалась диффузия воды вглубь сухого растительного материала, которая в начальный промежуток времени лимитировала бы процесс экстракции. Периодическое перемешивание необходимо для равномерного смачивания загруженной массы.

Фильтрация осуществлялась на воронке Бюхнера под вакуумом $\sim 0,5$ атм. Для создания необходимого напора воды в водоструйном вакуум насосе использовали водяной насос *Pedrollo PKm 60*. Фильтрация проводилась сначала на хлопковой ткани (в промышленности для фильтрования применяют хлопковую ткань «бельтинг»), после этого полученный экстракт дополнительно отфильтровывали на «синей ленте» (в промышленности дофильтровывание не применяется).

Фильтрат анализировали в соответствии с принятыми методиками.

Выход сухого экстракта определяли упариванием точного объема экстракта (50 мл) при 75 °С под вакуумом на роторном испарителе ИР-1М с регулятором температуры ЭРА-М до постоянного веса. Массу полученного экстракта относили к массе исходной абсолютно сухой пробы, т. е. определяли массовый выход сухого экстракта из исходного абсолютно сухого сырья)

Обработку результатов проводили в программном пакете Microsoft Excel 2003. Доверительную вероятность принимали равной 0,95. В ходе эксперимента применялось равномерное дублирование опытов (три параллельных опыта в каждой точке).

Зависимость выхода сухого экстракта на рабочую массу от времени, температуры и гидромодуля представлена на рисунке 5.29.

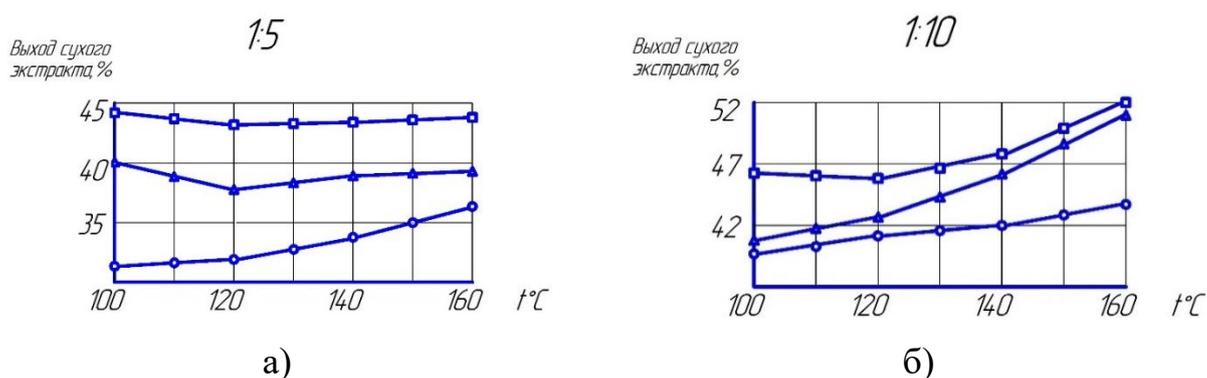


Рисунок 5.29 – Выход сухого экстракта на рабочую массу:
а) при гидромодуле 1:5, б) при гидромодуле 1:10

○ - 30 мин, △ - 60 мин, □ - 90 мин

Поверхность отклика выхода сухого экстракта на рабочую массу от времени, температуры и гидромодуля представлена на рисунке 5.30.

Результаты исследований показали, что выход сухого экстракта определяется в основном следующими группами соединений жмыха винограда, которые в условиях экстракции сами переходят в экстракт или дают водорастворимые продукты в результате химических превращений:

- углеводы. К этой группе относятся: 1) легкорастворимые в воде соединения – моносахариды (прежде всего глюкоза и фруктоза, а также ксилоза, галактоза, манноза и др.), декстрины, различные олигосахариды; 2)

легкогидролизуемые полисахариды (слизи, пектин (в т. ч. протопектин), камеди, гемицеллюлоза уруновые кислоты и др.) не растворимые или плохо растворимые в воде; 3) трудногидролизуемые полисахариды (целлюлоза, часть гемицеллюлоз), практически не растворимые в воде;

- хорошо растворимые органические кислоты (винная, лимонная, яблочная и др.);

- полифенольные соединения;

- экстрагируемые эфиром вещества (жирные кислоты, смоляные кислоты, эфирные масла, терпены, смолы, хлорофиллы, каротиноиды и др.)

- белки.

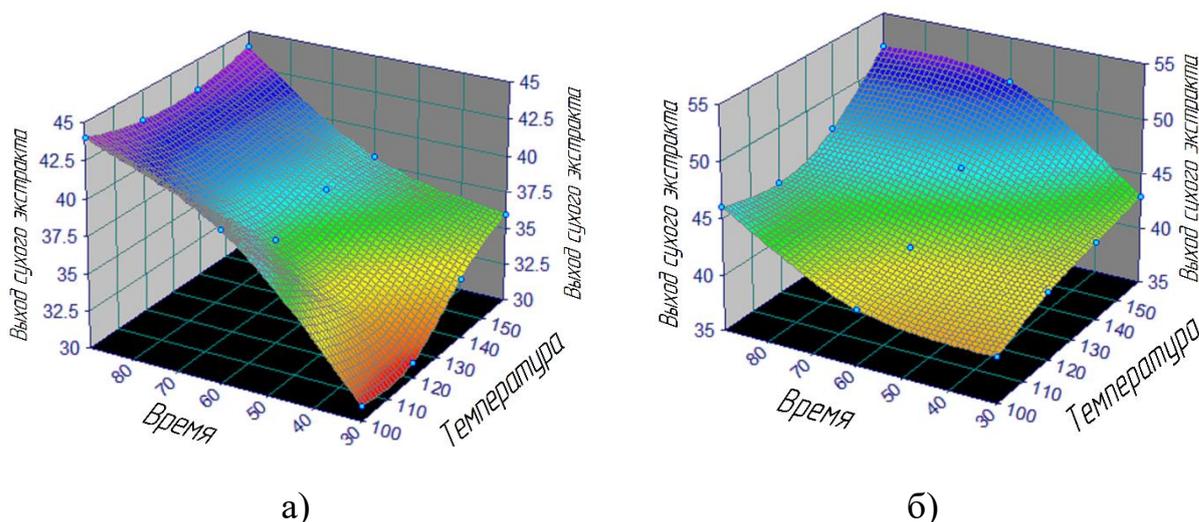


Рисунок 5.30 – Поверхность отклика выхода сухого экстракта на рабочую массу: а) при гидромодуле 1:5, б) при гидромодуле 1:10

Остаточная сахаристость сухих выжимок достигает 30-50 % сахаристости винограда, что хорошо согласуется с литературными данными [289-290].

При переработке сахаросодержащего сырья наибольшее значение имеет спиртовое брожение, то есть процесс превращения сахара, содержащегося в бродящей жидкости, под действием микроорганизмов в спирт и углекислый газ, то есть получение спирта – сырца или после очистки ректификацией – пищевого спирта. Таким образом, в результате соответствующей подготовки экстракты становятся благоприятной питательной средой для жизнедеятельности дрожжей,

которые могут с полной эффективностью использовать сахара этих сред и превращать их в ценные продукты.

При принятом способе определения выхода сухого экстракта не все вещества, перешедшие из жмыха в раствор, остаются в сухом остатке. Это связано с летучестью многих соединений, образующихся при экстракции перегретой водой в кислой среде. К ним прежде всего можно отнести продукты распада сахаров – муравьиную и уксусную кислоты, оксиметилфурфурол, фурфурол, а также эфирные масла, терпены и др.

Высокий выход общих экстрактивных веществ наблюдался уже при 100 °С и 0,5 ч (31,9 % при гидромодуле 1:5 и 39,4 % при гидромодуле 1:10 можно объяснить следующими факторами:

- остаточной сахаристостью несбродивших выжимок;
- частичным гидролизом пектиновых веществ, уроновых кислот и слизей.

Можно было ожидать, что этот процесс будет активно протекать уже при сушке. При высушивании жмых подвергался действию довольно высоких температур на протяжении значительного промежутка времени. Благодаря собственным органическим кислотам создается кислая среда, что может катализировать процесс гидролиза. Однако, выход сухого экстракта и редуцирующих веществ из исходного жмыха был лишь незначительно меньше – на 2-3 % (абс.), чем из высушенного. Это можно объяснить высокой насыщенностью свободной воды в жмыхе растворимыми веществами и, прежде всего сахарами. Высокая концентрация растворимых веществ препятствует гидролизу полисахаридов и переходу в раствор других соединений.

Во время экстракции при гидромодуле 1:5 эти же факторы приводят к меньшему выходу сухого экстракта, чем при гидромодуле 1:10. Особенно это заметно при времени выдержки 0,5 ч. При уменьшении гидромодуля увеличивается концентрация экстракта, что приводит к ускорению процессов термодеструкции при высоких температурах.

Следует отметить, что при 160 °С наблюдалось значительное набухание экстрагируемой массы. При этой температуре, гидромодуле 1:5 и времени

выдержки 1,5 ч в массе после экстракции визуально не наблюдалось свободной воды.

Это свидетельствует о недостаточности гидромодуля 1:5.

При высоких температурах выход сухого экстракта определяется соотношением двух процессов: образованием и переходом в экстракт водорастворимых соединений и их разложением под действием температуры и кислотности. Основной вклад в увеличение выхода экстракта вносит процесс гидролиза полисахаридов с переводом их в растворимые соединения (олигосахариды, декстрины, моносахариды). Гидролиз пектинов сопровождается отщеплением уксусной кислоты.

С возрастанием времени выдержки и температуры до 140 °С выход экстракта увеличивается. При 140 °С увеличиваются скорости гидролиза гемицеллюлоз и разложения моносахаридов. При этом образуются сильные органические кислоты – муравьиная и уксусная, увеличение концентрации которых приводит к ускорению гидролиза и разложения сахаров. Распад сахаров приводит также к образованию оксиметилфурфурола, фурфурола, гуминовых веществ и др.

Нами было принято решение ограничить верхний температурный предел экстракции 160 °С. При температурах 150-160 °С в стационарных условиях экстракции и принятых временных интервалов выдержки начинают резко ускоряться процессы разложения. В результате при гидромодуле 1:5 дальнейшее увеличение выхода экстракта тормозится из-за образования твердых (гуминовых веществ) и газообразных продуктов разложения. При гидромодуле 1:10, несмотря на значительное увеличение выхода сухого экстракта, качество экстракта резко ухудшается, и при дальнейшей его переработки необходима трудоемкая очистка, выход целевых продуктов падает.

При промывке сладких выжимок горячей водой выход сухого экстракта составляет до 15 % от массы абсолютно сухих выжимок [291] При этом основная масса экстракта – это углеводы (в основном свободные моносахариды) и кислые соединения. При экстракции субкритической водой выход экстракта минимум в

2 раза больше. Увеличение выхода экстракта объясняется образованием водорастворимых углеводов из полисахаридов, также наблюдается значительное количество полифенольных соединений.

Экстракция субкритической водой при 160 °С по степени конверсии растительного материала сопоставима с кислотным гидролизом древесины [292]. Но при кислотном гидролизе растворение растительных компонентов проходит при более жестких условиях: температура до 180 °С, присутствие серной кислоты. Поэтому в случае с субкритической водой образования нежелательных продуктов (прежде всего в результате разложения углеводов) будет существенно меньше при аналогичной технологической схеме. Соответственно выход целевых продуктов выше. Кроме того, по сравнению с каталитическим гидролизом отпадает необходимость нейтрализации серной кислоты с образованием малоликвидного, трудноутилизируемого отхода – гипса, загрязненного органическими соединениями.

До 60 % от массы сухих виноградных выжимок (ВВ) составляют полисахариды. Полисахариды виноградных выжимок интересны для изучения с научно-технической точки зрения, так как они построены из остатков соответствующих моносахаридов, в том числе глюкозы. Сбраживание сахаров на спирт – распространенный и эффективный технологический процесс. Стоимость спирта-ректификата около 3,5 евро за дал. Выход продукта переработки вторичного сырья - 9,69 дал на 100 дал дрожжей; выход 25-35% от объема перегнанного виноматериала [293].

Таким образом, при переработке винограда (например, при получении низкокачественного спирта для смесевых бензинов) ежегодно теряется достаточная сумма в виде неиспользованных полисахаридов винограда.

Основная проблема, которая возникает на пути полного использования ВВ, является их высокая влажность, и необходимость их скорейшей переработки, чтобы исключить развитие плесневых грибов и предотвратить порчу. Виноградные выжимки начинают портиться через 2-3 суток, а при высокой

влажности воздуха (85 – 90 %) и повышенных температурах (25-40 °С) срок хранения составляет 8-12 часов [294].

Причины порчи многообразны. Это, в первую очередь, влияние многочисленных организмов - возбудителей гнили. Значительную роль в разрушении играют и ферментативные процессы. В образовании гнили участвуют в первую очередь дрожжи и плесневые грибы.

Для оценки выхода сахаров необходимо определить выход редуцирующих веществ в пересчете на глюкозу в зависимости от параметров процесса.

Авторами [295] был изучен процесс экстрагирования редуцирующих веществ субкритической водой из сухих выжимок винограда для оценки дальнейшей перспективы сбраживания экстрагированных субкритической водой сахаров на спирт.

Определение выхода редуцирующих веществ проводили по стандартной методике [296]. В коническую колбу вместимостью 250 см³ вливали пипеткой 10 см³ раствора А, затем 10 см³ раствора В и 20 см³ экстракта. Смесь разбавляют дистиллированной водой до общего объема 50 см³ и хорошо перемешивают. Ставят колбу на горячую включенную электроплитку, нагревают смесь до кипения в течение 3 мин и кипятят точно 2 мин (по секундомеру или по песочным часам), считая с момента появления первого пузырька на поверхности раствора. Под колбу подкладывается асбестовая пластинка с круглым вырезом диаметром около 6 см. Кипение должно быть умеренным, чтобы объем жидкости в колбе оставался примерно постоянным. Для уменьшения испарения в горло колбы вставляют маленькую конусообразную стеклянную воронку. При недостатке реактива Фелинга, о чем свидетельствует исчезновение синей окраски раствора после кипячения, объем пробы экстракта уменьшают, добавив при разбавлении соответствующий объем воды.

По окончании кипячения колбу быстро охлаждают холодной водой до 25°С, добавляют раствор KI (3 г KI в 10 см³ воды) и 10 см³ 25%-ной H₂SO₄ и сразу же при непрерывном перемешивании титруют выделившийся иод раствором тиосульфата натрия концентрацией (Na₂S₂O₃) 0,1 моль/дм³ до перехода

коричневой окраски в светло-желтую. Затем добавляют 10 см³ 0,5...1%-ного раствора крахмала и медленно дотитровывают раствор до полного исчезновения синей окраски. Раствор остается окрашенным в кремовый цвет вследствие образования иодида меди(I). В аналогичных условиях, но без добавления раствора сахара, проводят контрольный опыт. По разности расходов раствора Na₂S₂O₃ в контрольном и рабочем опытах, а, см³, с помощью эмпирической таблицы [297] находят количество сахара в пробе экстракта, взятой на анализ, b, мг. При анализе экстракта виноградных выжимок пересчет проводили на глюкозу.

После определения осуществляется пересчет на выход редуцирующих веществ из сухих виноградных выжимок.

Для получения реактива Фелинга готовили два раствора А – 69,3 г CuSO₄·5H₂O в 1 дм³ водного раствора; Б – 346 г сегнетовой соли и 100 г NaOH в 1 дм³ водного раствора.

Зависимость выхода редуцирующих веществ от времени, температуры и гидромодуля представлена на рисунке 5.31.

Поверхности отклика выхода редуцирующих веществ от времени, температуры и гидромодуля представлены на рисунке 5.32.

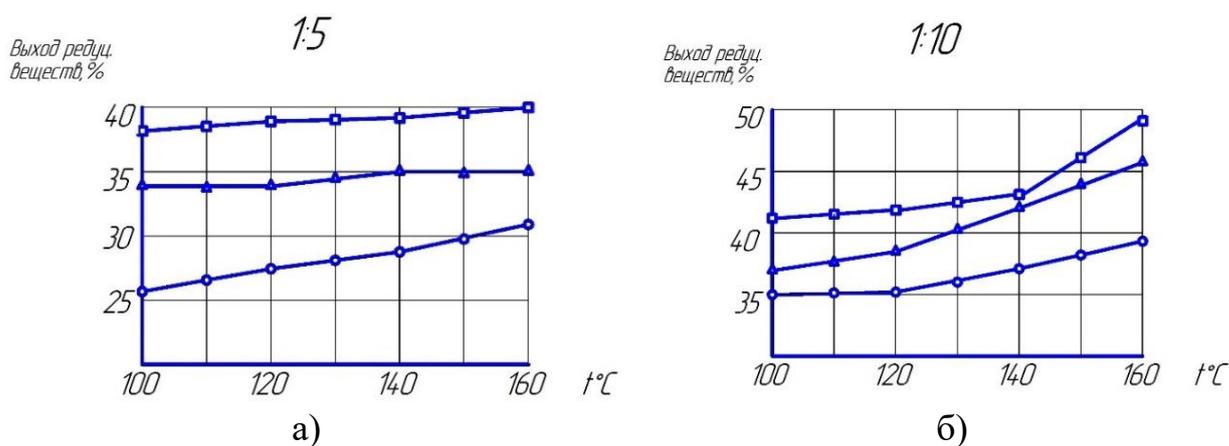


Рисунок 5.31 – Выход редуцирующих веществ:

а) при гидромодуле 1:5, б) при гидромодуле 1:10

○ - 30 мин, △ - 60 мин, □ - 90 мин

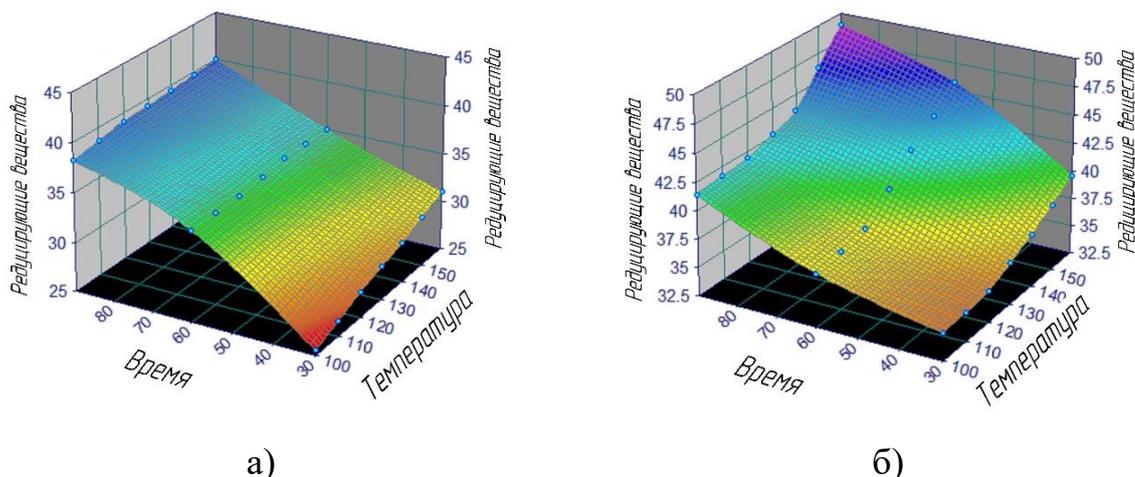


Рисунок 5.32 – Поверхность отклика выхода редуцирующих веществ:

а) при гидромодуле 1:5, б) при гидромодуле 1:10

Для каждого гидромодуля с увеличением температуры и времени выдержки происходит увеличение выхода редуцирующих веществ. Выход для гидромодуля 1:10 для соответствующих температур и времени выдержки значительно выше (на 20-30 %), чем для гидромодуля 1:5. Это объясняется высокой концентрацией раствора во втором случае. Высокая концентрация в соответствии с законами химической кинетики приводит к существенному ускорению реакций распада. Конечными продуктами распада сахаров являются гуминовые вещества, которые не проявляют редуцирующей активности.

Для гидромодуля 1:5 наблюдается определенный рост выхода РВ с увеличением температуры. Однако он существенно ниже, чем для модуля 1:10 и стабилизируется уже при 120-130 °С. Это объясняется высокой скоростью разнообразных химических превращений образующихся сахаров в растворах с относительно высокой концентрацией экстрагируемых веществ.

С увеличением температуры при гидромодуле 1:10 до 120 °С наблюдается незначительный рост выхода РВ. При температуре 120-150 °С происходит значительный рост сахаров, что объясняется гидролизом легкогидролизуемых полисахаридов (гемицеллюлозы, пектиновые вещества, уроновые кислоты и т. др.). Выше 150 °С количество извлеченных РВ стабилизируется практически на

одном уровне, поэтому работа в условиях стационарной экстракции нецелесообразна. Анализ качественных реакций, описывающих выхода редуцирующих веществ, показал, что, что увеличение концентрации растворов и температуры приводит большему разложению сахаров. Рациональные параметры экстракции РВ зависят от целей дальнейшей переработки экстрактов. Сбраживание экстрагированных сахаров на спирт одна из первых схем, с точки зрения рыночной привлекательности получаемых продуктов [293].

Эксперименты показали [298], что для всех экстрактов, полученных при 160 °С, и экстрактов, полученных при 140 °С и времени выдержки 1,0 и 1,5 ч, экстракты не сбраживаются ни при каком рН. На этих экстрактах развиваются плесневые грибы, но не так активно как при других параметрах. Это можно объяснить сильной загрязненностью экстрактов продуктами распада сахаров. Продукты распада сахаров (фурфурол, оксиметилфурфурол, муравьиная кислота и др.) угнетают развитие микроорганизмов.

Поэтому перед сбраживанием экстракты подвергли инверсии путем кипячения с серной кислотой в открытой колбе. При этом вместе с водяными парами отдувались летучие вещества, то есть происходила очистка экстракта. После инверсии избыточную кислоту нейтрализовывали известью. Образовавшийся осадок отфильтровывали на воронке Бюхнера. Спирт-сырец отгоняли вместе с парами воды.

Сбраживание на этиловый спирт проводили для экстрактов, показавших наибольшую редуцирующую способность. Таким образом сбраживались экстракты, полученные при 140 и 160 °С, давлении $P=12$ МПа и гидромодуле 1:10.

Спиртовое сбраживание проводилось при температуре 10-35 °С, рН 3,0-6,0 проводилось как за счет культурных (спиртовых), так и за счет диких дрожжей. Время выдержки экстрактов от нескольких часов до 1,5 недель.

Для того, чтобы максимально использовать все сбраживаемые сахара, находящиеся в сушеных агломератах виноградного жмыха, экстрагирование

проводили перспективным эффективным методом – в среде субкритической воды. Замена токсичных органических растворителей, парниковых и наркотичных сжиженных газов экологически чистой субкритической водой позволит уменьшить экономические и экологические последствия их использования в качестве экстрагента.

При переработки сахаросодержащего сырья наибольшее значение имеет спиртовое брожение. В зависимости от условий (температура, концентрация, вид сырья, pH, виды микроорганизмов и др.) при брожении могут образовываться следующие основные продукты: этиловый спирт (спиртовое брожение); молочная кислота, этиловый спирт (молочнокислородное брожение); ацетон, бутанол, этиловый спирт (ацето-бутиловое брожение); пропионовая, уксусная кислоты (пропионовое брожение) и др.

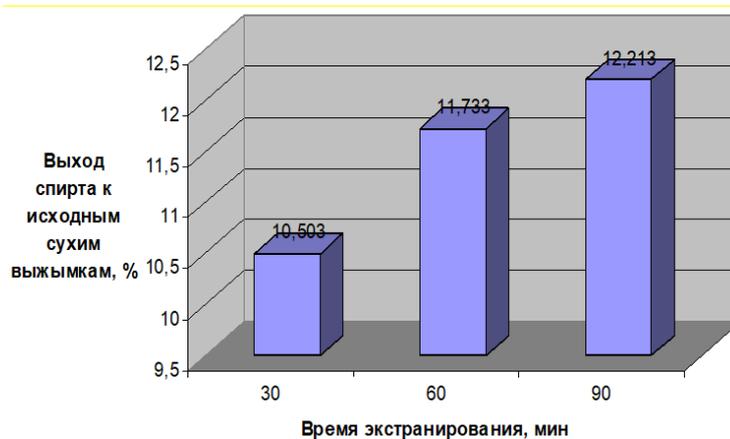
Из всех сахаросодержащих материалов, используемых для получения спирта, экстракт выжимок винограда наиболее близок к древесным гидролизатам. Получение этанола из кислотных гидролизатов растительного сырья является хорошо изученным процессом. Поэтому проведение сбраживания экстракта проводили аналогично сбраживанию раствора сахаров, полученного при кислотном гидролизе древесины [299].

На рисунке 5.33 представлены количественные результаты сбраживания экстрактов.

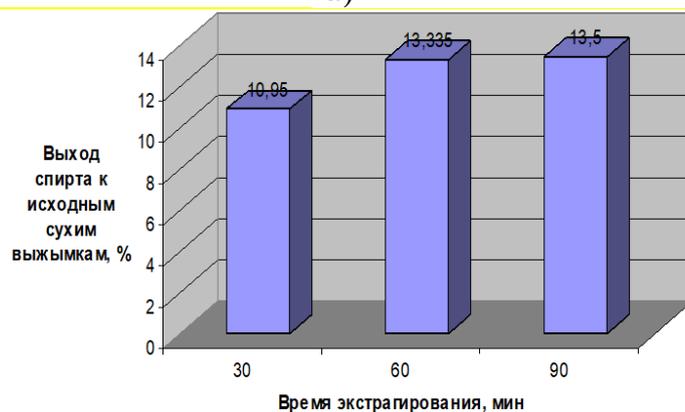
Сбраживание полученных экстрактов показало следующие результаты:

- при pH меньше 3,9 развивается преимущественно пропионовое брожение. при температуре 30 °C и ниже бактерии пропионового брожения разлагают соли винной кислоты на уксусную, пропионовую кислоты и CO₂. Это брожение развивается в сильноразбавленных экстрактах (~2 % сухих веществ) даже при температуре 10 °C. Также отмечалось развитие плесневых грибов;

- при pH 4,0-5,2 для экстрактов, полученных при низких температурах, развивается спиртовое брожение. При долгом стоянии экстрактов отмечается развитие плесневых грибов. Предварительно можно принять оптимальные параметры по температуре 27-33 °C и pH 4,2-4,8;



а)



б)

Рисунок 5.33 – Результаты сбраживания экстракта ВВ, полученном при:

а) 140 °С; б) 160 °С

- для всех экстрактов, полученных при 160 °С, и экстрактов, полученных при 140 °С и времени выдержки 1,0 и 1,5 ч, сбраживания не происходит ни при каком рН. На этих экстрактах развиваются плесневые грибы, но не так активно, как в предыдущих случаях. Это объясняется сильной загрязненностью экстрактов продуктами распада сахаров. Продукты распада сахаров (фурфурол, оксиметилфурфурол, муравьиная кислота и др.) угнетают развитие микроорганизмов;

- наибольших выход экстрактивных веществ (прежде всего за счет сахаров и продуктов их распада) наблюдается при высоких температурах. Но при этом происходит загрязнение раствора сахаров вредными для жизнедеятельности микроорганизмов веществами. К ним по результатам эксперимента и

литературным данным можно отнести: 1) органические кислоты — уксусная, муравьиная, леулиновая, пропионовая, уроновые, смоляные и высшие жирные кислоты; 2) продукты разложения сахаров и побочные продукты гидролиза: фурфурол; оксиметилфурфурол, метиловый спирт; формальдегид, ацетон и др; 3) коллоидные вещества — лигниновые и гуминовые; находясь в экстрактах в виде тонкодисперсных коллоидных веществ, они могут адсорбироваться на поверхности дрожжевой клетки, уменьшая ее активную поверхность и тормозя процесс ее обмена. В состав экстрактов входят также минеральные вещества.

Как и следовало ожидать, наибольший выход спирта-сырца имеет место для экстракта, полученного при 160 °С и времени экстрагирования 90 мин. При этих условиях его количество равняется ~ 160 (л абсолютного спирта)/(т абсолютно сухих выжимок).

Конечно, полученный спирт-сырец для применения в пищевых целях необходимо дополнительно очистить ректификацией. При этом его выход уменьшится на 5-10 % [227].

Но даже с учетом потерь на очистку полученные количества этилового спирта являются достаточно хорошими для растительного сырья, перерабатываемого методом высокотемпературного гидролиза. Например, выход 100 %-го этилового спирта при гидролизе хвойной древесины разбавленным раствором серной кислоты составляет 150-180 л/(т абсолютно сухой древесины) [300].

Следует также учитывать способ организации процесса. Наши исследования проводились в стационарных условиях. Гидролиз древесины разбавленной кислотой ведут методом перколяции. При применении этого метода для экстракции жмыха винограда выход сахаров, а, следовательно и спирта, возможно повысить до 20 % (отн.).

Виноградные выжимки (ВВ) являются также ценным источником получения полифенолов [301-303]. Некоторые исследователи сообщают о высокой антиоксидантной активности полифенолов ВВ, предполагая их использовать как природные антиоксиданты [304-305]

Однако, по-прежнему, актуальной остается проблема извлечения целевых компонентов из сырья, полученного в результате переработки винограда.

На Международном форуме в Опатии (Хорватия) в 2016 году авторы [306] представили работу, в которой изложили исследования антиоксидантной активности экстрактов виноградного жмыха в среде субкритической воды.

Антиоксидантная активность исследуемых экстрактов виноградного жмыха в среде субкритической воды и кинетика ингибирования свободных радикалов осуществлялась при помощи метода с применением диперкрилфенилгидразила (ДФПГ) [307-308].

Спектрофотометрический метод ДФПГ основывается на определении абсорбции радикала ДФПГ, в присутствии антиоксидантов. ДФПГ характеризуется как стабильный радикал, благодаря расположению безпарного электрона в целой молекуле. Расположение беспарного электрона определяется появлением фиолетовой окраски, которая достигает различных значений абсорбции с максимумом при длине волны 515 нм.

Основной принцип метода представлен в реакции на рисунке 5.34.

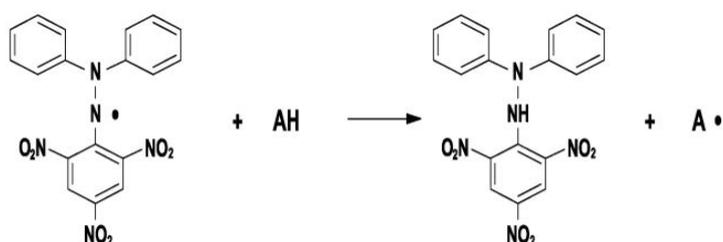


Рисунок 5.34 – Принцип метода определения антиоксидантной активности при помощи свободного радикала ДФПГ

Для эксперимента в кварцевую кювету вводят 3,9 мл раствора ДФПГ с концентрацией 60 μM и 0,1 мл исследуемой пробы экстракта. Абсорбция считывается на спектрофотометре в течение 30 минут, после каждой минуты. Для определения концентрации свободного радикала, строили калибровочный график для свободного радикала ДФПГ.

При помощи полученных данных определяют антиоксидантную активность исследуемого экстракта по формуле:

$$AA\% = \frac{[DPPH]_0 - [DPPH]_t}{[DPPH]_0} \cdot 100 \quad (5.1)$$

где $[DPPH]_0$ – концентрация радикалов ДФПГ в момент времени $t=0$ сек;
 $[DPPH]_t$ – концентрация радикалов ДФПГ измеренных на спектрофотометре после 30 минут.

Анализ результатов проводился методом наименьших квадратов с применением коэффициента Стьюдента и Microsoft Office Excel версии программы 2007 года. Различия считались статистически значимыми, если вероятность была выше, чем 95% (величина $p < 0,05$). Все анализы проводились трижды при комнатной температуре $20 \pm 1^\circ\text{C}$. Экспериментальные результаты выражены как среднее $\pm SD$ (стандартное отклонение).

Для определения концентрации свободного радикала ДФПГ, строили калибровочный график в диапазоне концентраций 0.38-38 $\mu\text{г/мл}$, рисунок 5.35. По этой стандартной кривой рассчитывали значения ДФПГ в каждый момент времени реакции.

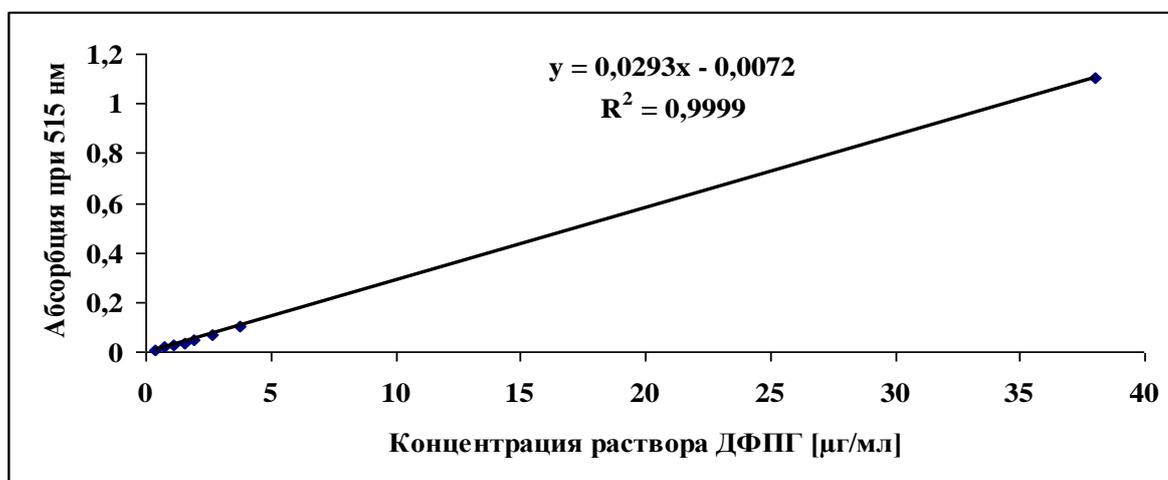


Рисунок 5.35 – Калибровочный график для свободного радикала ДФПГ

Экспериментальные результаты кинетики ингибирования свободных радикалов (процента ДФПГ, оставшегося в устойчивом состоянии) при гидромодуле 1:5 показаны на рисунке 5.36, при гидромодуле 1:10 – на рисунке 5.37.

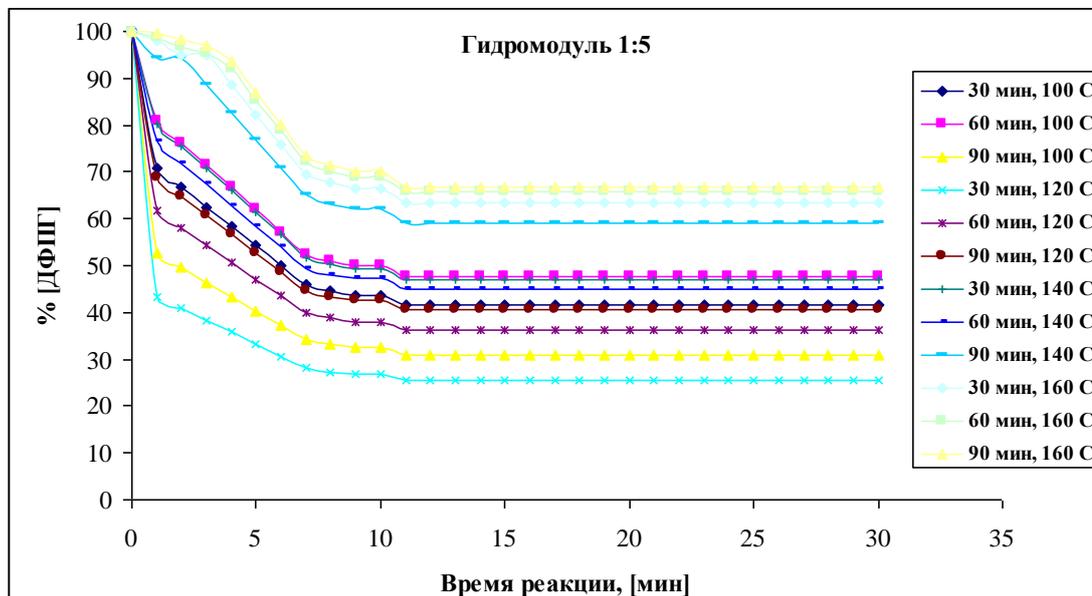


Рисунок 5.36 – Кинетические кривые взаимодействия экстрактов виноградной выжимки (гидромодуль 1:5) со свободным радикалом ДФПГ

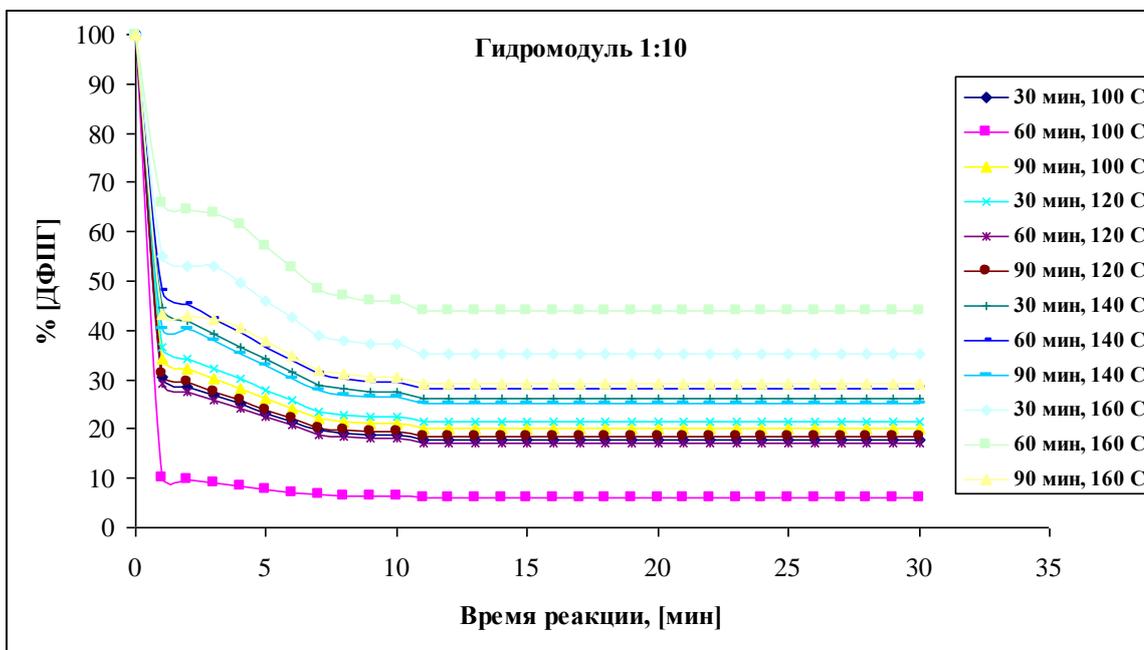


Рисунок 5.37 – Кинетические кривые взаимодействия экстрактов виноградной выжимки (гидромодуль 1:10) со свободным радикалом ДФПГ

Знание кинетики переноса атома важно, потому что свободные радикалы в организме недолговечны, что означает, что воздействие вещества в качестве антиоксиданта зависит от его быстрой реактивности к свободным радикалам. Более быстрое снижение поглощения означает более мощную антирадикальную способность соединений. Чем круче график падения, тем лучше, быстрее связываются свободные радикалы. При гидромодуле 1:5 быстрее всего связываются свободные радикалы экстрактом виноградной выжимки, полученным в среде субкритической воды при температуре 120⁰С и времени выдержки 30 мин. При гидромодуле 1:10 высокая скорость связывания свободных радикалов наблюдалась при реакции с экстрактом виноградной выжимки, экстрагированном в среде субкритической воды при температуре 100⁰С и времени выдержки 60 мин.

В результате восстановления ДФПГ антиоксидантом (экстрактами виноградной выжимки) снижалась пурпурно-синяя окраска ДФПГ в метаноле до желтого, реакция контролировалась по изменению оптической плотности при длине волны 514 нм.

При помощи полученных данных определяли антиоксидантную активность исследуемого экстракта по формуле (5.1).

Антиоксидантная активность экстрактов виноградных выжимок при гидромодуле 1:5 описывается регрессионным уравнением (5.2):

$$APA = 117,1 - 0,45 \cdot t + 0,08 \cdot \tau, \quad (5.2)$$

где t – температура экстракции, ⁰С;

τ – время выдержки, мин.

Антиоксидантная активность экстрактов виноградных выжимок при гидромодуле 1:10 описывается регрессионным уравнением (5.3):

$$APA = 120,64 - 0,36 \cdot t + 0,03 \cdot \tau \quad (5.3)$$

Результаты исследований анализа антиоксидантной активности экстрактов виноградных выжимок в экспериментальных точках и по полученным уравнениям регрессии (5.2) и (5.3) представлены в таблице 5.11.

Таблица 5.11 – Антирадикальная активностьДФПГ [%]

Температура, °С	Время экстракции,	Экспериментальные значения антирадикальной активности, % при гидромодуле		Расчет по уравнениям регрессии, %, при гидромодуле		Остаток, %, при гидромодуле	
		1:5	1:10	1:5	1:10	1:5	1:10
100	30	58,31	82,11	68,771	85,680	-10,461	-3,571
100	60	52,36	94,01	66,306	86,700	-13,945	7,310
100	90	69,02	79,9	63,841	87,721	5,179	-7,820
120	30	74,46	78,54	59,596	78,483	14,863	0,056
120	60	63,75	82,79	57,1311	79,503	6,618	3,286
120	90	59,5	81,6	54,6661	80,523	4,833	1,076
140	30	52,87	73,78	50,422	71,287	2,448	2,493
140	60	55,08	71,74	47,957	72,337	7,123	-0,566
140	90	40,97	74,8	45,492	73,327	-4,522	1,473
160	30	36,72	64,6	41,2471	64,090	-4,527	0,510
160	60	34,34	56,1	38,7821	65,110	-4,442	-9,010
160	90	33,15	70,89	36,3171	66,131	-3,167	4,760

Результатами исследований было установлено, что экстракты виноградной выжимки, полученные в среде субкритической воды, обладают высокой антиоксидантной активностью от 33% до 94% по отношению к стабильнымДФПГ свободным радикалам. Наиболее быстро связывают свободные радикалы экстракты виноградной выжимки, полученные при гидромодуле 1:10, температуре 100°С и времени выдержки 60 мин. Значения антирадикальной активности при этих параметрах – 94,01%.

Полученные результаты антиоксидантной активности экстрактов ВВ в среде субкритической воды значительно выше или сопоставимы по крайней мере

с 24 растительными объектами, которые экстрагировали этанолом методом перколяции [309]. Наибольшую антиоксидантную активность показали 7 из 24 объектов:

- экстракт цветков бузины чёрной (92,5%);
- экстракт плодов незрелых ореха грецкого (86%);
- экстракт плодов бирючины обыкновенной (86%);
- экстракт плодов бузины чёрной (85%);
- экстракт листьев ореха грецкого (71,5%);
- экстракт цветков тысячелистника обыкновенного (49%);
- некоторую активность (17,5%) показал экстракт корней и корневищ девясила высокого.

Экстракт порошка виноградных косточек, экстрагент – ацетон:вода (70:30), метанол, этанол: вода (70:30). Антиоксидантная активность экстрактов составила от 55,1% до 81,8% [310].

Экстракция субкритическим CO₂ листьев, зеленой шелухи и мембран орехов. Было определено значение антиоксидантной активности тестируемых экстрактов в пределах от 7,42 - 58,83% [311].

Охлажденные ягоды 16 видов красного винограда подвергались дроблению и экстракции методом мацерации в метаноле, содержащем 0,1% HCl. Экстракция продолжалась всю ночь в темноте. Антиоксидантная активность составила от 87,58 %, до 93,78 % [312].

Таким образом, экстракты, полученные в среде субкритической воды, обладают свойствами антиоксидантной активности не только сопоставимыми с экстрактами, полученными другими способами, но и превосходят их.

Кроме того, преимущество СКВ экстракции - отсутствие токсичных органических растворителей.

Поэтому экстракты виноградной выжимки, полученные в среде субкритической воды, могут быть использованы как экономичный источник природных антиоксидантов для пищевой, косметической и фармацевтической промышленности.

Итальянские ученые совместно со своими австрийскими коллегами [313] исследовали экстракцию антиоксидантов из отходов виноделия с использованием субкритической воды

Ими выполнена субкритическая водная экстракция фенольных соединений из виноградной выжимки. На выход полифенолов и флавоноидов учитывали влияние температуры экстракции (100, 120 и 140°C) и давления (8 МПа, 11,5 МПа и 15 МПа), изучалась также антиоксидантная активность полученных экстрактов.

Выполнена субкритическая водная экстракция фенольных соединениями из виноградной выжимки. На выход полифенолов и флавоноидов учитывали влияние температуры экстракции (100, 120 и 140°C) и давления (8 МПа, 11,5 МПа и 15 МПа), изучалась также антиоксидантная активность полученных экстрактов.

Экспериментально доказано, что оптимальные условия экстракции и желательность модели были при 140°C и 11,6 МПа (0,9550). При этом рабочем состоянии $31,69 \text{ mg}_{\text{GAE}}/\text{g}_{\text{DP}}$ и было извлечено $15,28 \text{ mg}_{\text{CE}}/\text{g}_{\text{DP}}$ от общего количества полифенолов и флавоноидов. Экстракты показали антирадикальную активность $13,40 \mu\text{g}_{\text{DPPH}} / \mu\text{l}_{\text{экстракта}}$.

Эталонный образец извлечения полифенолов и флавоноидов был получен, используя оптимальные условия, описанные в работе [314].

Общий выход флавоноидов (TF), извлекаемых субкритической водой, оценивали с использованием колориметрического метода, разработанного Янгом и др. [315], и выражали в миллиграммах эквивалентов катехинов на грамм сушеного жмыха ($\text{mg}_{\text{CE}}/\text{g}_{\text{DP}}$).

Калибровочная кривая для этого измерения была установлена из стандартного раствора катехина с предопределенным концентрацией, варьировались в диапазоне 0,08-0,80 мг / мл.

Общий выход полифенолов выражен в миллиграммах эквивалентов галловой кислоты на грамм сушеного жмыха ($\text{mg}_{\text{GAE}}/\text{g}_{\text{DP}}$).

Калибровочная линия для УФ-спектрофотометра была получена с использованием стандартного раствора галловой кислоты с известными концентрациями, варьируется в диапазоне 0,01-1,00 мг / мл.

Принципиальная схема устройства, используемого для извлечения полифенольных соединений с использованием субкритической воды показана на рисунке 5.38. Устройство включает в себя шприцевой насос (*ISCO*, модель *500D*), используемый для подачи воды, системы повышения и контроля давления. Для контроля температуры экстракции использовали масляную баню. Датчик давления (*Davidson, Druck*) и термопары (*Caveland Electric*) были установлены в сосуде (объем 100 мл) для контроля давления и температуры системы. Экстракт собирали, используя холодную ловушку (объем 150 мл), пропитанную ледяной баней.

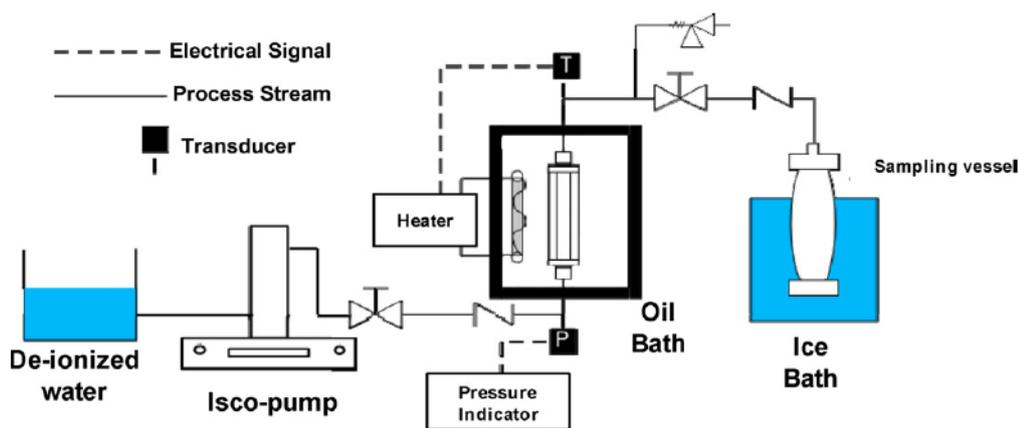


Рисунок 5.38 – Схема экспериментальной установки для субкритической экстракции полифенолов из виноградного жмыха

В ходе эксперимента 2 грамма виноградных выжимок растворяли в 10 мл чистого этанола или воды в пробирках с винтовыми крышками и помещали на магнитную мешалку. Экстракцию проводили в течение 19 ч при 25°C. Жидкость отделяли от твердого вещества путем центрифугирования при 7500 об / мин в течение 10 мин. Выход этого традиционного метода используется в качестве эталона для оценки эффективности субкритической водной экстракции. Образцы

хранились при 20°C для дальнейшего анализа. Все эксперименты повторяли по меньшей мере три раза.

Результаты анализа поверхности отклика на эффект экстракции температура и давление на выход общих полифенолов показаны на рисунке 5.39. Эксперимент показал, что увеличение температуры экстракции от 100 °С до 140°C при 8 МПа, значительно повысил выход общих полифенолов с 12,78 mg_{GAE}/g_{DP} до 32,49 mg_{GAE}/g_{DP}.

Опыты показали, что давление оказывало незначительное влияние при извлечении общих полифенолов в диапазоне 8-11,5 МПа ($p > 0,05$). Извлечение общих полифенолов было незначительно увеличено с 20,15 mg_{GAE}/g_{DP} до 23,86 mg_{GAE}/g_{DP}, когда давление было увеличено с 8 до 11,5 МПа. Выход общих полифенолов приблизилась к максимуму путем дальнейшего увеличения давление от 11,5 МПа до 15 МПа (выход общих полифенолов был увеличен от 23,86 mg_{GAE}/g_{DP} до 23,15 mg_{GAE}/g_{DP}, соответственно).

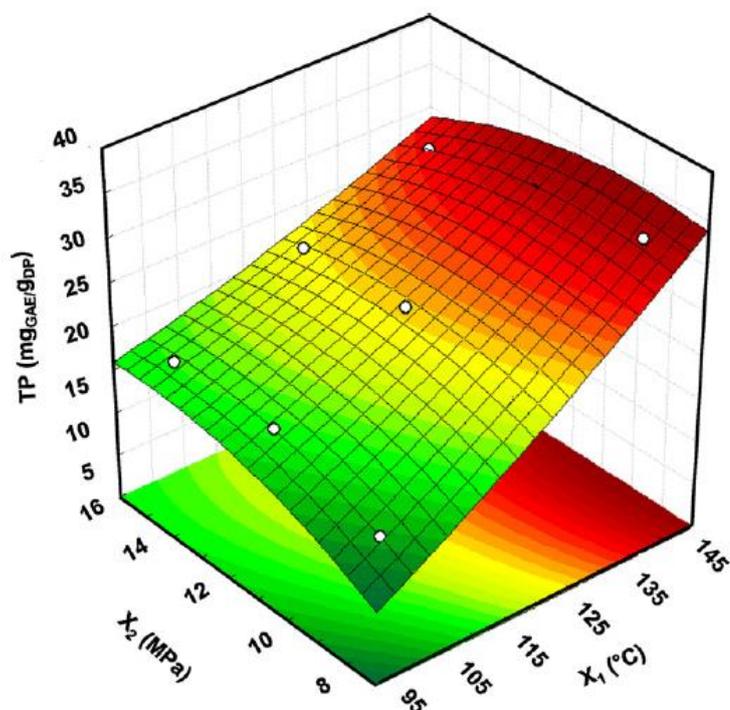


Рисунок 5.39 – Поверхность общей концентрации полифенолов (TP) как одновременная функция от температуры экстракции (X_1) и давления (X_2) в соответствии с 3^2 полнофакторным экспериментом

Результаты анализа поверхности отклика на эффект экстракции температура и давление на выход флавоноидов показаны на рисунке 5.40.

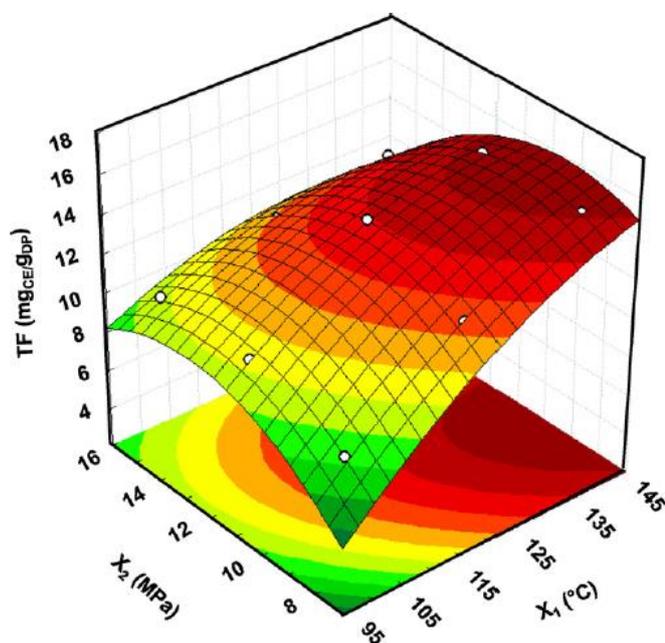


Рисунок 5.40 – Поверхность общей концентрации флавоноидов (TF) как одновременная функция от температуры экстракции (X_1) и давления (X_2) в соответствии с 3^2 полнофакторным экспериментом

Опыты показали, что влияние температуры на экстракцию общих флаваноидов было более сильным по сравнению с влиянием на выход общих полифенолов.

В данном исследовании, при 140°C , увеличение давления экстракции до 15 МПа привело к снижению содержания флаваноидов до 19,34%. Наибольшее количество флаваноидов ($15,28 \text{ mg}_{\text{CE}}/\text{g}_{\text{DP}}$) получили при 140°C и 11,5 МПа.

Существенно более низкое содержание флаваноидов ($1,01 \text{ mg}_{\text{CE}}/\text{g}_{\text{DP}}$) было извлечено из кожуры винограда сортов Пино Нуар, используя этанол в условиях атмосферы и 19 ч времени экстракции [316].

Прямая корреляция между температурой экстракции и антирадикальной активности показана на рисунке 5.41.

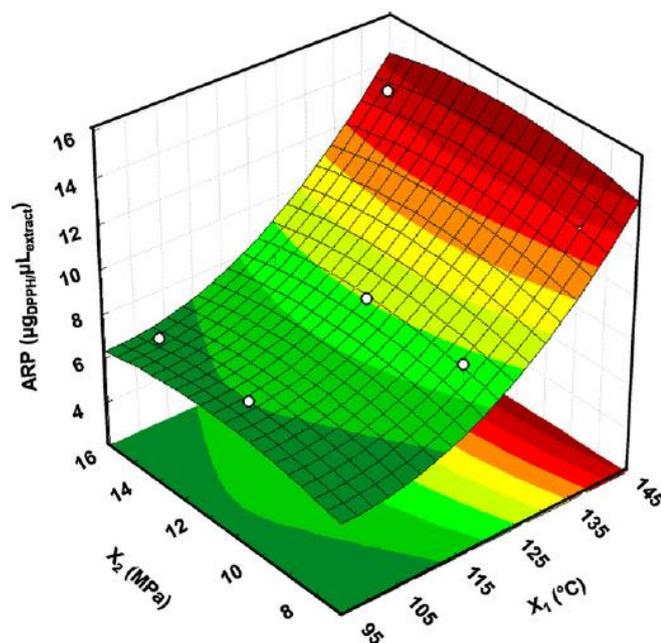


Рисунок 5.41 – Поверхность отклика антирадикальной активности (ARP) как одновременная функция от температуры экстракции (X_1) и давления (X_2) в соответствии с 3^2 полнофакторным экспериментом

Эффект давления при экстракции не был значительным для антирадикальной активности экстрактов. При 15 МПа повышение температуры от 100°C до 140°C, антиоксидантная активность экстрактов была повышена от $7,11 \mu g_{DPPH} / \mu l$ до $13,85 \mu g_{DPPH} / \mu l$. Антиоксидантная активность была значительно выше, чем значение, полученное при использовании этанола и традиционного способа в течение 19 ч для извлечения фенольных соединений из виноградной кожуры сортов Пино Нуар ($1,5 \mu g_{DPPH} / \mu l$) [316].

Этот результат согласуется с данными исследований других авторов, когда субкритическая вода была использована для экстракции [306, 317-321].

При экстракции масла семян граната [317], эфирных масел из растений [318-319], фенольной кислоты из черного клопогона (*Black Cohosh*) [320] и фенольных соединений из петрушки [321], было показано, что температура оказывает более существенное влияние на эффективность извлечения по сравнению с давлением. Этот эффект может быть вызван уменьшением полярности субкритической воды, что позволяет ему действовать как

органическому растворителю и растворять менее полярные соединения, которые обладают более высокой антиоксидантной активностью.

Кроме этилового спирта и полифенолов вторичные продукты переработки винограда являются ценным сырьём для получения винной кислоты и ее солей [322]. Цена на международном рынке винной кислоты и ее солей для фармации \$800, для пищевой промышленности \$30, для остальных отраслей \$4 [293].

Для разработки новых перспективных технологий получения винной кислоты, основанных на экстракции субкритической водой, проведен комплекс исследования, включающий и экспериментальное определение титруемой кислотности в пересчете на винную кислоту в зависимости от параметров процесса [323].

Экстракцию проводили в лабораторном реакторе в стационарных условиях. Используемое соотношение сырья и экстрагента (воды) 1:5 и 1:10. Температура варьировалась от 100 до 160 °С с шагом изменения 10°С. Температуру поддерживали с помощью регулятора с точностью ± 1 °С. Время выдержки составляло 30 мин, 60 мин и 90 мин. Отчет времени начинали после достижения заданной температуры. В каждой точке проводили 3 параллельных опыта.

Уровень давления $P=12$ МПа, который обеспечивает субкритические условия и высокий выход экстрагируемого вещества, так как разрушаются мембраны клеток, был установлен и поддерживался, исходя из термодинамических свойств воды.

Активная кислотность определялась в пересчете на винную кислоту по следующей методике.

Определение титруемой кислотности проводили потенциометрическим титрованием с фенолфталеином в качестве индикатора [324]. При титровании окрашенных растворов было опасение, что цвет экстракта будет маскировать цвет индикатора, как это отмечается, например, в [324]. Но разбавление экстракта позволило избежать этой проблемы. Потенциометрическое

титрование подтверждает возможность титрования с фенолфталеином после разбавления.

При титровании отбирали 5-10 мл экстракта, помещали в мерную колбу вместимостью 50 мл, доводили до метки, переносили в колбу на 100 мл прибавляли 1 мл 1% спиртового раствора фенолфталеина и титровали раствором натрия гидроксида (0,1 моль/л) до появления в пене лилово-красной окраски. Перед каждым титрованием устанавливали концентрацию раствора щелочи путем титрования точно 0,1 моль/л раствором HCl (приготовленного из фиксанала) в присутствии фенолфталеина.

Титруемую кислотность выражали в градусах кислотности, т.е. в количестве миллилитров 1 моль/л щелочи, израсходованной на нейтрализацию кислоты в 100 г вещества (или 0,1 моль/л щелочи на 10 г вещества). Если известно количество миллилитров 1 моль/л щелочи, затраченное на нейтрализацию кислоты в 100 г вещества, то можно пересчитать градусы кислотности на содержание соответствующей кислоты в процентах: яблочной, лимонной, винной, молочной и др. При этом следует количество миллилитров 1 моль/л щелочи, израсходованное на нейтрализацию кислоты в 100 г вещества, т.е. градусов кислотности, умножить на коэффициент пересчета, определяемый с учетом молекулярной массы кислоты и количества ионов водорода, образующихся при гидратации 1 молекулы кислоты.

Содержание свободных органических кислот в пересчёте на винную кислоту в абсолютно сухом сырье в процентах (X) вычисляли по формуле: [325]

$$X = \frac{V \cdot K \cdot 0,0075 \cdot V_{извл} \cdot 100}{m \cdot V_a} \cdot \frac{100}{(100 - W)}, \quad (5.4)$$

где 0,0075 – количество винной кислоты, соответствующее 1 мл раствора натрия гидроксида (0,1 моль/л), г;

V – объём раствора натрия гидроксида (0,1 моль/л), пошедшего на титрование, мл;

K – коэффициент приведения концентрации раствора щелочи точно к 0,1 моль/л;

$V_{извл}$ – объем экстракта, мл;

V_a – объем пробы экстракта, взятой на титрование, мл;

m – масса навески, г;

W – потеря в массе при высушивании сырья, %.

$\frac{100}{(100-W)}$ – коэффициент пересчета на абсолютно сухое сырье.

В соответствии с изложенной методикой были проведены эксперименты по определению титруемой кислотности с учетом параметров процесса: давления, температуры, время и гидромодуля и пересчете ее на винную кислоту. Повторяемость опытов – трехкратная.

Полученные результаты статистически обрабатывались в программном пакете Microsoft Excel 2007.

Пересчет кислотности при 100 и 120 °С на винную кислоту, которая является основным компонентом кислотного комплекса винограда, представлен в таблице 5.12.

При 100-120 °С функция кислотности проходит через максимум во времени. Это объясняется соотношением степени извлечения винной кислоты из твердой фазы и ее химическими превращениями при повышенной температуре.

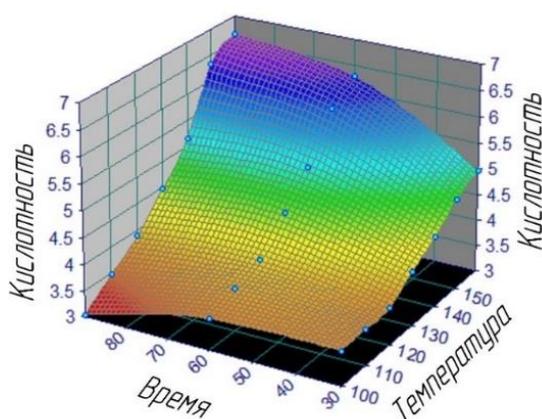
Поверхности отклика титруемой кислотности от времени, температуры и гидромодуля представлены на рисунке 5.42.

Для большинства экспериментальных точек большая кислотность у экстрактов, полученных при гидромодуле 1:5. Это объясняется гидролизом полисахаридов и разложением сахаров с образованием сильных органических кислот – муравьиной и уксусной, а также ряда слабых – левулиновой, глюкозоизосахариновой, ксилозоизосахариновой, молочной кислот [326]. При меньшем гидромодуле концентрация сахаров в растворе больше,

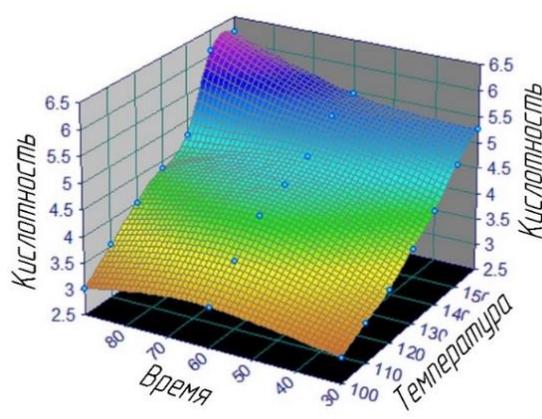
соответственно, и скорость разложения выше. Повышается титруемая кислотность экстракта.

Таблица 5.12 – Пересчет титруемой кислотности на винную кислоту

Температура, °С	Время, мин	Выход винной кислоты от исходного сухого жмыха, %	Кислотность сухого экстракта, мл 0,1 моль/л на нейтрализацию кислоты в 10 г экстракта
Гидромодуль 1:5			
100	30	2,70	73
	60	2,69	73
	90	2,28	67
120	30	2,63	114
	60	3,23	107
	90	3,00	91
Гидромодуль 1:10			
100	30	2,23	67
	60	2,45	73
	90	2,25	67
120	30	2,74	84,6
	60	3,00	104
	90	2,90	88



а)



б)

Рисунок 5.42 – Поверхность отклика титруемой кислотности:

а) при гидромодуле 1:5, б) при гидромодуле 1:10

При увеличении времени выдержки степень разложения сахаров увеличивается, следовательно, и увеличивается кислотность.

Соответственно образованию и превращениям органических кислот изменяется состав сухого экстракта, полученного выпариванием воды. Винная и леулиновая кислоты малолетучи. Они практически полностью остаются в сухом экстракте. Муравьиная и уксусная кислоты, наоборот, легколетучие. Поэтому кислотность сухих экстрактов, полученных выпариванием, меньше кислотности неупаренных растворов.

Виннокислые растворы наряду со свободной винной кислотой содержат ее соли, в особенности кислый тартрат калия [327]. Поэтому определение выхода винной кислоты и ее производных по титруемой кислотности дает заниженные результаты даже с учетом наличия других кислот (яблочной, лимонной и др.).

Выход кислот при низких температурах экстракции (100-120 °С) субкритической водой сопоставим с количеством кислот в исходном жмыхе, получаемых промывкой сладких выжимок горячей водой [327]. При промывке горячей водой извлечение виннокислых соединений достигает 80 % и более от их содержания в сырье. Таким образом, при 100-120 °С удастся практически полностью извлечь винную кислоту.

При более высоких температурах (>120 °С) органических кислот образовывалось до 2-3 раз больше, чем при кислотном гидролизе древесины при 160-180 °С. Это преимущественно объясняется способом организации процесса. При традиционном гидролизе древесины разбавленной кислотой (метод перколяции) гидролизат из гидролиз-аппарата при гидромодуле 1:10 отбирается непрерывно, что существенно снижает разложение образующихся моносахаридов. Следует ожидать, что при перколяционном способе организации экстракции количество свободных кислот значительно снизится. Но в любом случае при высокотемпературной экстракции будет образовываться значительное количество муравьиной и уксусной кислоты. Поэтому при разработке методов комплексной переработки ВВ методом водной субкритической экстракции необходимо предусмотреть выделение ценных

органических кислот и возможность корректировки кислотности реакционной среды как способа управления процессом.

В работе [328] японские и тайландские ученые изучали СКВЭ полифенольных соединений, таких как галловая кислота (GA), эллагиновая кислота (EA) и корилагин (CG) из миробаланы индийской (*Terminalia chebula Retz.*), произрастающей на юго-востоке Азии и славящейся своими лечебными свойствами. Экстрагирование проводили в диапазоне температур 120-220°C при давлении 4 МПа, скорость экстрагирования 2-4 мл/мин. Кроме того, исследовалось общее содержание фенола и антиоксидантная активность экстрактов. Результаты анализировались и сравнивались с экстрактами, полученными при экстракции горячей водой и экстракцией Сокслета с этанолом при атмосферном давлении.

СКВЭ проводили с использованием устройства, как показано на рисунке 5.43. Экстракционный сосуд (10 мл, Thar Design, PA, США) был предварительно загружен 1,0 г растительных плодов миробаланы, температура экстракции была установлена в желаемом рабочем состоянии (120-220°C). Начало экстракции считали в момент достижения температурой заданного значения. Затем подавали дегазированную воду (дистиллированную воду без растворения кислорода) с постоянной скоростью потока (2-4 мл/мин) насосом (PU 980, JASCO, Япония) по 3-метровым нержавеющей сталистым капиллярам (с внутренним диаметром 1/16 дюйма) секция предварительного нагрева, установленная в духовке (D63450, HARAЕUS, Германия) для нагрева экстракта до необходимой температуры перед прохождением через экстракционную емкость. Давление системы регулировали до желаемого условия (4 МПа), используя клапан регулятора обратного давления (AKICO, Япония) на выходной катушке. Второй насос (PU 980, JASCO, Япония) включался для подачи дегазированной воды при постоянном расходе 1 мл/мин для смывания остаточного продукта на выходе из экстрактора. Экстракт охлаждали в катушке, погруженной в водную ванну для предотвращения возможной деградации продукта и затем собирали фракции целевых компонентов в колбы. Экстракт концентрировали путем испарения

воды под вакуумом и затем анализировали с помощью ВЭЖХ с УФ-детектированием на длине волны 270 нм. Все эксперименты были выполнены по два раза.

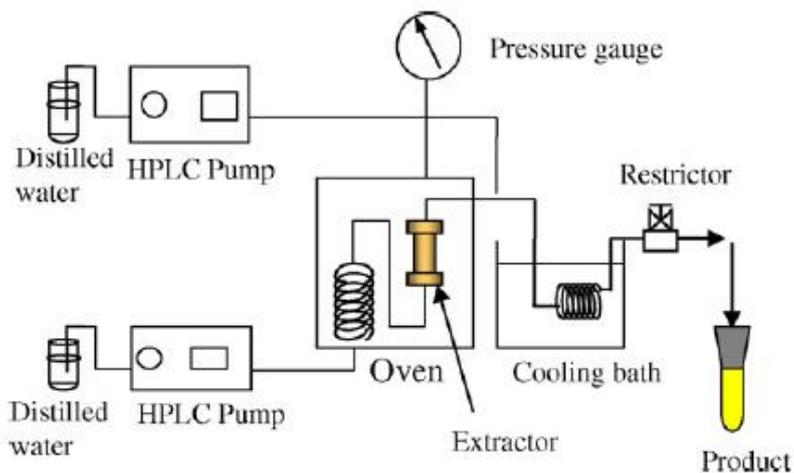


Рисунок 5.43 – Схема экспериментальной установки СКВЭ миробаланы индийской (*Terminalia chebula Retz.*)

Идентификация фенольного содержимого ВЭЖХ осуществлялась с использованием системы с термостатически управляемой колонной печью, двойным насосом и детектор диодной матрицы (Hewlett Packard, США). Объем образца составлял 10 л, соединения элюировали с помощью системы градиента 0,1% муравьиной кислоты (растворитель А): метанол (растворитель В) со скоростью потока 1 мл/мин с постоянной температурой колонки 25°C и УФ-детектированием при 270 нм. Система градиента начиналась с 4% растворителя В при 0 мин и линейно заменяли на 80% растворитель В в течение 27 мин, при этом общее время работы 30 мин. Время удерживания галловой кислоты, корилагина и эллаговой кислоты составляли 5,08, 16,97 и 24,69 мин. ВЭЖХ-хроматограмма экстракта миробаланы индийской показана на рисунке 5.43.

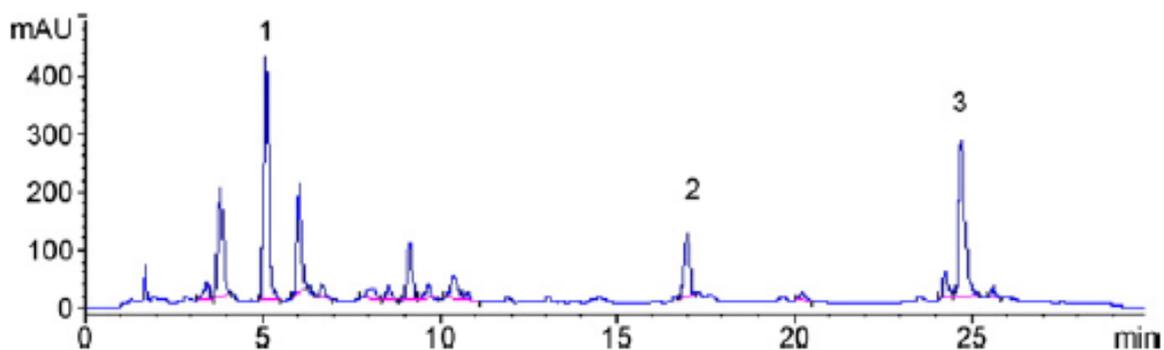


Рисунок 5.44 – ВЭЖХ-хроматограмма миробаланы индийской (*Terminalia chebula Retz.*), экстрагированной СКВЭ:

(1) галловая кислота, (2) корилагин и (3) эллаговая кислота

Для получения калибровочных кривых для ВЭЖХ-анализа галловой кислоты (GA), эллаговой кислоты (EA) и корилагина (CG) стандарты растворяли в метаноле для получения четырех концентраций GA (0,027, 0,054, 0,108, 0,216 мг / мл), четырех концентраций EA (0,013, 0,026, 0,051, 0,102 мг / мл) и пяти концентраций CG (0,05, 0,10, 0,20, 0,41, 0,83 мг / мл). Предел обнаружения каждого соединения определяли при концентрации, где гидромодуль был > 3 .

Определение общего содержания фенолов проводили с использованием метода Фолин-Чиколтеу. 0,1 мл концентрированных экстрактов из СКВЭ или из экстракции другими методами растворяли в 2,8 мл дистиллированной воды и в каждую смесь добавляли 2 мл 2% -ного водного раствора карбоната натрия. Через 3 мин добавляли 0,1 мл 50% реагента Фолин-Чикольтеу и оставляли при комнатной температуре в течение 30 мин, после чего поглощение измеряли при 750 нм (каждый образец $n=3$), используя дистиллированную воду в качестве эталона.

Содержание общего количества фенолов рассчитано на основе калибровочной кривой галловой кислоты.

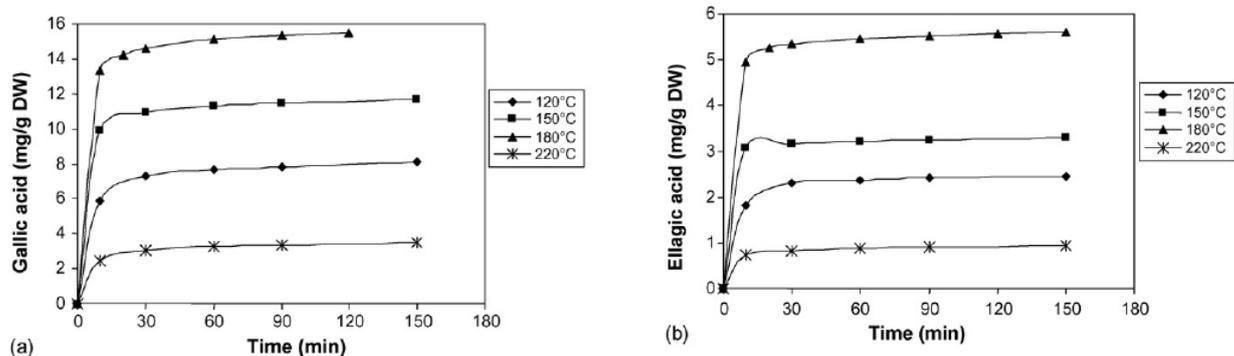
Способность извлекать различные соединения при СКВЭ зависит в основном от температуры экстракции. В настоящей работе был исследован эффект от температур при СКВЭ в диапазоне 120-220 °C на выход сумм галловой

кислоты, эллагиновой кислоты и корилагина при фиксированном давлении 4 МПа и фиксированный расход воды 4мл/мин. Как показано на рисунке 4, большинство из этих соединений было извлечено СКВЭ в течение первых 10 минут. Например, при 150°C, GA, EA и CG экстрагировали до 84,77%, 92,93% и 87,21%, соответственно. Как показано на рисунке 5.45 *a* и *b*, количество GA и EA увеличилось, когда увеличили температуру до 180°C. При высокой температуре воды, растворимость соединений может быть увеличена за счет снижения полярности воды. Кроме того, массоперенос также увеличивается с увеличением температуры воды. При 180°C количество GA и EA было самым высоким, 15,473 и 5,588 мг / г на сухой вес, соответственно. Кроме того, большое количество GA и EA, извлеченных с помощью СКВЭ, при 150 и 180 ° C, возможно, из-за действия реакции гидролиза лингнина, который является компонентом клеточной стенки растения, и вызвано увеличением (K_w) воды в субкритических условиях.

Таким образом, было доказано, что количество извлеченных GA и EA увеличилось с увеличением температуры субкритической воды до 180°C, тогда как наибольшее количество CG было восстановлено при 120°C. Было обнаружено, что объемный расход воды влияет на поведение экстракции и подходящий расход для экстракции полных фенольных соединений составила 4 мл/мин. По сравнению с другими методами извлечения, СКВЭ миробаланы индийской приводила к значительному выходу фенольных соединений с высокой антиоксидантной активностью.

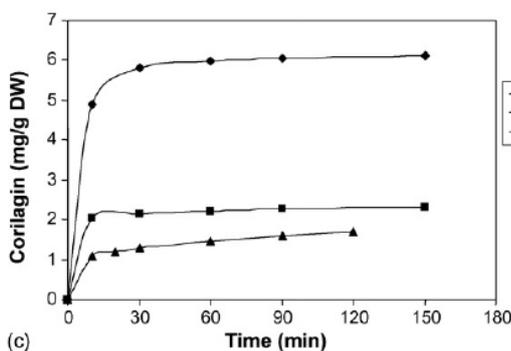
Японские ученые изучали возможность извлечения целевых компонентов из рисовых отрубей субкритической водной экстракцией [329].

Рисовые отруби являются основным побочным продуктом, полученным при полировке риса в процессе, который производит белый рис. Около 800 000 тонн отрубей риса год остается только в Японии. Так как рисовые отруби содержат 18% липидов, то в Японии 400 000 тонн рисовых отрубей используется для производства 60 000 тонн в год масла рисовых отрубей.



а) галловая кислота (GA)

б) эллагиновая кислота (EA)



в) корилагин (CG)

Рисунок 5.45 – Влияние температуры СКВЭ на выход: а) галловой кислоты (GA), б) эллагиновой кислоты (EA), в) корилагина (CG) при скорости экстракции 4 мл/мин и давлении 4 МПа в течение 150 мин

Обезжиренные рисовые отруби используются очень неэффективно, обычно для снижения стоимости корма для животных или выбрасываются как сельскохозяйственные отходы. Однако они содержат полезные вещества, такие как фенольные соединения, имеющие антиокислительные свойства [330-331], поглощающие ультрафиолет [332] и имеющие противоопухолевый эффект [333].

Авторы обезжиренные рисовые отруби обрабатывали субкритической водой в температурном интервале 180-280°C в течение 5 мин с использованием сосудов для экстрагирования 117 мл и 9 мл. Затем оценивали общее содержание сахара и белка в обоих сосудах, а также активность по удалению радикалов в экстрактах. Концентрация общего сахара в экстракте 0,3 г / л был самым высоким при экстрагировании 200°C, и она значительно уменьшалась при более высоких температурах. Концентрация белка и активность при очистке радикалов были

выше при более высоких температурах. Экстракцию также проводили при 200°C и 260°C, многократно используя маленький контейнер. Общая концентрация сахара снижалась с увеличением времени экстракции, тогда как концентрация белка и деятельность по поглощению радикалов незначительно зависела от времени извлечения. Авторы доказали, что экстракция при 260-280°C в течение более короткого времени подходит для производства веществ с высоким содержанием радикалов и антиоксидантными свойствами. Анализ ВЭЖХ экстракта, который был получен в субкритической воде при 260°C в течение 5 мин с использованием небольшого сосуда показал, что он содержал как гидрофильные, так и гидрофобные вещества. Гидрофильная фракция экстракта в основном содержала вещества с низкой молекулярной массой.

Результаты исследований по содержанию сахара и белка, а также антирадикальная активность экстрактов, полученных при различных температурах, используя малые и крупные реакторы представлены на рисунке 5.46.

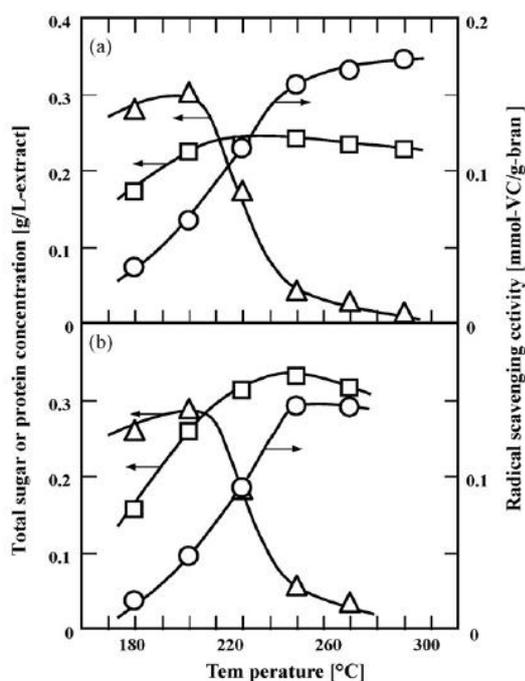


Рисунок 5.46 – (△) Содержание сахара, (□) белка и (○) антирадикальная активность экстрактов, полученных при различных температурах, используя (а) малые и (б) крупные сосуды

Оптимальная температура для получения экстракта, обладающий высокой эмульгирующей и эмульсионно-стабилизирующей активностью составляет 200°C. Экстракты, полученные при температурах выше, чем 200 °С не было никакой деятельности.

5.3.3 Экстракция из микроводорослей с использованием СКВЭ

Как уже упоминалось, микроводоросли в настоящее время рассматриваются как новый источник функциональных ингредиентов, которые могут использоваться пищевой промышленностью для производства новых продуктов, способных обеспечить дополнительные преимущества для здоровья потребителей. СКВЭ уже применяется для извлечения антиоксидантных соединений из микроводорослей *Spirulina platensis* [334]. Аналогичным образом была описана другая версия этого метода [335-336] путем замены воды другим экологически чистым растворителем, таким как этанол, который можно использовать в пищевой промышленности. Денери с коллегами изучали экстракцию каротиноидов из микроводорослей *Haematococcus pluvialis* и *Dunaliella salina* с использованием этанола. Показано, что выход экстракции аналогичен такому, как при использовании традиционных методов экстракции.

Таким образом, в настоящее время пищевые продукты ищут новые природные источники для функциональных ингредиентов. Конечной целью является разработка новых продуктов, которые могут обеспечить помимо энергетических и питательных основных требований дополнительную пользу для здоровья человека. Среди наиболее интересных соединений, которые могут быть извлечены из природных источников, антиоксиданты наиболее интенсивно изучаются, поскольку они могут иметь двойную функциональность, то есть они могут быть полезны в качестве метода консервирования пищевых продуктов, обеспечивая при этом важные преимущества для здоровья человека. С целью выделения антиоксидантных соединений из природных источников были изучены несколько сортов растений наряду с различными природными

источниками, такими как водоросли, микроводоросли и пищевые продукты. В то же время существует явная потребность в разработке новых процессов экстракции, экологически чистых, безопасных и выборочно, чтобы извлекать натуральные пищевые ингредиенты с высоким выходом. Таким образом, технология сверхкритических флюидов повысилась, особенно при использовании углекислого газа в качестве сверхкритической жидкости. SFE позволяет получать экстракты без токсичных остатков, которые могут быть использованы непосредственно без какой-либо дополнительной обработки, и с композицией, настраиваемой путем изменения условий экстракции (что, конечно, влияет на селективность экстракции). Новая технология, которая в настоящее время растет по интересам и приложениям и которая может рассматриваться как дополнение к сверхкритической флюидной экстракции, является докритической экстракцией воды. Благодаря этой методике промежуточные полярные соединения могут быть выделены с высокой селективностью, что может быть достигнуто путем изменения температуры экстракции. В то же время процедуры экстракции быстрее, чем традиционные методы экстракции, без использования какого-либо органического растворителя.

5.4 Использование воды в субкритическом состоянии для осуществления реакций гидролиза

Важнейшим направлением использования воды в суб- и сверхкритическом состояниях является разработка эффективных и экологически безопасных способов глубокой переработки возобновляемого растительного сырья, а также отходов сельскохозяйственной, лесотехнической и деревоперерабатывающей промышленности с целью получения полезных продуктов.

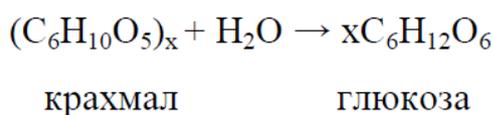
Основную часть растительного сырья составляют углеводы (целлюлоза, крахмал), поэтому исследования превращений этих соединений в среде субкритической воды сохраняют свою актуальность. Как правило, химические превращения полисахаридов в СКВ связаны с реакциями их гидролиза, пиролиза

и газификации. Продукты деполимеризации и глубокого превращения полисахаридов (олигосахариды, глюкоза, фурфурол, его производные) представляют собой ценные вещества, в том числе продукты питания, медикаменты и т.д. в среде субкритической воды сохраняют свою актуальность. Как правило, химические превращения полисахаридов в СКВ связаны с реакциями их гидролиза, пиролиза и газификации [337].

Наиболее перспективным методом получения низкомолекулярных продуктов из целлюлозы и крахмала является их гидролиз. То важное обстоятельство, что физико-химические свойства воды вблизи критической точки существенно изменяются, в частности, в субкритической области она начинает проявлять отчетливые кислотно-основные свойства, может быть использовано проведения процессов гидролиза полисахаридов без применения традиционных катализаторов.

Так, в настоящее время, в основе производства всех видов глюкозы и глюкозосодержащих продуктов (патоки) традиционно лежат кислотный, ферментативный или кислотно-ферментативный методы деструкции полисахаридов. Каждый из этих методов обладает своими преимуществами и недостатками.

Наиболее дешевым и доступным является кислотный метод. В крахмалопаточном производстве в качестве катализаторов гидролиза крахмала обычно используют соляную или серную кислоту. Сначала происходит ослабление и разрыв ассоциативных связей между макромолекулами амилопектина и амилозы, что сопровождается нарушением структуры крахмальных зерен и образованием гомогенной массы. При дальнейшем действии кислоты в полисахаридах разрываются валентные α -1,4 и β -1,6-гликозидные связи и по месту разрыва связи присоединяется молекула воды. Растворяется крахмал довольно быстро, гидролизуется медленнее с образованием промежуточных продуктов – декстринов, олигосахаридов, в том числе дисахарида мальтозы, и глюкозы:



Процесс гидролиза крахмала осуществляют в конверторах периодического или непрерывного действия. Соляную кислоту дозируют из расчета 0,19–0,27 % HCl к массе безводного крахмала при концентрации кислоты в растворе 0,05–0,08 %. Гидролиз в конверторах периодического действия проводят при температуре 140 – 143°C под избыточным давлением 0,28 – 0,32 МПа в течение 20 – 22 минут. В аппаратах непрерывного действия суспензию крахмала (38 – 40%) подкисляют соляной кислотой, прогревают до 52–55°C и направляют в зону осахаривания, где температура поддерживается на уровне 144–146°C. Продолжительность осахаривания – 3,5 мин, затем продукт направляют в испаритель и сборник окончательной нейтрализации.

Состав углеводов производственного гидролизата крахмала почти не зависит от температуры, вида и концентрации кислоты и является производной от общей редуцирующей способности, выраженной в эквивалентах глюкозы. Так, гидролизат с массовой концентрацией РВ – 40% содержит примерно 35% декстринов, 22% тетра- и трисахаридов, 22 % мальтозы и 21% глюкозы. [338].

Основным недостатком кислотного метода является то, что получаемые патоки обладают невысоким качеством из-за присутствия в них продуктов реверсии и продуктов кислотного разложения, продуктов разрушения белковых примесей крахмала, минеральных примесей, образующихся при нейтрализации кислоты. Также не удается достичь достаточно полного осахаривания крахмала.

Для устранения недостатков кислотного разжижения крахмала используют кислотно-ферментативное разжижение. Процесс кислотно-ферментативного гидролиза начинают с кислотного разжижения крахмала, для чего используют соляную кислоту из расчета 0,10 – 0,15% или 0,25% HCl к массе безводного крахмала. Процесс разжижения проводится при температуре 85°C в течение 1,5 ч (рН раствора – 6,5). Затем кислый сироп нейтрализуют раствором соды.

Осахаривание разжиженного крахмала проводят с помощью ферментного препарата амилоризина Г10х с концентрацией 0,02 – 0,03 или 0,03 – 0,07% к массе безводного крахмала в течение 3 – 4 часов при температуре 50 – 55 °С. Осахаренный гидролизат подогревают до кипения для инактивации фермента. Содержание редуцирующих веществ в продуктах гидролиза составляет 28-34%.

В процессе ферментативного гидролиза при разжижении крахмала (30-35%) используют раствор бактериальной α -амилазы (амилосубтилин Г10х). Смесь подогревают острым паром до 85 °С и выдерживают при этой температуре 1,5 ч, после чего нагревают до 140 °С в течение 5 мин для улучшения фильтрационных свойств. Затем температуру снижают до 60°С, добавляют ферментный препарат и ведут осахаривание глюкоамилазой в оптимальных условиях. Наиболее перспективно использование иммобилизованного фермента. Полученные в результате гидролизаты нейтрализуют 18-20% раствором Na_2CO_3 .

По сравнению с кислотным методом гидролиза, ферментативный гидролиз обладает рядом значимых преимуществ, главными из которых являются получение экологически безопасной продукции, высокий выход продуктов, хорошая управляемость процессом, чего при кислотном гидролизе добиться невозможно. Тем не менее, этот способ является достаточно трудоемким, продолжительным и требует применения дорогостоящих ферментативных препаратов.

Перспективным направлением в устранении недостатков описанных выше методов может быть осуществление реакций гидролиза крахмала в среде суб- и сверхкритической воды. В последние годы в зарубежной научной литературе все чаще встречаются публикации [338-345], посвященные исследованию гидролитического превращения крахмала и целлюлозы в данных условиях.

В работе [338] гидролизу в условиях сверхкритической воды ($T = 773 \text{ K}$, $P = 35 \text{ МПа}$, $\tau = 3-105 \text{ сек}$) подвергали кукурузный крахмал и различные образцы микрокристаллической целлюлозы. Выходы глюкозы для целлюлозы II, целлюлозы I и крахмала составили 48 %, 32 % и 33 %, соответственно. На основании проведенных исследований был сделан вывод, что реакции гидролиза

в сверхкритической воде протекают с более высокой скоростью для крахмала, чем для целлюлозы; при этом достигается такая же высокая степень гидролиза целлюлозы, как и при переработке крахмала при аналогичных условиях. Этот результат заслуживает особого внимания, так как при проведении ферментативного гидролиза для достижения одинаковой степени превращения в случае целлюлозы требуется в 1000 раз больше времени, чем в случае кукурузного крахмала. Авторы высказывают предположение, что вода, присутствующая в структуре микроволокон целлюлозы, при высокой температуре и давлении переходит в сверхкритическое состояние, что значительно ускоряет процесс гидролиза.

В работе [339] приводятся результаты исследования реакции гидролиза крахмала, входящего в состав имбиря и куркумы, в среде субкритической воды. Растительное сырье предварительно подвергали экстракции в среде сверхкритического CO₂. Имбирь - при температуре 35°C и давлении 250 бар, с добавлением в качестве соразтворителя пропилового спирта; куркуму – при 30°C и 300 бар, с добавлением смеси этанола и пропилового спирта. Субкритический гидролиз с добавлением CO₂ с поддержанием давления в системе 150 бар проводили при 200°C с продолжительностью 11 минут. Выход редуцирующих углеводов при проведении гидролиза при данных условиях составил: 4,1% - для свежего имбиря; 7,1% – для сухого имбиря; 6,4%- для имбирного жмыха; 9,6 – для свежей куркумы; 10,3 – для сухой куркумы.

В работе [340] предложен комбинированный сверхкритический и субкритический процесс для предварительной обработки и гидролиза лигноцеллюлозных отходов. Эксперименты проводились в статическом режиме. 60 мг микрокристаллической целлюлозы и 2,5 мл деминерализованной воды помещали в реактор, который нагревали до 380°C и выдерживали при этой температуре в течение 16 секунд. Эта стадия была названа первичным гидролизом, за ней следовал вторичный гидролиз при различных субкритических условиях. В результате первичного сверхкритического гидролиза были получены следующие продукты: олигосахариды (до 28,1%) и

гексозы (до 26,3%). При вторичном субкритическом гидролизе (температура 280°C, продолжительность реакции 44 сек) максимальный выход гексоз составил 39,5%. При более низкой температуре имел место еще более высокий выход гексоз, однако продолжительность реакции была увеличена.

Авторами работы [341] исследован процесс гидролиза крахмала и целлюлозы в среде суб- и сверхкритической воды в присутствии CO₂ с учетом того, что CO₂, растворенный в воде, повышает количество протонов и добавление его в воду может способствовать катализу реакции гидролиза. Так, было показано, что при проведении гидролиза крахмала при T - 170–380°C, давлении 6-24 МПа, в течение 180 с выход глюкозы составляет 5-60% в зависимости от концентрации CO₂. Результаты исследования показывают, что гидролиз крахмала в суб- и сверхкритической воде проходит намного быстрее и без добавления дорогостоящих веществ, в отличие от ферментативного гидролиза.

Таким образом, имеющиеся литературные данные по изучению и осуществлению реакций гидролиза полисахаридов растительного сырья в среде суб- и сверхкритической воды еще раз подтверждают актуальность этих исследований. Однако вопрос об осуществлении гидролитических реакций в данных условиях не до конца изучен, поскольку такие исследования проводятся с использованием разного вида исходного сырья, в реакторах разного типа и т.д. В связи с этим, очевидна необходимость детального изучения влияния условий проведения процесса гидролиза крахмала (тип реактора, продолжительность реакции, температура, вид катализатора и т.п.), позволяющих обеспечить максимальный выход целевых продуктов гидролиза.

Авторы [346] изучали процесс гидролиза рутина XX (дигликозида образованного кверцетином и восстанавливающими сахарами глюкозой XXVII и рамнозой XXVIII) до кверцетина I в среде субкритической воды

Результаты хроматографии стандартного раствора рутина и экстракта, полученного на установке через 30 минут, приведены на рисунках 5.47 и 5.48 соответственно.

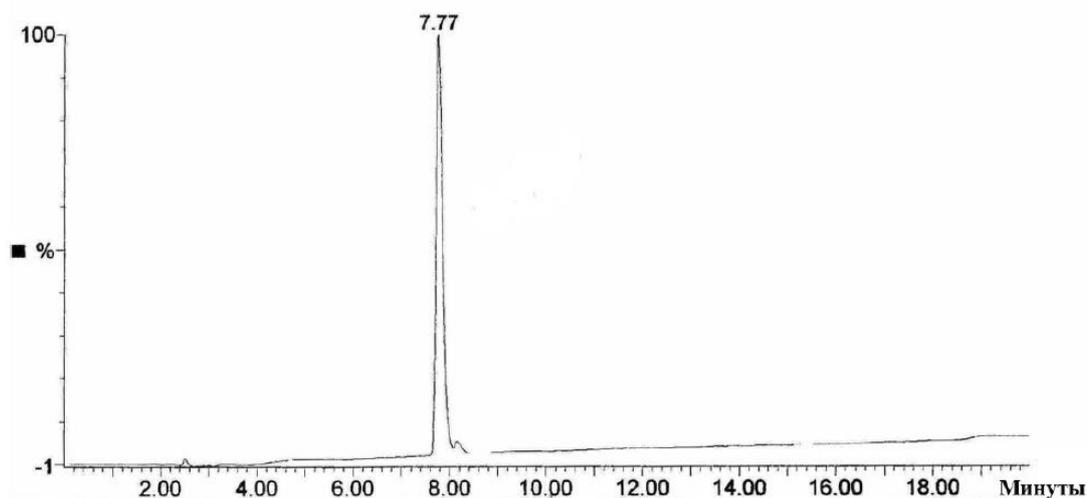


Рисунок 5.47 – Хроматограмма общего тонного тока рутина

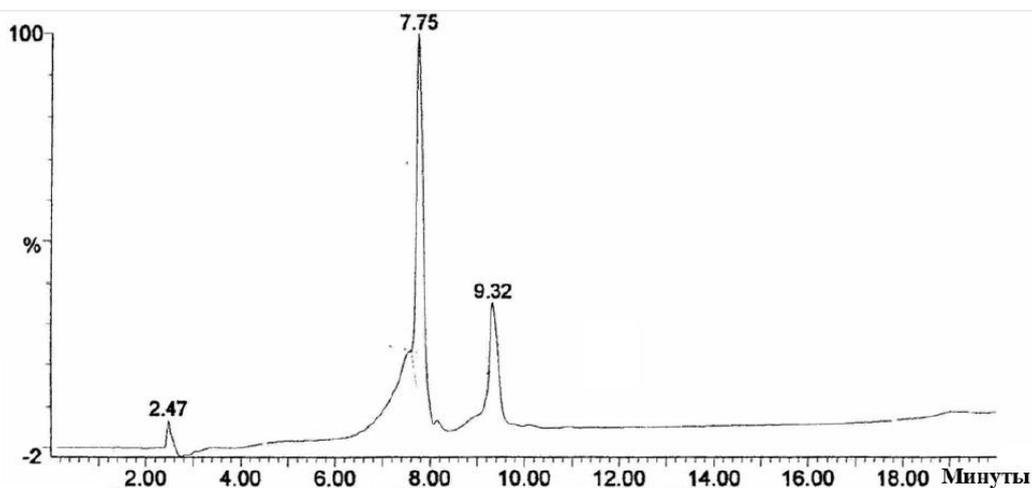


Рисунок 5.48 – Хроматограмма общего ионного тока смеси, полученной из рутина в среде субкритической воды

В отличие от хроматограммы стандартного раствора рутина, которая содержала один пик с временем выхода 7,77 мин. (рис. 5.46), в смеси, полученной из рутина в среде субкритической воды, наблюдаются хроматографические пики (рис. 5.47) с временами выхода от 6,18 до 7,75 и 9,32 минут, что может соответствовать смеси из двух и более соединений (пик 6,18-7,75 минут уширен). Для определения качественного состава смеси с использованием масс-спектрометрии с ионизацией электрораспылением исследованы компонентные составы соответствующих хроматографических пиков. Для пика (6,18-7,75

минут) при регистрации положительных ионов обнаружены ионы с m/z 303,2 (протонированный молекулярный ион кверцетина); 465,3 (протонированный молекулярный ион фрагментации рутина); 611,4 (протонированный молекулярный ион рутина) (рис. 5.49).

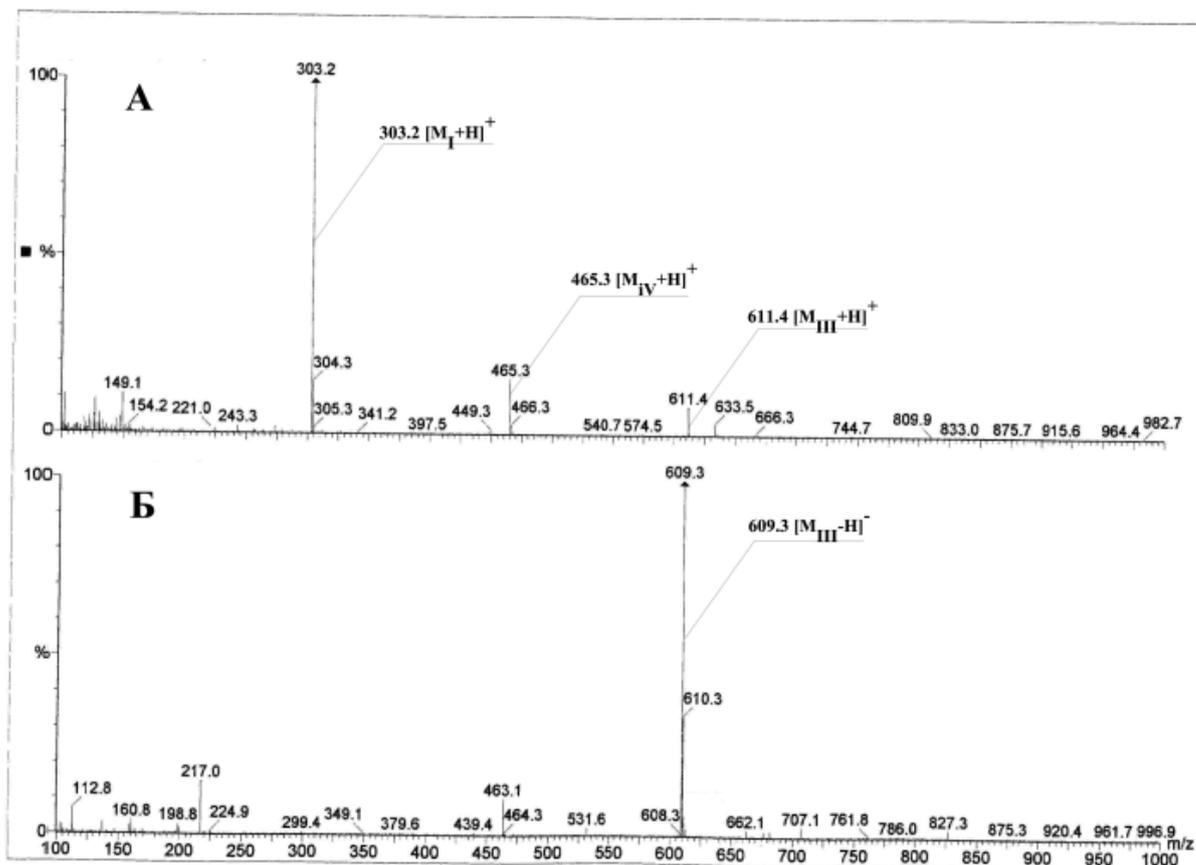


Рисунок 5.49 – Масс-спектры положительных (а) и отрицательных ионов (б), полученные для хроматографического пика с временем выхода 7,75 мин

Аналогично, в масс-спектре отрицательно заряженных ионов идентифицирован пик с m/z 609,3 (депротонированный молекулярный ион рутина), соответствующий рутину. Для хроматографического пика 9,32 минут, при регистрации отрицательных ионов в масс-спектре наблюдаются только ионы с m/z 301,2 (депротонированный молекулярный ион кверцетина), соответствующие кверцетину (рис. 5.50).

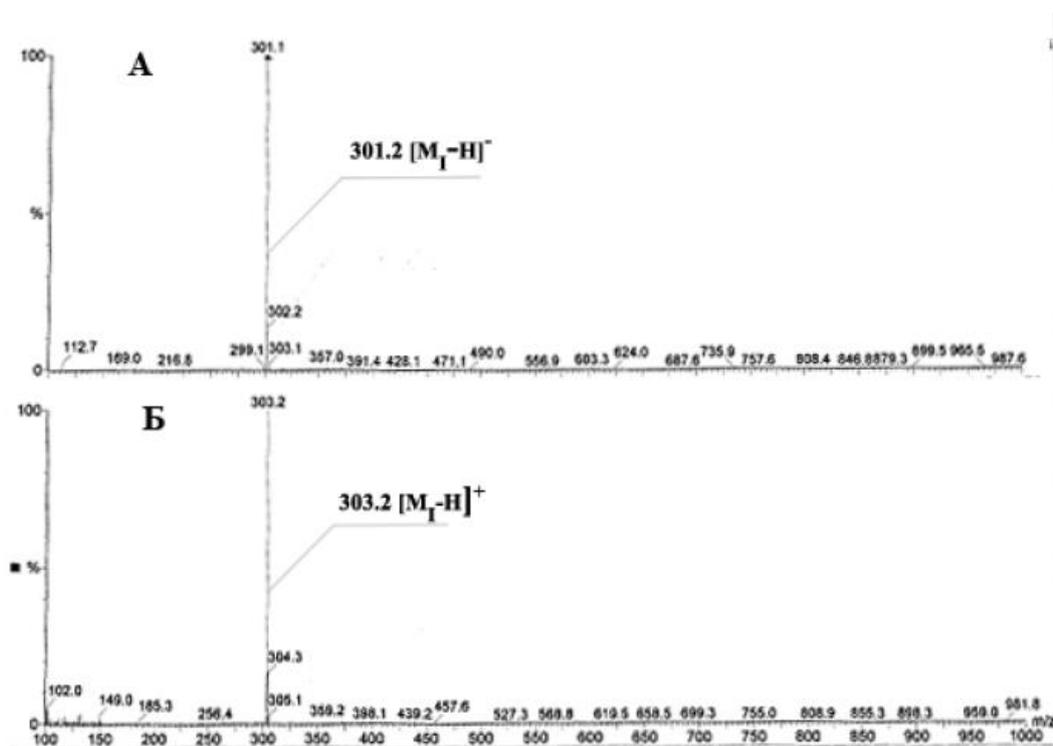


Рисунок 5.50 – Масс-спектры отрицательных ионов (А) и положительных ионов (Б), полученные для хроматографического пика с временем выхода 9,32 МИН

Что доказывает эффективность процессов гидролиза рутина в условия субкритической воды с образованием кверцетина, без применения кислотного катализатора, обычно используемого в этих случаях. Данный механизм может осуществляться и при экстракции кверцетина из растительного материала, что, вероятно, является причиной увеличения его выхода по сравнению с традиционной методикой. При этом масс-спектрометрия с ионизацией электроспреем позволяет установить наличие кверцетина в продукте. Известно, что именно интервал температур 230-270 °С соответствует максимальному ионному произведению воды в интервале до критической точки, увеличенной на три порядка по сравнению с обычными условиями (температура 25°С и давление 1 атм). Как следствие, вода при таких температурах проявляет свойства кислотного катализатора. Вероятно, поэтому, в большинстве изученных нами процессов экстракции и модификации оптимальным оказалось использование воды при температуре 250°С.

Эти же авторы [346] разработали и изучили метод гидролиза экстракта корня солодки в среде субкритической воды.

Цель данной работы было развитие подхода для получения глицирретиновой кислоты путем гидролиза промышленно производимого экстракта корня солодки в среде субкритической воды за счет использования свойств субкритической воды в интервале температур 200-270 °С.

Используя литературные данные по традиционным методам получения глицирретиновой кислоты, остановились на получении её из густого экстракта солодкового корня. Навеску 5 г экстракта солодкового корня растворяли в колбе с 40 мл горячей дистиллированной водой (60-70 °С) при частом помешивании, добавляя 9 мл концентрированной соляной кислоты. Гидролиз проводили при 100 °С в течение 4 часов. По окончании гидролиза осадок отделяли, фильтровали и промывали водой. Глицирретиновую кислоту экстрагировали тремя порциями хлороформа- 10, 5 и 5 мл. Экстракцию 10 мл хлороформа проводили при нагревании (60 °С) на водяной бане в течение 5 минут в колбе с обратным холодильником. Хлороформные извлечения пропускали через колонку с активированным углем, хлороформ отгоняли, осадок ГЛК сушили и перекристаллизовывали из 40% этанола. Идентификация хроматографического пика глицирретиновой кислоты в гидролизате солодки проводили по сопоставлению времен выхода анализируемого пика и пика стандартного раствора ГЛК (хроматограммы растворов приведены на рисунках 5.51 и 5.52 соответственно). Ниже представлены данные статистической обработки результатов, полученных традиционным методом гидролиза экстракта солодки.

Величина стандартного отклонения указывает на нормальную воспроизводимость данного метода гидролиза и правомерность его использования для количественного сравнения с другими методами гидролиза. Гидролиз проводили в герметичном реакторе из нержавеющей стали, емкостью 10 см³, в сушильном шкафу при определенной температуре. Постоянство температуры поддерживалось ± 2 °С.

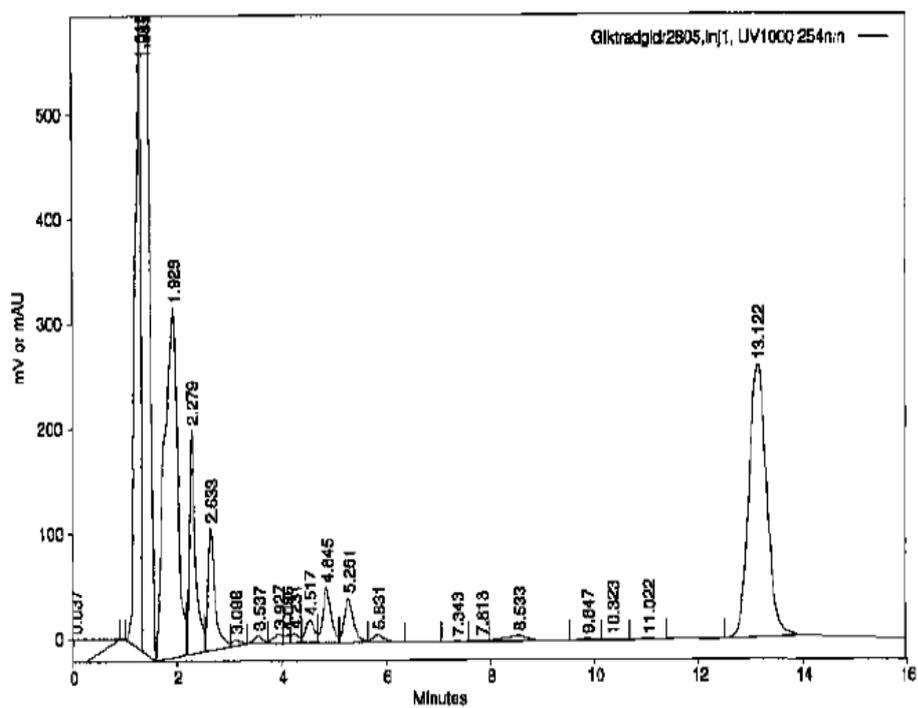


Рисунок 5.51 – Хроматограмма традиционного гидролиза экстракта солодки (ГЛК - пик со временем удерживания 13,122 мин)

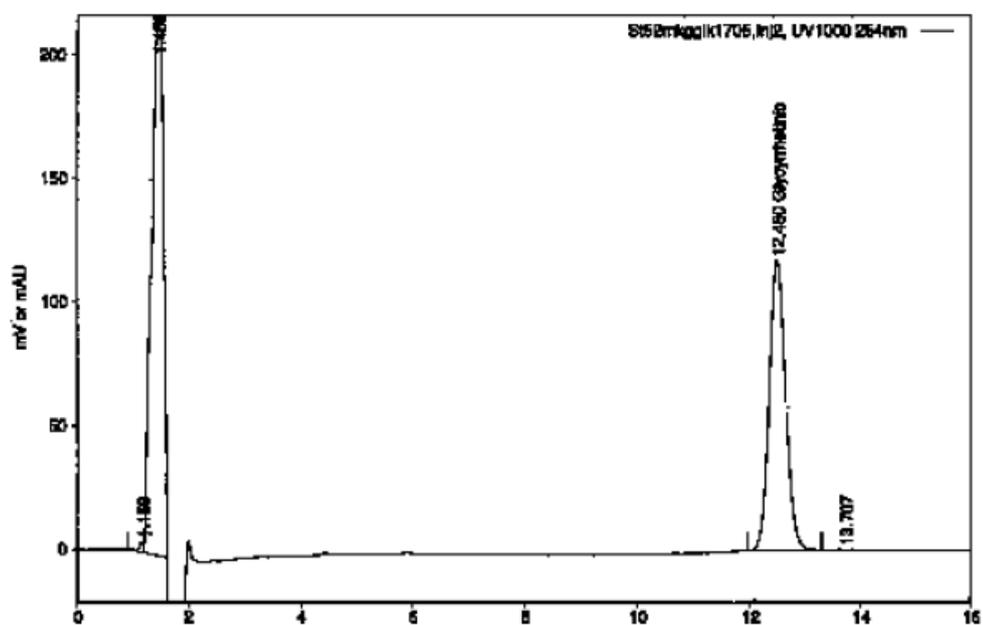


Рисунок 5.52 – Хроматограмма стандартного раствора глицирретиновой кислоты, (ГЛК - пик со временем удерживания 12,480 мин)

Таблица 5.14 – Статистическая обработка результатов, полученных при использовании традиционного метода гидролиза экстракта солодки (n = 5)

Количество ГЛК в экстракте корня солодки, мг/г	Среднее количество ГЛК в экстракте корня солодки, мг/г	S	δ	Sr, %
31,2	35,3	5,7	7,1	16,1
28,3				
42,4				
35,7				
38,9				

Методика гидролиза экстракта солодки, заключается в следующем: навеску 1 г сухого измельченного корня солодки и 7 мл жидкости помещали в реактор из нержавеющей стали, который герметично закрывали и устанавливали в сушильный шкаф с постоянной температурой на 1 час. Затем реактор охлаждали, количественно переносили содержимое на бумажный фильтр и фильтровали с помощью фарфоровой воронки Бюхнера, колбы Бунзена и водоструйного насоса. Далее отфильтрованный гидролизат сушили.

Навеску 5 г осадка реакционной смеси растворили в 46 мл хлороформа при нагревании (60 °С) на водяной бане в течение 10 минут в колбе с обратным холодильником. Хлороформенный раствор пропускали через хроматографическую колонку (высота – 20 см, диаметр – 1 см), заполненную активным углем, с последующим элюированием 23 мл хлороформом для избавления от смол и других веществ, необратимо сорбирующихся на колонке. На этом этапе наблюдали большие потери ГЛК. Хлороформ отгоняли, а осадок ГЛК сушили и перекристаллизовывали из 40% этанола. Перекристаллизацию проводили дважды. Получили экстракт с содержанием ГЛК 45%. Температура плавления выделенной ГЛК 266 °С, что согласуется с литературными данными.

Наибольший интерес с экологической точки зрения представляет гидролиз в субкритической воде. Гидролиз в субкритической воде наиболее полно протекает в температурном интервале 230-270 °С. Учитывая, эти данные авторы

провели гидролиз экстракта корня солодки в интервале температур 200 °С-270 °С. Результаты опытов приведены в таблице 5.14.

Таблица 5.14 – Количество выделившейся ГЛК из корня солодки при различной температуре субкритической воды

Температура, °С	Количество ГЛК, мг/г
200	4,6
220	32,2
230	36,8
240	34,5
250	21,8
270	14,7

Анализ полученных данных показал, что при температуре 230 °С выход ГЛК наибольший, но меньше теоретически возможного. Так как гидролиз прошел нацело, т.е. ни в осадке, ни в растворе не было обнаружено глицирризиновой кислоты, предположили, что агликон при этих условиях подвергается химическому воздействию. Для проверки этого предположения проведен ряд экспериментов для изучения поведения 95% глицирретиновой кислоты в субкритических условиях при различных температурах. Результаты исследований представлены в таблице 5.15. Установлено, что только при температуре 200 °С и ниже наблюдается относительная устойчивость глицирретиновой кислоты. Поскольку при температуре 200 °С в субкритической воде гидролиз практически не протекает (табл. 5.15), исследовали процессы превращения ГК в ГЛК в субкритической воде с добавлением катализатора.

В качестве катализатора использованы слабые растворы серной, азотной и соляной кислот. Данные исследований представлены в таблице 5.16.

Таблица 5.15 – Количество ГЛК в стандартном растворе при изменении температуры в субкритических условиях

Температура, °С	Количество выделенной ГЛК, %
190	86,5
200	87,4
230	60,0
250	57,1

Таблица 5.16 – Количество ГЛК (мг/г), полученное в результате кислотного гидролиза ГК в среде субкритической воды (при 200 °С) в присутствие катализатора

Катализатор	Концентрация катализатора, %	Содержание ГЛК, мг/г
HNO ₃	2	0,5
H ₂ SO ₄	2	53,4
H ₂ SO ₄	5	28,8
HCl	2	35,1

Установлено, что выход ГЛК при использовании раствора 2% H₂SO₄ выше, чем при применении растворов других кислот. Так же из данных таблицы видно, что увеличение концентрации серной кислоты приводит к уменьшению выхода продукта. Для определения оптимального времени гидролиза, исследована эффективность образования ГЛК в среде субкритической воды с добавлением 2% H₂SO₄ во временном диапазоне 40-90 минут. Результаты представлены в таблице 5.17.

Таблица 5.17 – Количество ГЛК (мг/г) в среде субкритической воды с добавлением 2% H₂SO₄ при различном времени гидролиза стандартного раствора

Катализатор	40 мин.	60 мин.	90 мин.
2% H ₂ SO ₄	41,7	53,4	21,2

Результаты исследований показали оптимальное время гидролиза 60 минут, при котором в среде субкритической воды происходит образование

наибольшего количества ГЛК. Увеличение времени гидролиза приводит к большему разложению агликона, а малое время гидролиза недостаточно для перехода глицирризиновой кислоты в глицирретиновую кислоту. В ходе проведённой работы установлено, что в субкритических средах при температурах выше 200 °С, доля извлечения агликона меньше теоретически возможного.

Для оценки эффективности гидролиза ГК в субкритических средах проведено сравнение с традиционным методом гидролиза (табл. 5.18).

Таблица 5.17 - Содержание ГЛК в экстракте корня солодки, полученное различными методами гидролиза

Метод	Время гидролиза, мин.	Т, °С	Среда	Выход ГЛК, мг/г	Содержание ГЛК в продукте, %
Традиционный гидролиз	240	100	7% HCl	35,3	16,1
Гидролиз в субкритической воде	60	230	H ₂ O	36,8	13,8
Гидролиз в субкритической 2% H ₂ SO ₄	60	200	2% H ₂ SO ₄	53,4	15,3

Таким образом, преимущество гидролиза в субкритических условиях перед традиционным гидролизом заключается в следующем: а) время гидролиза в субкритических средах по сравнению с традиционным гидролизом в 4 раза меньше; б) количество образующейся глицирретиновой кислоты, в результате гидролиза с 2%; H₂SO₄ дает выход продукта в 1,5 раза больше по сравнению с традиционным гидролизом и гидролизом в субкритической воде без добавки; количество образующейся ГЛК в результате гидролиза субкритической водой без добавки соизмеримо с традиционным гидролизом. Полученные в работе результаты перспективны для изучения поведения глицирретиновой кислоты в субкритических условиях.

5.5 Анализ моделей и теоретических закономерностей экстрагирования

Реальные капиллярно-пористые материалы, к которым относятся ВВ, имеют разнообразную внешнюю форму, а их внутренняя структура представляет собой сложную систему взаимосвязанных и изолированных капилляров различной формы и длины с переменным поперечным сечением.

Несмотря на обширный опыт исследований и практических результатов по моделированию экстракционных процессов, накопленных к настоящему времени, в разработанных математических описаниях процесса рассматриваются тела простейшей формы, обладающие свойством изотропности, - скорость диффузионного переноса в них не зависит от направления. Использование аналитических результатов для расчета процесса экстрагирования из реальных капиллярно-пористых тел предполагает отождествление их с телами простейшей формы и, как следствие, вносит в расчетные модели погрешности.

Модели диффузионного извлечения растворенного целевого компонента из изотропных капиллярно-пористых тел простейшей формы приведены в [348-353].

В виноградных выжимках целевой компонент находится в растворе, твердом и капиллярно-пористом веществе. Кинетика извлечения целевого компонента зависит от его агрегатного состояния и описывается различными уравнениями. Поэтому приведенные выше математические модели не позволяют напрямую рассчитывать реальные процессы экстрагирования из ВВ.

Методы интенсификации процессов экстрагирования направлены на повышение эффективности процесса экстрагирования - максимального выхода целевого компонента из продукта с получением концентрированных экстрактов при низкой металлоемкости оборудования, минимальных энергозатратах, длительности и экологической чистоте процесса.

Они применяются наряду с другими способами повышения эффективности, такими как оптимальный выбор технологических параметров:

температуры, давления, вида экстрагента, измельченности сырья и гидродинамических условий.

Математические модели, учитывающие гидродинамические условия взаимодействия фаз при экстрагировании, рассмотрены для механических колебаний в жидкости, ионизирующего излучения в [354], пульсирующего давления, звуковых колебаний, электрических зарядов в жидкости, электрических и магнитных полей в [355] т.д.

Математические модели поведения воды в суб- и сверхкритическом состоянии представлены в работах [356-358].

Но на сегодняшний день нет математической модели, которая бы учитывала гидродинамические условия экстракции в среде субкритической воды.

Поэтому необходимо разработать физическую модель, где учитывалась бы неоднородность пористости структуры виноградных выжимок, состоящих из гребней, кожицы, косточек и остатков мякоти по плотности, пористости, дисперсности и другим структурно-механическим и тепломассообменным параметрам и математическую модель, которая представляла бы собой систему уравнений гидродинамики и тепломассообмена для комбинированной области (чистая среда – пористая среда) в среде субкритической воды.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенный анализ современного состояния теории и практики в области применения массообменных процессов для извлечения биологически активных веществ из гидробионтов показал, что несмотря на значительное количество публикаций по исследованиям, направленным на интенсификацию и совершенствование процессов экстрагирования и сушки, их высокий научный уровень и значительный охват исследованных аспектов данной проблемы, она требует дальнейшего изучения.

На основании использования комплексного подхода к существующим проблемам в области извлечения целевых компонентов как из гидробионтов, так и генерируемого при их производстве вторичного сырья можно отметить следующее:

- существует и интенсивно развиваются в основном два направления интенсификации процессов экстрагирования, сущность, одного из которых состоит в наложении на обрабатываемую систему внешнего силового воздействия (ультразвук, высокое гидростатическое давление, микроволны, низкочастотные механические колебания, импульсное электрическое поле, мгновенное контролируемое падение давления, гравитационная экстракция и т.д.). Второй тренд связан с разработкой и применением новых видов растворителей (суб- и сверхкритических жидкостей, растворителей глубокой эвтектики и пр.). На основе этих методов экстрагирования разрабатываются энергоэффективные, ресурсосберегающие и экологически чистые технологии для пищевой промышленности. Некоторые из этих технологий требуют тщательнейшего изучения, как теоретического, так и экспериментального, для их адаптации в рыбоперерабатывающей промышленности. Необходимо отметить, что такие процессы наиболее применимы при производстве не только традиционных продуктов рыбной промышленности, но и содержат в себе огромный потенциал для извлечения компонентов с высокой добавленной стоимостью из вторичного сырья рыбопереработки.

Следующим массообменным процессом традиционно применяемом в переработке гидробионтов является процесс сушки. Исходя из проведенного анализа исследований отечественных и зарубежных авторов направленных на поиск путей решения проблем, связанных именно с переработкой гидробионтов, можно сделать вывод о том, что

Процесс сушки гидробионтов нуждается в оптимизации. Качество сушеных продуктов и эффективность процесса сушки являются ключевыми факторами. Традиционные методы сушки обладают значительными преимуществами с точки зрения экономических выгод, но они по-прежнему сталкиваются с проблемами, связанными с низкой эффективностью сушки и трудностью получения высококачественных высушенных продуктов. Питательные вещества, такие как белки и липиды, склонны терять свое первоначальное качество в условиях сушки. Инновационные методы сушки по сравнению с традиционными позволяют получать более качественные высушенные продукты и лучше контролировать процесс сушки. Однако они часто имеют более высокое энергопотребление и меньшие экономические выгоды. Комбинированные технологии сушки, которые используют преимущества различных процессов, могут повысить эффективность сушки и реализовать комплексный, энергоэффективный и экономически выгодный процесс сушки. Тем не менее, большинство из этих методов в настоящее время находятся на стадии теоретических исследований и сталкиваются с трудностями при внедрении в промышленных масштабах.

Для преодоления ограничений существующих технологий сушки гидробионтов следует сосредоточиться на следующих аспектах: изучение новых процессов сушки гидробионтов, которые были бы недорогими, высокоэффективными и отличались высоким качеством.

Однако эти процессы все еще находятся на стадии теоретических исследований, и затраты на их продвижение высоки. Таким образом, основным направлением в индустрии сушки пищевых продуктов является оптимизация сушильного оборудования, повышение эффективности использования энергии и

снижение затрат. Кроме того, сушка гидробионтов может привести к изменению содержания питательных веществ, таких как белки и липиды. Поэтому исследования, направленные на изучение изменений и механизмов реакции веществ, включая миграцию влаги, изменения в твердом веществе и окисление белков и липидов, чтобы максимально сохранить сенсорные и питательные качества гидробионтов являются актуальными.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. FAO. 2023. International markets for fisheries and aquaculture products – Fourth issue 2023, with January–June 2023 statistics. GLOBEFISH Highlights, No. 4–2023. Rome. <https://doi.org/10.4060/cc9176en>)
2. Романков П.Г., Фролов В.Ф., Флисюк О.М. Методы расчёта процессов и аппаратов химической технологии (примеры и задачи). – Санкт-Петербург: ХИМИЗДАТ, 2009. – 544 с.
3. de Klerk, A. 2008. Fischer-Tropsch Refining. PhD dissertation. South Africa: Department of Chemical Engineering, University of Pretoria.
4. Bousbia, N., Vian, M.A., Ferhat, M.A., Meklati, B.Y., Chemat, F. 2009a. A new process for extraction of essential oil from citrus peels: Microwave hydrodiffusion and gravity. *J Food Eng* 90: 409–413.
5. Reverchon, E. 2003. Supercritical fluid extraction, in *Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition*. 2nd Ed. B. Cabelloro, P. Finglas, and L. Trugo (Eds.), pp. 5680–5687. Elsevier Science Ltd. (Online). ISBN: 978-0-12-227055-0.
6. Сафин Р. Р., Воронин А. Е., Назипова Ф. В., Ахунова Л. В. Повышение эффективности экстракции эфирных масел водяным паром // Вестник Казанского технологического университета. 2015. №8. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/povyshenie-effektivnosti-ekstraktsii-efirnyh-masel-vodyanym-parom> (дата обращения: 30.10.2024).
7. Radcliffe C., Maguire K., Lockwood B. Applications of supercritical fluid extraction and chromatography in forensic science. – *Journal of Biochemical and Biophysical Methods*, 2000, v.43, p.261–272.
8. Рудобашта С. П., Казуб В. Т., Кошкарова А. Г. Водное экстрагирование сырья под воздействием импульсного электрического поля высокой напряженности // *Агроинженерия*. 2016. №4 (74). URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/vodnoe-ekstragirovanie-syrya-pod-vozdeystviem-impulsnogo-elektricheskogo-polya-vysokoy-napryazhennosti> (дата обращения: 30.11.2024).),

9. Уласевич С.А., Яковченко Н.В., Орлова О.Ю., Скорб Е.В. Сонохимические методы в пищевой промышленности – СПб: Университет ИТМО, 2020. – 65 с.

10. Allaf T, Tomao V, Ruiz K, Chemat F. Instant controlled pressure drop technology and ultrasound assisted extraction for sequential extraction of essential oil and antioxidants. *Ultrason Sonochem.* 2013 Jan;20(1):239-46. doi: 10.1016/j.ultsonch.2012.05.013. Epub 2012 Jun 1. PMID: 22742902.

11. Vian MA, Fernandez X, Visinoni F, Chemat F. Microwave hydrodiffusion and gravity, a new technique for extraction of essential oils. *J Chromatogr A.* 2008 May 9;1190(1-2):14-7. doi: 10.1016/j.chroma.2008.02.086. Epub 2008 Mar 2. PMID: 18343393.

12. Потороко И. Ю., Калинина И. В. Перспективы использования ультразвукового воздействия в технологии экстракционных процессов // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Пищевые и биотехнологии. 2014. №1. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/perspektivy-ispolzovaniya-ultrazvukovogo-vozdeystviya-v-tehnologii-ekstraktsionnyh-protsessov> (дата обращения: 30.12.2024).

13. А. А. Галкин, В. В. Лунин Вода в суб- и сверхкритическом состояниях -универсальная среда для осуществления химических реакций // Успехи химии. 2005. - Т. 74. - N 1. - С. 24-40.

14. Влияние условий экстракции сверхвысоким давлением на выход масла из семян энотеры двулетней / В. Ф. Дроботько, В. Н. Варюхин, Г. В. Букин [и др.] // Физика и техника высоких давлений. – 2018. – Т. 28, № 4. – С. 22-38. – EDN VQKPCT.

15. Chethana, S., Nayak, C.A., Raghavarao, K.S.M.S. 2007. Aqueous two phase extraction for purification and concentration of betalains. *J Food Eng* 81: 679–687.

16. Niranjana, K., Hanmoungjai, P. 2004. Enzyme-aided aqueous extraction, in *Nutritionally Enhanced Edible Oil Processing*, N.T. Dunford and H.B. Dunford (Eds.). Champaign, Illinois: AOCS Publishing, eBook ISBN: 978-1-4398-2227-2,

DOI: 10.1201/9781439822272.ch5.

17. Старокадомский Д., Титенко А., Камарали А., Куц В., Малоштан С., Бархоленко В., Кашуба О., Решетник М., Старокадомская А., Диамант В., Шульга С., Гурин В. Обзор научных работ по технологиям экстрагирования биоконпонентов из растительного сырья. сверхкритическая со₂-экстракция - эффективный новый метод решения глобальной проблемы утилизации и качества растительного и органического сырья // Глобус: технические науки. 2021. №3 (39). URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/obzor-nauchnyh-rabot-po-tehnologiyam-ekstragirovaniya-biokomponentov-iz-rastitelnogo-syrya-sverhkriticheskaya-so2-ekstraktsiya> (дата обращения: 30.11.2024).

18. Pronyk, C., Mazza, G. 2009. Design and scale-up of pressurized fluid extractors for food bioproducts J Food Eng 95: 215

19. Temelli, F. 2009. Perspectives on supercritical fluid processing of fats and oils. J Supercrit Fluids 47: 583–590

20. Puértolas, E., López, N., Saldaña, G., Álvarez, I., Raso, J. 2010. Evaluation of phenolic extraction during fermentation of red grapes treated by a continuous pulsed electric fields process at pilot-scale. J Food Eng 98: 120–125);

21. Loginova, K.V., Vorobiev, E., Bals, O., Lebovka, N.I. 2011. Pilot study of countercurrent cold and mil heat extraction of sugar from sugar beets, assisted by pulsed electric fields. J Food Eng 102: 340–347.

22. López, N., Puértolas, E., Condón, S., Raso, J., Álvarez, I. 2009. Enhancement of the extraction of betanine from red beetroot by pulsed electric fields. J Food Eng 90: 60–66.

23. Toepfl, S., Mathys, A., Heinz, V., Knorr, D. 2006. Potential of high hydrostatic pressure and pulsed electric fields for energy efficient and environmentally friendly food processing. Food Rev Int 22: 405–423.

24. Казуб В. Т., Кошкарова А. Г., Рудобашта С. П. Особенности кинетики процесса экстрагирования под воздействием импульсного поля высокой напряженности // Вестник ТГТУ. 2018. №1. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/osobennosti-kinetiki-protsess-a-ekstragirovaniya-pod-vozdeystviem-impul'snogo-polya-высокой-напряженности>

vozdeystviem-impulsnogo-polya-vysokoy-napryazhennosti (дата обращения: 31.12.2024).

25. Мирошниченко В. В., Паршикова В. Н., Степень Р. А. Использование СВЧ-технологии для выделения хвойных эфирных масел // Вестник КрасГАУ. 2009. №12. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/ispolzovanie-svch-tehnologii-dlya-vydeleniya-hvoynnyh-efirnyh-masel> (дата обращения: 31.12.2024).

26. Bayramoglu, B., Sahin, S., Sumnu, G. 2008. Solvent-free microwave extraction of essential oils from oregano. *J Food Eng* 88: 535–540.

27. Luchessi, M.E., Smadja, J., Bradshaw, S., Louw, W., Chemat, F. 2007. Solvent free microwave extraction of *Elletaria cardamomum* L.: A multivariate study of a new technique for the extraction of essential oil. *J Food Eng* 79: 1079–1086. Bayramoglu et al. 2008.

28. Bousbia, N., Vian, M.A., Ferhat, M.A., Meklati, B.Y., Chemat, F. 2009a. A new process for extraction of essential oil from citrus peels: Microwave hydrodiffusion and gravity. *J Food Eng* 90: 409–413.

29. Wang, H., Liu, Y., Wei, S., Yan, Z., Lu, K. 2010. Comparison of microwave-assisted and conventional hydrodistillation in the extraction of essential oils from mango (*Mangifera indica* L.) flowers. *Molecules* 15: 7715–7723.

30. Поверин Д. И., Поверин А. Д. Ультразвуковая экстракция в промышленном производстве инстантных форм растительных субстратов // Пиво и напитки. 2006. №1. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/ultrazvukovaya-ekstraktsiya-v-promyshlennom-proizvodstve-instantnyh-form-rastitelnyh-substratov> (дата обращения: 31.12.2024).

31. Vilku, K., Mawson, R., Simons, L., Bates, D. 2008. Applications and opportunities for ultrasound assisted extraction in the food industry—A review. *Innov Food Sci Emerg Technol* 9: 161–169.

32. Jadhav, D., Rekha, B.N., Gogate, P.R., Rathod, V.K. 2009. Extraction of vanillin from vanilla pods: A comparison study of conventional Soxhlet and ultrasound assisted extraction. *J Food Eng* 93: 421–426.

33. Lou, Z., Wang, H., Zhang, M., Wang, Z. 2010. Improved extraction of oil

from chickpea under ultrasound in a dynamic system. *J Food Eng* 98: 13–18.

34. Herrero, M., Cifuentes, A., Ibáñez, E. 2006. Sub- and supercritical fluid extraction of functional ingredients from different sources: Plants, food by-products, algae and microalgae. A review. *Food Chem* 98: 136–148.

35. Tikhomirova, Lyudmila & Bazarnova, Natal'ja & Ilcheva, Tat'yana. (2019). Особенности извлечений из биотехнологического растительного сырья в связи с экстракцией в субкритических условиях и направленным биосинтезом вторичных метаболитов. *chemistry of plant raw material*. 241-252. 10.14258/jcprm.2019035047.

36. Berka-Zougali, B., Hassani, A., Besombes, C., Allaf, K. 2010. Extraction of essential oils from Algerian myrtle leaves using instant pressure drop technology. *J Chromatogr A* 1217: 6134–6142.

37. Chethana, S., Nayak, C.A., Raghavarao, K.S.M.S. 2007. Aqueous two phase extraction for purification and concentration of betalains. *J Food Eng* 81: 679–687.

38. Niranjana, K., Hanmoungjai, P. 2004. Enzyme-aided aqueous extraction, in *Nutritionally Enhanced Edible Oil Processing*, N.T. Dunford and H.B. Dunford (Eds.). Champaign, Illinois: AOCS Publishing, eBook ISBN: 978-1-4398-2227-2, DOI: 10.1201/9781439822272.ch5.

39. Coutinho, C.M., Chiu, M.C., Basso, R.C., Ribeiro, A.P.B., Gonçalves, L.A.G., Viotto, L.A. 2009. State of the art application of membrane technology to vegetable oils: A review. *Food Res Int* 42: 536–550.

40. M.P. Ekart, K.L. Benett, S.M. Ekart, G.S. Gurdial, S.L. Liotta, C.A. Eckert. *AIChE J.*, v. 39, p. 235–248, 1993.

41. C.A. Ecker, B.L. Knutson. *Fluid Phase Equilib.*, v. 83, p. 93–100, 1993.

42. Baiker. *Chem. Rev.*, v. 99, No. 2, p. 453–73, 1999

43. В.И. Полежаев, Е.Б. Соболева. Гидродинамика околокритических жидкостей. *Природа*. – № 10. – 2003, с.17-26

44. *Supercritical Fluids and Applications – A Patent Review // Chem. Eng. Technol.* 2007, 30, No. 6

45. Кони́чев А.С., Баури́н П.В. Традиционные и современные методы экстракции биологически активных веществ из растительного сырья: перспективы, достоинства, недостатки // Вестник МГОУ. Серия естественные науки, 2011. - №3. – С.49-54.
46. Чуешов В.И., Гладух Е.В., Ляпунова О.А., Сайко И.В., Сичкарь А.А., Рубан Е.А., Крутских Т.В. Промышленная технология лекарств. Харьков, Национальный фармацевтический университет, 2010.- 208с.
47. N. Boussetta a, E. Vorobiev a, V. Deloison a, F. Pochez a, A. Falcimaigne-Cordin b, J.-L. Lanoiselle (2011), Valorisation of grape pomace by the extraction of phenolic antioxidants: Application of high voltage electrical discharges // Journal of Food Chemistry, 128, 364–370pp.
48. Leandro Galvan d'Alessandro, Karim Kriaa, Iordan Nikov, Krasimir Dimitrov(2012). Ultrasound assisted extraction of polyphenols from black chokeberry. Journal of Separation and Purification Technology (93), 42–47.
49. Жузе Т.П. Роль сжатых газов как растворителей [Текст]. - М.: Недра, 1981. - 165с.
50. Cristina POPOVICI, Liliana GÎTIN, Petru ALEXE. Characterization of walnut (*Juglans regia* L.) green husk extract obtained by supercritical carbon dioxide fluid extraction // Journal of Science, Technique and Technologies Food and Packaging. – 2013.- Year I. - №1. - P.5-9.
51. Полежаев В.И., Соболева Е.Б. Гидродинамика околокритических жидкостей // Природа. – 2003. - №10. – С.17-26.
52. Антипова М.Л., Абакумова Н.А., Гурина Д.Л., Петренко В.Е. Исследование динамики водородной связи в сверхкритической воде // Вестник ТГТУ. – 2009. – Т.15. - №2. – Transactions TSTU. – С .366-372.
53. Заплетухин Д.Ю. Развитие технологий, основанных на использовании сверхкритических флюидов / Д.Ю. Заплетухин, Н.А. Тилькунова, И.В. Чернышова, В.С. Поляков // Сверхкритические Флюиды: Теория и практика. – 2006. – Том1. - №1. – С.27 – 44.

54. Леменовский Д.А. Сверхкритические среды. Новые химические реакции и технологии / Д.А. Леменовский, В.Н. Баграташвили // Соросовский Образовательный журнал. – 1999. - № 10.- С.24-31.

55. Ines J. Seabra, Mara Elga M. Braga, Maria Teresa Batista, Herminio C. de Sousa, (2010) Effect of solvent (CO₂/ethanol/H₂O) on the fractionated enhanced solvent extraction of anthocyanins from elderberry pomace. *Journal of Supercritical Fluids* (54) 145–152pp.

56. Jerry W. King. *Supercritical Fluid Extraction: Present Status and Prospects* // *Grasas y Aceites*. 2002. - Vol. 53. - Fasc. 1. – P. 8-21.

57. Hildebrand J. H., Scott R. L. *The solubility of nonelectrolytes*. New York: Reinhold. – 1958. – 488 P.

58. Valcarrcel M., Tena M. T. Applications of supercritical fluid extraction in food analysis // *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*. - 1997. – Vol. 358, P. 561–573.

59. Куценко С. А. Основы токсикологии / С.А. Куценко. — СПб.: Фолиант, 2004. – 203 с.

60. Газохроматографическое измерение массовых концентраций углеводородов: метана, этана, этилена, пропана, пропилена, нбутана, альфа-бутилена, изопентана в воздухе рабочей зоны. Методические указания. МУК 4.1.1306-03 (УТВ. ГЛАВНЫМ ГОСУДАРСТВЕННЫМ САНИТАРНЫМ ВРАЧОМ РФ 30.03.2003).

61. S. Sabiha Hanim a, R. Norsyabilah, M. H. Nor Suhaila, A. Noraishah, A.K. Siti Kartina (2012). Effects of temperature, time and pressure on the hemicelluloses yield extracted using subcritical water extraction. *Procedia Engineering* 42 (2012). 20th International Congress of Chemical and Process Engineering CHISA 2012 25 – 29 August 2012, Prague, Czech Republic, 562 – 565pp. 1877-7058 © 2012 Published by Elsevier Ltd. doi: 10.1016/j.proeng.2012.07.448.

62. Rangsiwong, P., Rangkadilok, N., Satayavivad, J., Goto, M., & Shotipruk, A. (2009). Subcritical water extraction of polyphenolic compounds from terminalia chebula retz. fruits. *Separation and Purification Technology*, 66(1), 51-56 pp.

63. Shalmashi, A., Golmohammad, F., & Eikani, M. H. (2008). Subcritical water extraction of caffeine from black tea leaf of Iran. *Journal of Food Process Engineering*, 31(3), 330-338pp.
64. Khuwijitjaru, P., Sayputikasikorn, N., Samuhasaneetoo, S., Penroj, P., Siritwongwilaichat, P., & Adachi, S. (2012). Subcritical water extraction of flavoring and phenolic compounds from cinnamon bark (*Cinnamomum zeylanicum*). *Journal of Oleo Science*, 61(6), 349-355pp.
65. T. Tassaing, Y. Danten and M. Besnard. Supercritical water: Local order and molecular dynamics // *Pure Appl. Chem.* - 2004. - Vol. 76. - N1. - P. 133-139.
66. О.В. Веды. Моделирование структуры и динамики сетки водородных связей / Веды О.В., Петренко В.Е., Антипова М.Л., Альпер Г.А. // *Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика.* – Т.2. - №2. - 2007. – С.55-68.
67. Tassaing T., Danten Y., Besnard M. Supercritical water: Local order and molecular dynamics. // *Pure Appl. Chem.* 2004. V. 76. № 1. P. 133-139.
68. Кесслер Ю. М., Петренко В. Е., Лященко А. К. Вода: структура, состояние, сольватация. / Ред. Кутепов А. М. М.: Наука. 2003. с.404.
69. Galkin The water in the sub- and super-critical conditions - a universal medium for chemical reactions / A. Galkin, V. Lunin // *Chemistry.* - 2005. - № 74 (1). - P. 127-135.
70. О.В. Веды. Моделирование структуры и динамики сетки водородных связей / Веды О.В., Петренко В.Е., Антипова М.Л., Альпер Г.А. // *Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика.* – Т.2. - №2. - 2007. – С.55-68.
71. Cagniard de la Tour C. // *Ann. chim. phys.* – 1822. – P. 21, 127, 178.
72. Andrews T. // *Trans. Roy. Soc. - London.* – 1869. – P. 159, 547.
73. Del Valle J. M., Aguilera J. M. 1999. Review: high pressure CO₂ extraction. *Fundamentals and applications in the food industry.* // *Food Science and Technology International.* - 1998. – Vol. 5. – P. 1–24.
74. Raventors M., Duarte S., Alarcón R. Application and possibilities of supercritical CO₂ extraction in food processing industry: an overview // *Food Science and Technology International.* – 2002. - Vol. 8. – P. 269–284.

75. Anklam, E., Berg, H., Mathiasson, L., Sharman, M., Ulberth, F. Supercritical fluid extraction (SFE) in food analysis: a review // *Food Additives and Contaminants*. – 1998. - Vol. 15. – P. 729–750.
76. Hannay J. B., Hogarth J. // *Proc. Roy. Soc.* – London. – 1879. – 29. - P 324.
77. Poynting J. H. // *Phil. Mag.* – 1881. - 12. – P. 32.
78. Van der Waals, J. D. Die Continuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes Johann Ambrosius Barth. – Leipzig. – 1881
79. Sage B. H., Webster D. C., Lacey W. N. // *Ind. Engng. Chem.* - 1936. – vol. 28 – P. 1045.
80. Niggli P. // *Z. Anorg. Allgem. Chem.* -1912. – Vol. 75. – P. 161.
81. Katz D. L., Kurata F. Retrograde condensation. // *Ind. Engng. Chem.* – 1940. – Vol. 32. – P. 817.
82. Kennedy G. C. // *Econ. Geol.*- 1950. – Vol. 45. – P. 629.
83. Fujiwara K., Nakamura S., Noguchi M. Critical parameters and vapor pressure measurements for 1,1,1-Trifluoroethane (R-143a) // *J. Chem. Eng. Data.* – 1998. – Vol. 43. – P. 55–59.
84. Loren C. Wilson, W. Vincent Wilding, Howard L., Wilson, Grant M. Wilson Critical point measurements by a new flow method and a traditional static method // *J. Chem. Eng. Data.* – 1995. – Vol. 40. – P. 765–768.
85. Daniel J. Rosenthal, Michael T. Gude, Aryn S. Teja, Janette Mendez-Santiago. The critical properties of alkanolic acids using a low residence time flow method // *Fluid Phase Equilibria.* – 1997. – Vol. 135. - P. 89–95.
86. Smith R.L., Teja Jr, A.S., Kay W.B. Measurement of critical temperature of thermally unstable n-alkanes // *AIChE J.* – 1987. – Vol. 33 (2). – P. 232–238.
87. Nikitin E.D., Pavlov P.A., Skipov P.V. Measurement of the critical properties of thermally unstable substances and mixtures by the pulse-heating method // *J. Chem. Thermodynamics.* – 1993. – Vol. 25. – P. 869–880.
88. Heng-Joo Ng, Donald B. Robinson Equilibrium phase properties of the toluene-carbon dioxide system // *J. Chem. Eng. Data.* – 1978. – Vol. 23 (4). – P. 325–327.

89. Kordikowski A., Robertson D. G., Poliakoff M. Acoustic determination of the helium content of carbon dioxide from He head pressure cylinders and FT-IR studies of the density of the resulting supercritical CO₂: implications for reproducibility in supercritical experiments // *Anal. Chem.* – 1996. – Vol. 68 (24). – P. 4436–4440.
90. Kordikowski A., Robertson D.G., Aguiar-Ricardo A. I., Popov V.K., Howdle S.M., Poliakoff M. Probing vapor:liquid equilibria of near-critical binary gas mixtures by acoustic measurements // *J. Phys. Chem.* – 1996. – Vol. 100. – P. 9522–9526.
91. Hicks C.P., Young C.L. The gas-liquid critical properties of binary mixtures // *Chem. Rev.* – 1975. – Vol. 75 (2). – P. 119–175.
92. Kordikowski A., Schneider G. M. Fluid phase equilibria of binary and ternary mixtures of supercritical carbon dioxide with low-volatility organic substances up to 100 MPa and 393 K: cosolvency effects and miscibility windows // *Fluid Phase Equilibria.* – 1993. – Vol. 90. – P. 149–162.
93. Gauter K., Peters C.J. Experimental results on the fluid multiphase behavior of various ternary systems of nearcritical carbon dioxide, certain 1-alknols and o-nitrophenol // *Fluid Phase Equilibria.* – 1998. – P. 150–151.
94. Kordikowski A., Robertson D. G., Poliakoff M. Acoustic determination of the critical surfaces in the ternary systems CO₂-CH₂F₂-CF₃CH₂F and CO-C₂H₄-CH₃CHCH₂ and in their binary subsystems // *J. Phys. Chem.* – 1997. – Vol. 101. – P. 5853–5862.
95. Paulaitis M.E., Gilbert M.L., Nash C.A. Separation of ethanol-water mixtures with supercritical fluids // in the 2nd World Congress of Chemical Engineers. – Montreal. – Canada. - 1981.
96. Галкин А. А., Лунин В. В. Вода в суб- и сверхкритическом состояниях - универсальная среда для осуществления химических реакций // *Успехи химии.* - 2005. - Т. 74. - N 1. - С. 24-40.
97. Фишер М. Природа критического состояния / пер. с англ. М.Ш. Гитермана. М.: Мир, 1968.- 223 с.

98. Темперли Г., Роулинсон Дж., Рашбрук Дж. Физика простых жидкостей. Экспериментальные исследования. М.: Мир, 1973. 400 с.
99. Andrews M.// J. Phil. Trans. Roy. Soc. - London. - 1869. - Vol. 159. -P. 575.
100. Горбатый Ю.Е. Сверхкритическое состояние воды [Текст] / Ю.Е. Горбатый, Г.В. Бондаренко // Сверхкритические Флюиды: Теория и практика. – 2 007. – Том2. - №2. – С.5 – 19.
101. Благутина В. Сверхкритическая вода [Электронный ресурс].- Текстовые данные (127000 байт)/ - Режим доступа: http://wsyachina.narod.ru/physics/aqua_8.html.
102. Леменовский Д.А. Сверхкритические среды. Новые химические реакции и технологии [Текст] / Д.А. Леменовский, В.Н. Баграташвили // Соросовский Образовательный журнал. – 1999. - № 10.- С.24-31.
103. Поляков В.Н. Сверхкритические среды: растворители для экологически чистой химии [Текст] / В.Н. Поляков, В.Н. Баграташвили // Российский химический журнал. – 1999. – Т. 43.- №2. – С.35-39.
104. Hugh M.A., Krukoni V.J. Supercritical Fluid Extraction: Principles and Practice. 2nd ed. – Boston, 1994 – 512 p.
105. Жузе Т.П. Роль сжатых газов как растворителей [Текст]. - М.: Недра, 1981. - 165с.
106. Осипов О. А. Справочник по дипольным моментам [Текст] / О.А. Осипов, В.И. Минкин, А.Д. Гарновский, под общ. ред. О. А. Осипова. – 3-е изд. – М. : Наука, 1971 – 231с.
107. Банашек В.Э.[Текст] / В.Э. Банашек, О.П. Бугаева, В.В. Солодков и др // Обзорная информация. – 19 89. – Вып.5. – С.1-3
108. Д.Л. Гурина, Н.А. Абакумова, М.Л. Антипова, В.Е. Петренко Водородные связи в суб- и сверхкритической воде вблизи кривой насыщения: топологический аспект // Вестник ТГТУ. 2010. Том 16. № 4.- С.848 – 857.
109. Галкин, А.А. Вода в суб- и сверхкритическом состояниях – универсальная среда для осуществления химических реакций / А.А. Галкин, В.В.

Лунин // Успехи химии. – 2005. – Т. 74, № 1. – С. 24 – 40.

110. Brand, J.I. In *Supercritical Fluids: Fundamentals for Application* / J.I. Brand, E. Kiran. – Dordrecht : Kluwer Academic, 1994. – 707 p.

111. McHugh, M.A. *Supercritical Fluid Extraction: Principles and Practice* / M.A. McHugh, V.J. Krukonis. – Amsterdam : Butterworth-Heinemann, 1994. – 282 p.

112. Biswas, R. *Anomalous Solubility of Organic Solutes in Supercritical Water: A Molecular Explanation* / R. Biswas, B. Bagchi // *Proc. Indian Acad. Chem. Sc.* – 1999. – Vol. 111. – P. 387–394.

113. Kalinichev, A.G. *Molecular Simulations of Liquid and Supercritical Water: Thermodynamics, Structure, and Hydrogen Bonding* / A.G. Kalinichev // *Rev. Mineralogy and Geochem.* – 2001. – Vol. 42. – P. 83–129.

114. Gorbaty, Yu.E. *The Physical State of Supercritical Fluids* / Yu.E. Gorbaty, G.V. Bondarenko // *J. Supercrit. Fluids.* – 1998. – Vol. 14, No. 1. P. 1–8.

115. Горбатый, Ю.Е. *Сверхкритическое состояние воды* / Ю.Е. Горбатый, Г.В. Бондаренко // *Сверхкрит. флюиды : теория и практика.* – 2007. – Т. 2, № 2. – С. 5–19.

116. Partay, L. *Line of Percolation in Supercritical Water* / L. Partay, P. Jedlovsky // *J. Chem. Phys.* – 2005. – Vol. 125. – P. 024502 (1)–024502 (5).

117. Cheung P. C. *Temperature and pressure effects on supercritical carbon dioxide extraction of n-3 fatty acids from red seaweed* // *Food Chemistry.* – 1999. – Vol. 65. - P. 399–403.

118. Mendes R. L., Coelho J. P., Fernandes H. L., Marrucho I. J., Cabral J. M. S., Novais J. M., et al. *Applications of supercritical CO₂ Extraction to microalgae and plants* // *Journal of Chemistry Technology and Biotechnology.* - 1995. – Vol. 62. – P. 53–59.

119. Mendes R. L., Fernandes H. L., Coelho J. P., Reis E. C., Cabral J.M. S., Novais J. M., et al. *Supercritical CO₂ extraction of carotenoids and other lipids from *Chlorella vulgaris** // *Food Chemistry.* – 1995. – Vol. 53. – P. 99–103.

120. Mendes R. L., Nobre B. P., Cardoso M. T., Pereira A. P., Palabra A. F. *Supercritical carbon dioxide extraction of compounds with pharmaceutical importance*

from microalgae // *Inorganica Chimica Acta*. – 2003. – Vol. 356. – P. 328–334.

121. Qiuhui H. Supercritical carbon dioxide extraction of *Spirulina platensis* component and removing the stench // *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. – 1999. – Vol. 47. – P. 2705–2706.

122. Mendiola J. A., Herrero M., Cifuentes A., Ibañez E. Use of compressed fluids for sample preparation: Food applications // *Journal of Chromatography A*. – 2007. – Vol. 1152(1-2). – P. 234-246.

123. Yang Y., Kayan B., Bozer N., Pate Bryan, Baker C., Gizir A. M. Terpene degradation and extraction from basil and oregano leaves using subcritical water // *Journal of Chromatography A*. – 2007. – Vol. 1152. – P. 262–267.

124. Uematsu M., Franck E.U. Static Dielectric constant of water and steam // *J. Phys. Chem. Ref. Data*. – 1980. – Vol. 9. – P. 1291.

125. Marshall W.L., Franck E.U. // *J. Phys. Chem. Ref. Data*. – 1981. – V. 10. – P. 295.

126. Щербаков, В.В. Барботина, Н.Н. // *Исследовано в России*. – 2001. – 159. – С. 1809-1815.

127. Вукалович М.П., Ривкин С.Л., Александров А.А. Таблицы теплофизических свойств воды и водяного пара. Изд-во стандартов. -М. 1969.

128. Александров А.А. Система управления IAPWS-IF97 для вычисления термодинамических свойств воды и водяного пара в промышленных расчетах. Дополнительные уравнения // *Теплоэнергетика*. – 1998. – № 10. – С. 64-72.

129. Release on the IAPWS Formulation – 1995 for the Thermodynamic Properties of ordinary Water Substance for General and Scientific Use. International Association for the Properties of Water and Steam / Executive Secretary R.B. Dooley. Electric Power Research Institute. Palo Alto. CA 94304, USA.

130. Заплетухин Д.Ю. Развитие технологий, основанных на использовании сверхкритических флюидов [Текст] / Д.Ю. Заплетухин, Н.А. Тилькунова, И.В. Чернышова, В.С. Поляков // *Сверхкритические Флюиды: Теория и практика*. – 2006. – Том 1. – №1. – С. 27 – 44.

131. Леменовский Д.А. Сверхкритические среды. Новые химические

реакции и технологии [Текст] / Д.А. Леменовский, В.Н. Баграташвили // Соросовский Образовательный журнал. – 1999. - № 10. – С.24-31.

132. Гумеров Ф. Сверхкритические флюиды и СКФ – технологии / Ф. Гумеров., Р.Ярулин // The Chemical Journal. - № 10. – P. 26-30.

133. Поляков В.Н. Сверхкритические среды: растворители для экологически чистой химии [Текст] / В.Н. Поляков, В.Н. Баграташвили // Российский химический журнал. – 1999. – Том 43. – №2. – С.35-39.

134. Банашек В.Э. [Текст] / В.Э. Банашек, О.П. Бугаева, В.В. Солодков и др. // Обзорная информация. – 1989. – Вып.5. – С.1-3.

135. Marentis R.T., Vance S.W.// Amer. Chem. Soc. 1989. P. 525.

136. Пичугин А.А., Тарасов В.В. Суперкритическая экстракция и перспективы создания новых бессточных процессов // Успехи химии. – 1991. – Т.60. – Вып.11. – С.2412-2421.

137. Водяник А.Р., Шадрин А.Ю., Синев М.Ю. Сверхкритическая флюиднаяэкстракция природного сырья: Мировой опыт и ситуация в России // «Свехкритические Флюиды: Теория и практика». – 2008.-Т. 3. – №2. – С. 58-69.

138. Саид Галлиев Э.Е. Кювета со сверхкритическим флюидом [Текст] / Э.Е. Саид Галлиев, А. Р. Хохлов // Химия и жизнь. – 2000. – № 2. – С.12-21.

139. Галкин А.А. Вода в суб- и сверхкритическом состояниях - универсальная среда для осуществления химических реакций [Текст] / А.А. Галкин, В.В. Лунин // Успехи химии. – 2005. – № 74 (1). – С. 127-135.

140. Novak R.A., Robey R.J.// Supercritical fluid science and technology. Am.Chem.Soc. 1989. P.511.

141. Eggers R., Sievers U.// Supercritical fluid science and technology. Am. Chem. Soc. 1989. P.478.

142. Rozzi N. L., Singh R. K. Supercritical fluids and the food industry // Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety. - 2002. Vol. 1. – P. 33-44.

143. Cavero S, García-Risco M.R., Marín F.R., Jaime L., Santoyo S., Señoráns F.J., Reglero G, Ibañez E. Supercritical fluid extraction of antioxidant compounds from oregano: Chemical and functional characterization via LC-MS and in vitro assays. //

The Journal of Supercritical Fluids. – 2006. – Vol. 38 (1). – P. 62-69.

144. Senorans F. J., Ruiz-Rodríguez A., Cavero S., Cifuentes A., Ibarnez E., Reglero G. Isolation of antioxidant compounds from orange juice by using countercurrent supercritical fluid extraction (CC-SFE) // Journal of Agriculture and Food Chemistry. – 2001. – Vol. 49. – P. 6039–6044.

145. Fadel H., Marx F., El-Sawy A., El-Gorab A. Effect of extraction techniques on the chemical composition and antioxidant activity of Eucalyptus camaldulensis var. Brevirostris leaf oils // Zeitschrift für Lebensmittel-Untersuchung und -Forschung. – 1999. – Vol. 208. – P. 212–216.

146. Stashenko E. E., Jaramillo B. E., Martínez J. R. Comparison of different extraction methods for the analysis of volatile secondary metabolites of Lippia alba (Mill.) N.E. Brown, grown in Colombia, and evaluation of its in vitro antioxidant activity // Journal of Chromatography. – 2004. – Vol. 1025. - P. 93–103.

147. Tsuda, T., Mizuno, K., Ohshima, K., Kawakishi, S. & Osawa, T. Supercritical Carbon Dioxide extraction of antioxidative component from Tamarind (Tamarindus indica L.) seed coat. //Journal of Agriculture and Food Chemistry. – 1995.- Vol.43.- P. 2803-2806.

148. Luegthanaphol, S., Mongkholkhajornsilp, D., Douglas, S., Douglas, P.L., Pongsopa, L. & Pongamphai, S. Extraction of antioxidants from sweet Thai tamarind seed coat-preliminary experiments // Journal of Food Engineering. - 2004. – 63. – P. 247-252.

149. Luegthanaphol S., Mongkholkhajornsilp D., Douglas S., Douglas P. L., Pongsopa L., Pongamphai S. Extraction of antioxidants from sweet Thai tamarind seed coat-preliminary experiments // Journal of Food Engineering. – 2004. – Vol. 63. – P. 247–252.

150. Yerpez B., Espinosa M., Lorpez S., Bolanos G. Producing antioxidant fractions from herbaceous matrices by supercritical fluid extraction // Fluid Phase Equilibria. – 2002. – Vol. 197. – P. 879–884.

151. Esquivel M. M., Ribeiro M. A., Bernardo-Gil M. G. Supercritical extraction of savory oil: study of antioxidant activity and extract characterization //

Journal of Supercritical Fluids. – 1999. - Vol. 14. – P. 129–138.

152. Ribeiro M. A., Bernardo-Gil M. G., Esquivel M. M. Melissa officinalis L.: study of antioxidant activity in supercritical residues // Journal of Supercritical Fluids. – 2001. – Vol. 21. – P. 51–60.

153. Zancan K. C., Marques M. O. M., Petenate A. J., Meireles M. A. A. Extraction of ginger (*Zingiber officinale roscoe*) oleoresin with CO₂ and co-solvents: a study of the antioxidant activity of the extracts // Journal of Supercritical Fluids. – 2002. – Vol. 24. – P. 57–76.

154. Leal P.F., Braga M.E. M., Sato D.N., Carvalho J.E., Marques. M.O.M., Meireles M. A. A. Functional properties of spice extracts obtained via supercritical extraction // Journal of Agricultural and Food Chemistry. – 2003. – Vol. 51. – P. 2520-2525.

155. Lopez-Sebastiarn S., Ramos E., Ibarnez E., Bueno J. M., Ballester L., Tabera J., et al. Dearomatization of antioxidant rosemary extracts by treatment with supercritical carbon dioxide // Journal of Agricultural and Food Chemistry. – 1998. – Vol. 46. – P. 13–19.

156. Mendes R. L., Coelho J. P., Fernandes H. L., Marrucho I. J., Cabral J. M. S., Novais, J. M., et al. Applications of supercritical CO₂ Extraction to microalgae and plants // Journal of Chemistry Technology and Biotechnology. – 1995. – Vol. 62. – P. 53–59.

157. Quirin K. W. SFE of natural antioxidants from rosemary and sage // Innovations in Food Technology. – 2003. – Vol. 18. – P. 186–191.

158. Gerard D., Quirin K. W., Schwarz E. CO₂ extracts from rosemary and sage // Food Marketing and Technology. – 1995. – Vol. 9. – P. 46–55.

159. Tena M. T., Varcárcel M. Supercritical fluid extraction of natural antioxidants from rosemary: comparison with liquid solvent sonication // Analytical Chemistry. – 1997. – Vol. 69. – P. 521–526.

160. Hidalgo, P.J., Ubera, J.L., Tena, M.T. & Valcárcel, M. Determination of carnosic acid content in wild and cultivated *Rosmarinus officinalis*/ / Journal of Agricultural and Food Chemistry. – 1998.- Vol.46. – P. 2624-2627.

161. Bauman D., Hadolin M., Rizner-Hras A., Cnes Z. Supercritical fluid extraction of rosemary and sage antioxidants // *Acta Alimentaria*. – 1999. – Vol. 28. – P. 15–28.

162. Ibarnez E., Oca A., Murga G., Lorpez-Sebastiarn A., Tabera J., Reglero G. Supercritical fluid extraction and fractionation of different preprocessed rosemary plants // *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. – 1999. – Vol. 47. – P. 1400–1404.

163. Ibanez E., Cifuentes A., Crego A. L., Senorarns F. J., Cavero S., Reglero G. Combined use of supercritical fluid extraction, micellar electrokinetic chromatography, and reverse phase high performance liquid chromatography for the analysis of antioxidants from rosemary (*Rosmarinus officinalis* L) // *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. – 2000. – Vol. 48. – P. 4060–4065.

164. Senorarns F. J., Ibarnez E., Cavero S., Tabera J., Reglero G. Liquid chromatographic-mass spectrometric analysis of supercritical fluid extracts of rosemary plants // *Journal of Chromatography*. – 2000. – Vol. 870. - P. 491–499;

165. Ibarnez E., Lorpez-Sebastiarn S., Fernandez J., Tabera J., Bueno J. M., Ballester L., et al. Influence of the CO₂ quality in the antioxidant activity of rosemary extracts dearomatized by supercritical fluid extraction // *Food Science and Technology International*. – 2001. – Vol. 7. - P. 177–182.

166. Hadolin M., Skerget M., Knez Z., Bauman D. High pressure extraction of vitamin E-rich oil from *Silybum marianum* // *Food Chemistry*. – 2001. – Vol. 74. – P. 355–364.

167. Saito M., Yamauchi Y. Isolation of tocopherols from wheat-germ oil by recycle semipreparative supercritical fluid chromatography // *Journal of Chromatography*. – 1990. – Vol. 505. - P. 257–271.

168. Saito M., Yamauchi Y., Inomata K., Kottkamp W. Enrichment of tocopherols in wheat-germ by directly coupled supercritical fluid extraction with semipreparative supercritical fluid chromatography // *Journal of Chromatographic Science*. – 1989. – Vol. 27. – P. 79–85.

169. Gomez A. M., de la Ossa E. M. Quality of wheat germ oil extracted by

liquid and supercritical carbon dioxide // Journal of the American Oil Chemists Society. – 2000. – Vol. 77. – P. 969-974.

170. Panfili G., Cinquanta L., Fratianni A., Cubadda R. Extraction of wheat germ oil by supercritical CO₂: oil and defatted cake characterization // Journal of the American Oil Chemists Society. – 2003. – Vol. 80. – P. 157-161.

171. Ge Y., Ni Y., Chen Y., Cai T. Optimization of the supercritical fluid extraction of natural vitamin E from wheat germ using response surface methodology // Journal of Agricultural and Food Science. – 2002. – Vol. 67. – P. 239-243.

172. Ge Y., Yang H., Hui B., Ni Y., Wang S., Cai T. Extraction of natural vitamin E from wheat germ by supercritical carbon dioxide // Journal of Agricultural and Food Chemistry. – 2002. – Vol. 50. – P. 685–689.

173. King J. W., Favati F., Taylor S. L. Production of tocopherol concentrates by supercritical fluid extraction and chromatography // Separation Science and Technology. – 1996. – Vol. 31. – P. 1843–1857.

174. Barth, M.M., Zhou, C., Kute, K.M. & Rosenthal, G.A. Determination of optimum conditions for supercritical fluid extraction of carotenoids from carrot (*Daucus carota* L.) tissue // Journal of Agricultural and Food Chemistry. -1995.- Vol. 43. – P. 2876-2878.

175. Baysal T., Ersus S., Starmans D. A. J. Supercritical CO₂ extraction of b-carotene and lycopene from tomato paste waste // Journal of Agricultural and Food Chemistry. – 2000. – Vol. 48. – P. 5507–5511.

176. Rozzi N. L., Singh R. K., Vierling R. A., Watkins B. A. Supercritical fluid extraction of lycopene from tomato processing by-products // Journal of Agricultural and Food Chemistry. – 2002. – Vol. 50. – P. 2638–2643.

177. Palma M., Taylor L. T. Extraction of polyphenolic compounds from grape seeds with near critical carbon dioxide // Journal of Chromatography. – 1999. – Vol. 89. – P. 117-124.

178. Murga R., RuizR., Beltran S., Cabezas J. L. Extraction of natural complex phenols and tannins from grape seeds by using supercritical mixtures of carbon dioxide and alcohol // Journal of Agricultural and Food Chemistry. 2000. – Vol. 48. – P. 3408-

3412.

179. Louli V., Ragoussis N., Magoulas K. Recovery of phenolic antioxidants from wine industry by-products // *Bioresource Technology*. – 2004. – Vol. 92. – P. 201-208.

180. Ibanez E., Palacios J., Senorans F. J., Santa-Maria G., Tabera J., Reglero G. Isolation and separation of tocopherols from olive by-products with supercritical. 2000. – Vol. 77. – P. 187-190.

181. Mendes M. F., Pessoa F. L. P., Uller A. M. C. An economic evaluation based on an experimental study of the vitamin E concentration present in deodorizer distillate of soybean oil using supercritical CO₂ // *Journal of Supercritical Fluids*. – 2002. – Vol. 23. – P. 257-265.

182. Cadoni E., De Giorgi M. R., Medda E., Poma G. Supercritical CO₂ extraction of lycopene and β-carotene from ripe tomatoes // *Dyes and Pigments*. – 2000. – Vol. 44. – P. 27-32.

183. Ollanketo M., Hartonen K., Riekkola M. L., Holm Y., Hiltunen R. Supercritical carbon dioxide extraction of lycopene in tomato skins // *European Food Research and Technology*. – 2001. – Vol. 212. – P. 561-565.

184. Borowitzka M. A., Borowitzka L. // *J. Micro-algal biotechnology*. - Cambridge, UK: Cambridge University Press. - 1988. – P. 96-100.

185. Otlés S., Pire R. Fatty acid composition of *Chlorella* and *Spirulina* microalgae species // *J. of AOAC International*. – 2001. – Vol. 84. – P. 1708-1714.

186. Xue C., Hu Y., Saito H., Zhang Z., Li Z., Cai Y., et al. Molecular species composition of glycolipids from *Spirulina platensis* // *Food Chemistry*. – 2002. – Vol. 77. – P. 9-13.

187. Subra P., Boissinot P. Supercritical fluid extraction from a brown alga by stagewise pressure increase // *Journal of Chromatography*. – 1991. – Vol. 543. – P. 413-424.

188. Cheung P. C. Temperature and pressure effects on supercritical carbon dioxide extraction of n-3 fatty acids from red seaweed // *Food Chemistry*. – 1999. – Vol. 65. – P. 399-403.

189. Mendes R. L., Coelho J. P., Fernandes H. L., Marrucho I. J., Cabral J. M. S., Novais J. M., et al. Applications of supercritical CO₂ Extraction to microalgae and plants // *Journal of Chemistry Technology and Biotechnology*. – 1995. – Vol. 62. – P. 53-59.
190. Mendes R. L., Fernandes H. L., Coelho J. P., Reis E. C., Cabral J.M. S., Novais J. M., et al. Supercritical CO₂ extraction of carotenoids and other lipids from *Chlorella vulgaris* // *Food Chemistry*. – 1995. – Vol. 53. – P. 99-103.
191. Mendes R. L., Nobre B. P., Cardoso M. T., Pereira A. P., Palabra A. F. Supercritical carbon dioxide extraction of compounds with pharmaceutical importance from microalgae // *Inorganica Chimica Acta*. – 2003. – Vol. 356. – P. 328-334.
192. Qiuhui H. Supercritical carbon dioxide extraction of *Spirulina platensis* component and removing the stench // *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. – 1999. – Vol. 47. – P. 2705-2706.
193. Mendiola J. A., Herrero M., Cifuentes A., Ibañez E. Use of compressed fluids for sample preparation: Food applications // *Journal of Chromatography A*. – 2007. – Vol. 1152(1-2). – P. 234-246.
194. Yang Y., Kayan B., Bozer N., Pate Bryan, Baker C., Gizir A. M. Terpene degradation and extraction from basil and oregano leaves using subcritical water // *Journal of Chromatography A*. – 2007. – Vol.1152. – P. 262–267.
195. Uematsu M., Franck E.U. Static Dielectric constnt of water and steam // *J. Phys.Chem. Ref.Data*. – 1980. – Vol. .9. – P.1291.
196. Marshall W.L., Franck E.U. // *J. Phys. Chem. Ref. Data*. -1981. - V.10. - P.295.
197. Щербаков, В.В. Барботина, Н.Н. // *Исследовано в России*. – 2001. – 159. – С. 1809-1815.
198. Вукалович М.П., Ривкин С.Л., Александров А.А. Таблицы теплофизических свойств воды и водяного пара. Изд-во стандартов. -М. 1969.
199. Steven B. Hawthorne, Yu Yang, David J. Miller Extraction of Organic Pollutants from Environmental Solids with Sub- and supercritical Water // *Analytical Chemistry*. – 1994. – Vol. 66(18). – P. 2912-2920.

200. Yang Yu, Bowadt S., Hawthorne S. B., Miller D. J. Subcritical Water Extraction of Polychlorinated Biphenyls from Soil and Sediment // Analytical Chemistry. – 1995. – Vol. 67. – P. 4571-4576.

201. Basile A., Jimenez-Carmona M.M., Clifford A.A. Extraction of Rosemary by Superheated Water // J. Agric. Food Chem. – Vol. 46 (12). – P. 5205–5209.

202. Gan Y., Yang Y., Supercritical Carbon Dioxide, Separations and Processes Gopalan A., Wai C., Jacobs H. (Eds.), American Chemical Society: – Washington DC. – 2003 – 145 P.

203. Kubatova A., Lagadec A.J., Miller D.J., Hawthorne S.B. Selective extraction of oxygenates from savory and peppermint using subcritical water // Flavour Frag J. – 2001. - Vol. 16. – P. 64-73.

204. Rovio S., Hartonen K., Holm Y., Hiltunen R., Riekkola M.-L. Extraction of clove using pressurized hot water // Flavour Frag J. – 1999. – Vol. 14. – P. 399-404.

205. Basile A., Jimenez-Carmona M. M., Clifford A. A. Extraction of Rosemary by Superheated Water // J. Agric. Food Chem. – 1998. – Vol. 46. – P. 5205- 5209.

206. Ayala R. S., Luque de Castro M. D., Continuous subcritical water extraction as a useful tool for isolation of edible essential oils. // Food Chem. - 2001 – Vol.75 – P.109-113.

207. Rodr'iguez-Meizoso I., Marin F.R., Herrero M., Se~norans F.J., Reglero G., Cifuentes, E. Ibanez. Subcritical water extraction of nutraceuticals with antioxidant activity from oregano. Chemical and functional characterization. // J. Pharmaceutical and Biomedical Analysis – 2006. – Vol.41. – P.1560-1565.

208. Curren M.S., King J.W., Agric J. Ethanol-Modified Subcritical Water Extraction Combined with Solid-Phase Microextraction for Determining Atrazine in Beef Kidney // Food Chem.- 2001 – Vol.49. – P.2175 -2180.

209. Miller D.J., Hawthorne S.B., Gizir A. M., Clifford A.A. Solubility of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Subcritical Water from 298 K to 498 K // J. Chem. Eng. Data. – 1998. - Vol.43. – P.1043-1047.

210. Mathis J., Gizir A.M., Yang Y. Solubility of Alkylbenzenes and a Model for Predicting the Solubility of Liquid Organics in High-Temperature Water // J.

Chemical & Engineering Data. – 2004. – Vol.49 – P.1269-1272.

211. Gemperline P.J., Yang Y., Bian Z. Characterization of subcritical water oxidation with in situ monitoring and self-modeling curve resolution. // *Anal. Chim. Acta.* – 2003. – Vol. 485. – P.73-87.

212. Kubatova A., Lagadec A.J., Hawthorne S.B. Dechlorination of Lindane, Dieldrin, Tetrachloroethane, Trichloroethene, and PVC in Subcritical Water. // *Environ. Sci. & Technol.* 2002. – Vol.36(6) – P.1337-1343.

213. Yang Y., Hildebrand F. Phenanthrene degradation in subcritical water // *Anal. Chim. Acta.* – 2006. – Vol.555. – P.364-369.

214. Худошин А.Г. Реакционная способность модельных соединений целлюлозы при гидролизе в субкритической воде: тезисы докладов VI Научно-практической конференции [«Сверхкритические флюиды (СКФ): фундаментальные основы, технологии, инновации»], (Россия, 4-7 июля 2011) /А.Г. Худошин, В.В. Лунин, В.И. Богдан // п. Листвянка, оз. Байкал, Россия. – С. 103-104.

215. Дмитрук А. Ф. Кислотный гидролиз крахмала в среде субкритической воды / А. Ф. Дмитрук, Ю. О. Лесишина, И. И. Володченко // *Наукові праці Донецького національного технічного університету. Сер. : Хімія і хімічна технологія.* – 2012. – Вип. 18. – С. 56-60.

216. Борисенко С.Н., Максименко Е.В., Борисенко Н.И., Шредер Г., Рыбаченко В.И., Борисенко Р.Н. Получение кверцетина гидролизом рутина в субкритической воде. // Тезисы докладов III Международной научно-практической конференции “Сверхкритические флюидные технологии: инновационный потенциал России”. – Ростов-на-Дону – 11-12 октября. – 2006. – С. 9

217. Sukmanov V., Petrova Y., Birca A., Gaceu L., Zavialov V., Golubev A., Lagovski I. Preparation of ethyl alcohol from grape pomace extracted by subcritical water// *Journal of EcoAgriTourizm.* – Brasov (Romania): “Transilvania” University Press, 2016. – vol.12. – N.2 (33). – P. 138-144.

218. Водяник А.Р., Шадрин А.Ю., Синев М.Ю. Сверхкритическая

флюидная экстракция природного сырья: Мировой опыт и ситуация в России // «Сверхкритические Флюиды: Теория и практика». – 2008. – Т.3. – №2. – С. 58 -69.

219. Soctrad Lab. Электронный ресурс. Режим доступа: <http://reactor-lab.ru/infrastructure/sections/4495/document5075.phtml>

220. *Bartle K.D., Clifford A.A., Jafar S.A., Shilstone G.F.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. – 1991. Vol. 20. – № 4. – P. 713.

221. *Dohrn R., Brunner G.* // Fluid Phase Equilib. 1995. V. 106. P. 213.

222. *Циклис Д.С.* Техника физико- химических исследований при высоких и сверхвысоких давлениях. М. "Химия". 1976. 432 с.

223. О.В. Манаенков, О.В. Кислица, А.Е. Филатова, В.Ю. Долуда, Э.М. Сульман, А.И. Сидоров, В.Г. Матвеева. Конверсия целлюлозы в многоатомные спирты в субкритической воде // Сверхкритические флюиды: Теория и практика. – 2015. – Том 10. – №3. – С. 16-25

224. Gaceu Liviu, Sukmanov Valerii, Petrova Juliya, Rusanova Oksana, Lagovsky Igor, Birca Adriana, Dmitry Kristya. Study Regarding Work Conditions for Research of Reagent Solubility in Supercritical Water // Recent advances in intelligent control, modelling and computational science. Proceedings of the 1st International Conference on intelligent control, modelling and Systems Engineering (ICMS'13), Valencia, Spain, August 6-8, 2013: Mathematics and Computers in Science and Engineering Series. – Valencia: WSEAS Press, 2013. - №16. – P.53-58.

225. Филонова О.В., Борисенко С.Н., Максименко Е.В., Борисенко Р.Н., Лекарь А.В. Борисенко Н.И., Минкин В.И. Разработка методики экстракции дигидрокверцетина из древесины лиственницы в среде субкритической воды // Журнал «Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика». – 2008. – Т. 3. – № 2. – С. 37-42.

226. А.Ф. Дмитрук, Ю.О.Лесишина, И.И.Володченко. Антирадикальная активность растительных экстрактов, полученных в среде субкритической воды // Химическая технология. – Раздел 3. – 2011. – С.176-181

227. Борисенко С.Н. Строение и состав продуктов экстракции и модификации биологически активных соединений в среде субкритической воды.

Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук. – 02.00.04 – физическая химия. – Ростов-на-Дону, 2009. – 22 с.

228. Филонова О.В., Борисенко С.Н., Максименко Е.В., Борисенко Р.Н., Лекарь А.В. Борисенко Н.И., Минкин В.И. Разработка методики экстракции дигидрокверцетина из древесины лиственницы в среде субкритической воды // Журнал «Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика». – 2008. – Т. 3. – № 2. – С. 37-42.

229. Ильин А.П., Ахунов А.Р., Сабирзянов А.Н., Максудов Р.Н., Аляев В.А., Гумеров Ф.М. // Вестник Казанского технологического университета. 1999. № 1-2. С. 74.

230. Koerner J.P. // The Amer. Soc. Of Mach. Eng. 4. 1988. V. 148. P. 89.

231. Aditya Kulkarni. Antioxidant compounds from Eucalyptus grandis biomass by subcritical liquid water extraction / Aditya Kulkarni, Shunsuke Suzuki, Hideo Etoh // J. Wood Sci. – 2008. – Vol 54. – P. 153–157.

232. Annamaria Basile. Extraction of Rosemary by Superheated Water / Annamaria Basile, Maria M. Jimnez-Carmona, Anthony A. Clifford // J. Agric. Food Chem. – 1998. – Vol 46. – № 12. – P. 5205-5209.

233. Боголицин К. Г. Перспективы применения сверхкритических флюидных технологий в химии растительного сырья / К. Г. Боголицин // Сверхкритические флюиды: теория и практика. – 2007. – Т. 2. – № 1. – С. 16-27.

234. Алиев А.М. Исследование влияния давления на процесс сверхкритической экстракции биологически активных веществ из растительного сырья / А.М. Алиев, Г.В. Степанов // Сверхкритические Флюиды: теория и практика. – 2006. – Т. 1. – № 1. – С. 101-105.

235. Ibáñez, E., Kuvatová, A., Señoráns, F.J., Caverro, S., Reglero, G. & Hawthorne, S.B. (2003). Subcritical water extraction of antioxidant compounds from rosemary plants. Journal of Agricultural and Food Chemistry. 51, 375-382.

236. Basile, A., Jiménez-Carmona, M.M. & Clifford, A.A. (1998). Extraction of rosemary by superheated water. Journal of Agricultural and Food Chemistry. 46, 5205-5209.

237. Kuvátová, A., Lagadec, A.J.M., Miller, D.J. & Hawthorne, S.B. (2001). Selective extraction of oxygenates from savory and peppermint using subcritical water. *Flavour and Fragrance Journal*. 16, 64-73.
238. Clifford, A.A., Basile, A. & Al-Saidi, S.H. (1999). A comparison of the extraction of clove buds with supercritical carbon dioxide and superheated water. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*. 364, 635-637.
239. Lee, K.G. & Shibamoto, T. (2001). Antioxidant property of aroma extract isolated from clove buds (*Syzygium aromaticum* L. Merr et Perry). *Food Chemistry*. 74, 443-448
240. Fernández-Pérez, V., Jiménez-Carmona, M.M & Luque de Castro, M.D. (2000). An approach to the static-dynamic subcritical water extraction of laurel essential oil: comparison with conventional techniques. *Analyst*. 125, 481-485.
241. Gámiz-García, L. & Luque de Castro, M.D. (2000). Continuous subcritical water extraction of medicinal plant essential oil: comparison with conventional techniques. *Talanta*. 51 1179-1185.
242. Soto Ayala, R. & Luque de Castro, M.D. (2001). Continuous subcritical water extraction as a useful tool for isolation of edible essential oils. *Food chemistry*. 75, 109113.
243. Kuvátová, A., Miller, D.J. & Hawthorne, S.B. (2001). Comparison of subcritical water and organic solvents for extracting kava lactones from kava root. *Journal of Chromatography A*. 923, 187-194.
244. Ozel, M.Z., Gogus, F. & Lewis, A.C. (2003). Subcritical water extraction of essential oil from *Thymbra spicata*. *Food Chemistry*. 82, 381-386.
245. Francesca M. Kerton. *Alternative Solvents for Green Chemistry* / Francesca M. Kerton // *Supercritical Fluids*. – 2009. – Chapter 4. – 36 c.
246. Murat Gizir. Pressurized acidified water extraction of black carrot anthocyanins / Murat Gizir, Nuzhet Turker, Erdem Artuvan // *European Food Research and Technology*. – 2007. – №5. – C. 107 – 114.

247. Aditya Kulkarni. Antioxidant compounds from *Eucalyptus grandis* biomass by subcritical liquid water extraction / Aditya Kulkarni, Shunsuke Suzuki, Hideo Etoh // *J Wood Sci.* – 2008. – № 54. – С. 153–157.

248. Борисенко С. Н., Бичеров А. В., Павлюк О.В., Харабаев Н.Н., Борисенко Н. И., Ветрова Е. В., Минкин В. И., Борисенко Р. Н., Лекарь А.В. Разработка метода получения дес-глауцина в среде субкритической воды. Журнал «Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика». – 2009. – Т. 4. – № 3. – С. 3-6.

249. Борисенко С. Н., Руднев М. И., Борисенко Р. Н., Тихомирова К. С., Борисенко Н. И., Ветрова Е. В., Зимаков Д. В. Масс-спектрометрия аралозидов, извлеченных в среде субкритической воды из корня аралии маньчжурской. – 2009 - Журнал «Масс-спектрометрия». – 2009. – Т. 6. – № 3. – С. 187-190.

250. Лекарь А.В., Борисенко С.Н., Максименко Е.В, Борисенко Р.Н., Ветрова Е.В., Н.И.Борисенко, Минкин В.И. Извлечение биофлавоноида – кверцетина из растительного сырья в среде субкритической воды // Журнал «Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика». – 2008. – Т. 3. – № 2. – С. 33-36.

251. Борисенко С.Н., Рябцова О.В., Бичеров А.В., Руднев М.И., Борисенко Н.И., Ветрова Е.В., Блохина В.Г., Минкин В.И., Синтез циклотривератрилена в субкритической воде. // Материалы IX Международного Семинара по магнитному резонансу. – Ростов-на-Дону. – 15-20 сентября. – 2008. – С. 84

252. Palma M., Taylor L. T. Extraction of polyphenolic compounds from grape seeds with near critical carbon dioxide // *Journal of Chromatography.* – 1999. – Vol. 89. – P. 117 – 124.

253. High Contents of Nonextractable Polyphenols in Fruits Suggest That Polyphenol Contents of Plant Foods Have Been Underestimated», *J. Agric. Food Chem.* – 2009. Vol. 57. – P.7298–7303.

254. Тихомирова К.С., Борисенко Р.Н., Ветрова Е.В., Борисенко С.Н., Максименко Е.В., Борисенко Н.И., Минкин В.И. Разработка метода экстракции глицирризиновой кислоты из корня солодки в среде субкритической воды //

Журнал Сверхкритические флюиды: Теория и практика. – 2008. – Т. 3 (3). – С.71-75.

255. Растительные лекарственные средства / [Максютина Н.П., Комисаренко Н.Ф., Прокопенко А.П. и др.]; под ред. Н.П. Максютинной. – К.: Здоров'я, 1985. – 280с.

256. Корулькин Д.Ю. Природные флавоноиды / Корулькин Д.Ю. – Новосибирск: Гео, 2007 – 232с.

257. S.Sabina Hanim, R.Norsyabilah, M.H.Suhila, A.K.Siti Kartina. Effects of temperature, time and pressure on the hemicelluloses yield extracted using subcritical water extraction // 20th International Congress of Chemical and Process Engineering CHISA 2012, 25-29 August 2012, Prague, Czech Republic: Procedia Engineering, 2012. – V ol.42. – P .562-565.

258. Wan-Joo Kim, Bambang Veriansyah , Youn-Woo Lee , Jaehoon Kim , Jae-Duck Kim. Extraction of mangiferin from Mahkota Dewa (*Phaleria macrocarpa*) using subcritical water// Journal of Industrial and Engineering Chemistry 16 (2010). – P. 425–430.

259. Yu Yang, Berkant Kayan, Neval Bozer, Bryan Pate, Christopher Baker, Ahmet M. Gizir. Terpene degradation and extraction from basil and oregano leaves using subcritical water// Journal of Chromatography A, 1152 (2007) 262–267.

260. R.S. Ayala, M.D. Luque de Castro, Food Chem. 75 (2001) 109. Rodr'iguez-Meizoso, F.R. Marin, M. Herrero, F.J. Se~norans, G. Reglero, Cifuentes, E. Ib'a~nez, J. Pharmaceutical and Biomedical Analysis 41 (2006) 1560.

261. S. Cavero, M.R. Garc'ia-Risco, F.R. Mar'ın, L. Jaime, S. Santoyo, F.J.Se~nor'ans, G. Reglero, E. Iba~nez, J. Supercr. Fluids 38 (2006) 62.

262. Menaker, M. Kravets, M. Koel, A. Orav, Comptes Rendus Chim. 7 (2004) 629.

263. B. Sima'ndi, M. Oszagya'n, E' . Lemberkovics, A' . Ke'ry, J. Kasza'cs, F.

264. Thyriou, T. M'aty'as, Food Res. Int. 31 (1998) 723.

265. M.C. D'iaz-Maroto, M.S. P'erez-Coello, M.D. Cabezudo, J. Chromatogr. A 947 (2002) 23.
266. M.E. Lucchesi, F. Chemat, J. Smadja, J. Chromatogr. A 1043 (2004) 323
267. Антоцианы. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.neboleem.net/antociany.php>
268. Erik V. Petersson, Jiayin Liu, Per J.R. Sjöberg, Rolf Danielsson, Charlotta Turner. Pressurized Hot Water Extraction of anthocyanins from red onion: A study on extraction and degradation rates// *Analytica Chimica Acta* 663 (2010) 27–32
269. А.В. Лекарь, С.Н. Борисенко, О.В. Филонова, Е.В. Ветрова, Е.В. Максименко, Н.И. Борисенко, В.И. Минкин. Экстрация картафнвой и цикориеой кислот их эхинации пурпурной в среде субкритической воды // *Сверхкритические флюиды: теория и практика*. – 2013. – Том 8. – №1. – С. 69 - 79.
270. R. Devesa-Rey, X. Vecino, J.L. Varela-Alende, M.T. Barral, J.M. Cruz, A.B. Moldes. Valorization of winery waste vs. the costs of not recycling // *Waste Management* 31 (2011) 2327–2335.
271. Огай Ю.А., Загоруйко В.А., Богадельников И.В., Богданов Н.Н., Веремьева Р.Е., Мизин В.И. Биологически активные свойства полифенолов винограда и вина // "Магарач" *Виноградарство и виноделие*. – 2000. – № 4. – С. 25-26.
272. Огай Ю.А., Валуйко Г.Г., Загоруйко В. А., Костогрыз А.М. Пищевой концентрат полифенолов винограда «Эноант», достижения и перспективы производства и применения в питании. В: *Материалы международной научно-практической конференции. Биологически активные природные соединения винограда: перспективы производства и применения в медицине и питании*. Симферополь. – 2001 – С. 60-62.
273. Авидзба А.М., Загоруйко В.А., Огай Ю.А. Гигиенические и лечебные свойства природных соединений винограда и перспективы их целенаправленного использования при разработке новых биологически ценных продуктов питания. *Материалы международной научной конференции* :

Биологически активные природные соединения винограда: применение в медицине продуктов с высоким содержанием полифенолов винограда. Симферополь. – 2003. – С . 73-85.

274. В.А. Барабой. Фенольные соединения виноградной лозы: структура, антиоксидантная активность, применение // Биотехнологія. – 2009. – Т.2. – №2. – С.67-75

275. Мировое виноделие в цифрах. Обзор //Mozart House. – 13 марта 2014. –№148. – Источник — weinakademie-berlin.de, indianwineacademy.com. [Электронный ресурс] - Режим доступа: <http://mozartwine.com/news/publications/266/>

276. FAOSTAT (2011). FAO Statistical Database. [Электронный ресурс] - Режим доступа: <http://www.faostat.fao.org> .

277. Matilde Garcia-Marino, Julian C. Rivas-Gonzalo, Elena Ibanez, Concepcion Garcia-Moreno. Recovery of catechins and proanthocyanidins from winery by-products using subcritical water extraction// Analytica Chimica Acta. – № 563. – (2006) 44-50

278. Sukmanov V., Bessarab J., Petrova Y., Birca A., Golubev A., Lagovski I. Grape pomace extraction efficiency investigation in subcritical water environment // Proceedings of the International Conference Modern Technologies in the Food Industry (MTFI), Chisinau, Moldova, 16-18 October, 2014. – Ch.: Tehnica-Info, 2014. – P. 303- 308. ISBN: 978-9975-80-840-8

279. Оленников Д. Н., Танхаева Л. М. Методика количественного определения группового состава углеводного комплекса растительных объектов / Оленников Д. Н., Танхаева Л. М. // Химия растительного сырья. – 2006. – № 4. – С. 29-33.

280. Химический анализ лекарственных растений / Ладыгина Е. Я., Сафронич Л. Н., Отряшенкова В. Э. и др. Под ред. Гринкевич Н. И., Сафронич Л. Н. – М.: Высшая школа, 1983. – 176 с. С. 90.

281. Г.В. Лазурьевский Практические работы по химии природных соединений. Выпуск I. Методы выделения, разделения и идентификации / Г. В.

Лазурьевский, И. В. Терентьева, А. А. Шамшурин. – М.: Высшая школа, 1961. – 192 с. С. 152.

282. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы / Оболенская А. В., Ельницкая З. П., Леонович А. А. – М.: Экология, 1991. – 320 с. С. 157-162.

283. Плешков Б. П. Практикум по биохимии растений / Плешков Б. П. – М.: Колос, 1976. – 256 с. С. 3-7.

284. Донченко, Л.В. Технология пектина и пектинопродуктов / Л. В. Донченко. – М. : ДеЛи, 2000. – 255 с.

285. Прибор для определения влажности виноградной выжимки <http://eniw.ru/pribor-dlya-opredeleniya-vlazhnosti-vinogradnoy-vyzhimki.htm>

286. ОСТ 18-62-72. Определение влажности пищевых концентратов

287. Hartmann, C. Mechanical stresses in cellular structures under high hydrostatic pressure / Hartmann C., Mathmann K., Delgado A. // Innovative Food Science and Emerging Technologies. – 2006. – Vol. 7, № 1/2. – P. 1–12.

288. Александров А.А., Григорьев Б.А. Таблицы теплофизических свойств воды и водяного пара: Справочник. М.: Издат МЭИ, – 1999. – 168с.

289. В.А.Субботин. Физико-химические показатели вина и виноматериалов/ Субботин В.А., Тюрин С.Т., Валуйко Г.Т. – М.: Пищепром, 1972. – С. 73.

290. З.Н. Кишковский, А.А. Мержаниан. Технология вина. – М. – Легкая и пищепром, 1984. – С.463.

291. Денщиков М. Т. Отходы пищевой промышленности и их использование / Денщиков М. Т. – М.: Пищепром, 1963. – С. 457-461

292. Химическая технология древесины / Славянский А. К., Шарков В. И., Ливеровский А. А. и др. – М.: Гослесбумиздат, 1962. – С.467.

293. Осипов В.Н., Суружий А., Солоид А. Экономическая целесообразность утилизации вторичных продуктов виноделия // Економіко-екологічні проблеми. – С.39-45. [Электронный ресурс] - Режим доступа:

<http://dspace.nbuiv.gov.ua/bitstream/handle/123456789/19498/09-Osipov.pdf?sequence=1>

294. Кондратьев Д.В. Разработка способов получения экстрактов из виноградных выжимок и их применение в технологии хлебобулочных изделий профилактического назначения: автореф. дис. канд. техн. наук: 05.18.01 / Дмитрий Владимирович Кондратьев. – Пятигорск, 2009. – 21с.

295. Sukmanov Valerii, Stefanov Stefan, Petrova Yuliya, Golubev Artem, Lagovski Igor, Kristia Dmitrii. SUBCRITICAL WATER EXTRACTION OF REDUCING SUBSTANCES FROM GRAPE MARC// Journal of Food and Packaging. Science, Technique and Technologies. - 2014. – Year III. – в№4 (1). – P.164-172. ISSN 1314-7773.

296. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы / Оболенская А. В., Ельницкая З. П., Леонович А. А. – М.: Экология, 1991. – 320 с. С. 136-138.

297. Справочник по производству спирта. Сырье, технология и теххимконтроль / Яровенко В. Л., Устинников Б. А., Богданов Ю. П., Громов С. И. – М.: Легкая и пищевая промышленность, 1981. – 331 с.

298. Sukmanov V., Petrova Y., Birca A., Gaceu L., Zavialov V., Golubev A., Lagovski I. Preparation of ethyl alcohol from grape pomace extracted by subcritical water// Journal of EcoAgriTourizm. – Brasov (Romania): “Transilvania” University Press, 2016.- vol.12.-Nr.2 (33). - P. 138-144. ISSN: 1844-8577.

299. Химическая технология древесины / Славянский А. К., Шарков В. И., Ливеровский А. А. и др. – М.: Гослесбумиздат, 1962. – 576 с. С. 334.

300. Химическая технология древесины / Славянский А. К., Шарков В. И., Ливеровский А. А. и др. – М.: Гослесбумиздат, 1962. – 576 с. С. 334.

301. Giuseppe Ruberto, Agatino Renda, Carmelo Daquino, Vincenzo Amico, Carmela Spatafora, Corrado Tringali, Nunziatina De Tommasi. Polyphenol constituents and antioxidant activity of grape pomace extracts from five Sicilian red grape cultivars // Food Chemistry 100 (2007) 203–210.

302. Kammerer, D., Claus, A., Carle, R., & Schieber, A. (2004). Polyphenol Screening of Pomace from Red and White Grape Varieties (*Vitis vinifera* L.) by HPLC-DAD-MS/MS. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52(14), 4360-4367.
303. Monagas, M., Garrido, I., Bartolome, B., & Gomez-Cordoves, C. (2006). Chemical characterization of commercial dietary ingredients from *Vitis vinifera* L. *Analytica Chimica Acta*, 463, 401–410.
304. Spigno, G., Tramelli, L., & De Faveri, D. M. (2007). Effects of extraction time, temperature and solvent on concentration and antioxidant activity of grape marc phenolics. *Journal of Food Engineering*, 81, 200–208.
305. Giuseppe Ruberto, Agatino Renda, Carmelo Daquino, Vincenzo Amico, Carmela Spatafora, Corrado Tringali, Nunziatina De Tommasi. Polyphenol constituents and antioxidant activity of grape pomace extracts from five Sicilian red grape cultivars. *Food Chemistry* 100 (2007) 203–210.
306. Sukmanov Valerii, Mnerie Dumitru, Petrova Yuliya, Zavialov Vladimir, Marynin Andrei, Zakharevich Valerii. The extraction of polyphenols from grape pomace by subcritical water/ Aktualni Zadaci Mehanizacije Poljoprivrede: Zbornik Radova 44. Međunarodnog Simpozija Iz Područja Mehanizacije Poljoprivrede, Opatija, 23. – 26. veljače 2016.- P.347-358.
307. Brand-Williams W., Cuvelier M. E., Berset C. 1995. Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity / *Food Science and Technology*. – 1995. – N 28, p.25–30.
308. Young I.S, Woodside J.V. Antioxidants in health and disease. // *J. Clin. Pathol.* – 2001. – Vol.54. – N.3. – P.176-186.
309. А.Т.Кочикян, В.В.Ананикян, М.И.Ерибекян, А.В.Топчян, В.Ревазова. Изучение антирадикальной активности некоторых лекарственных и пищевых растений // *Медицинская наука Армении НАН РА.* – 2009. – № 3. – с.126-131.
310. HUA LI, XIAOYU WANG, PEIHONG LI, YONG LI AND HUA WANG. Comparative Study of Antioxidant Activity of Grape (*Vitis vinifera*) Seed

Powder Assessed by Different Methods // Journal of Food and Drug Analysis. – 2008. – Vol. 16. - No. 6. – P. 67-73.

311. Cristina POPOVICI, Liliana GÎTIN, Petru ALEXE. Characterization of walnut (*Juglans regia* L.) green husk extract obtained by supercritical carbon dioxide fluid extraction // Journal of Science, Technique and Technologies Food and Packaging. – 2013.- Year I. – №1. – P.5-9.

312. H. Hulya Orak. Total antioxidant activities, phenolics, anthocyanins, polyphenoloxidase activities of selected red grape cultivars and their correlations// J. Scientia Horticulturae 111 (2007) 235–241.

313. Bahar Aliakbarian, Ali Fathi, Patrizia Perego, Fariba Dehghani. Extraction of antioxidants from winery wastes using subcritical water// The Journal of Supercritical Fluids. – N65. – 2012. – P.18-24.

314. A.A. Casazza, B. Aliakbarian, S. Mantegna, G. Cravotto, P. Perego, Extraction of phenolics from *Vitis vinifera* wastes using non-conventional techniques, Journal of Food Engineering 100 (2010) 50–55.

315. J. Yang, T.E. Martinson, R.H. Liu, Phytochemical profiles and antioxidant activities of wine grapes, Food Chemistry 116 (2009) 332–339.

316. A.A. Casazza, B. Aliakbarian, D. De Faveri, L. Fiori, P. Perego, Antioxidants from wine making wastes: a study on extraction parameters using response surface methodology, Journal of Food Biochemistry 36 (2012) 28–37.

317. H. Abbasi, K. Rezaei, Z. Emamdjomeh, S.M. Ebrahimzadeh Mousavi, Effect of various extraction conditions on the phenolic contents of pomegranate seed oil, European Journal of Lipid Science and Technology 110 (2008) 435–440.

318. M.P.K. Choi, K.K.C. Chan, H.W. Leung, C.W. Huiea, Pressurized liquid extraction of active ingredients (ginsenosides) from medicinal plants using non-ionic surfactant solutions, Journal of Chromatography A 983 (2003) 153–162.

319. C.H. Deng, N. Li, X.M. Zhangh, Rapid determination of essential oil in *Acorus tatarinowii* Schott. by pressurized hot water extraction followed by solid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry, Journal of Chromatography A 1059 (2004) 149–155.

320. S. Mukhopadhyay, D.L. Luthria, R.J. Robbins, Optimization of extraction process for phenolic acids from black cohosh (*Cumicifuga racemosa*) by pressurized liquid extraction, *Journal of Science of Food and Agriculture* 86 (2006) 156–162.

321. D.L. Luthria, Influence of experimental conditions on the extraction of phenolic compounds from parsley (*Petroselinum crispum*) flakes using a pressurized liquid extractor, *Food Chemistry* 107 (2008) 745–752.

322. Вторичное сырье винодельческой промышленности
<http://vinonadomy.ru/vtorichnoe-syire-vinodelcheskoj-promyishlennosti?page=3>

323. Sukmanov V. Petrova Y., Golubev A., Lagovskiy I., Gaceu L., Birca A., Oprea O.B., Lepadatescu B. Acidity of grape marc extracts obtained in the subcritical water environment // *Advances in Environmental Technology and Biotechnology. Energy, Environmental and Structural Engineering Series.*- № 26, 2014.- с.95 – 101.

324. Получение сухого экстракта из плодов рябины сибирской и изучение его химического состава / Рыжова Г. Л., Матасова С. А., Башуров С. Г. // *Химия растительного сырья* – 1997. – № 2. – С. 37-41.

325. Харламова О. А. Натуральные пищевые красители / Харламова О. А., Кафка Б. В. – М.: Пищевая промышленность, 1979. – 191 с. С. 168.

326. Переработка сульфатного и сульфитного щелоков / Богомолов Б. Д., Сапотницкий С. А., Соколов О. М. и др. – М.: Лесная промышленность, 1989. – 360 с., С. 25.

327. Денщиков М. Т. Отходы пищевой промышленности и их использование / Денщиков М. Т. – М.: Пищепром, 1963. – 615 с. С. 457-461.

328. Phattarakorn Rangsiwong, Nuchanart Rangkadilok, Jutamaad Satayavivad, Motonobu Goto, Artiwan Shotipruk. Subcritical water extraction of polyphenolic compounds from *Terminalia chebula* Retz. Fruits // *Separation and Purification Technology.* - 2009. - Vol 66. – P. 51-56

329. Shigeru Hata, Jintana Wiboonsirikul, Atsushi Maeda, Yukitaka Kimura, Shuji Adachi. Extraction of defatted rice bran by subcritical water treatment // *Biochemical Engineering Journal* 40 (2008) 44–53

330. M.-E. Cuvelier, H. Richard, C. Berset, Comparison of the antioxidative activity of some acid-phenols: structure-activity relationship, *Biosci. Biotechnol. Biochem.* 56 (1992) 324–325.
331. E. Graf, Antioxidant potential of ferulic acid, *Free Radical Biol. Med.* 13 (1992) 435–448.
332. C. Castelluccio, G. Paganda, N. Melikian, G.P. Bolwell, J. Pridham, J. Sampson, C. Rice-Evans, Antioxidant potential of intermediates in phenylpropanoid metabolism in higher plants, *FEBS Lett.* 368 (1995) 188–192.
333. B.S. Han, C.B. Park, N. Takasuka, A. Naito, K. Sekine, E. Nomura, H. Taniguchi, T. Tsuno, H. Tsuda, A ferulic acid derivative, ethyl 3-(4-geranyloxy-3-methoxyphenyl)-2-propenoate, as a new candidate chemopreventive agent for colon carcinogenesis in the rat, *Jpn. J. Cancer Res.* 92 (2001) 404–409.
334. Herrero, M., Ibáñez, E., Señoráns, F.J. & Cifuentes, A. (2003) Accelerated solvent extracts from *Spirulina platensis* microalga: determination of their antioxidant activity and analysis by Micellar Electrokinetic Chromatography. *Journal of Chromatography A* (submitted for publication)
335. Basile, A., Jiménez-Carmona, M.M. & Clifford, A.A. (1998). Extraction of rosemary by superheated water. *Journal of Agricultural and Food Chemistry.* 46, 5205-5209.
336. Denery, J.R., Dragull, K., Tang, C.S. & Li, Q.X. (2004). Pressurized fluid extraction of carotenoids from *Haematococcus pluvialis* and *Dunaliella salina* and kavalactones from *Piper methysticum*. *Analytica Chimica Acta.* 501, 175-181.
337. Худошин А.Г. Реакционная способность модельных соединений целлюлозы при гидролизе в субкритической воде: тезисы докладов VI Научно-практической конференции [«Сверхкритические флюиды (СКФ): фундаментальные основы, технологии, инновации»], (Россия, 4-7 июля 2011) А.Г. Худошин, В.В. Лунин, В.И. Богдан // – п. Листвянка, оз. Байкал, Россия. – С. 103 – 104.

338. Shiro Saka. Chemical conversion of various celluloses to glucose and its derivatives in supercritical water / Shiro Saka, Tomonori Ueno // Cellulose – 1999. – Vol. 6. – P. 177–191.

339. S. R. M. Moreschi. Ginger and turmeric starches hydrolysis using subcritical water + CO₂: the effect of the SFE pre-treatment / S. R. M. Moreschi; J. C. Leal; M. E. M. Braga; M. A. A. Meireles // Braz. J. Chem. Eng. – 2006. – Vol.23, №.2. – P. 612 – 623.

340. Zhao Y. Combined supercritical and subcritical process for cellulose hydrolysis to fermentable hexoses / Zhao Y, Lu WJ, Wang HT, Li D. // Environ Sci Technol. – 2009. – Vol. 43, № 5. – P. 1565–1570.

341. Brunner G. Near critical and supercritical water. Part I. Hydrolytic and hydrothermal processes / G.Brunner // J. of Supercritical Fluids. -2009. – Vol. 47. - P. 373–381.

342. Mitsuru Sasaki Kinetics of cellulose conversion at 25 MPa in sub- and supercritical water / Mitsuru Sasaki, Tadafumi Adschiri, Kunio Arai // American Institute of Chemical Engineers. – 2004. – Vol. 50. № 1. – P. 192 – 202.

343. Tetsuya Miyazawa. Polysaccharide Hydrolysis Accelerated by Adding Carbon Dioxide under Hydrothermal Conditions / Tetsuya Miyazawa, Toshitaka Funazukuri // Biotechnology Progress. – 2005. – Vol. 21, № 6. – P. 1782–1785.

344. Zhou Fanglei. Effect of alcohol on cellulose hydrolysis in super/subcritical alcohol-water mixtures / Zhou Fanglei, Wang Cunwen, Wang Weiguo, Yang Zhao, Yu Faquan, Wu Yuanxin, Chi Ruan // Materials for Renewable Energy & Environment (ICMREE), 2011 International Conference on 20-22 May 2011. – P.548.

345. Weiguo Pan. Kinetics of Glucose Production from Cellulose by Hydrolysis in Sub-Critical Water / Weiguo Pan, Jianxing Ren, Yongguang Li // Advanced Materials Research. – 2011. – Vol. 347 – 353. – P. 2672-2678

346. Борисенко С.Н., Максименко Е.В., Борисенко Н.И., Шредер Г., Рыбаченко В.И., Борисенко Р.Н. Получение кверцетина гидролизом рутина в субкритической воде. // Тезисы докладов III Международной научно-

практической конференции “Сверхкритические флюидные технологии: инновационный потенциал России”. - Ростов-на-Дону – 11-12 октября. – 2006. – С. 9

347. К. С. Тихомирова, А. В. Лекарь, С. Н. Борисенко, Е. В. Ветрова, Н. И. Борисенко, В. И. Минкин. Получение глициретиновой кислоты гидролизом экстракта корня солодки в среде субкритической воды//Сверхкритические Флюиды: Теория и практика. – 2010. – Том 5. – №2. – С.21-27.

348. Аксельруд Г.А. Массообмен в системе твердое тело-жидкость. – Львов: Изд. Львовского университета, 1970. – 188с.

349. Рудобашта С.П., Карташов М.И. Диффузия в химико-технологических процессах. М.: Химия, 1993. – 209с.

350. Лысянский В.М., Гребенюк С.М. Экстрагирование в пищевой промышленности. М.: Агропромиздат, 1987. – 187с.

351. Аксельруд Г.А., Альтшулер М.А. Введение в капиллярно-химическую технологию. М.: Химия, 1983. – 264с.

352. Вигдорчик Е.М., Шейнин А.Б. Математическое моделирование непрерывных процессов растворения. Л.: Химия, 1971. – 248с.

353. Федоров С.П., Шариков Ю.В., Лунев В.Д. Математическое описание процесса растворения в аппаратах идеального смешения // Журн. прикл. химии. – 1983. – Т.56. - №4. – С.604.

354. Черняк А.С. Процессы растворения: выщелачивание, экстракция. Иркутск: Изд.Ир.ГУ, 1998. – 406с.

355. Аксельруд Г.А., Молчанов А.Д. Растворение твердых веществ. М.: Химия, 1977. – 272с.

356. Kalinichev A. G. Molecular simulations of liquid and supercritical water: thermodynamics, structure and hydrogen bonding. // Reviews in Mineralogy and Geochem. 2001. V. 42. P. 83-130.

357. Петренко В. Е., Боровков А. В., Антипова М. Л., Ведь О. В. Топологические и динамические характеристики сеток водородных связей в воде

по результатам компьютерного моделирования. // Журн. физич. химии. 2007. Т. 81. № 11. С. 1989-1994.

358. Tassaing T., Danten Y., Besnard M. Supercritical water: Local order and molecular dynamics. //Pure Appl. Chem. 2004. V.76. № 1. P. 133-139.

НАУЧНОЕ ИЗДАНИЕ

Соколов Сергей Анатольевич, доктор технических наук, профессор
Севаторов Николай Николаевич, кандидат технических наук, доцент
Яшонков Александр Анатольевич, кандидат технических наук, доцент
Петрова Юлия Николаевна, кандидат технических наук, доцент
Павлова Юлия Ивановна

**МАССООБМЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ В ПЕРЕРАБОТКЕ
ГИДРОБИОНТОВ**
Монография