

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Казанский национальный исследовательский
технологический университет»

На правах рукописи



ИСМАИЛОВ ЛЕНАР ЮНУСОВИЧ

**ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРОЦЕССА ЭКСТРАКЦИИ
НЕПЛОДОВЫХ ЧАСТЕЙ ОБЛЕПИХИ ПОСРЕДСТВОМ
ПРЕДВАРИТЕЛЬНОГО ЗАМОРАЖИВАНИЯ**

4.3.4. Технологии, машины и оборудование для лесного хозяйства
и переработки древесины

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
кандидат технических наук, доцент
Сафина А.В.

Казань – 2023

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	6
ГЛАВА 1. АНАЛИЗ СОВРЕМЕННЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ В ОБЛАСТИ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ЭКСТРАКЦИИ НЕПЛОДОВЫХ ЧАСТЕЙ ОБЛЕПИХИ.....	16
1.1 Анализ исследований в области терапевтической ценности биологически активных веществ облепихи.....	16
1.2 Технологическое и аппаратурное оформление процессов экстракции биологически активных веществ из неплодовых частей облепихи.....	23
1.3 Обзор исследований в области повышения эффективности процессов экстракции.....	29
ГЛАВА 2. МАТЕМАТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ПРОЦЕССА ЭКСТРАКЦИИ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ С ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫМ ЗАМОРАЖИВАНИЕМ.....	37
2.1 Описание физической картины процесса.....	37
2.1.1 Замораживание.....	37
2.1.2 Пропитка и экстракция.....	42
2.2 Формализация процесса.....	46
2.3 Математическое описание процесса экстракции растительного сырья с предварительным замораживанием.....	47
2.3.1 Математическое описание процесса замораживания сырья.....	47
2.3.2 Математическое описание процесса пропитки подогретым экстрагентом и оттаивания замороженного сырья.....	50
2.3.3 Математическое описание процесса экстракции.....	53
ГЛАВА 3. МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССА ЭКСТРАКЦИИ НЕПЛОДОВЫХ ЧАСТЕЙ ОБЛЕПИХИ.....	58
3.1 Исследование физических характеристик неплодовых частей облепихи...58	

3.1.1 Экспериментальное исследование истинной плотности и удельной поверхности пор неплодовых частей облепихи.....	59
3.1.2 Определение средней плотности неплодовых частей облепихи и анализ результатов исследования.....	61
3.1.3 Определение пористости неплодовых частей облепихи.....	67
3.1.4 Определение максимального содержания экстрактивных веществ в неплодовых частях облепихи.....	68
3.2 Экспериментальные исследования классической экстракции предварительно замороженных неплодовых частей облепихи и анализ результатов исследований.....	69
3.2.1 Методика проведения подготовительных работ.....	69
3.2.2 Описание экспериментальной установки для исследования процесса классической экстракции предварительно замороженных неплодовых частей облепихи.....	72
3.2.3 Определение влияния растворителя на выход биологически активных веществ из неплодовых частей облепихи.....	73
3.2.4 Определение рационального гидромодуля для эффективной экстракции неплодовых частей облепихи.....	77
3.2.5 Определение коэффициентов диффузии экстрактивных веществ из неплодовых частей облепихи.....	78
3.2.6 Исследование процесса предварительного замораживания исходного сырья как метода повышения эффективности процесса классической экстракции.....	85
3.3 Анализ результатов математического моделирования и экспериментальных исследований процесса экстракции неплодовых частей облепихи с предварительным замораживанием сырья.....	89
3.3.1 Математическое моделирование процесса замораживания неплодовых частей облепихи.....	89
3.3.2 Математическое моделирование процесса пропитки и оттаивания	

сырья.....	95
3.3.3 Математическое моделирование процесса водной и водно-спиртовой экстракции неплодовых частей облепихи.....	99
ГЛАВА 4. ПОЛУЧЕНИЕ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ МЕТОДОМ КЛАССИЧЕСКОЙ ЭКСТРАКЦИИ ИЗ ПРЕДВАРИТЕЛЬНО ЗАМОРОЖЕННОГО СЫРЬЯ.....	105
4.1 Анализ выхода БАВ из неплодовых частей облепихи относительно сезона срезки.....	105
4.2 Анализ состава сухих экстрактов неплодовых частей облепихи, полученных предлагаемым способом.....	108
4.2.1 Анализ химического состава сухих экстрактов листьев облепихи.....	109
4.2.2 Анализ химического состава сухих экстрактов коры облепихи.....	111
4.2.3 Анализ химического состава сухих экстрактов побегов облепихи.....	112
4.2.4 Анализ химического состава сухих экстрактов древесной части облепихи.....	113
4.2.5 Анализ выхода моносахарида 3-О-метил-D-глюкоза из неплодовых частей облепихи.....	114
4.2.6 Анализ выхода многоатомного спирта инозитол из листьев облепихи.....	116
4.2.7 Количественный анализ выхода ценных компонентов из веток облепихи.....	118
4.3 Определение антиоксидантной активности сухих экстрактов неплодовых частей облепихи.....	120
4.4 Промышленная апробация результатов исследования.....	123
4.4.1 Технология экстракции неплодовых частей облепихи.....	123
4.4.2 Пилотная экстракционная установка переработки плодоносящих веток облепихи на основе принципа теплового насоса.....	126
4.4.3 Обоснование энергетической эффективности предлагаемого способа экстракции веток облепихи.....	130

ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	133
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	136
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	138
ПРИЛОЖЕНИЯ.....	166
Приложение А. Протокол испытаний.....	167
Приложение Б. Результаты экспериментальных исследований в области экстракции неплодовых частей облепихи.....	171
Приложение В. Статистическая обработка результатов исследований.....	174
Приложение Г. Результат химического анализа.....	180
Приложение Д. Патент на изобретение.....	182
Приложение Е. Акт внедрения.....	185

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. В условиях напряженной эпидемиологической обстановки во всем мире возрастает интерес к лекарственным средствам растительного происхождения, обладающим высокими терапевтическими свойствами. Кроме того, на протяжении многих лет остро стоит вопрос о рациональном природопользовании и перспективном развитии агропромышленного комплекса [46]. Ключевым аспектом такой работы является разработка технологий, которые позволяют максимально экономично использовать растительное сырье и получать из него биологически активные соединения, необходимые для фармацевтической, пищевой и косметической промышленности [16]. Важной задачей является также развитие собственного производства лекарственных средств и препаратов, которые будут способны конкурировать с зарубежными аналогами. Для этого необходимо разрабатывать эффективные и ресурсосберегающие технологии переработки всей биомассы растительного сырья, включая древесину. Такой подход позволяет получать практически значимые биологически активные вещества (БАВ) из растений, которые в свою очередь являются ежегодно возобновляемыми природными ресурсами.

В современном мире комплекс экстрактивных веществ (ЭВ) растений находит широкое применение в области косметологии, медицины и пищевой промышленности и представляет особый интерес не только для фитохимиков, но и для исследователей, решающих вопросы оптимизации существующих технологий извлечения ценных компонентов [10]. К сожалению, на сегодняшний день изготовление парфюмерных композиций или лекарственных средств из растительного сырья влечет за собой нерациональное использование отходов производства, таких как листья, кора и ветки. Одним из основных путей решения данной проблемы является нахождение более рациональных способов переработки крупнотоннажных отходов растительного сырья,

которые остаются, например, после производства масла и, в дальнейшем, скорее всего будут утилизированы. Поэтому в настоящее время актуальными являются вопросы рационального и комплексного использования лекарственно-технического сырья с максимальным извлечением полезных веществ и созданием на их основе препаратов с определенной направленностью фармакологического действия.

К растению, имеющему большое количество ценных компонентов, без сомнений, можно отнести облепиху крушиновидную, которая содержит в себе более ста видов соединений [153]. Уникальность этого растения обусловлена его химическим составом и полезными для здоровья свойствами [144]. Благодаря высоким терапевтическим свойствам экстракты неплодовых частей облепихи нашли свое применение в фармацевтике в виде лекарственных, противовирусных, иммуностимулирующих средств, в косметологии – в виде масел и кремов с антиоксидантным эффектом, предупреждающих старение кожи, в медицинской сфере – для многих научных исследований, например, для изучения транспорта глюкозы в головном мозге.

В основном данную культуру ценят за ягоды, однако известно, что и неплодовые части облепихи, такие как кора, листья, побеги и древесная часть богаты широким спектром биологически активных веществ. Листья облепихи богаты флавоноидами, дубильными веществами, тритерпенами, которые активно используются в качестве добавок в корма животных, производства косметических и фармацевтических препаратов [173]. Кора, древесная часть и побеги облепихи имеют особые биологически активные вещества, которые ответственны за противоязвенную активность фитопрепаратов [206]. Таким образом, различные питательные вещества и биологически активные компоненты присутствуют во всех частях облепихи.

Однако при сборе ягод облепихи и проведении плановых агротехнических мероприятий, связанных с омоложением облепиховых массивов, образуется значительное количество сырья, которое вывозится в

отвалы или сжигается, что снижает ресурсосберегающий потенциал комплексного использования растительных материалов. В связи с этим вопросы поиска рациональных способов выделения ценных компонентов и получение дополнительного количества БАВ, несомненно, являются актуальными.

В основном на предприятиях, которые занимаются извлечением БАВ, широко используются классические способы экстракции, которые отличаются простотой исполнения и невысокой стоимостью. Поэтому традиционные способы извлечения ценных компонентов имеют приоритет для небольших компаний. Тем не менее, такие способы экстракции имеют свои недостатки, такие, как длительное время протекания процесса и невысокий выход экстракционных веществ. А известные современные способы интенсификации экстракции практически не используются на предприятиях ввиду сложности аппаратного оформления и высокой стоимости.

В связи с этим поиск способов повышения выхода биологически активных веществ из растительного сырья является актуальной задачей в рамках импортозамещения косметических и фармацевтических фито препаратов, а также расширения отечественной продукции. Данная работа направлена на разработку научно-обоснованных технологических решений, способствующих повышению эффективности экстракции растительного сырья, а именно неплодовых частей облепихи посредством предварительного замораживания исходного сырья.

Степень разработанности темы. Вопросы экстрагирования различных частей биомассы растений, а также терапевтической ценности облепихи и ее неплодовой части достаточно широко освещены в трудах международных и отечественных исследователей: Кукиной Т.П., Мазнева Н.И., Запрометова М.Н., Георгиевского В.П., Матафонова И.И., Гамаюровой В.С., Мельникова О.М., Верещагина А.Л., Кошелева Ю.А., Шейченко О.П., Толкачёва О.Н., Шейченко В.И., Шипулиной Л.Д., Вичкановой С.А., Быкова В.А., Одинца А.Г, Кулакова А.В., Cristiana Radulescu, Radu Lucian

Olteanu, Claudia Stihl, Monica Florescu, Dumitru Lazurca, Ioana Daniela Dulama, Raluca Maria Stirbescu, Sofia Teodorescu, Jigni Mishra, Prashant Hande, Priyanka Sharma, Anuja Bhardwaj, Rakhee Rajput, Kshipra Misra, Grigorescu E., Contz O., Neamtu G., Bilaus C., Laszlo T., Simpson K.L. и другие [28, 30, 47, 48, 70, 77, 83, 84, 108, 112, 114, 173, 183, 193, 210].

Достаточно много исследований посвящено вопросам интенсификации процессов экстракции растительного материала и влияющих на них факторов. К таким исследованиям относятся работы авторов: Рудобашта С.П., Кошкарновой А.Г. Казуба В.Т., Голубчикова Л.Г., Малых Н.И., Марколия А.И., Субботина М.Л., Рогова И.А., Некрутмана С.В., Бадмацыренова Б.В., Родионовой Н.С., Мануковской М.В., Небольсина А.Е., Серченя М.В., Sparr-Eskilsson C., Bjorklund E., Zhou H., Liu C, Yan M.-M., Liu W., Fu Y.-J., Zu Y.-G., Chen C.-Y., Luo M., Chen Y., Xie M.-Y., Gong X.-F., Li J., Zu Y.-G., Fu Y.-J., Yang Y.-C., Li S.-M., Li Z.-N., Wink M., Spigno G., De Faveri D.M., Alexandre A.M.R.C., Matias A.A., Bronze M.R., Cocero M.J., Mato R., Amarni F., Kadi H., Gujar J.G., Wagh S.J., Gaikar V.G. и другие [7, 32, 57, 58, 126, 127, 130, 159, 161, 171, 185, 198, 227, 228, 239, 241].

Цель и задачи исследования. Целью диссертационной работы является повышение эффективности процесса классической экстракции неплодовых частей облепихи посредством предварительного замораживания исходного сырья для увеличения выхода биологически активных веществ.

Для достижения указанной цели в настоящей работе были поставлены следующие задачи:

- 1) разработка способа повышения выхода биологически активных веществ в технологии классической экстракции неплодовых частей облепихи посредством предварительного замораживания сырья;
- 2) исследование физических показателей неплодовых частей облепихи, имеющих значение в процессе экстракции;
- 3) разработка математической модели, проведение экспериментальных

исследований и математического моделирования классического процесса экстракции с предварительно замороженным сырьем;

4) химический анализ сухих экстрактов, получаемых при реализации предлагаемого способа;

5) разработка технологии классической экстракции неплодовых частей облепихи с предварительным замораживанием сырья и обоснование ее энергоэффективности.

Научная новизна результатов работы. Работа содержит научно-обоснованные технические и технологические решения предлагаемого способа повышения эффективности классического способа экстракции:

1. Разработан способ экстракции неплодовых частей облепихи с предварительным замораживанием исходного сырья, основанный на механическом разрыве внутренней структуры материала кристаллами льда с целью увеличения выхода экстрактивных веществ. Установлено, что предварительное замораживание сырья со средней скоростью замораживания 0,1 – 0,3 см/ч позволяет повысить выход биологически активных веществ в процессе водной экстракции в зависимости вида неплодовой части до 69 % и при экстрагировании 40%-ым водным раствором этанола – до 41 % по сравнению с классическим методом экстрагирования.

2. Впервые определены физические (значения истинной и средней плотности, коэффициента пористости) и массопроводные (коэффициенты диффузии веществ через стенки пор и стесненной диффузии) характеристики отдельных неплодовых частей облепихи, имеющие значение для оценки массообменных процессов при экстракции.

3. Разработана математическая модель процесса экстракции растительного сырья с предварительным замораживанием, учитывающая молекулярную диффузию экстрактивных веществ через пористую клеточную оболочку и последующую стесненную диффузию по капиллярам к поверхности и далее в экстрагент.

4. Определены рациональные режимные параметры процесса экстракции неплодовых частей облепихи, позволяющие увеличить выход биологически активных веществ:

- экстрагент дистиллированная вода: гидромодуль 1:10; температура экстракции 60 – 80 °С; продолжительность экстракции для коры и побегов – 20 мин, для листьев, древесины и целых ветвей – 30 мин. Установлено, что при температуре 60 °С из 1 кг абсолютно сухих ветвей облепихи извлекается до 86,3 г моносахарида 3-О-метил-D-глюкоза. При 80 °С извлекается 63,7 г/кг моносахарида 3-О-метил-D-глюкоза и 21,5 г/кг многоатомного спирта инозитол;

- экстрагент 40%-ый водный раствор этанола: гидромодуль 1:10; температура экстракции 40 – 80 °С; продолжительность экстракции для листьев – 20 мин, для коры, побегов, древесины и целых ветвей – 30 мин. Установлено, что при водно-спиртовой экстракции ветвей облепихи максимально возможное количество 3-О-метил-D-глюкозы (105,8 г/кг) извлекается при 40 °С с минимальным выходом инозитола (20,1 г/кг). Экстракция при температуре 60 °С позволяет извлекать средние значения ценных компонентов: 68,3 г/кг 3-О-метил-D-глюкозы и 56,7 г/кг инозитола. При температуре экстракции 80 °С извлекается максимальное количество инозитола – 80,6 г/кг и минимальное количество 3-О-метил-D-глюкозы – 51,7 г/кг относительно абсолютно сухого сырья.

Теоретическая и практическая значимость работы. Теоретическая значимость представленной работы заключается в разработке математической модели процесса экстракции предварительно замороженных неплодовых частей облепихи, позволяющей оценить влияние режимных параметров процесса на выход биологически активных веществ и определить рациональную продолжительность каждой стадии, что может быть использовано при технологических расчетах и аппаратурном оформлении предлагаемого способа экстракции.

Практическая значимость работы заключается в разработке экстракционной установки с использованием принципа теплового насоса и технологической схемы процесса экстракции предварительно замороженных неплодовых частей облепихи, позволяющей извлекать целевые вещества с определенным выходом посредством вариации температурного режима и вида экстрагента. Предлагаемый способ экстрагирования с использованием предварительного замораживания сырья обеспечивает получение водных, водно-спиртовых и сухих экстрактов с повышенными показателями выхода экстрактивных веществ, в частности, 3-О-метил-D-глюкозы и инозитола.

Реализация работы. Предложенная технология экстракции неплодовых частей облепихи с предварительным замораживанием сырья была внедрена на предприятии ЗАО «Ласкрафт» (г. Казань) для получения фармакологических компонентов и лекарственных препаратов.

Теоретические аспекты использованы в учебном процессе бакалавров по направлению подготовки 35.03.02 Технология лесозаготовительных и деревоперерабатывающих производств при формировании лекционного материала, а экспериментальное оборудование и практические результаты исследований использованы при проведении лабораторных работ по дисциплине «Современные технологии деревоперерабатывающих и мебельных производств» в ФГБОУ ВО «КНИТУ». Разработанные методики проведения экспериментальных исследований и полученные результаты использованы при научно-исследовательской подготовке магистров по направлению 22.04.01 Материаловедение и технологии материалов в ФГБОУ ВО «КНИТУ».

Методологическая, теоретическая и эмпирическая база исследования. Методологической и теоретической базой исследования являются известные положения теории экстрагирования растительного сырья и замораживания влажных материалов, математическое описание процессов экстракции и методы решения задач с подвижной границей раздела фаз. В работе были использованы методы математического и физического

моделирования рассмотренных процессов. Достоверность проведенных исследований обеспечивается с помощью современных средств измерений, а также методик статистической обработки данных и стандартизированных методов проведения испытаний.

Предмет и объект исследования. Предметом исследования является технология классической экстракции неплодовых частей облепихи, предусматривающая предварительное замораживание сырья и последующее извлечение целевых компонентов. Объектами исследования являются неплодовые части облепихи, а именно: листья, побеги, кора и древесная часть.

Основные положения, выносимые на защиту. В процессе выполнения работы соискателем получены следующие научные результаты:

1. Способ повышения эффективности классической экстракции неплодовых частей облепихи (коры, листьев, побегов и древесной части) посредством предварительного замораживания сырья.

2. Математическая модель процесса классической экстракции с предварительно замороженными неплодовыми частями облепихи, позволяющая определить рациональные режимные параметры отдельных стадий и общую продолжительность процесса извлечения.

3. Результаты исследований классической водной и водно-спиртовой экстракции неплодовых частей облепихи с указанием основных факторов, влияющих на эффективность извлечения целевых компонентов.

4. Результаты исследований физических показателей отдельных неплодовых частей облепихи как объектов экстракции.

5. Результаты химического анализа сухих экстрактов неплодовых частей облепихи, полученных с помощью классической водной и водно-спиртовой экстракции предварительно замороженного сырья.

Достоверность полученных результатов обеспечена методологическим анализом теоретических положений в области тепломассообменных процессов, описывающих явления фазового перехода при

замораживании влажных материалов, растворимости, гетерогенного равновесия и диффузии при экстракции биологически активных веществ. Результаты математического моделирования статистически обработаны и подтверждены опытно-экспериментальными исследованиями с использованием поверенного оборудования. Расхождения теоретических и экспериментальных данных находятся в пределах 5 %.

Личный вклад автора заключается в выборе темы и постановке задач, проведении экспериментов, обработке данных и формулировке научных выводов. Его навыки в организационно-техническом планировании позволили достичь достоверных результатов исследования, которые были обобщены и представлены в виде научных статей и докладов.

Соответствие диссертации паспорту научной специальности. Полученные результаты диссертационной работы соответствуют п. 2 «Химия, физико-химия и биохимия основных компонентов биомассы дерева и иных одревесневших частей растений, композиты, продукты лесохимической переработки» (пункт 4 научной новизны); п. 4 «Технология и продукция в производствах: лесохозяйственном, лесозаготовительном, лесопильном, деревообрабатывающем, целлюлозно-бумажном, лесохимическом и сопутствующих им производств» (пункты 1, 2, 3, 4 научной новизны) из паспорта специальности 4.3.4. Технологии, машины и оборудование для лесного хозяйства и переработки древесины.

Апробация работы. Основные положения диссертационной работы докладывались и обсуждались:

– на международных конференциях: «Актуальные проблемы лесного комплекса» (Брянск, 2021 г.), «Earth and Environmental Science» (Ташкент, 2021 г.), «Актуальные проблемы и перспективы развития лесопромышленного комплекса» (Кострома, 2021 г.), «Earth Environ» (Бристоль, 2022 г.), «Деревообработка: технологии, оборудование, менеджмент XXI века» (Екатеринбург, 2022 г.), МНТК «ИМТОМ–2022» (Казань, 2022 г.), E3S

(Ташкент, 2023 г.);

– на всероссийских конференциях: «Инновационное развитие техники и технологий в промышленности (ИНТЕКС-2021)» (Москва, 2021 г.), «Актуальные проблемы лесного хозяйства и деревопереработки» (Казань, 2023 г.);

– на научных сессиях в рамках секций по технологическим процессам ФГБОУ ВО «КНИТУ» (Казань, 2020-2023 г.).

Публикации. По материалам диссертационной работы опубликовано 14 печатных работ, в том числе 4 статьи в рецензируемых научных изданиях, включенных в Перечень ВАК, 3 статьи в изданиях, входящих в реферативную базу Scopus и 6 трудов в прочих изданиях. Получен 1 патент в области измерения объемов тел и 1 решение о выдаче патента в области предлагаемого способа экстракции.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения, списка литературы и приложений. Основное содержание изложено на 130 страницах машинописного текста, включающих 54 рисунка и 14 таблиц. Библиографический список включает 241 наименование цитируемых работ, в том числе 84 – на иностранном языке.

ГЛАВА 1. АНАЛИЗ СОВРЕМЕННЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ В ОБЛАСТИ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ЭКСТРАКЦИИ НЕПЛОДОВЫХ ЧАСТЕЙ ОБЛЕПИХИ

1.1 Анализ исследований в области терапевтической ценности биологически активных веществ облепихи

Облепиха давно применяется в народной медицине в качестве лекарственного растения и считается богатым источником биологически активных веществ [144]. Это растение с универсальными свойствами, многочисленными экономическими достоинствами и богатой историей, которая до сих пор продолжается в натуральной медицине [153]. В связи с этим все больше людей включают его в ежедневный рацион для профилактики и лечения различных заболеваний.

В Евразии произрастает более 150 видов, подвидов и разновидностей облепихи. Распространена облепиха довольно широко – её можно встретить в Прибалтике, Молдавии, на Кавказе, в Средней Азии, в Монголии и Китае, но родиной облепихи считается Сибирь – особенно она популярна на Алтае, в Тыве и Бурятии. В зависимости от района и места произрастания это растение может быть кустарником или деревом высотой до 10 – 15 м. Наиболее крупные деревья облепихи растут в Китае в условиях субтропического климата. Облепиху разделяют на три основных вида:

- облепиха крушиновидная (*Hippophae rhamnoides*) – это растение, которое может быть как кустарником, так и деревом, достигает высоты от 0,5 до 3,5 метров. Его побеги делятся на два типа – ростовые и обрастающие, имеют колючки на концах. Молодые побеги имеют серебристый цвет из-за чешуек, покрывающих их, а взрослые ветви окрашены в различные оттенки буроватого цвета. Облепиха крушиновидная обитает как в дикой природе, так и в культурных насаждениях по всей Европе;

- растение *Nipporhae salicifolia*, известное как облепиха иволистная, представляет собой дерево высотой до 11 м. Также данный вид облепихи может произрастать в виде кустарника. Растение имеет широкие листья с войлочной структурой внизу дерева. Листья облепихи иволистной используют в качестве альтернативы чаю в Бутане. Обычно данный вид облепихи растет на приречных песках и галечниках южной китайской провинции Синцзян, а также в горных районах Индийского субконтинента, включая Бутан, Индию и Непал. Облепиха иволистная имеет шероховатую кору, которая является местом обитания эпифитов, в частности, папоротников;

- растение с наименованием *Nipporhae tibetana*, также известное как облепиха тибетская, представляет собой колючий кустарник. Листья облепихи короткие и собраны в мутовки по три. Произрастает кустарник в горных районах Гималаев, в долинах рек и в некоторых провинциях Китая. Местные жители используют плоды облепихи в качестве лекарственного средства при желудочных заболеваниях, так как они пригодны для употребления в пищу. Облепиха тибетская является выносливым растением и тем самым представляет большой интерес для селекционеров.

Облепиха – двудомное и анемофильное растение, опыление цветков может осуществляться даже ветром [83]. Она хорошо приживается на бедных почвах и способна выдерживать экстремальные температуры от -40 °С до +40 °С [80]. Поскольку у облепихи низкие требования к условиям выращивания, она ведет себя инвазивно, растет на слабовлажных, аллювиальных гравиях, влажных оползнях и берегах рек [151]. Урожайность составляет около 4 – 5 т/га, в отдельных случаях 20 – 25 т/га [66]. Созревшие ягоды имеют овальную форму и, чаще всего, желтую, оранжевую или красную окраску в зависимости от сорта и содержат в своем составе множество полезных веществ [226]. Из ягод получают два наиболее распространенных продукта: сок из мясистой ткани ягод и масло, получаемое из косточек ягод [235].

Облепиха давно применяется в народной медицине в качестве

лекарственного растения и считается богатым источником биологически активных веществ. В ее плодах в значительных количествах содержатся каротиноиды, аскорбиновая кислота (витамин С), фенольные соединения (витамин Р), токоферолы (витамин Е) [153]. Химический состав комплекса экстрактивных веществ (ЭВ) облепихи является предметом изучения более 50 лет. В различных источниках приводятся результаты исследования как водной, так и липидной экстракции разных частей облепихи (плоды, листья, ветки).

В ягодах облепихи содержится комплекс БАВ флавоноидной природы, таких как катехины, лейкоантоцианидины, флавонолы, флавоноловые гликозиды. В частности, этот комплекс представлен такими флавоноидами, как рутин, кверцетин, гиперозид, астрагалин [30, 67, 76, 180]. Флавоноиды в плодах облепихи обладают противовоспалительными, желчегонными, противоопухолевыми, иммуномодулирующими, антимикробными свойствами [144].

По содержанию токоферолов плоды облепихи занимают первое место среди плодоносящих растений [83]. Витамин Е, состоящий из токоферолов, относят к витаминам «молодости», он обладает антиоксидантным свойством [28], также токоферол является фактором структурной стабилизации биомембран, обладает антигипоксантным действием [4], участвует в окислительно-восстановительных процессах в организме [150].

Фитостерины обладают противовоспалительным действием [204, 231], иммуномодулирующей активностью. β -ситостерин, основной представитель фитостеринов, обладает гипохолестеринемической активностью и используется для лечения и профилактики атеросклероза [153].

Тритерпеновые кислоты представлены преимущественно олеаноловой и урсоловой кислотами [96], находящимися в свободном виде. Выявлено кардиотоническое действие этих кислот, они усиливают кровообращение в коронарных сосудах и мозге [223]. Установлена способность урсоловой кислоты снижать уровень холестерина в крови [20, 96]. Противораковое

действие урсоловой кислоты проявлялось при лечении лейкемии [232].

Каротиноиды облепихи включают в себя зеаксантин, ликопин, каротины, но представлены, в основном, β -каротином и проявляют, за счет его содержания, антиоксидантные свойства. Также β -каротин уменьшает риск развития рака, ишемической болезни сердца, предохраняет сетчатку глаз от окисления [80], проявляет наибольшую А-провитаминную активность в сравнении с α - и γ -каротинами [68].

Облепиха является одним из самых богатых растений по содержанию витаминов. В 100 г облепихи содержится 1,5 – 2 суточные нормы витаминов С и Р, более чем половина суточной нормы витамина Е [80].

По содержанию витамина С облепиха превосходит многие широко известные плодово-ягодные растения. К примеру, в 100 г облепихи содержится до 450 мг аскорбиновой кислоты, в то время как в лимоне до 55 мг [83]. Витамин С проявляет биологическую активность, участвуя во многих окислительно-восстановительных реакциях, а также в биосинтезе коллагена и эластина (белки соединительной ткани), опорных компонентов хрящей, костей, стенок сосудов. Витамин С активизирует защитные силы организма, способствует обезвреживанию токсинов, выделяемых патогенными микроорганизмами [140]. Витамин С также является синергистом витамина Е и других биологически активных фенолов.

По содержанию токоферола облепиха является лидером среди плодовых растений. Витамины группы Е распределены в масле сока и масле семян. Только в масле семян распределены витамины группы F, а в масле сока – витамины группы А [45]. Также были найдены витамины группы В, К и витамины группы Р (флавоноиды) [99].

Роль витамина К1 определяется, прежде всего, его значением в процессе свертываемости крови [151]. Также витамин К1 принимает участие в образовании других белков, к примеру, остеокальцина, который играет важную роль в костной ткани [140].

Полипренолы и долихолы проявляют различные виды биологической активности при почти полном отсутствии побочных эффектов. Высокой активностью, превосходящей активность полипренолов, обладают их производные: кислоты, амины, эфиры и т.п. Поэтому полипренолы рассматривают, в том числе, и как сырье для получения более полезных лекарственных средств.

Для полиизопреноидов характерны противоязвенная (декапренол, соланезол, изодекапренол), противоопухолевая, гипотензивная (полипренолы с 7-11 изопреновыми звеньями), ранозаживляющая (лечение ожоговых ран), андренергическая активности, также восстановление функций печени (полипренолы, долихолы и их фосфаты), нормализация иммунной функции и растворение желчных камней [70].

Настроение человека зависит от гормона – серотонина, вырабатываемого самим организмом. Южные фрукты, такие как бананы, инжир, финики, способны дать организму необходимое вещество, из которого будет формироваться серотонин. Поэтому считается, что они способны улучшить настроение человека. Однако таким растениям не подходит российский климат. Многие растения в плохих условиях просто перестают плодоносить. Облепиха же при ухудшении условий, наоборот, начинает наращивать свои ягоды. Она накапливает в своих побегах серотонин, который выступает в качестве стимулятора роста.

В веточках, побегах, зелени и плодах облепихи также содержится серотонин. Он обладает широким спектром биологического действия, основным из которых является модуляция процессов высшей нервной деятельности. Он также оказывает выраженное влияние на органы и системы организма [66]. Серотонин положительно влияет на эмоциональное состояние человека, вносит свой вклад в защиту от инфекционных заболеваний, обладает противоопухолевой активностью [113]. Таким образом, он играет очень важную роль во всем организме.

В основном серотонин накапливается в побегах и коре облепихи, причем в достаточном количестве для того, чтобы его извлекать в промышленном масштабе. Таким образом, ветки облепихи являются хорошим источником для производства серотонинового препарата.

Сегодня на Алтае есть коммерческие предприятия, которые активно занимаются переработкой облепихи. Из плодов изготавливают соки, варенье, морсы, пюре, облепиховые масла. Листья используются для производства чайной продукции [69]. Оставшиеся после производства ветки можно использовать для извлечения серотонина. В основном необходим выпуск специального препарата в порошковом виде, который возможно будет добавлять в пищу в качестве биологически активной добавки. В препарате будет содержаться около двух процентов серотонина. Такой порошок будет способен стимулировать работу сосудов и ЖКТ. Также он будет оказывать косвенное влияние на улучшение психического самочувствия, благодаря чему он поможет сгладить сезонные депрессии. Так же стоит отметить, что цена на такой препарат будет более доступной, если сравнивать с синтетическим серотонином, который достаточно высок в цене.

Также препараты, содержащие серотонин, благоприятствуют увеличению срока хранения листовых овощей и цветов. Сейчас для этих целей используют вещества, которые опасны для человеческого здоровья. Порошковый серотониновый препарат достойно заменит такие вредные вещества и будет экологически безопасен. При использовании серотонинового препарата можно увеличить хранение растений с семи до двадцати восьми дней.

Таким образом, облепиха является одним из ценнейших источников БАВ для получения лекарственных препаратов растительного происхождения. При этом разрешенные к применению официальные препараты облепихи изготавливаются только из плодов и листьев растения, а фитопрепараты из коры и побегов облепихи, содержащие значительный комплекс БАВ гидрофильного и липофильного характера, характеризуются наименьшим

применением в медицинской практике. Однако при проведении плановых агротехнических мероприятий, связанных с омоложением облепиховых массивов, образуется значительное количество потенциального сырья, которое вывозится в отвалы или сжигается, что снижает ресурсосберегающий потенциал комплексного использования растительных материалов.

Исследователями замечено, что неплодовая часть облепихи, включающая побеги, кору, листья и древесную часть, содержит большое количество полезных веществ. Так, листья облепихи являются самостоятельным сырьем для производства ранозаживляющих, противовоспалительных и витаминных препаратов [173, 193]. Листья, веточки и побеги облепихи богаты аскорбиновой кислотой, каротиноидами, флавоноидами и дубильными веществами, редуцирующими сахара, макро- и микроэлементы [206]. Так же в них обнаружен серотонин, являющийся модулятором процессов высшей нервной деятельности.

Особый интерес вызывает наличие в коре и побегах некоторых оригинальных биологически активных веществ, ответственных за противовоспалительную активность фитопрепаратов. Углеводы, лейкоантоцианы, катехины, флавоноиды, фенолкарбоновые кислоты и высшие жирные кислоты обнаружены в корнях облепихи. В литературе имеются данные об изучении химического состава цветков облепихи, которые богаты витаминами С, Е и каротиноидами и в незначительном количестве содержат жирное масло [183, 210].

В настоящее время актуальными остаются вопросы по изучению закономерностей процесса извлечения ценных компонентов из неплодовых частей облепихи, интенсификации существующих способов экстракции и повышения их эффективности. Дальнейшие исследования в данном направлении с учетом особенностей природной структуры отдельных частей облепихи, используемых экстрагентов и условий протекания процессов экстракции являются, несомненно, актуальными.

1.2 Технологическое и аппаратное оформление процессов экстракции биологически активных веществ из неплодовых частей облепихи

Облепиха является уникальным растением с богатыми химическим потенциалом и полезными для здоровья свойствами. Именно поэтому она представляет большой интерес для научных исследований и способствует созданию широкого спектра продуктов функционального назначения.

Существуют немногочисленные исследования в области экстрагирования отдельных частей облепихи. В основном они посвящены получению лекарственных препаратов и исследованию их фармакологической значимости. Так в работе [106] рассмотрен процесс экстракции листьев облепихи с целью получения противовирусного аппарата «Гипорамин». Объектом экстракции служили листья облепихи крушиновидной (*Hipporhae rhamnoides L.*), в качестве экстрагента на стадии жидкостной экстракции использовали систему из алифатических углеводородов и водной фазы. Получаемый «Гипорамин» по заявленному способу обладает противовирусной активностью, что подтвердили многочисленными испытаниями на пациентах.

В исследовании авторов Шейченко О.П., Толкачёва О.Н., Шейченко В.И., Шипулиной Л.Д., Вичкановой С.А., Быкова В.А. [108] также получают «Гипорамин» из листьев крушиновидной облепихи с содержанием галло- и эллаго-танинов более 20 %. В данном патенте использовался метод форэкстракции полярным органическим растворителем с последующим извлечением ценных компонентов водным органическим растворителем. Данная разработка позволяет использовать листья облепихи крушиновидной как культивируемой, так и дикорастущей, а также растений других сортов вне зависимости от географического произрастания и сезона сбора.

Научная разработка Одинца А.Г. [112] основана на способе получения порошка с биологически активными веществами, полученного из побегов облепихи. Патент подразумевает мелкое измельчение побегов облепихи вместе

с аскорбиновой кислотой (рисунок 1.1), в результате чего образуется порошок с содержанием серотонина до 1,1 %. Тем самым упрощается технология производства и увеличивается производительность.

Результаты, полученные в исследовании [113], также основываются на получении порошкового препарата с содержанием серотонина. В качестве объекта исследования используются неплодовые части облепихи, а именно: молодые веточки, побеги и листья. Экстракция проводилась водным раствором пищевой кислоты (адипиновой, ортофосфорной, яблочной, аскорбиновой, янтарной и уксусной) в ультразвуковой ванне при температуре до 40 °С. Препарат получали в результате распылительной сушки. В результате концентрация серотонина в порошке составляет более 2 %.



Рисунок 1.1 – Схема получения порошка с БАВ из побегов облепихи по методу Одинца А.Г.

В работе Кулакова А.В. [114] рассматривается экстракция древесной зелени, в том числе и листьев облепихи, с целью получения препарата фенольной природы. Способ основывается на экстрагировании зелени водой при температуре до 80 °С под давлением 0,1 – 1,0 кгс/см² при постоянном перемешивании. Далее растворитель повторно обновляют и экстрагируют при тех же условиях. Выпаривание полученного экстракта осуществляют в вакуумно-выпарном аппарате при температуре до 80 °С при вакууме 0,05 –

0,9 кгс/см², далее концентрат охлаждают и центрифугируют. Изобретение обеспечивает высокий выход БАВ фенольной природы, увеличивается выход полифенолов, флавоноидов и других ценных компонентов.

Научная разработка авторов Рохленко С.Г., Агеевой Л.Д., Кошелева Ю.А., Залесовой Л.И., Александровой И.В. [101] основывается на получении биологически активных добавок к косметическим средствам. В качестве сырья используются листья алтайской облепихи и биомасса женьшеня с равными пропорциями. В качестве растворителя используется 50 %-ый водно-спиртовой раствор, экстракцию проводят дважды при продолжительности 45 – 50 ч. По результатам запатентованного способа извлекается продукт с высокой биологической активностью, который при использовании в косметических средствах способен корректировать белково-липидный обмен.

Те же авторы провели исследование [102], которое также относится к добавкам для косметических препаратов. Для получения конечного продукта используются листья алтайской облепихи и биомассы родиолы розовой в равном соотношении. В качестве экстрагента используется 50 – 70 %-ый водно-спиртовой раствор, экстракцию проводят дважды с продолжительностью 45 – 50 ч. Полученный продукт при добавлении в косметические средства в размере 3 – 5 % способен снижать уровень липидов на 19,5 – 21,4 %.

Научные результаты Бекасова Л.С., представленные в работе [103], основаны на получении облепихового масла из плодов с добавлением высушенных листьев облепихи и лекарственных трав с целью увеличения физиологически активных компонентов. Экстракцию проводят в растительном масле, нагретом до 50 °С в течение 8 ч. Такой способ экстракции позволяет получать облепиховое масло с большим количеством БАВ с использованием меньшего количества плодов, снижая себестоимость продукции до 1,5 – 2 раз.

Научное исследование [104] авторов Репяха С.М. и Рубчевской Л.П. подразумевает переработку древесной зелени, в том числе листьев облепихи,

путем получения биологически активных веществ. Суть изобретения сводится к экстракции древесной зелени жидким пропаном и/или бутаном при температуре 20 – 26 °С в течение 3 – 9 часов под давлением 0,07 МПа. Такой способ экстракции позволяет получать продукт с более полным количеством липидов и с высоким содержанием БАВ.

Научная разработка Института химии им. В.И. Никитина [105] относится к получению продукта с повышенной активностью. В качестве сырья используется шрот и листья облепихи, экстракцию проводят ацетоном, после – водой при температуре 80 °С. Осадок отделяют с помощью этанола после чего подвергают сушке. В результате получают сумму полисахаридов с репарационной активностью, которую можно использовать в качестве нового препарата для профилактики язвенных болезней.

Установок по экстракции именно неплодовых частей облепихи не было разработано, однако существует множество устройств по повышению эффективности экстрагирования растительного сырья. Так, например, Паршиковой В.Н., Степенем Р.А. и Деминой Л.Н. [110] была предложена установка для экстракции растительного сырья (рисунок 1.2).

Разработанная установка способна повысить эффективность экстракции за счет скорости и производительности. Устройство позволяет регулировать температуру и давление процессов, при этом вмещает большой объем сырья. Недостатками такой установки являются возможность испарения экстрагента через отверстие 8, трудоемкость замены растительного сырья, неравномерность прогрева, а также отсутствие возможности получения эфирных масел.

Панькив О.Г., Демина Л.Н., Паршикова В.Н. Степень Р.А. улучшили представленное выше устройство [98]. Так, на рисунке 1.3 представлена установка для экстракции растительного сырья, которая отличается от предыдущей тем, что имеет замкнутый цикл и возможность экстрагировать эфирные масла. Недостатком данного устройства остается также сложность замены растительного сырья и неравномерность прогрева экстрагента.

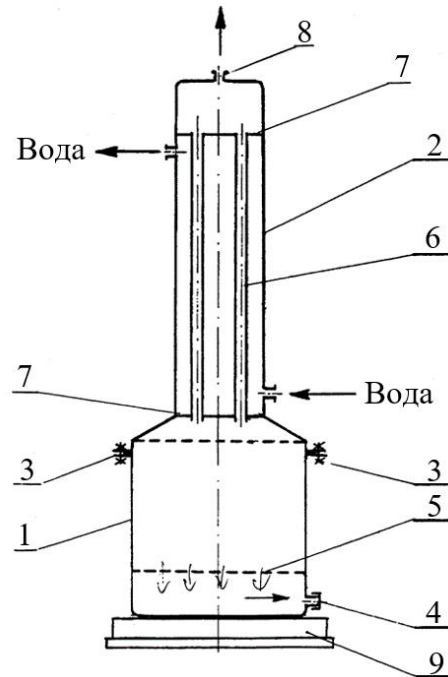


Рисунок 1.2 – Лабораторная установка для экстракции растительного сырья:
 1 – корпус; 2 – крышка-охладитель; 3 – отверстие для монтажа дополнительного нагревателя; 4 – отверстие для слива экстрагента; 5 – сита; 6 – трубки; 7 – пластины; 8 – отверстие для паров; 9 – нагреватель

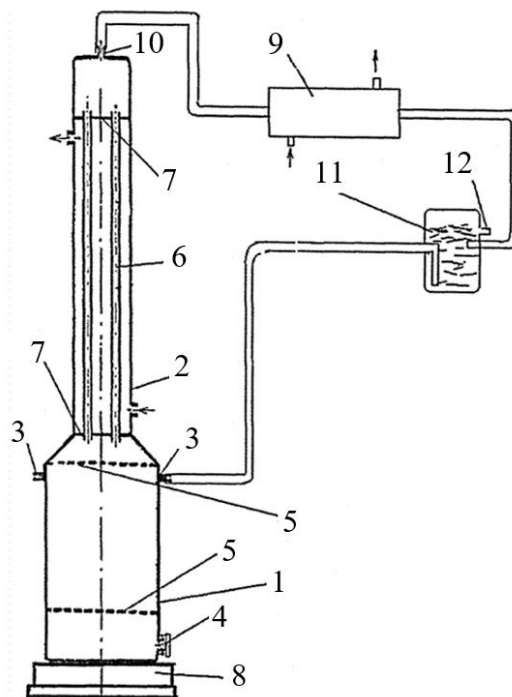


Рисунок 1.3 – Лабораторная установка для экстракции растительного сырья:
 1 – корпус; 2 – крышка-охладитель; 3 – отверстие для ввода экстрагента; 4 – отверстие для слива экстрагента; 5 – сита; 6 – трубки; 7 – пластины; 8 – нагреватель; 9 – холодильник; 10 – отверстие для паров эфирных масел; 11 – флорентинное устройство; 12 – отверстие для сбора масла

Авторами Ломачинским В.А. и Квасенковым О.И. была представлена установка для газожидкостной экстракции растительного сырья [107]. Такая установка (рисунок 1.4) способна повысить эффективность экстрагирования за счет повышения выхода экстрактивных веществ. С помощью такого устройства создаются ультразвуковые колебания, которые разрушают структуру растительного сырья, что способствует лучшему извлечению связанных липидов. Недостатком представленной установки является сложность аппаратного оформления и большие энергозатраты.

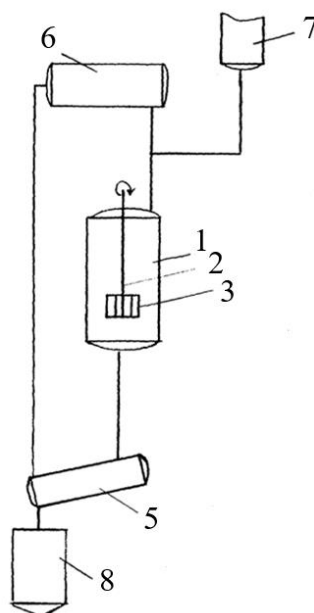


Рисунок 1.4 – Установка для газожидкостной экстракции растительного сырья: 1 – экстрактор; 2 – приводная мешалка; 3 – лопасти; 4 – пластины; 5 – испаритель; 6 – конденсатор; 7 – средство подачи сжиженного газа; 8 – сборник экстракта

По результатам проведенного анализа можно сделать вывод, что неплодовая часть облепихи, в особенности листья и побеги, вызывают интерес у исследователей в связи с большим содержанием в них ценных соединений, а множество вариаций установок по экстракции растительного сырья дает возможность извлекать необходимые для человека компоненты. В связи с этим вопросы поиска рациональных способов выделения ценных компонентов [12, 13] и получение дополнительного количества БАВ, несомненно, являются

актуальными и представляют интерес для научных исследований в этой области.

1.3 Обзор исследований в области повышения эффективности процессов экстракции

Классические методы извлечения БАВ из растительных материалов нашли широкое применение в различных производствах, в частности химико-фармацевтических, пищевых, микробиологических и в других отраслях промышленности. Однако, на сегодняшний день традиционные способы экстракции, такие как мацерация, перколяция, выпаривание, настаивание и отваривание достигли своего технологического естественного предела и требуют совершенствования. Анализ многочисленных зарубежных и отечественных исследований, применяемых методик и способов извлечения биологически активных веществ из растительного сырья подтверждает актуальность исследований, посвященных повышению эффективности экстракционных процессов и разработке новых способов извлечения ценных компонентов из природного сырья [135].

Сверхвысокочастотный метод экстракции (СВЧ-экстракция) является одним из современных способов интенсификации процессов извлечения целевых компонентов и позволяет направленно формировать качественные показатели получаемых экстрактов [54]. СВЧ-экстракция основывается на свойствах воды, которая является отличным растворителем и имеет четко выраженные дипольные свойства [99]. Микроволновый нагрев в сверхвысокочастотном поле приводит к вскипанию жидкости в замкнутом межклеточном пространстве и образованию пара, который создает повышенное давление [241] и приводит к деструкции клеточной структуры растения, способствуя, тем самым, выносу биологически активных веществ в рабочий объем. Отличительной особенностью метода является объемный характер

поглощения энергии вследствие глубокого нагрева растительного сырья, что способствует практически 100%-ному извлечению ценных веществ [126]. Усилению диффузионных процессов и интенсификации массопереноса в процессе извлечения экстрактивных веществ способствует избирательный характер поглощения микроволновой энергии водой, формирующий различные комбинации полей температуры, давления и концентрации внутри растительного сырья [53]. Метод позволяет использовать в качестве растворителя воду, содержащуюся в клетках свежего растения. Получаемый экстракт содержит только воду, извлеченную из самого сырья, а раствор экстрагированных веществ получается концентрированным и не требует дополнительной очистки. Также положительным моментом является то, что СВЧ-нагрев способствует стерилизации экстрагируемых веществ. СВЧ-нагрев по сравнению с традиционными способами термообработки значительно сокращает время контакта разогретого пара с целевыми компонентами, обеспечивая высокую скорость процесса при максимальном сохранении питательного и витаминного состава получаемых экстрактов [227].

На сегодняшний день имеется множество работ, посвященных исследованиям на лабораторном оборудовании СВЧ-диапазона. Так, согласно эмпирическим результатам [171, 239], экстракция растительных масел значительно ускоряется благодаря воздействию СВЧ-энергии. Воздействие СВЧ-излучения приводит к повышению получаемых веществ, а также помогает ускорить сам процесс экстракции [198]. Фенольные компоненты, содержащиеся в черном чае, извлекались под воздействием СВЧ-поля и без него в исследованиях [228]. По результатам работы было отмечено, что за 90 секунд под СВЧ-воздействием было получено на 43 % фенольных компонентов больше, чем за 210 секунд традиционной экстракции. Исследование по экстракции фенольных соединений из плодов земляники продемонстрировало, что экстракцию можно интенсифицировать за счет использования микроволнового излучения в качестве предварительной обработки в течение

короткого времени перед традиционной жидкостной экстракцией. Такие условия экстракции позволили экстрагировать в 1,55 раза больше фенольных соединений менее чем за одну минуту [159].

Еще одним популярным способом повышения эффективности извлечения БАВ является ультразвуковой метод [6]. К числу факторов, способствующих интенсификации, относятся: увеличение скорости обтекания, ускорение пропитки твердого тела жидкостью, увеличение коэффициента внутренней диффузии и возникновение кавитационного эффекта, влияющего на структуру пористых тел [60].

Многими научными исследованиями было доказано, что при воздействии на растительное сырье ультразвуковых волн в диапазоне частот 19 кГц – 1 МГц значительно сокращается время протекания процесса экстракции, а также увеличивается выход выделяемых веществ относительно других способов экстрагирования [194, 215, 236]. Разрушение (лизис) структуры клетки и ее дезинтеграция при ультразвуковом воздействии является основным фактором, влияющим на увеличение выхода выделяемых веществ [41]. Механическое действие, которое оказывают ультразвуковые волны, помогает экстрагенту проникать в матрицу материала, при этом возрастает площадь контакта растворителя с твердой фазой [220]. При этом увеличиваются коэффициент массопереноса и величина межфазной поверхности. Ультразвуковые колебания в жидкой среде способствуют возникновению кавитации, звукового ветра и звукового давления, что способствует проникновению жидкости в капилляры растительного сырья. В ультразвуковой волне во время полупериодов разрежения возникают кавитационные пузырьки, которые резко схлопываются при переходе в область повышенного давления. Это приводит к возникновению струй жидкости (обладающих скоростью до 280 м/сек) в направлении твердой поверхности, которые создают микро активные состояния капиллярной структуры материала и механически разрушают оболочку ячейки. В дополнении ко всему, получаемый эффект

образования и лопания пузырей неоднократно сжимает и разжимает материал, образуя "эффект губки", создавая микроканалы в образце, что приводит к улучшению проникновения растворителя и обеспечивает большую площадь взаимодействия для процесса массопереноса [194]. Воздействие ультразвука приводит так же к уменьшению динамической вязкости полярных жидкостей, снижает сопротивление пограничных слоев на поверхности материала и приводит к ускорению процесса массопереноса в процессе экстракции. Возникающие турбулентные и вихревые потоки способствуют массопереносу и растворению веществ, при этом в процессе экстрагирования в кавитирующей жидкости возможно многократное повышение эффективности процесса [219]. Ультразвуковые волны при температуре 0 – 25 °С способны повысить пределы растворимости для труднорастворимых и практически нерастворимых веществ, при этом возможно повышение концентрации насыщения в 5 – 30 раз [128].

Электрофизические методы также пользуются большой популярностью для повышения интенсивности экстрагирования растительных материалов. Увеличение массопереноса осуществляется за счет наложения электроразрядных воздействий и воздействий импульсно-электрических полей на этапах предварительной подготовки растительных материалов и самого процесса экстрагирования [81, 155]. Технология воздействия таких электрофизических способов отличается и нуждается в разных типах электродов и напряжения [31].

Успешная интенсификации процессов экстракции лекарственного растительного сырья электрическими разрядами отражена в работе Казуба В.Т. [57]. Отмечается, что на Краснодарской фармацевтической фабрике реализован экспресс-метод извлечения полисахаридов из надземной части женьшеня, при котором удалось извлечь полисахаридов в 8 раз больше относительно традиционных методов экстракции. В Ростовской области на предприятиях фармууправления применение экспресс-метода экстракции шрота женьшеня для извлечения полисахаридов под действием электроразрядной обработки

позволило извлечь 16 % полисахаридов за 30 минут экстрагирования. На Пятигорской фармацевтической фабрике был опыт использования электроразрядных экстракционных установок, в результате чего экстракция шрота и листьев женьшеня позволила увеличить выход полисахаридов в 3,5 раза, а время извлечения алкалоидов и флавоноидов сократилось более чем в 50 раз.

В обрабатывающей промышленности набирает популярность инфракрасная экстракция (ИК-экстракция) как достаточно эффективный и экологичный метод извлечения ценных компонентов из растительного сырья. Инфракрасный метод обработки сырья характеризуется принципом прямого нагрева. Так электромагнитные волны нагревают центр материала, не затрагивая окружающую среду. По сравнению с традиционным нагревом конвекцией ИК-экстракция имеет более высокий тепловой КПД. Такой метод легок в использовании, не требует большого энергопотребления и прост в аппаратном оформлении [168].

Инфракрасное излучение способствует интенсификации процесса экстракции растворителем биоактивных компонентов растительного сырья, сокращая время экстракции с нескольких часов до нескольких минут. Так в работах исследован процесс экстракции при инфракрасной обработке свежих фруктов и ягод в водноэтанольном растворителе [43]. В результате сравнения полученных экстрактов с контрольной группой (без инфракрасной обработки) установлено значительное сокращение времени экстракции и увеличение общего содержания фенолов. Также по большому количеству показателей при активации процесса экстракции инфракрасным излучением наблюдается положительная динамика антиоксидантной активности, что является поводом отнести инфракрасный метод к способам для увеличения интенсивности процесса экстракции.

В пищевой и смежных отраслях набирает все большую популярность экстракция под давлением и сверхкритическая экстракция. Такие физические

свойства в матрице образца, как низкая вязкость и высокий коэффициент диффузии, являются весьма полезными и присущи сверхкритическим жидкостям [207]. Вещество, находящееся в состоянии выше критического давления и температуры, приобретает свойства, аналогичные и газу и жидкости, что помогает интенсифицировать процессы экстракции. В критической точке каждое вещество имеет свои параметры значений давления и температуры, такое состояние имеет термин «сверхкритический флюид». Когда вещество принимает такие сверхкритические параметры, то начинает пропадать граница разделения фаз и образуется одна безобъёмная и плотная среда. Твёрдые вещества, попадая в такую среду, растворяются в ней, как в жидкости, при этом среда может глубоко проникать в материал, как газ. Меняя давление и температуру, можно влиять на плотность и низкую вязкость сверхкритических сред. Благодаря возможности глубоко проникать в исследуемое сырьё, сверхкритический флюид достаточно быстро проникает в матрицу сырья и способствует ускорению процесса экстракции [162].

Благодаря сверхкритическому CO_2 из черного и стручкового перца удавалось извлечь более 98 % пиперина, а экстрагирование мускатного ореха в сверхкритических условиях привело к извлечению мускатного масла, содержащего до 99 % эфирного масла. Экстракция табака в сверхкритических условиях помогает исключить образование каучукообразной структуры, что является негативным моментом при экстракции органическими растворителями. Сверхкритический метод экстракции также позволяет сохранить ароматические качества табака [1].

Также одним из способов извлечения БАВ из растительного сырья является вакуумно-импульсный метод. Интенсификация процесса путем внедрения разреженной среды позволяет во время экстрагирования осуществлять более глубокую пропитку экстрагента за счет вымывания его из пор [50, 191]. Вакуумная экстракция растительного сырья осуществляется в диапазоне очень низких температур – от 40 до 50 °С и позволяет извлекать

экстракты из различных растительных материалов с сохранением всего комплекса термолабильных биологически активных веществ [74].

В работе [36] приведены результаты исследования вакуумно-импульсного метода экстракции водорастворимых сухих веществ из крапивы и хмеля. Было отмечено, что по сравнению с обычным настаиванием и нагревом экстракта, вакуумно-импульсный метод способствует максимально быстрому массообмену внутри частиц сырья и позволяет увеличить процесс экстракции хмеля в 1,7 раза, крапивы в 2 раза, тем самым сохраняя максимальное количество полезных и биологически активных веществ и витаминов.

В изобретении [35] описан метод вакуумно-импульсной технологии, который способствует улучшению экстракции шиповника, крапивы и корня лопуха. Было выявлено, что пять циклов вакуумно-импульсной обработки шиповника помогли извлечь аскорбиновую кислоту 98,82 %, органическую кислоту до 98,27 % и каротиноиды до 12,75 %. Помимо этого, удалось выделить флавоноиды и другие биологически активные соединения. Экстрагирование корня лопуха протекало около 2,5 часов, при этом выход сухих веществ составил 22 – 24 %. Стоит отметить, что экстракция корня лопуха в приборе Сокслета протекает около 2 дней при температуре 75 – 95 °С, а выход сухих веществ составляет 16 – 18 %. Также в рассмотренном изобретении продолжительность вакуумно-импульсной экстракции крапивы составила 20 – 30 минут, когда в приборе Сокслета составляет 18 – 20 часов при температуре 80 – 95 °С. После вакуумного экстрагирования был получен экстракт крапивы, в составе которого содержится 0,4 % аскорбиновой кислоты, 18 – 24 % органических кислот и до 3,75 % хлорофилла.

Применение современных физических методов извлечения в определенных условиях влияет на механизм и кинетику процесса экстракции, что предопределяет развитие нетрадиционных методов экстракции. Однако ввиду своей новизны большинство рассмотренных способов находятся на стадии разработки и испытаний, а при внедрении в промышленность требуют

больших капиталовложений и сложного аппаратного оформления. В связи с этим на промышленных производствах экстрактов все же применяются традиционные методы ввиду своей простоты и низкой стоимости, однако они имеют такие недостатки, как низкий выход БАВ и длительность протекания процесса. В связи с этим, актуальной задачей на сегодняшний день является повышение эффективности именно классических способов экстракции.

Как показал анализ, неплодовые части облепихи, которые в настоящее время являются отходами основного производства по переработке ягод, являются недооцененным и малоисследованным растительным сырьем. Однако, экстракты, полученные из листвы, побегов, коры и древесной части облепихи, обладают ценными терапевтическими свойствами. Поэтому извлечение ценных компонентов из неплодовых частей облепихи является перспективным направлением коммерциализации процессов переработки образующихся отходов с одновременным решением проблемы их утилизации.

В связи с этим поиск инструментов интенсификации существующих технологий экстракции растительного сырья без высоких капитальных вложений привел к разработке способа экстракции, в котором исходное сырье предварительно замораживается, что позволяет увеличить выход экстрактивных веществ.

Для обоснования целесообразности предлагаемого способа экстракции растительного сырья необходимо исследовать кинетику протекающих процессов, математически их описать и осуществить математическое моделирование с целью определения режимных параметров и разработки промышленной технологии получения экстрактов из неплодовых частей облепихи.

ГЛАВА 2. МАТЕМАТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ПРОЦЕССА ЭКСТРАКЦИИ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ С ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫМ ЗАМОРАЖИВАНИЕМ

2.1 Описание физической картины процесса

Описание физической картины процесса экстракции неплодовых частей облепихи крушиновидной с предварительным замораживанием основывается на известных положениях теории экстрагирования растительного сырья, замораживания влажных материалов и на законах, описывающих явления фазового перехода, растворимости, гетерогенного равновесия и диффузии.

Процесс экстракции неплодовых частей облепихи крушиновидной осуществляется методом классического настаивания в среде подогретого неполярного растворителя. С целью увеличения выхода биологически активных веществ исходное сырье предварительно измельчается и подвергается замораживанию в морозильной установке.

2.1.1 Замораживание

Замораживанием называется процесс частичного или полного превращения в лед воды, содержащейся в сырье. Необходимым условием замораживания является переохладение материала, то есть понижение температуры продукта ниже криоскопической (температуры начала замерзания) и последующая кристаллизация основной влаги, содержащейся в матрице.

Совокупность двух совместно протекающих явлений – льдообразования и понижения температуры – определяет физические особенности и возможности технологического использования процесса замораживания растительного сырья.

Растительное сырье относится к капиллярно-пористым коллоидным

материалам, которые по структуре являются капиллярно-пористыми телами, а по природе – коллоидами. Древесная часть облепихи представляет собой волокнистый материал, состоящий из большого числа трубковидных клеток с оболочками, в основном, из целлюлозы.

При понижении температуры до точки замерзания образование ледяных кристаллов начинается в межклеточном пространстве, где содержится свободная влага. Эта влага начинает превращаться в кристаллы льда, постепенно обволакивая клетки растительной ткани. Этот процесс увеличивает концентрацию раствора и осмотическое давление, вызывая перенос воды из клеток в межклеточное пространство за счет разности концентраций. В результате увеличения кристаллов льда в межклеточном пространстве происходит сдавливание клеток и их обезвоживание. Сжатие клеток может приводить к образованию складок, которые, в свою очередь, могут нарушить целостность самой клетки и образовать механические повреждения. Кристаллы льда в межклеточной жидкости постепенно увеличиваются по размеру, пока не достигнут температуры, при которой начинается кристаллообразование внутри клеток. Стоит отметить, что внутри клеток на этом этапе повышенная концентрация растворенных компонентов за счет перехода части влаги в межклеточное пространство. В связи с дегидратацией клеток внутриклеточный лед образуется при более низкой температуре. Содержимое клеток сначала переохлаждается, после чего при понижении температуры спонтанно образуются центры кристаллизации. Дальнейший рост кристаллов происходит за счет воды, содержащейся в клетках, из-за разницы в давлениях пара внутри и снаружи клетки. Льдообразование в клетке приводит к повышению концентрации растворенных органических веществ и минеральных солей.

При замерзании клеточного сока внутри и вне клеток образуются кристаллы льда, которые приводят к механическим повреждениям оболочки. При понижении температуры до отрицательных значений листовая ткань подвергается более интенсивным деструктивным процессам из-за того, что её клетки окружены оболочками, состоящими из одного слоя клеток. Разрушение

структуры клеток микрокристаллами льда способствует выходу БАВ во внешнюю среду.

Характер кристаллической структуры сырья после замораживания зависит от соотношения количества центров кристаллизации и скорости роста кристаллов [93].

Скорость кристаллизации напрямую определяет изменения в структуре растительных клеток [182]. Как известно, чем медленнее происходит замораживание, тем больше повреждается клеточная структура.

На рисунке 2.1 представлены кривые, характеризующие процессы, протекающие при разных скоростях замораживания растительного сырья.

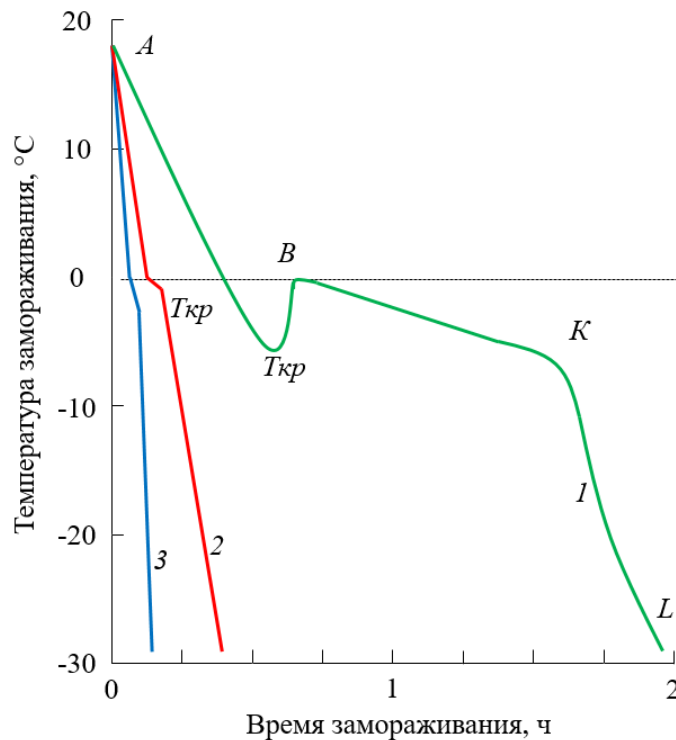


Рисунок 2.1 – График скорости замораживания растительного сырья: 1 – медленная; 2 – быстрая; 3 – сверхбыстрая

Множество факторов оказывает влияние на процесс замораживания, однако среди них основными являются скорость замораживания и температурный режим [181]. Существует несколько способов замораживания: медленный (1 – зеленая кривая), быстрый (2 – красная кривая) и сверхбыстрый

(3 – синяя кривая), каждый из которых следует общим принципам. В процессе замораживания важны три диапазона температур внутри материала: от +20 до 0 °С, от 0 до -5 °С и от -5 до -18 °С.

На представленном графике 2.1 показаны важные диапазоны температур, связанные с различными этапами замораживания сырья. Сегмент А-Т_{кр} отражает процесс охлаждения продукта до близких к точке замерзания температур. На первом этапе температура сырья снижается от +20 до 0 °С. Здесь скорость понижения температуры пропорциональна количеству тепла, отбираемому от материала. Каждый материал имеет свою собственную криоскопическую температуру, при которой начинают формироваться ледяные кристаллы. Содержание растворенных веществ, таких как сахара, кислоты, углеводы и соли в растительной ткани напрямую влияет на криоскопическую температуру. Чем выше содержание растворенных веществ, тем ниже криоскопическая температура. Содержание растворенных веществ в древесине обычно приводит к криоскопической температуре в диапазоне от -2 до -5 °С.

Когда поверхность материала достигает предельной температуры Т_{кр}, соответствующей температуре переохлаждения, начинается замерзание влаги. При этом повышение температуры сырья до точки В обусловлено выделением теплоты кристаллизации.

Далее на отрезке В-К температура умеренно уменьшается из-за поглощения скрытой теплоты начала кристаллизации льда. В этот период времени замерзает основная часть влаги. Областью перемещения между зоной замерзания и зоной оттаивания формируется граница, которая движется внутрь материала [125].

Во влажной зоне сохраняется неизменным общее количество влаги, однако изменения в распределении влаги учитываются путем определения среднего значения влагосодержания в области, где происходит рост зоны замерзания [229].

При применении медленного метода замораживания происходит кристаллизация примерно 70 % жидкой составляющей продукта, в то время как

температура продукта практически не меняется.

На последующем этапе замораживания (отрезок K-L) происходит кристаллизация малого количества влаги, что сопровождается незначительным выделением тепла. В результате температура сырья быстро снижается. На этом этапе концентрированный сок из растительного сырья домораживается в диапазоне температур от -2 до -18 °С.

Вода, превратившаяся в лёд при замораживании растительного материала в холодильной технологии, называется вымороженной [11]. Количество вымороженной воды определяется как отношение количества льда при данной температуре к общему количеству воды в сырье [71]. Количество вымороженной воды для конкретного продукта является функцией температуры и изменяется от 0 °С при криоскопической температуре до 2 °С при полном замораживании продукта. По окончании замораживания сырья его температура в различных точках (температурное поле) неодинакова. В центре сырья температура выше, чем в поверхностных слоях. Продолжительность замораживания сырья можно сократить увеличением коэффициента теплоотдачи. Влияние коэффициента теплоотдачи на уменьшение продолжительности замораживания наиболее эффективно при малых толщинах материала.

При технологическом оформлении процесса необходимо учитывать, что при медленном замораживании происходит образование больших кристаллов льда в межклеточном пространстве, что может вызвать существенные повреждения структурных элементов клеток, таких как оболочки и мембраны. Размеры кристаллов при медленном замораживании обычно варьируются от 200 до 800 мкм, что превышает средний размер растительной клетки (около 15 мкм) и может привести к повреждению до 10 клеток одним кристаллом. Таким образом, для интенсификации экстракции с помощью предварительного замораживания растительного сырья необходима морозильная камера с медленной скоростью замораживания (0,1 – 1 см/ч). В таком случае в растительном сырье будут образовываться крупные кристаллы льда в

межклеточном пространстве, что вызовет серьезные механические повреждения оболочек и будет способствовать повышению выхода экстрактивных веществ.

2.1.2 Пропитка и экстракция

Физическая картина процесса пропитки и экстракции растительного сырья, а именно: коры, побегов, листьев и древесной части облепихи – основывается на известных положениях теории тепломассообменных процессов и диффузионных явлений в гетерогенных средах, системах «жидкость-жидкость» и «жидкость-твердое тело».

Экстракция с предварительным замораживанием исходного сырья представляет собой сложный многостадийный процесс, который предполагает следующие этапы:

- погружение замороженного сырья в подогретый экстрагент, что вызывает оттаивание, одновременную пропитку (диффузию экстрагента в растворенную жидкую фазу в порах материала) и прогрев растительного сырья до требуемой температуры экстракции;

- процесс выделения растворенных веществ и их перемещения к поверхности раздела фаз, вызванный перемещением компонентов через мембраны клеток и поверхность пор и дальнейшим переносом внутри тела по узким каналам;

- массопередача экстрагируемых веществ от поверхности раздела фаз в ядро потока экстрагента.

На этапе заливки (погружения) подогретым экстрагентом и оттаивания происходит процесс, по теплофизической сущности который можно рассматривать как обратный замораживанию. Данная стадия включает взаимосвязанные процессы оттаивания материала до криоскопической температуры, процесс поглощения теплоты таяния и повышения температуры уже размороженного продукта до заданной конечной. На этом этапе процесс

проникновения растворителя в поры материала представляет собой свободную диффузию экстрагента в частицах растворенного экстрактивного вещества в порах материала. В случае диффузии в материалах с пористой структурой скорость процесса замедляется в сравнении с диффузией в жидкой среде. Это связано с тем, что твердые частицы скелета материала и стенки мелких капилляров создают сопротивление для движения молекул, а изгибы и повороты капилляров увеличивают длину пути, который должны пройти молекулы в процессе диффузии.

Проникновение экстрагента в материал происходит благодаря капиллярным силам, которые действуют в каналах, образованных частичками растительного материала, а также в межклеточных пространствах и ультрамикropорах. Этот процесс приводит к заполнению клеточного пространства экстрагентом. Пропитка продолжается до тех пор, пока материал не достигнет максимально возможного насыщения экстрагентом.

На стадии растворения ценных веществ растительной клетки происходит взаимодействие экстрагента с мембранами и клеточным содержимым, что ведет к их растворению, а также набуханию или пептизации. Разница в концентрации служит основным двигателем процесса экстракции, а размер пор в растительном материале оказывает влияние на скорость растворения. Малые поры в виду размера ограничивают движение жидкости и процесс растворения в таком случае основывается исключительно на молекулярной диффузии.

При использовании спирта как экстрагента следует учитывать, что его концентрация оказывает влияние на степень набухания сырья. Более высокая концентрация спирта приводит к уменьшению степени набухания, что затрудняет процесс экстракции и требует учета при разработке соответствующей технологии. По микротрещинам, порам и межклеточным ходам экстрагент пропитывает растительное сырье, вытесняя воздух. Внутри клетки образуется концентрированный раствор («первичный сок») и, тем самым, создается разность концентраций по обе стороны пористой

перегородки. Вследствие этого осуществляется диффузия экстрагента внутрь клетки, диализ веществ из клетки через пористую клеточную оболочку и диффузия от клеточной мембраны в глубь жидкости, содержащейся в капилляре. Эффективность этого процесса зависит от коэффициента диффузии целевых компонентов через стенку или мембрану пор.

При достижении определенной концентрации раствора в капилляре начинается стадия стесненной диффузии целевых компонентов. На этой стадии целевые вещества вместе с экстрагентом, находящимся в капилляре, диффундируют к поверхности частицы и далее – в окружающую среду (омывающий экстрагент). Диффузия целевых компонентов в окружающую среду из капилляра напрямую зависит от коэффициента стесненной диффузии, который учитывает особенности массопереноса в пористом теле, а именно пористость, меняющуюся геометрическую форму и извилистость каналов, наличие глухих пор.

При рассмотрении физической картины предлагаемого способа экстракции неплодовых частей облепихи, были выявлены следующие стадии процесса, требующие математического описания с целью нахождения рациональных режимных параметров:

I. Предварительное замораживание сырья (рисунок 2.2):

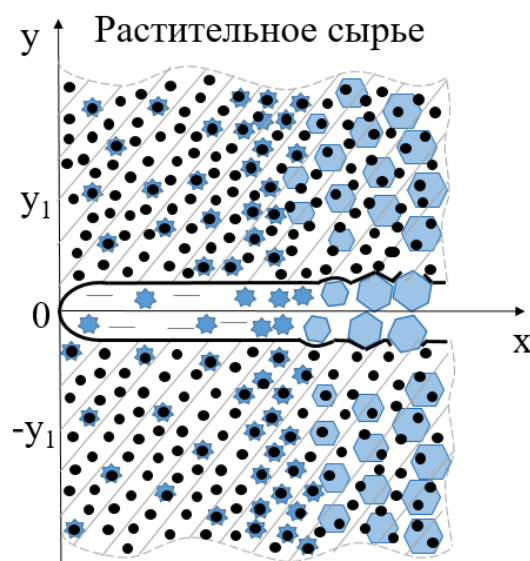


Рисунок 2.2 – Процесс образования кристаллов льда

- охлаждение от $+20$ до -2 °С ($T_{кр}$);
- замораживание от -2 до -18 °С с образованием крупных кристаллов льда (T_k), разрушающих структуру материала.

II. Пропитка подогретым экстрагентом и оттаивание (рисунок 2.3):

- одновременная заливка экстрагентом и оттаивание замороженного материала (от -18 до 0 °С);
- диффузия экстрагента в капилляры материала;
- нагрев до температуры экстракции (0 до T_3).

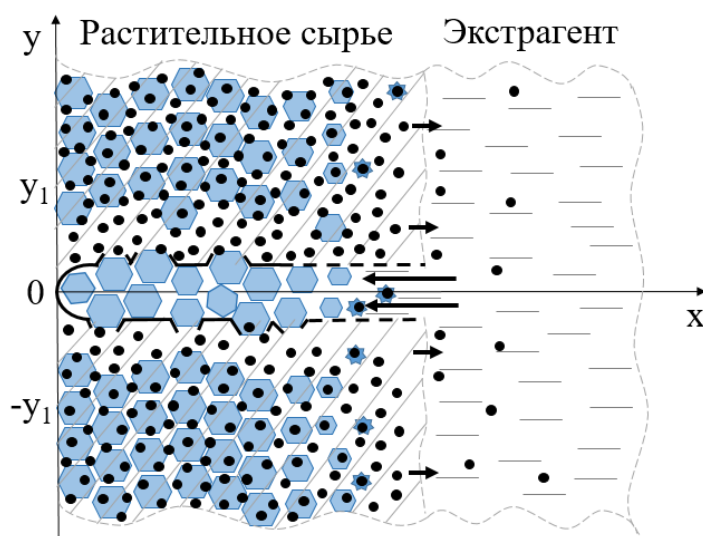


Рисунок 2.3 – Процессы пропитки подогретым экстрагентом и оттаивания замороженного материала

III. Экстракция:

- диффузия через мембраны клеток и пор (рисунок 2.4, а) – растворение и молекулярная диффузия экстрактивных веществ через пористую клеточную оболочку и диффузия от клеточной мембраны в глубь жидкости, находящейся в капилляре;
- стесненная диффузия экстрактивных веществ (рисунок 2.4, б) с экстрагентом, находящимся в капилляре, к поверхности частицы и далее в растворитель.

Представленная физическая картина процесса экстрагирования неплодовых частей облепихи с предварительным замораживанием исходного

сырья достаточно сложна, поэтому необходимо ввести ряд упрощающих допущений.

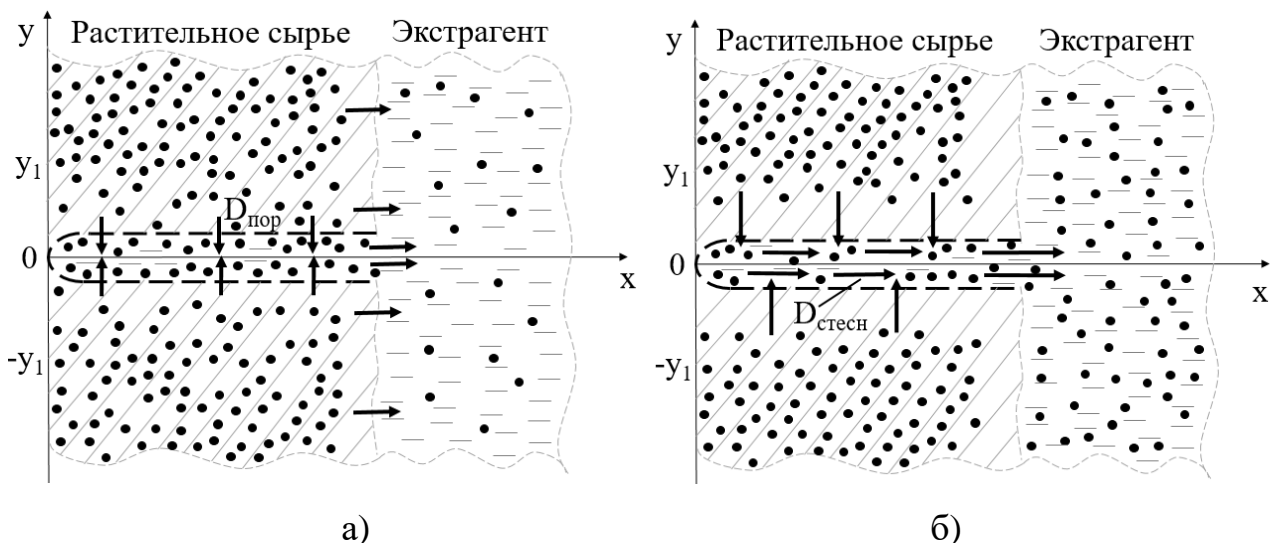


Рисунок 2.4 – Схема движения целевых компонентов на этапе экстракции:
а) диффузия через мембраны клеток и пор; б) стесненная диффузия

2.2 Формализация процесса

На основе представленной физической картины процесса приняты следующие допущения:

1. Измельченные частицы неплодовых частей облепихи однородны и изотропны.
2. Частицу неплодовых частей облепихи рассматриваем как бесконечную симметричную пластину.
3. Структура частиц представляет собой совокупность капилляров, в стенках которых имеются многочисленные поры, вследствие малого размера которых жидкость в них практически неподвижна.
4. Деформация частиц рассматриваемого объема, связанная с изменением температуры, очень мала по сравнению с самим объемом.
5. Все частицы равномерно и всесторонне омываются экстрагентом.
6. При экстрагировании твердых тел мацерацией (настаиванием) массоперенос лимитируется молекулярной диффузией.

7. Влажность материала максимально возможная – капилляры заполнены влагой.
8. Внутренние источники теплоты в теле распределены равномерно.
9. Процесс переноса тепла в материале рассматривается как одномерная симметричная задача для неограниченной пластины.
10. Плотность раствора и удельные значения теплоемкости постоянны на всем протяжении охлаждения в силу невысокой разности температур.
11. При промерзании теплота выделяется при фиксированной температуре – температуре кристаллизации.
12. Плотность материала в мерзлой зоне равна плотности в талой.
13. Тепло передается только за счет теплопроводности.

2.3 Математическое описание процесса экстракции растительного сырья с предварительным замораживанием

Исследование физической картины процесса позволило определить, что математическое описание экстракции растительного сырья можно представить в виде взаимосвязанных математических моделей, состоящих из последовательных стадий замораживания исходного сырья, пропитки нагретым экстрагентом и непосредственно экстракции, отличающихся спецификой кинетики тепломассопереноса.

2.3.1 Математическое описание процесса замораживания сырья

Математическое описание данного этапа основывается на физических процессах с фазовыми переходами, характерной особенностью которых является наличие подвижной границы раздела фаз $\xi(\tau)$ [15].

В начальный момент времени влажное сырье имеет некоторую начальную температуру T_m . При помещении в холодильник температура поверхности материала в начальный момент времени становится идентичной

температуре охлаждающего агента или температуре среды T_c , которая ниже криоскопической температуры $T_{кр}$ (температуры начала замерзания) [18]. В результате этого у поверхности материала появляется промерзший слой (зона кристаллизации), толщина которого со временем увеличивается. Таким образом, стадия замораживания предполагает наличие двух фаз материала: 1 – мерзлой и 2 – влажной (переохлажденной) с изменяющейся с течением времени границей между ними – зоны замораживания или кристаллизации $\xi_3(\tau)$. Изменение параметров влажного материала (частицы) толщиной S , равной половине толщины пластины, на данном этапе описывается дифференциальными уравнениями теплопроводности для каждой из фаз.

На рисунке 2.5 представлен профиль изменения температурного поля в процессе замораживания влажного растительного материала.

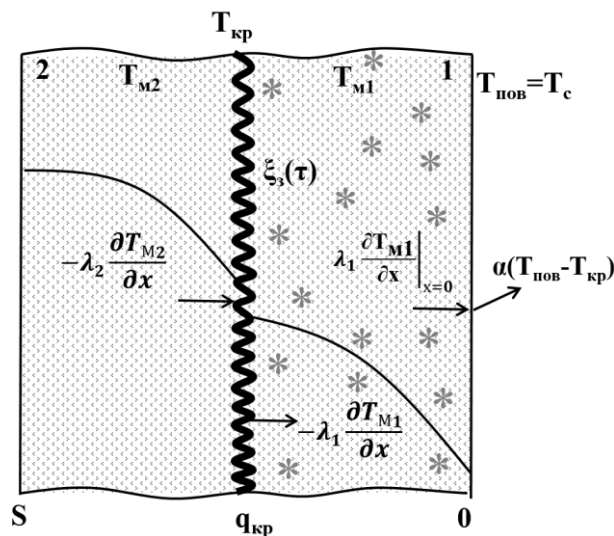


Рисунок 2.5 – Схема процесса теплообмена в растительном сырье на этапе замораживания: 1 – мерзлая зона; 2 - влажная зона

Математическое описание стадии замораживания влажного сырья сводится к решению одномерной двухфазовой задачи Стефана с граничным условием второго рода на подвижной границе:

$$\frac{\partial T_{M1}}{\partial \tau} = a_1 \frac{\partial^2 T_{M1}}{\partial x^2}, \quad (0 \leq x \leq \xi_3(\tau)), \quad \tau > 0; \quad (2.1)$$

$$\frac{\partial T_{M2}}{\partial \tau} = a_2 \frac{\partial^2 T_{M2}}{\partial x^2}, (\xi_3(\tau) \leq x \leq S), \tau > 0, \quad (2.2)$$

где a_1 и a_2 - коэффициенты температуропроводности в мерзлой и влажной зонах, соответственно.

Начальное условие:

$$T_{M2}(x, 0) = T_H, 0 \leq x \leq S. \quad (2.3)$$

Граничные условия:

- на поверхности ($x = 0$):

$$\lambda_1 \left. \frac{\partial T_{M1}}{\partial x} \right|_{x=0} = \alpha(T_{\text{пов}} - T_{\text{кр}}); \quad (2.4)$$

- в центре симметричной пластины:

$$T_M(x = S; \tau) = \frac{\partial T}{\partial x} = 0; \tau > 0. \quad (2.5)$$

Условие на фронте промерзания $x = \xi_3(\tau)$:

$$T_{M1} = T_{M2} = T_{\text{кр}} = \text{const}; \quad (2.6)$$

$$\lambda_1 \frac{\partial T_{M1}}{\partial x} - \lambda_2 \frac{\partial T_{M2}}{\partial x} = r \cdot \frac{m_{\text{воды}}}{V_2} \cdot \frac{\partial \xi_3}{\partial \tau}, \quad (2.7)$$

где r - удельная теплота кристаллизации воды, Дж/кг; $m_{\text{воды}}$ - масса воды в единице объема влажного материала, кг; $\frac{\partial \xi_3}{\partial \tau}$ - скорость движения замороженной зоны.

Согласно граничному условию (2.4) количество тепла, поступающего из внутренних слоев материала посредством теплопроводности, отводится с поверхности посредством теплоотдачи.

Согласно граничному условию (2.7), количество теплоты вследствие выделения скрытой теплоты образования кристаллов льда равно разности количеств тепла, прошедших через фронт со стороны влажной и мерзлой зон.

Количество теплоты образования кристаллов льда в период замораживания определяется скоростью превращения воды в лед, Учитывая, что масса воды – это есть произведение влажности на массу абсолютно сухого материала, а объем представляет собой массу абсолютно сухого материала, деленную на его плотность, то после преобразований получим выражение для

определения скорости движения зоны кристаллизации:

$$\frac{\partial \xi_3}{\partial \tau} = \left[\frac{-\lambda_1 \frac{\partial T_{M1}}{\partial x} + \lambda_2 \frac{\partial T_{M2}}{\partial x}}{r \cdot \rho \cdot U} \right]. \quad (2.8)$$

При решении задачи Стефана приняты следующие допущения:

- жидкая и твердая фазы рассматриваемого материала имеют четко выраженную границу раздела, которая перемещается от поверхности образца к центру в процессе промерзания;

- поле температур в образце подчиняется одномерному дифференциальному уравнению теплопроводности;

- плотность теплового потока на поверхности образца изменяется в зависимости от температуры поверхности;

- влагосодержание материала в период охлаждения максимально возможное и постоянное:

$$U_M(x; \tau = 0) = U_H = \text{const}. \quad (2.9)$$

Система уравнений (2.1) - (2.9) описывает кинетику тепломассообмена на этапе замораживания влажного растительного сырья, в частности, неплодовых частей облепихи.

2.3.2 Математическое описание процесса пропитки подогретым экстрагентом и оттаивания замороженного сырья

Математическое описание процесса пропитки и оттаивания замороженных неплодовых частей облепихи предполагает решение системы дифференциальных уравнений тепломассопереноса.

Движущей силой процесса пропитки является разность концентраций раствора, окружающего древесину, и раствора, находящегося в полостях клеток древесины. Для нахождения нестационарного поля концентрации экстрагента в случае одномерной диффузии в неограниченной пластине решается уравнение согласно второму закону Фика:

$$\frac{\partial C_э}{\partial \tau} = D_э \frac{\partial^2 C_э}{\partial x^2}. \quad (2.10)$$

Изменение концентрации экстрагента обусловлено свободной диффузией экстрагента в поры материала, заполненные клеточным соком. В этом случае коэффициент диффузии экстрагента будет представлять собой коэффициент свободной диффузии согласно формуле Стокса-Эйнштейна, скорректированный на поправочный коэффициент, обуславливающий преодоление дополнительного сопротивления жидкости при прохождении через мембраны пор:

$$D_э = \vartheta \cdot D_0, \quad (2.11)$$

где ϑ – поправочный коэффициент диффузии жидкости в древесине: 0,649 в направлении вдоль волокон и 0,045 в направлении поперек волокон; D_0 – коэффициент свободной диффузии спиртового раствора (бинарной жидкости), m^2/c .

Коэффициент диффузии экстрагента в древесине $D_э$ аналогичен коэффициенту влагопроводности a' , значение которого может быть принято из табличных данных.

Начальные условия для системы уравнений (2.10), (2.11) задаются исходными значениями концентрации экстрагента в сырье и его температурой:

$$C_э(x; 0) = 0; \quad (2.12)$$

$$T_э(x; 0) = T_n. \quad (2.13)$$

Граничные условия на границе пропитываемой частицы определяются свойствами экстрагента. При принятых допущениях можем записать:

$$C_в(0; \tau) = C_э, \quad (2.14)$$

где $C_э$ - концентрация экстрагента, kg/m^3 .

Для математического описания этапа оттаивания используются дифференциальные уравнения теплопроводности. При этом решается задача, обратная задаче замораживания, а подвижная межфазовая граница является зоной оттаивания $\xi_{от}(\tau)$:

$$\frac{\partial T_{M3}}{\partial \tau} = a_3 \frac{\partial^2 T_{M3}}{\partial x^2}, \quad (0 \leq x \leq \xi_{от}(\tau)), \quad \tau > 0; \quad (2.15)$$

$$\frac{\partial T_{M1}}{\partial \tau} = a_1 \frac{\partial^2 T_{M1}}{\partial x^2}, \quad (\xi_{от}(\tau) \leq x \leq S), \quad \tau > 0, \quad (2.16)$$

где индекс 3 соответствует параметрам талой зоны.

Схема тепловых потоков процесса оттаивания представлена на рисунке 2.6:

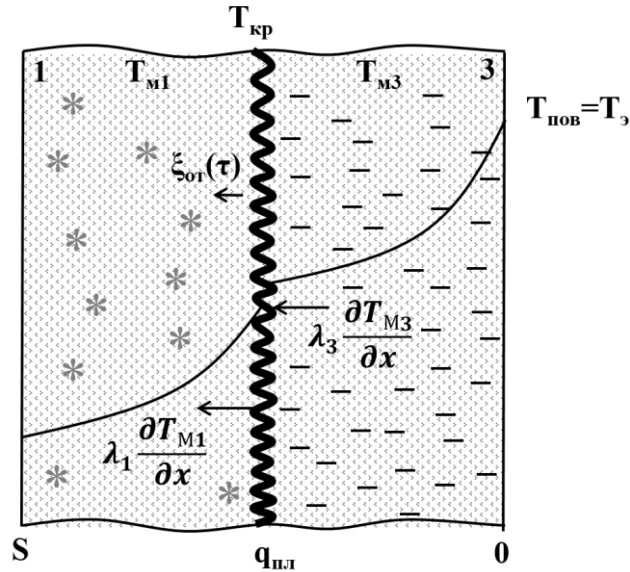


Рисунок 2.6 – Схема процесса теплообмена в растительном сырье на этапе пропитки и оттаивания: 1 – мерзлая зона; 3 – талая зона

В начальный момент времени температура материала соответствует профилю распределения температурного поля к окончанию процесса замораживания, то есть:

$$\left. \frac{\partial T_{M3}}{\partial x} \right|_{\tau=\tau_{от}} = \left. \frac{\partial T_{M1}}{\partial x} \right|_{\tau=\tau_3}. \quad (2.17)$$

Изменение температуры:

- на неподвижной границе (поверхности) $x = 0$:

$$T_{M3}(0; \tau) = T_э > T_{кр}; \quad (2.18)$$

- в центре симметричной пластины

$$T_M(x = S; \tau) = \frac{\partial T}{\partial x} = 0; \quad \tau > 0. \quad (2.19)$$

Условие на границе фронта оттаивания аналогично условиям для этапа

замораживания, но учитывает затраты тепла вследствие поглощения скрытой теплоты таяния кристаллов льда:

$$x = \xi_{\text{от}}(\tau): T_{\text{м3}} = T_{\text{м1}} = T_3 = \text{const}; \quad (2.20)$$

$$\lambda_3 \frac{\partial T_{\text{м3}}}{\partial x} - \lambda_1 \frac{\partial T_{\text{м1}}}{\partial x} = -r_{\text{пл}} \cdot \frac{m_{\text{льда}}}{V_1} \cdot \frac{\partial \xi_{\text{от}}}{\partial \tau}, \quad (2.21)$$

где $r_{\text{пл}}$ - удельная теплота плавления льда, Дж/кг.

Тогда скорость движения зоны оттаивания с учетом преобразований находится из уравнения:

$$\frac{\partial \xi_{\text{от}}}{\partial \tau} = \left[\frac{\lambda_1 \frac{\partial T_{\text{м1}}}{\partial x} + \lambda_3 \frac{\partial T_{\text{м3}}}{\partial x}}{r_{\text{пл}} \cdot \rho \cdot U} \right]. \quad (2.22)$$

Система уравнений (2.10) – (2.22) описывает процесс пропитки замороженных частиц растительного материала подогретым экстрагентом и их оттаивания.

2.3.3 Математическое описание процесса экстракции

Математическое описание процесса извлечения экстрактивных веществ из неплодовых частей облепихи сводится к решению задачи переноса растворенных веществ в порах капиллярно-пористых тел путем молекулярной диффузии. При рассмотрении одномерной нестационарной диффузии используется математическое уравнение изменения концентрации извлекаемых компонентов по сечению материала, которое описывает этот процесс согласно закону Фика:

$$\frac{\partial C_{\text{в}}}{\partial \tau} = D_{\text{стесн}} \frac{\partial^2 C_{\text{в}}}{\partial x^2} + \frac{\partial j}{\partial x}. \quad (2.23)$$

Изменение поля концентрации экстрактивных веществ по сечению материала обусловлено градиентом концентрации по длине капилляра и притоком экстрактивных веществ через пористую оболочку клеток (рисунок 2.7).

Значение коэффициента стесненной диффузии для пористых

материалов определяется по значению коэффициента свободной диффузии в жидкости и по параметру общей пористости материала ε , который является функцией коэффициента извилистости и коэффициента формы пор:

$$D_{\text{стесн}} = 0,9 \cdot D_0 \cdot \varepsilon^{4,3} . \quad (2.24)$$

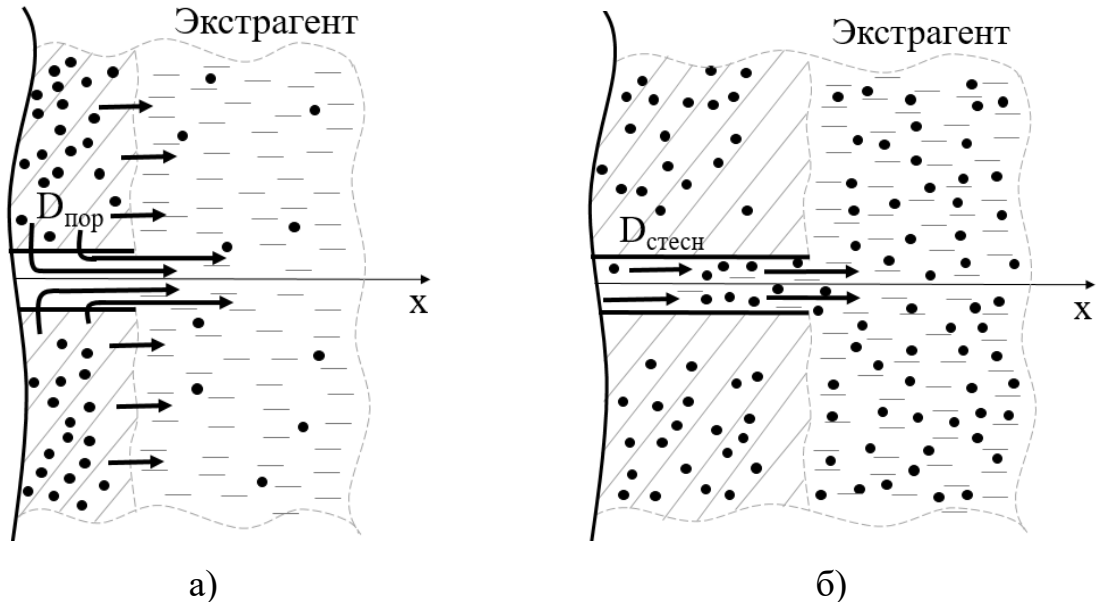


Рисунок 2.7 – Молекулярная диффузия экстрактивных веществ в структуре капиллярно-пористого материала: а) движение ЭВ при диффузии через стенки пор; б) движение ЭВ при стесненной диффузии

Коэффициент свободной диффузии согласно формуле Стокса-Эйнштейна для частицы растворенного вещества, рассматриваемой как сфера, движущейся через сплошную среду растворителя:

$$D_0 = \frac{k \cdot T_э}{6\pi \cdot \eta \cdot r'} , \quad (2.25)$$

где k – постоянная Больцмана, Дж/К; $T_э$ – температура экстрагента, К; η – коэффициент динамической вязкости жидкости, Па·с; r' – радиус сферической частицы, мм.

Радиус сферической молекулы извлекаемого вещества может быть определен по уравнению [65]:

$$\frac{4}{3} \pi \cdot r'^3 = \frac{M}{\rho \cdot N_A} , \quad (2.26)$$

откуда выражение для радиуса молекулы с учетом постоянной величины

подкорневого выражения составит:

$$r' \approx 7,4 \cdot 10^{-9} \sqrt[3]{\frac{M}{\rho_B}}, \quad (2.27)$$

где M – молярная масса вещества, г/моль; N_a – число Авогадро, моль⁻¹; ρ_B – плотность вещества, кг/м³. Данный способ определения радиуса молекул является приближенным, но достаточно приемлемым для расчетов [65].

Изменение плотности диффузионного потока по длине капилляра зависит от коэффициента диффузии экстрактивных веществ через пористую стенку клетки и структурных параметров материала:

$$\frac{\partial j}{\partial x} = D_{\text{пор}} \cdot \frac{\partial C}{\partial y} \cdot \rho_{\text{ист}} \cdot f_{\text{пор}} \cdot (1 - \varepsilon), \quad (2.28)$$

где $D_{\text{пор}}$ – коэффициент диффузии экстрактивных веществ через стенку поры, м²/с; $\frac{\partial C}{\partial y}$ – градиент концентрации веществ, кг/м⁴; $\rho_{\text{ист}}$ – истинная плотность материала, кг/м³; $f_{\text{пор}}$ – площадь внутренних поверхностей пор в единице массы, м²/кг.

Значения коэффициентов диффузии экстрактивных веществ через стенку поры для различных частей облепихи определяются на основе экспериментальных исследований.

Начальные условия определяются исходной концентрацией экстрактивных веществ в сырье:

$$C_B(x; \tau)|_{\tau=0} = C_B(x; 0) = C_{B \text{ нач}}. \quad (2.29)$$

Изменение концентрации на границе материала описывается уравнением:

$$\left. \frac{\partial C_B}{\partial \tau} \right|_{x=0} = \Delta j \cdot \frac{f'_q}{V_q}, \quad (2.30)$$

где f'_q – поверхность частицы, м²; V_q – объем частицы, м³.

Движущей силой процесса экстракции является разность потоков экстрактивных веществ, подводимых изнутри материала и отводимых с поверхности посредством массоотдачи:

$$\Delta j = j_1 - j_2 . \quad (2.31)$$

Поток целевых компонентов из центра частицы к ее поверхности описывается уравнением:

$$j_1 = D_{\text{стесн}} \cdot \frac{dC}{dx} . \quad (2.32)$$

Перенос целевых компонентов с поверхности частицы в экстрагент описывается уравнением массоотдачи:

$$j_2 = \beta \cdot (C_{\text{пов}} - C_{\text{вэ}}) , \quad (2.33)$$

где β - коэффициент массоотдачи, м/с; $C_{\text{пов}}$ и $C_{\text{вэ}}$ - концентрация экстрактивных веществ на поверхности частицы и экстракте, соответственно.

Начальная концентрация органических веществ в экстрагенте равна нулю:

$$C_{\text{вэ}}(y = 0; \tau = 0) = 0 . \quad (2.34)$$

С течением времени концентрация извлекаемого компонента в экстрагенте определяется по уравнению:

$$C_{\text{вэ}}(y = 0; \tau = \tau_{\text{диф}}) = \frac{j \cdot f_{\text{пор}} \cdot m_{\text{ч}}}{V_{\text{э}}} \cdot \tau_{\text{диф}} , \quad (2.35)$$

где $m_{\text{ч}}$ - масса экстрагируемой частицы, кг; $V_{\text{э}}$ - объем экстрагента, м³; $\tau_{\text{диф}}$ - продолжительность этапа экстракции (время полной диффузии экстрактивных веществ в экстрагент), с.

В начальный период процесса считаем, что концентрация экстрактивных веществ в клеточном содержимом стенок капилляров равна максимально возможному равновесному значению $C_{\text{рав}}$:

$$C_{\text{в}}(y = y_1; \tau = 0) = C_{\text{рав}} . \quad (2.36)$$

Если клетки материала истощены и их концентрация опускается ниже максимальной концентрации в состоянии равновесия $C_{\text{рав}}$, то для определения концентрации производится расчет, основанный на отношении оставшейся массы целевого вещества в материале к объему жидкости, находящейся в капиллярах:

$$C_{\text{в}}(y = y_1; \tau = \tau_{\text{диф}}) = \frac{m_{\text{в}}}{V_{\text{ж.кап}}} , \quad (2.37)$$

где объем жидкости в капиллярах соответствует объему пор в материале:

$$V_{\text{ж.кап.}} = V_{\text{пор.м.}} \cdot \quad (2.38)$$

Система уравнений (2.1) – (2.38) описывает взаимосвязанные процессы тепломассопереноса при замораживании исходного сырья, пропитке и оттаивании замороженного материала с учетом фазовых переходов, а также при последующем извлечении экстрактивных веществ из растительного сырья посредством диффузии. Решение представленных уравнений позволит провести исследование кинетики экстракции в зависимости от изменения физических параметров отдельных частей облепихи, селективности экстрагента и в широком диапазоне изменения режимных параметров с целью получения высокого выхода экстрактивных веществ.

ГЛАВА 3. МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССА ЭКСТРАКЦИИ НЕПЛОДОВЫХ ЧАСТЕЙ ОБЛЕПИХИ

Математическое моделирование позволяет проводить исследования в области процессов экстрагирования предварительно замороженных неплодовых частей облепихи, представленных системой уравнений, адекватно описывающих основные законы физического процесса. На начальном этапе для решения математической модели и последующего моделирования происходящих процессов необходимо определение физических параметров отдельных неплодовых частей облепихи. На последующих этапах устанавливается соответствие между разработанными математическими описаниями и экспериментальными исследованиями в области изучаемых процессов, а также оценивается допущенная погрешность в вычислениях.

3.1 Исследование физических характеристик неплодовых частей облепихи

Для определения количественного состава неплодовых частей в ветвях облепихи было проведено исследование, в котором 15 веток облепихи, срезанных осенью на различных высотах, были сепарированы ручным способом на кору, листья, побеги и древесную часть. В результате исследований было выявлено, что неплодовая часть облепихи в среднем по массе состоит из листьев на 50,88 %, коры на 15,79 %, побегов на 7,02 % и древесной части на 26,31 % (рисунок 3.1).

Для того, чтобы в полном объеме изучить экстракцию неплодовых частей облепихи, необходимо определить физические характеристики каждой ее части, а именно: листьев, побегов, коры и древесной части. Знание таких физических параметров, как истинная плотность, удельная поверхность пор, плотность и коэффициент пористости для каждой неплодовой части

необходимо для проведения математического моделирования и отработки технологических параметров процесса экстракции.

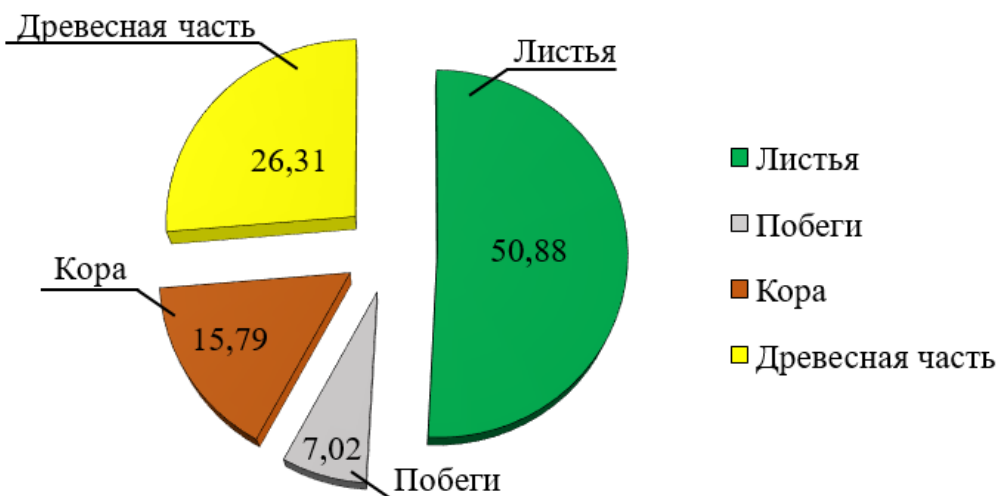


Рисунок 3.1 – Состав веток облепихи, срезанных осенью

В литературных источниках достаточно широко представлены значения плотности для различных пород древесины, в том числе и для древесины облепихи. Однако для остальных рассматриваемых частей биомассы облепихи такие данные отсутствуют, наряду с информацией по истинной плотности, удельной поверхности пор и коэффициенту пористости. В связи с этим были проведены экспериментальные исследования для определения рассматриваемых параметров.

3.1.1 Экспериментальное исследование истинной плотности и удельной поверхности пор неплодовых частей облепихи

Плотность материала является важным показателем в процессах экстракции, характеризующим количество биологических веществ в единице объема.

Количественное содержание биологически экстрактивных веществ в древесном сырье во многом определяется таким показателем, как плотность клеточных стенок (истинной плотностью), а массоперенос компонентов во

многом зависит от удельной поверхности пор. Для последующего математического моделирования необходимо знание указанных параметров для каждой из неплодовых частей облепихи: коры, листьев, древесной части и побегов облепихи.

Удельная поверхность пор для различных неплодовых частей облепихи определялась методом адсорбционной порометрии на анализаторе площади поверхности и размера пор «Nova 1200e». Для определения истинной плотности вышеуказанных образцов облепихи использовался гелиевый пикнометр Ассурус II 1340 (рисунок 3.2).

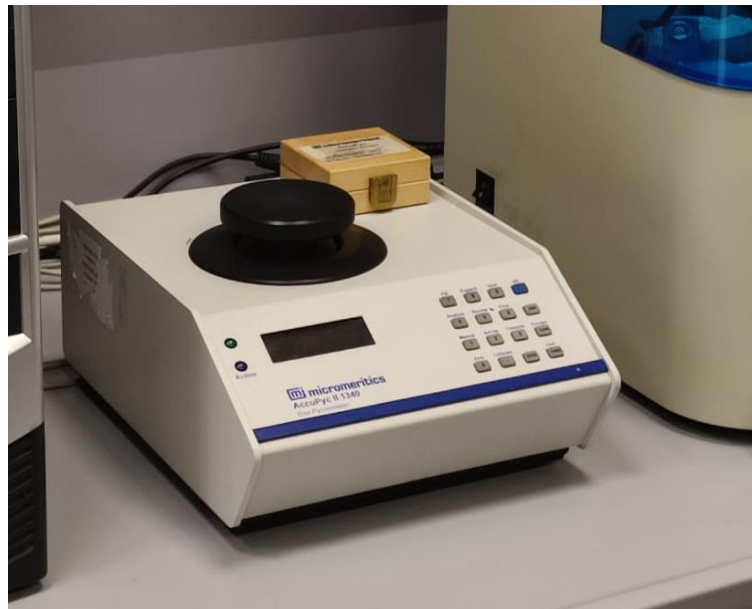


Рисунок 3.2 – Гелиевый пикнометр Ассурус II 1340

Принцип действия пикнометра основан на вытеснении газа. В наполненную гелием камеру помещают исследуемый образец, в результате чего молекулы газа проникают в поры материала, а вытесненный газ будет равен объему твердого тела [27]. Зная вес образца гелиевый пикнометр способен высчитать истинную плотность и удельную поверхность исследуемого материала. Результаты полученных экспериментальных данных представлены в приложении А и в таблице 3.1.

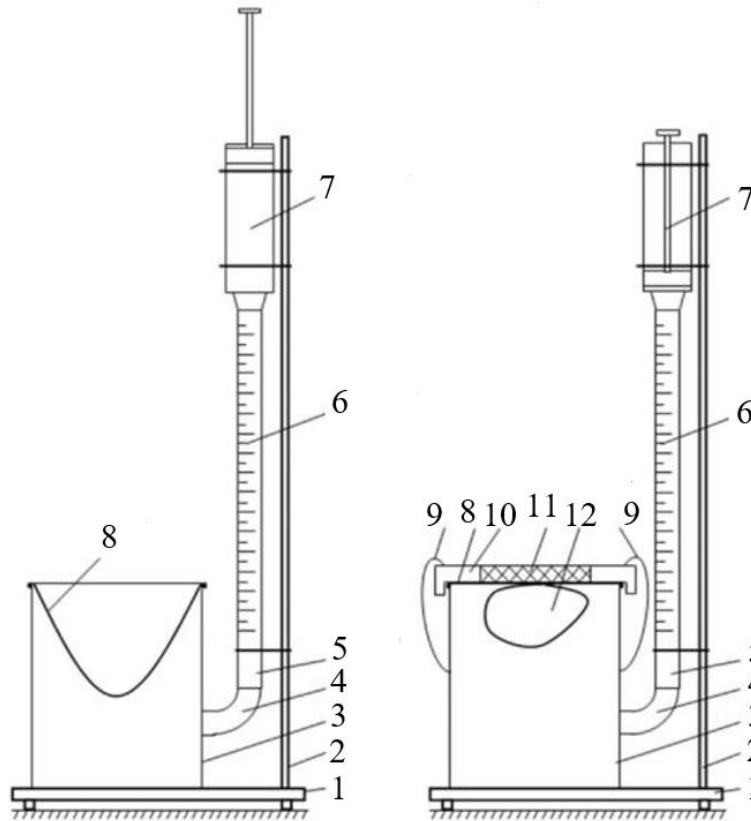
Таблица 3.1 – Значения истинной плотности и удельной поверхности образцов

№ п/п	Наименование образца	Удельная поверхность по БЭТ, м ² /г	Истинная плотность, г/см ³
1	Листья облепихи	0,265	1,3450±0,0054
2	Кора облепихи	0,048	1,2681±0,0029
3	Древесная часть облепихи	0,489	1,3890±0,0018
4	Побеги облепихи	0,125	1,3710±0,0040

Согласно данным таблицы 3.1, наибольшая величина истинной плотности наблюдается в древесной части облепихи и составляет $1,3890 \pm 0,0018 \text{ г/см}^3$, а наименьшую истинную плотность имеет кора облепихи – $1,2681 \pm 0,0029 \text{ г/см}^3$, что объясняется наличием большего количества пустот в структуре материала.

3.1.2 Определение средней плотности неплодовых частей облепихи и анализ результатов исследования

Определяя среднюю плотность материала, необходимо учесть, что основную роль играет точность измерения объемных и весовых параметров [115]. Неплодовая часть облепихи обладает сложным внутренним строением с порами и нестандартной формой, поэтому для проведения экспериментальных исследований была использована уникальная установка, получившая патент [116], которая позволяет определять объем пористых тел с нестандартной геометрией (рисунок 3.3). Технический результат данной установки заключается в упрощенной конструкции и повышенной точности измерения объемов тел, в том числе произвольной формы. Данное устройство состоит из основания 1 со стойкой 2, на котором расположен прозрачный корпус 3, к боковой поверхности которого с помощью шланга 4 присоединено отсчетное устройство 5, снабженное шкалой 6 и герметично соединенное со шприцем 7, а в верхней торцевой части прозрачного корпуса находится эластичная пленка 8 и съемная, прижимаемая с помощью фиксаторов 9 плоская крышка 10 с смонтированной площадкой 11 из перфорированного материала.



а) перед измерением

б) в процессе измерения

Рисунок 3.3 – Устройство для измерения объемов тел: 1 – основание; 2 – стойка; 3 – прозрачный корпус; 4 – шланг; 5 – отсчетное устройство; 6 – шкала; 7 – шприц; 8 – эластичная пленка; 9 – фиксатор; 10 – плоская крышка; 11 – вмонтированная площадка; 12 – исследуемый материал

Процесс измерения объема образца происходит следующим образом. Первоначально на верхний торец прозрачного корпуса 3 с помощью фиксаторов 9 устанавливают плоскую крышку 10. Затем прозрачный корпус 3 укладывают на боковую поверхность так, чтобы воздух, вытесняемый при заполнении корпуса 3 водой, был полностью удален. Заполнение водой осуществляют до нулевой отметки отсчетного устройства 5, вслед за этим прозрачный корпус 3 устанавливают в исходное положение. Далее отсчетное устройство 5 герметично соединяют со шприцем 7 и устанавливают их вертикально на стойке 2 основания 1. После снятия крышки 10 перемещают шток шприца 7 вверх, в результате чего за счет разрежения в эластичной пленке 8 происходит образование воронки, в которую закладывают исследуемое тело 12. Далее последовательно крышку 10 с помощью фиксаторов 9 устанавливают

на верхнем торце прозрачного корпуса 3 и перемещают шток шприца 7 вниз. При этом за счет избыточного давления, создаваемого шприцем, происходит полный охват исследуемого тела 12 эластичной пленкой 8, а воздух между ней и крышкой 10 удаляется через вмонтированную площадку 11 из перфорированного материала. Объем исследуемого тела 12 определяют в единицах объема по шкале 6.

Для определения объема образцов исследования (коры, листьев, древесной части и побегов облепихи) было использовано специализированное оборудование, при помощи которого каждый объект был измерен 10 раз для достижения максимальной точности. Масса каждого объекта определялась с помощью электронных весов.

Для того, чтобы проверить точность измерения объема с использованием экспериментальной установки, были отобраны образцы коры облепихи с правильной геометрической формой (рисунок 3.4). В качестве объектов исследования использовались образцы, которые были взяты с ветвей, расположенных на различных высотах ствола дерева.



Рисунок 3.4 – Образцы коры облепихи

Для оценки точности измерения объема образцов коры облепихи правильной геометрической формы использовались два основных метода. К первому методу относится измерение линейных размеров штангенциркулем, ко второму – использование разработанной установки. В таблице 3.2 представлены результаты сравнения данных методов измерения.

Таблица 3.2 – Результаты сравнения способов определения объемов образцов
кору облeпихи

№ образца	Объем образца, определенный по линейным размерам, мм ³	Объем образца, определенный с помощью установки, мм ³	Погрешность, %
1	282,41	280	0,86
2	166,32	160	3,95
3	286,8	280	2,43
4	336,48	330	1,96
5	334,88	330	1,48

Сравнительный анализ результатов измерений показывает, что максимальное расхождение сопоставляемых данных составляет 3,95 %, что в целом характеризует адекватность предлагаемого способа измерения объема образцов для неплодовой части облeпихи.

После проведения измерений массы и объема образцов были получены средние значения их средней плотности. Результаты сравнения экспериментальных и расчетных данных приведены в таблице 3.3.

Таблица 3.3 – Результаты экспериментальных данных по определению
средней плотности кору облeпихи

№ образца	Масса образца, г	Объем образца, см ³	Средняя плотность, кг/м ³
1	0,167	0,28	596
2	0,095	0,16	594
3	0,17	0,28	607
4	0,204	0,33	618
5	0,204	0,33	618
Среднее значение			606,6

Согласно полученным данным, наибольшая величина средней плотности кору облeпихи составила 618 кг/м³, наименьшая – 594 кг/м³. В технических расчетах примем значение средней плотности 606,6 кг/м³.

Далее был измерен объем образца древесной части облeпихи (рисунок 3.5).



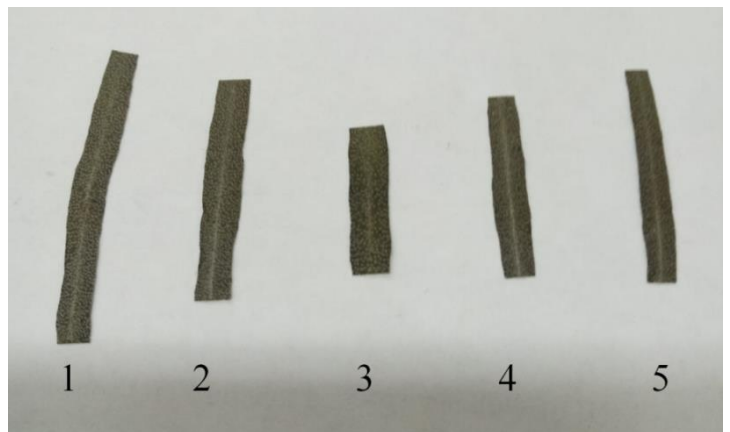
Рисунок 3.5 – Образец древесной части облепихи

По результатам измерения было определено, что объем образца составляет $5,8 \text{ см}^3$, масса – $4,047 \text{ г}$, средняя плотность – 698 кг/м^3 . По данным из литературных источников средняя плотность древесной части облепихи составляет 700 кг/м^3 , что подтверждает точность проводимых расчетов.

Для выбранной установки определения объемов тел образцы побегов (рисунок 3.6, а) и листьев облепихи (рисунок 3.6, б) оказались слишком малы, в связи с этим для данных образцов был выбран метод умножения линейных размеров, измеренных штангенциркулем.



а)



б)

Рисунок 3.6 – Образцы неплодовых частей облепихи: а) побеги; б) листья

По результатам исследования были получены данные, которые сведены в таблицу 3.4 для побегов облепихи и в таблицу 3.5 для листьев.

Таблица 3.4 – Результаты экспериментальных данных по определению средней плотности побегов облепихи

№ образца	Масса образца, г	Объем образца, мм ³	Средняя плотность, кг/м ³
1	0,097	149,195	650
2	0,061	92,72	658
3	0,05	77,169	648
4	0,069	104,69	659
5	0,086	132,5	649
Среднее значение			652,8

Таблица 3.5 – Результаты экспериментальных данных по определению средней плотности листьев облепихи

№ образца	Масса образца, г	Объем образца, мм ³	Средняя плотность, кг/м ³
1	0,012	23,223	517
2	0,01	18,833	531
3	0,007	13,325	525
4	0,0064	12,096	529
5	0,0074	14,18	522
Среднее значение			524,8

В таблице 3.6 представлены результаты сводного анализа средней плотности всех рассматриваемых частей облепихи.

Таблица 3.6 – Значения средней плотности образцов неплодовых частей облепихи

№ п/п	Наименование образца	Средняя плотность, кг/м ³
1	Листья облепихи	524,8±4,24
2	Кора облепихи	606,6±9,28
3	Древесная часть облепихи	698±1
4	Побеги облепихи	652,8±4,56

Таким образом установлено, что в ветвях облепихи наибольшую среднюю плотность имеет древесная часть, а наименьшую – листья. Высокая плотность древесной части облепихи связана с тем, что древесина представляет

собой плотную массу трубчатых целлюлозных клеток, связанных между собой лигнином, обеспечивающих дереву запас питательных компонентов и циркуляцию сока. Низкие значения плотности листьев облепихи объясняются большим количеством пор в зелени, с помощью которых поглощается двуокись углерода из окружающего воздуха для осуществления процесса питания дерева.

3.1.3 Определение пористости неплодовых частей облепихи

Пористость древесины обусловлена наличием в ее структуре полостей клеток, межклетников и мембран пор, пронизанных мельчайшими отверстиями. Эффективность экстракционных процессов зависит от их пористых характеристик, поскольку пористая структура управляет потоком массы извлекаемых веществ.

По результатам полученных значений средней и истинной плотности неплодовых частей облепихи (таблицы 3.1 и 3.6) были определены значения коэффициента пористости для образцов различных частей облепихи по формуле:

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_{\text{ср}}}{\rho_{\text{и}}} \quad (3.1)$$

Результаты расчетных данных представлены в таблице 3.7.

Таблица 3.7 – Расчетные показатели коэффициентов пористости неплодовых частей облепихи

№ п/п	Наименование образца	Коэффициент пористости, ε
1	Листья облепихи	0,6098
2	Кора облепихи	0,5216
3	Древесная часть облепихи	0,4975
4	Побеги облепихи	0,5239

Согласно данным таблицы 3.7, в ветвях облепихи самым пористым материалом являются листья: значение коэффициента пористости, полученное расчетным путем, составило 0,6098. Это связано с тем, что листья являются

одним из источников питания для всего дерева, большое количество пор в зелени позволяет поглощать двуокись углерода из окружающего воздуха, что в свою очередь приводит к образованию питательных веществ с помощью фотосинтеза. Древесная часть облепихи имеет самую низкую пористость, коэффициент составил 0,4975. Это связано с большим количеством целлюлозных клеток, обеспечивающих дереву необходимую прочность. В коре и побегах облепихи коэффициенты пористости практически равны, их значения составляют 0,5216 и 0,5239 соответственно. Полученные значения выше коэффициента пористости древесной части. Это связано с тем, что количество целлюлозных клеток в коре и побегах облепихи значительно меньше.

3.1.4 Определение максимального содержания экстрактивных веществ в неплодовых частях облепихи

С целью определения количественного содержания экстрактивных веществ в листьях, коре, побегах и древесной части облепихи был выбран метод многократной мацерации с помощью установки Сокслета. Данный метод заключается в настаивании измельченного сырья с многократным обновлением растворителя. В качестве растворителя использовалась вода и 40%-ый водный раствор этанола. Биологически активные вещества в экстракте измерялись пробой и весовым анализом. В конце всего процесса экстракт помещался в колбу для дальнейшего выпаривания в сушильном шкафу до получения постоянной массы сухого остатка. Результаты исследований по определению максимального выхода экстрактивных веществ из неплодовых частей облепихи представлены на графике 3.7.

Из графика видно, что наибольшее количество экстрактивных веществ содержится в коре облепихи. В древесной части облепихи содержится наименьшее количество растворимых веществ, особенно при водной экстракции. В листьях и побегах облепихи содержится примерно одинаковое количество растворимых веществ, это наиболее наглядно видно при экстракции

в 40%-ом водном растворе этанола. Необходимо отметить, что водно-спиртовая экстракция является наиболее эффективным способом для максимального извлечения экстрактивных веществ из неплодовых частей облепихи.

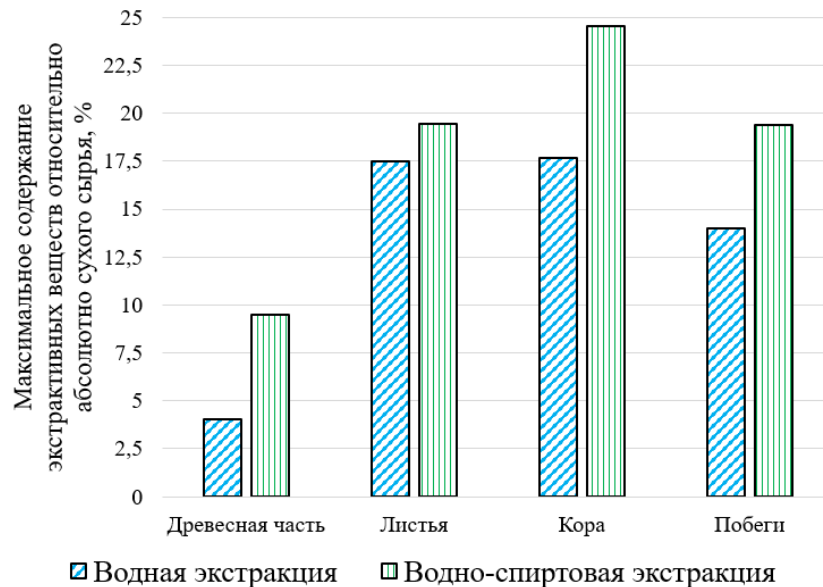


Рисунок 3.7 – Максимальное содержание экстрактивных веществ в неплодовых частях облепихи в зависимости от экстрагента

3.2. Экспериментальные исследования классической экстракции предварительно замороженных неплодовых частей облепихи и анализ результатов исследований

3.2.1 Методика проведения подготовительных работ

Для исследований была выбрана облепиха крушиновидная, которая наиболее популярна в центре Европейской части России. Ветви были срезаны в осенний период 2022 г. в Республике Татарстан (рисунок 3.8).

Весна и осень являются наиболее частым периодом, когда ветви облепихи подвергаются срезке. Весной облепиха подвергается формирующей обрезке, а осенью проводятся санитарные обрезки и обрезки ветвей для более быстрого сбора ягод. Обычно срезанные ветви направляют на утилизацию, однако в ветвях содержится большое количество биологически активных

веществ, которые возможно извлечь и получить экстракты с определенными свойствами.



Рисунок 3.8 – Срезанные ветви облепихи

Сырьем для исследования служили листья, побеги, кора и древесная часть облепихи, которые по своему составу и свойствам являются капиллярно-пористыми коллоидными телами.

В качестве метода экстракции был выбран классический метод настаивания – мацерация – с поддержанием определенной температуры. Выбор метода экстракции обусловлен простотой аппаратного оформления и низкими трудозатратами и энергозатратами на проведение процесса.

Для проведения экспериментальных исследований были подготовлены измельченные образцы различных неплодовых частей облепихи, таких, как древесина, кора, побеги и листья (рисунок 3.9).



а)

б)

в)

г)

Рисунок 3.9 – Образцы измельченной неплодовой части облепихи:
а) древесина; б) кора; в) побеги; г) листья

Неплодовая часть облепихи была измельчена до 3 – 4 мм молотковой дробилкой (рисунок 3.10) для того, чтобы изучить и исследовать тепломассообменные процессы и диффузионные явления при экстракции.



Рисунок 3.10 – Молотковая дробилка

При увеличении степени измельчения растительного материала повышается количество соприкасаемых с экстрагентом поверхностей частиц. Вследствие этого увеличивается молекулярная и конвективная диффузия. В результате чего улучшается процесс массопередачи. Однако, чем мельче частицы сырья, тем хуже гидродинамические условия растворителя в слоях материала.

Рациональной степенью измельчения является размер частиц 3 – 5 мм [88]. Это обусловлено минимизацией мелкой фракции, которая при использовании определенных методов экстракции может приводить к некоторым технологическим трудностям (уменьшение скорости циркуляции экстрагента или его прохождения через слой сырья, проблемы в процессе фильтрования, извлечения и т. д.). Кроме того, высокая степень измельчения не всегда характеризуется высокой степенью разрушения клеточных структур.

Данный показатель в значительной мере зависит не только от природы растительного материала, но и от используемого принципа его измельчения.

3.2.2 Описание экспериментальной установки для исследования процесса классической экстракции предварительно замороженных неплодовых частей облепихи

Для проведения исследований по классической экстракции неплодовых частей облепихи был использован лабораторный стенд (рисунок 3.11), включающий блоки замораживания, экстракции и сушки получаемых экстрактов. Стенд позволяет проводить сравнительные эксперименты и определять рациональные режимные параметры отдельных стадий.

Замораживание сырья осуществлялось в морозильной установке, основанной на циркуляции фреона по замкнутому контуру, а процесс экстракции исследовался на экспериментальной установке, схема которой представлена на рисунке 3.11, фото – на рисунке 3.12.



Рисунок 3.11 – Принципиальная схема экстракционной установки с замораживанием: 1 – толстостенный сосуд; 2 – штатив; 3 – жидкостной термостат; 4 – отводы конденсатора; 5 – конденсатор



Рисунок 3.12 – Лабораторная экстракционная установка

Процесс мацерации поддерживался определенной температурой с помощью термостата марки TERMEXBT 10-2. Для получения сухих экстрактов листьев, побегов, коры и древесной части облепихи использовался лабораторный вакуумно-сушильный шкаф «Mettert VO 400», а для измерения весовых характеристик образцов получаемых экстрактов использовались электронные весы МАССА-К ВК-1500. Сушка экстрактов осуществлялась до постоянной массы сухого остатка при температуре, равной температуре экстракции. Вес сухого остатка измерялся с точностью до 0,02 г.

3.2.3 Определение влияния растворителя на выход биологически активных веществ из неплодовых частей облепихи

Целью экспериментов было определение наиболее эффективного растворителя с точки зрения количественного показателя полученных экстрактивных веществ. Основным требованием к растворителю являются доступность, экономичность и экологичность.

Самым распространенным растворителем в процессах классической

экстракции является вода. Вода отлично растворяет и извлекает многие биологически ценные вещества, она способна проникать через клеточные оболочки, которые не имеют гидрофобных веществ. Вода является экономически доступной, распространенной, фармакологически индифферентной, а также не является горючим и взрывоопасным растворителем. Однако при всех своих достоинствах вода не способна извлекать гидрофобные вещества. Также к недостаткам можно отнести то, что за счет воды происходит расщепление многих веществ, в том числе и лекарственных. Отсутствие антисептических свойств приводит к развитию микроорганизмов в готовых водных экстрактах.

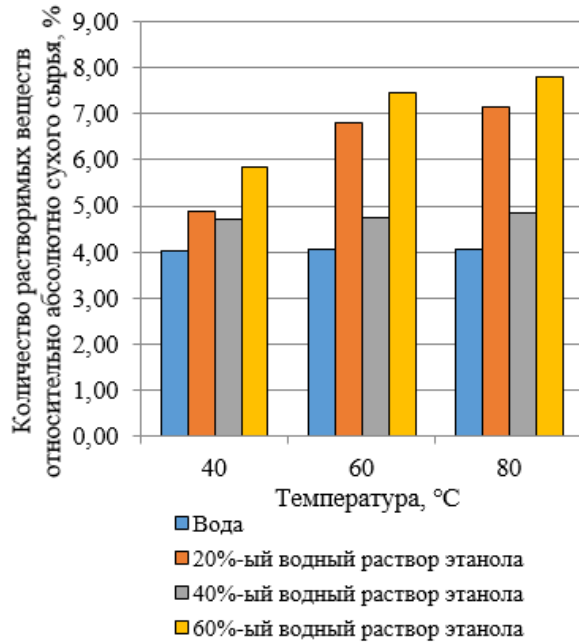
Наиболее популярным растворителем после воды является этиловый спирт. Этиловый спирт, в отличие от воды, способен извлекать эфирные масла, жиры, алкалоиды, гликозиды и т.п. Спирт не допускает развития микроорганизмов в экстрактах, то есть имеет антисептические свойства. Чем выше концентрация спирта, тем ниже вероятность развития гидролитических процессов. Благодаря летучему характеру спиртовые экстракты быстро высушиваются до порошкообразного состояния. Однако спиртовой раствор трудно проникает через стенки клетки. Чем ниже концентрация спирта, тем лучше протекает диффузия. В связи с этим в качестве экстрагентов были выбраны дистиллированная вода и водно-спиртовые растворы, а именно – этанола с различной концентрацией: 0 %, 20 %, 40 % и 60 %.

Методика экспериментов экстрагирования экстрактивных веществ из структуры неплодовых частей облепихи заключалась в следующем. На аналитических весах отвешивалось определенное количество материала, предварительно измельченного, который затем помещался в емкость и заливался экстрагентом в соотношении сырье:экстрагент 1:10, продолжительность экстракции составляла 40 минут.

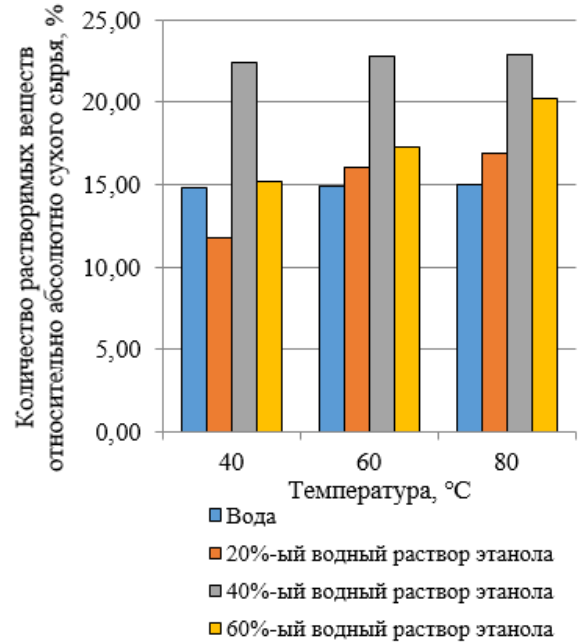
Для определения рационального растворителя было исследовано влияние таких факторов, как тип растворителя (вода и водно-спиртовой раствор различной концентрации 0 %, 20 %, 40 % и 60 %) и температуры экстракции

(40, 60 и 80 °С) на показатель выхода экстрактивных веществ.

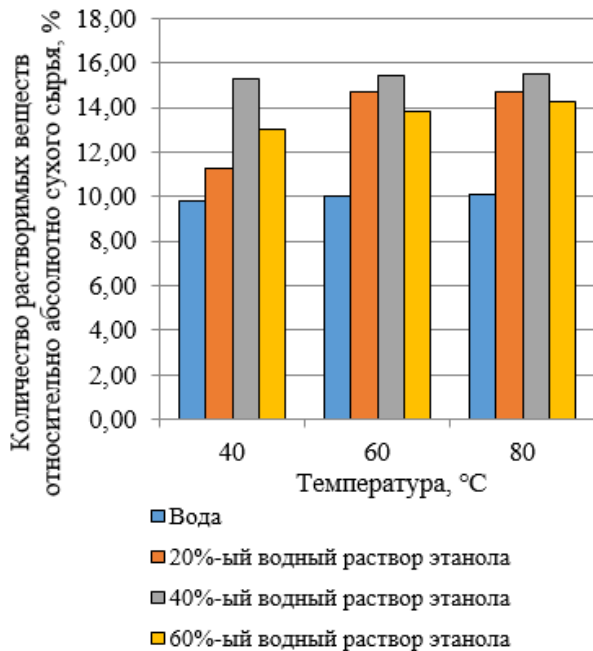
Результаты экспериментов по подбору рационального растворителя для экстракции различных неплодовых частей облепихи при температурах 40, 60, 80 °С представлены в виде диаграмм на рисунке 3.13.



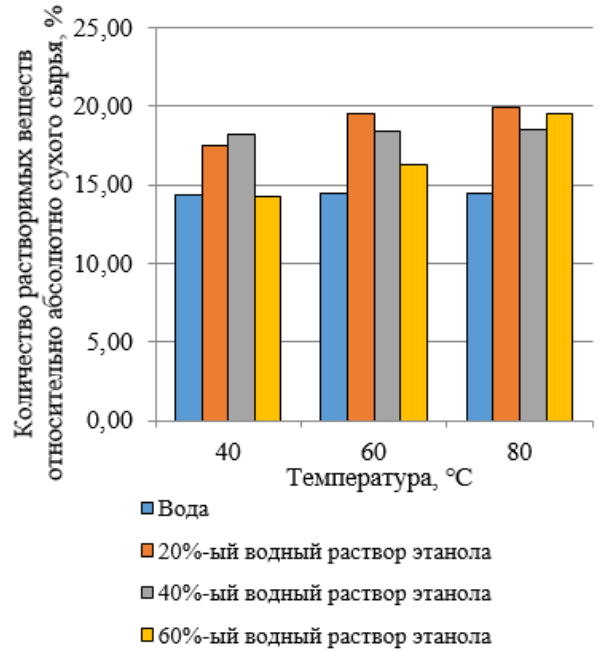
а) древесина



б) кора



в) побеги



г) листья

Рисунок 3.13 – Влияние растворителя и температуры на выход экстрактивных веществ из неплодовых частей облепихи

Как видно из графиков, при извлечении экстрактивных веществ из древесной части облепихи дистиллированной водой наблюдаются наименьшие значения выходов компонентов относительно водно-спиртовых растворов вне зависимости от температуры процесса (рисунок 3.13, а). При этом наиболее эффективным экстрагентом для древесной части облепихи при любой температуре экстракции является 60%-ый водный раствор этанола.

Анализ выхода целевых компонентов из коры облепихи (рисунок 3.13, б) показал, что самые высокие результаты достигаются при использовании в качестве растворителя 40%-ого водного раствора этанола, при этом температура процесса не оказывает значительного влияния (увеличение температуры процесса с 40 °С до 80 °С увеличивает выход лишь на 2,14 %). Наименьшее количество компонентов извлекается при водной экстракции и экстракции 20%-ым водным раствором этанола.

Рациональным растворителем для экстракции побегов облепихи (рисунок 3.13, в) является 40%-ый водный раствор этанола вне зависимости от температуры процесса. Водной экстракцией извлекается наименьшее количество веществ.

При экстракции листьев облепихи (рисунок 3.13, г) наиболее результативный выход ЭВ достигается при использовании в качестве экстрагента 20%-ого водного раствора этанола. Увеличение температуры процесса с 60 до 80 °С способствует повышению выхода на лишь на 2,10 %. В ходе экспериментальных исследований установлено, что результаты выхода ЭВ с использованием 40%-ого водного раствора этанола ниже на 5,94 % и на 7,38 % при температуре экстракции 60 и 80 °С соответственно, а при температуре экстракции 40 °С выход ЭВ выше на 4,35 % значений при использовании 20%-ого водного раствора этанола.

Таким образом проведенный анализ показывает, что для различных частей облепихи эффективны водно-спиртовые растворители с разной концентрацией этанола. Однако, при экстракции общей биомассы неплодовых частей облепихи более рациональным растворителем будет являться 40%-ый

водный раствор этанола, так как при использовании данного растворителя в различных частях облепихи значения извлекаемых веществ либо имеют максимальные значения, либо близки к ним.

3.2.4 Определение рационального гидромодуля для эффективной экстракции неплодовых частей облепихи

При экстракции неплодовых частей облепихи следует учитывать, что на процесс экстракции влияет множество факторов, в том числе и гидромодуль [51]. В связи с этим необходимо изучить влияние массового соотношения растворителя и сырья на эффективность извлечения экстрактивных веществ.

Для определения рационального гидромодуля процесса в качестве сырья были использованы листья, побеги, древесная часть и кора облепихи, а в качестве растворителей – 40%-ый водный раствор этанола и дистиллированная вода. Общий выход ценных компонентов оценивался по результатам экстракции неплодовых частей облепихи при 60 °С в течение 30 минут. Гидромодуль процесса составил 1:5; 1:10; 1:15; 1:20.

На рисунке ниже представлена зависимость выхода ЭВ из неплодовых частей облепихи от гидромодуля при водной (рисунок 3,14, а) и водно-спиртовой экстракции (рисунок 3,14, б).

Согласно рисунку 3.14 видно, что независимо от вида растворителя для всех неплодовых частей облепихи рациональным гидромодулем процесса является соотношение 1:10. При меньшем гидромодуле (1:5) общий выход целевых компонентов снижается в несколько раз.

Повышение гидромодуля процесса до 1:15 и выше не существенно увеличивает выход экстрактивных веществ. При этом необходимо учесть, что непосредственно экстракция является лишь частью технологического процесса получения экстрактов. Увеличение расхода растворителя на этапе экстракции повлечет дополнительные энергозатраты на последующие процессы выпаривания растворителя и сушки.

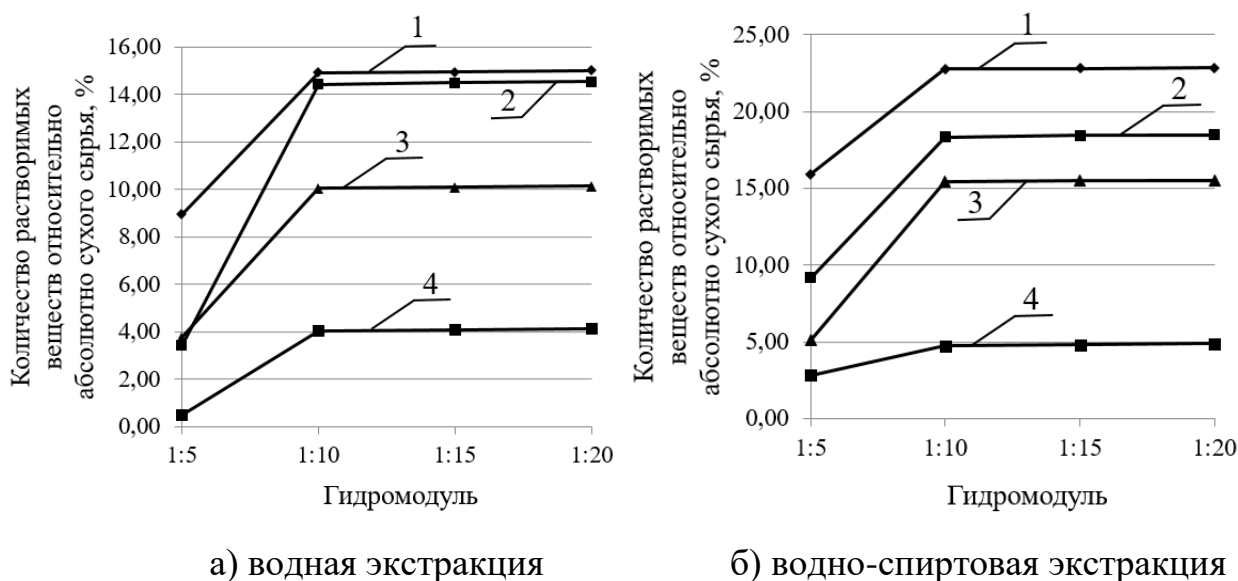


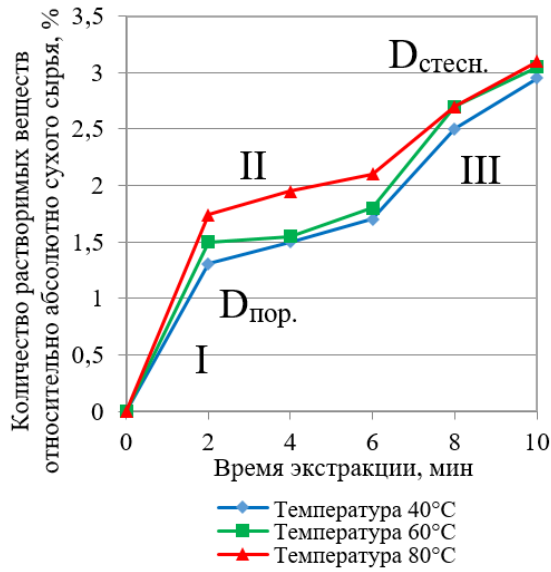
Рисунок 3.14 – Влияние гидромодуля на выход экстрактивных веществ из неплодовых частей облепихи: 1 – кора облепихи; 2 – листья облепихи; 3 – побеги облепихи; 4 – древесная часть облепихи

Таким образом, рациональным соотношением «сырье – экстрагент» для рассматриваемых видов растворителей и неплодовых частей облепихи является гидромодуль 1:10.

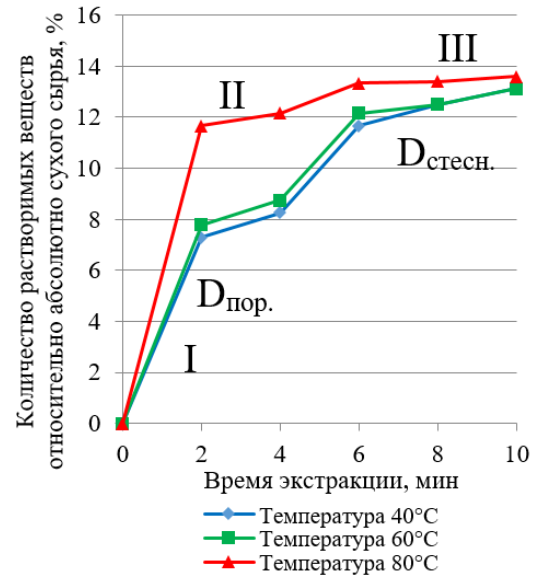
3.2.5 Определение коэффициентов диффузии экстрактивных веществ из неплодовых частей облепихи

Для определения данных коэффициентов были проведены экспериментальные исследования процесса экстракции на установке, представленной выше (рисунок 3.11), при следующих параметрах: в качестве растворителей использовались дистиллированная вода и 40%-ый водный раствор этанола, гидромодуль 1:10, температура процесса 40, 60 и 80 °С. Для получения достоверных данных интервал снятия показаний был сокращен до 2 минут.

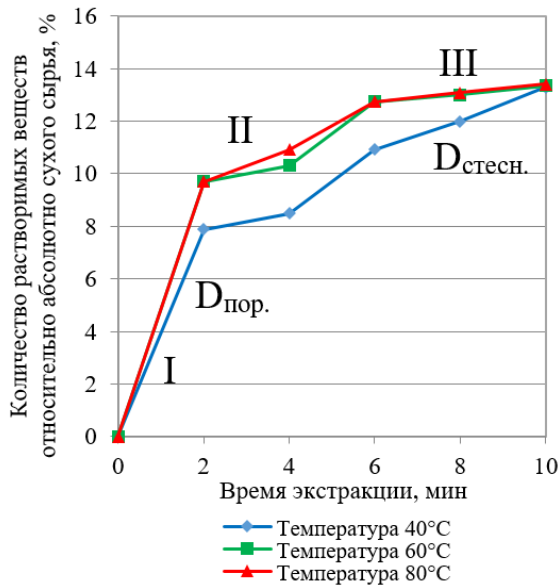
На рисунке 3.15 представлены кинетические кривые выхода ЭВ для различных частей облепихи при водной экстракции, на рисунке 3.16 – при водно-спиртовой экстракции.



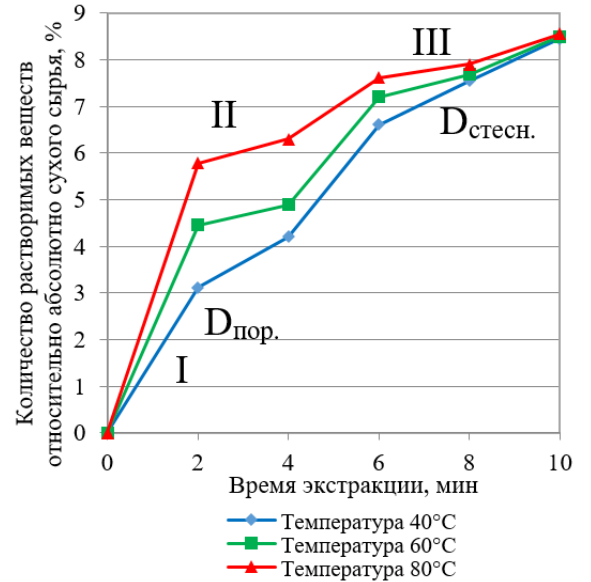
а) древесная часть



б) листья



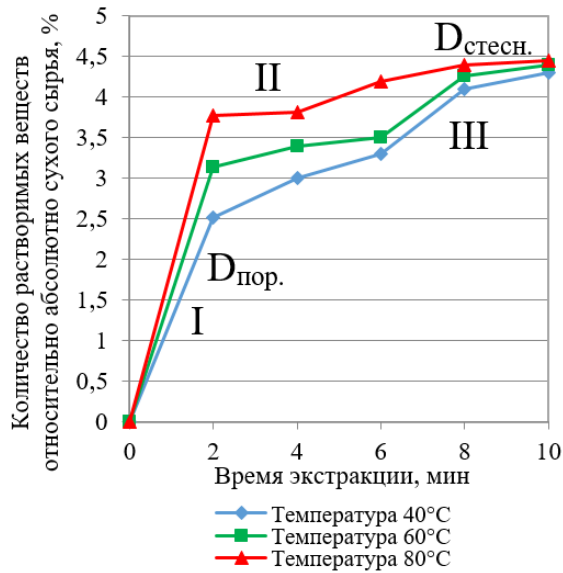
в) кора



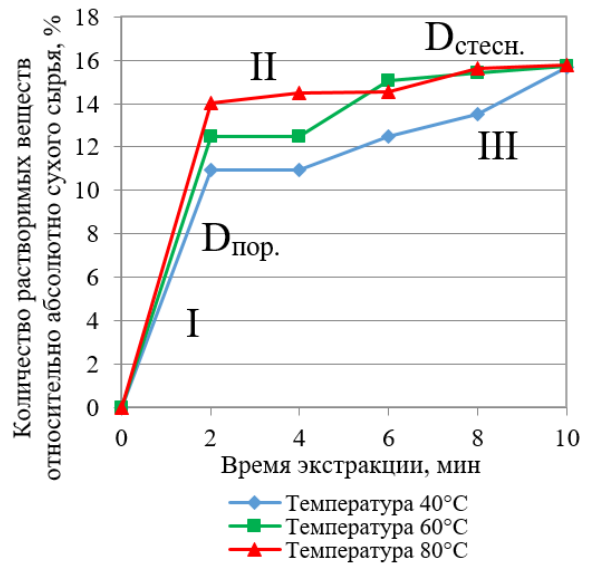
г) побеги

Рисунок 3.15 – Выход экстрактивных веществ в зависимости от продолжительности водной экстракции

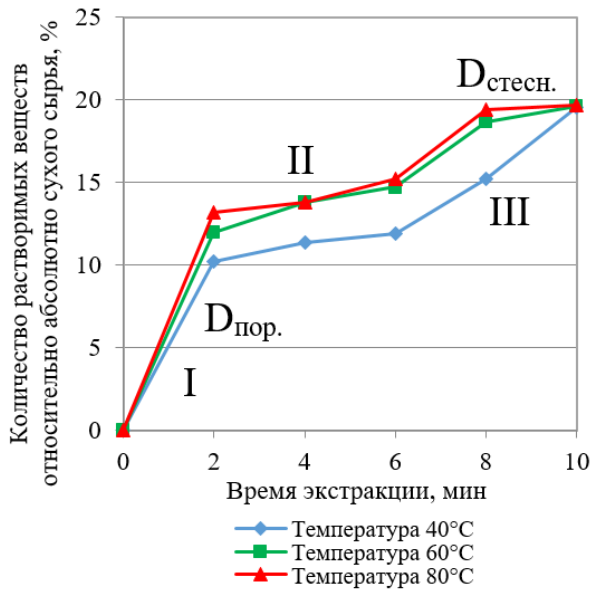
Характер полученных кривых подтверждает основные положения физической картины о миграции целевых компонентов из растительного сырья в экстрагент и их зависимости от соответствующих коэффициентов диффузии. Для всех рассматриваемых частей облепихи (рисунок 3.15 и 3.16) характерно выделение трех стадий для кинетических кривых процесса экстракции. Механизм выхода целевых компонентов из частицы растительного сырья представлен на рисунке 3.17.



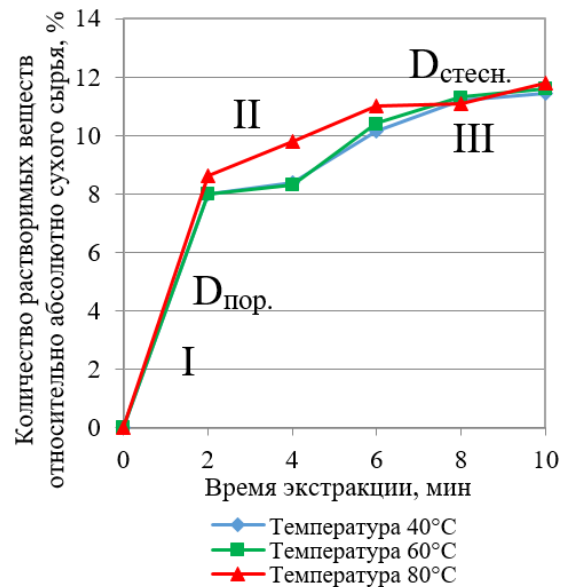
а) древесная часть



б) листья



в) кора



г) побеги

Рисунок 3.16 – Выход экстрактивных веществ в зависимости от продолжительности водно-спиртовой экстракции

В начальный момент времени при заливке подогретым экстрагентом частицы растительного сырья начинают интенсивно отдавать целевые компоненты с поверхности (рисунок 3.17, а). Высокая скорость выхода экстрактивных веществ, соответствующая стадии I на кинетических кривых (рисунок 3.15 и 3.16), обусловлена миграцией веществ из клетки через пористую клеточную оболочку и диффузией целевых компонентов с поверхности частицы в экстрагент [40]. Как видно, данный характер высокого

выхода экстрактивных веществ в начальный период времени наблюдается для всех исследуемых частей облепихи.

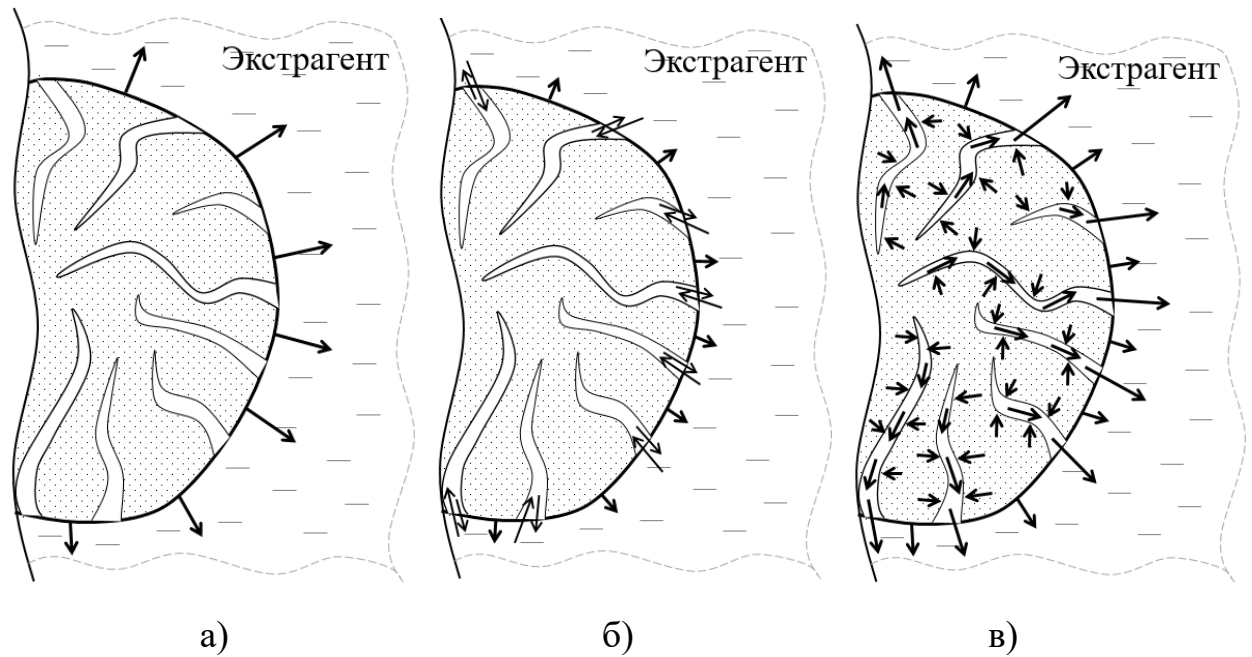


Рисунок 3.17 – Схема выхода целевых компонентов из частицы растительного сырья: а – I стадия; б – II стадия; в – III стадия

На стадии II происходит пропитка частицы экстрагентом и насыщение. В этом случае осуществляется противоточное движение экстрагента внутрь частицы и миграция экстрактивных веществ к поверхности, что приводит к снижению скорости извлечения (рисунок 3.15, 3.16 и 3.17, б).

При насыщении растительной частицы происходит взаимодействие экстрагента со всеми компонентами клеточных мембран и клеточного содержимого, образуется концентрированный раствор, а возникающий градиент концентрации веществ вызывает диффузию экстрактивных веществ в глубь жидкости, содержащейся в капилляре, и дальнейшую их диффузию вместе с экстрагентом к поверхности частицы и далее в растворитель (рисунок 3.17, в). На этой стадии наблюдается значительный рост выхода экстрактивных веществ [63]. Массоперенос обусловлен влиянием как коэффициента стесненной диффузии, так и коэффициента диффузии через стенки пор. При этом на стадии III внутренний источник экстрактивных веществ посредством

диффузии через стенки пор совокупно увеличивает выход экстрактивных веществ. С течением времени скорость извлечения падает вследствие углубления зоны извлечения целевых компонентов и истощения материала.

На основе полученных кинетических зависимостей процесса экстракции, анализа скорости массопереноса водорастворимых веществ для установившегося регулярного режима извлечения и структурных характеристик исследуемых материалов, были определены значения соответствующих коэффициентов для различных частей облепихи.

Методика расчета коэффициента диффузии через стенки пор заключается в нахождении произведения коэффициента формы тела и темпа регулярного режима переноса по формуле [111]:

$$D = K \cdot m', \quad (3.2)$$

где K – коэффициент формы тела, m^2 ; m' – темп регулярного режима массопереноса, $1/c$.

Для расчета коэффициента формы тела частица была принята в виде прямоугольного параллелепипеда размерами $1 \times 1 \times 3$ мм. В этом случае сам коэффициент формы тела размерами $a \times b \times c$ рассчитывается по формуле [111]:

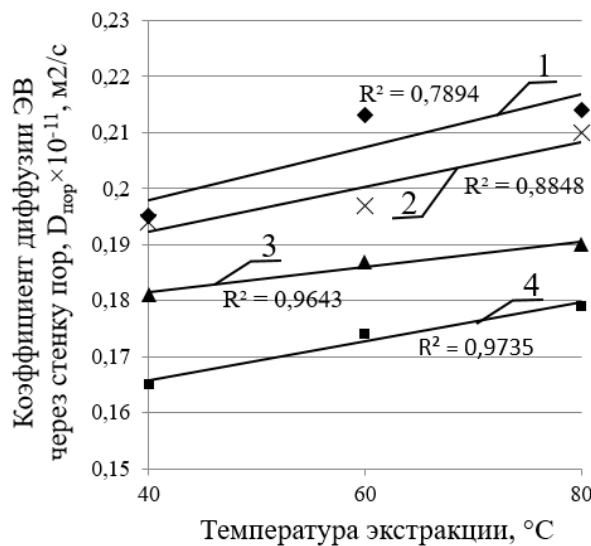
$$K = \left[\left(\frac{\pi}{a} \right)^2 + \left(\frac{\pi}{b} \right)^2 + \left(\frac{\pi}{c} \right)^2 \right]^{-1}. \quad (3.3)$$

Расчет темпа регулярного режима массопереноса (m) проводили на основе полученных кинетических кривых по изменению концентрации целевых компонентов в неплодовых частях облепихи посредством выделения прямой линии, характеризующей стадию регулярного режима массопереноса. Угол наклона корреляционной прямой (m') рассчитывался с помощью программы Excel. Полученные результаты были сведены в таблицу 3.8, обработаны и отражены в виде графических зависимостей. На рисунке 3.18а представлены значения коэффициентов диффузии веществ через стенку пор для неплодовых частей облепихи при водной экстракции, а на рисунке 3.18б – для водно-спиртовой. На графиках точками отмечены расчетные данные, а линией – аппроксимированные значения.

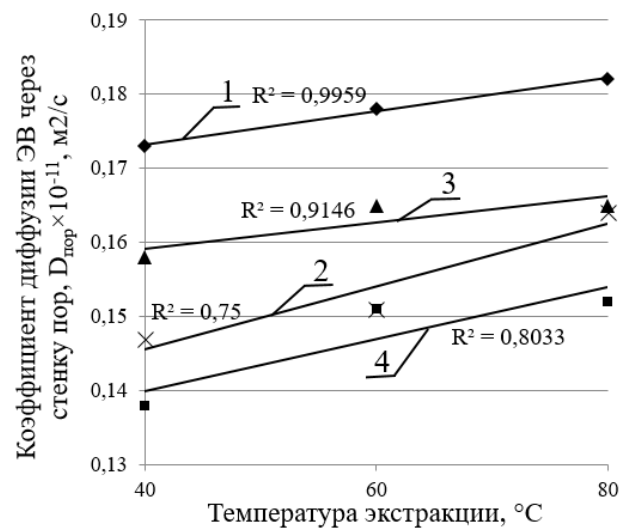
Таблица 3.8 – Расчетные показатели коэффициентов диффузии ЭВ через стенку пор для неплодовых частей облепихи

Неплодовые части облепихи	$D_{\text{пор}} \cdot 10^{-11}$					
	Дистиллированная вода			40%-ый водный раствор этанола		
	40 °С	60 °С	80 °С	40 °С	60 °С	80 °С
Листья	0,195	0,213	0,214	0,173	0,178	0,182
Древесная часть	0,165	0,174	0,179	0,138	0,151	0,152
Кора	0,181	0,187	0,190	0,158	0,165	0,165
Побеги	0,194	0,197	0,210	0,147	0,151	0,164

Данные таблицы 3.8 и графиков 3.18а,б свидетельствуют, что изменение температуры и выбор растворителя оказывают влияние на коэффициенты диффузии веществ через стенки пор.



а) водная экстракция



б) водно-спиртовая экстракция

Рисунок 3.18 – Коэффициенты диффузии ЭВ через стенки пор в зависимости от температуры процесса: 1 – листья; 2 – побеги; 3 – кора; 4 – древесная часть

С повышением температуры процесса вязкость жидкостей-растворителей уменьшается, что облегчает диффузию экстрактивных веществ. Этим и объясняется повышение значения указанных коэффициентов диффузии с ростом температуры процесса экстракции. Вследствие того, что вода имеет меньшую вязкость по сравнению с этиловым спиртом при сопоставимых

температурах, значение коэффициентов диффузии веществ через стенки пор для всех частей облепихи при водной экстракции незначительно выше, чем при извлечении водно-спиртовым растворителем.

Значение коэффициентов стесненной диффузии для всех исследуемых частей облепихи получены расчетным путем по уравнению (2.24). При этом варьировалась температура процесса, влияющая на коэффициент вязкости экстрагента и показатели пористости отдельных частей облепихи. Результаты расчетов сведены в таблицу 3.9.

Таблица 3.9 – Расчетные показатели коэффициентов стесненной диффузии ЭВ из неплодовых частей облепихи

Неплодовые части облепихи	$D_{\text{стесн}} \cdot 10^{-11}$					
	Дистиллированная вода			40%-ый водный раствор этанола		
	40 °С	60 °С	80 °С	40 °С	60 °С	80 °С
Листья	1,87	2,79	3,89	1,47	2,21	3,19
Древесная часть	0,78	1,16	1,62	0,62	0,92	1,32
Кора	0,95	1,40	1,98	0,76	1,13	1,62
Побеги	0,97	1,45	2,02	0,77	1,15	1,65

Для большей наглядности по полученным результатам были построены зависимости, изображенные на рисунке 3.19а для водной экстракции и на рисунке 3.19б для водно-спиртовой экстракции. Как видно из представленных данных, наибольшее значение коэффициента стесненной диффузии экстрактивных веществ наблюдается в листьях облепихи, что объясняется высокой пористостью материала.

Снижение коэффициента стесненной диффузии для побегов, коры и древесины облепихи, характеризующихся более высоким влагосодержанием, объясняется их высокой плотностью и низкой удельной поверхностью пор, что препятствует миграции водорастворимых веществ. Аналогичная картина наблюдалась и в случае определения коэффициента диффузии веществ через клеточные стенки пор. Повышение температуры процесса так же ускоряет

массоперенос экстрактивных веществ из всей биомассы облепихи.

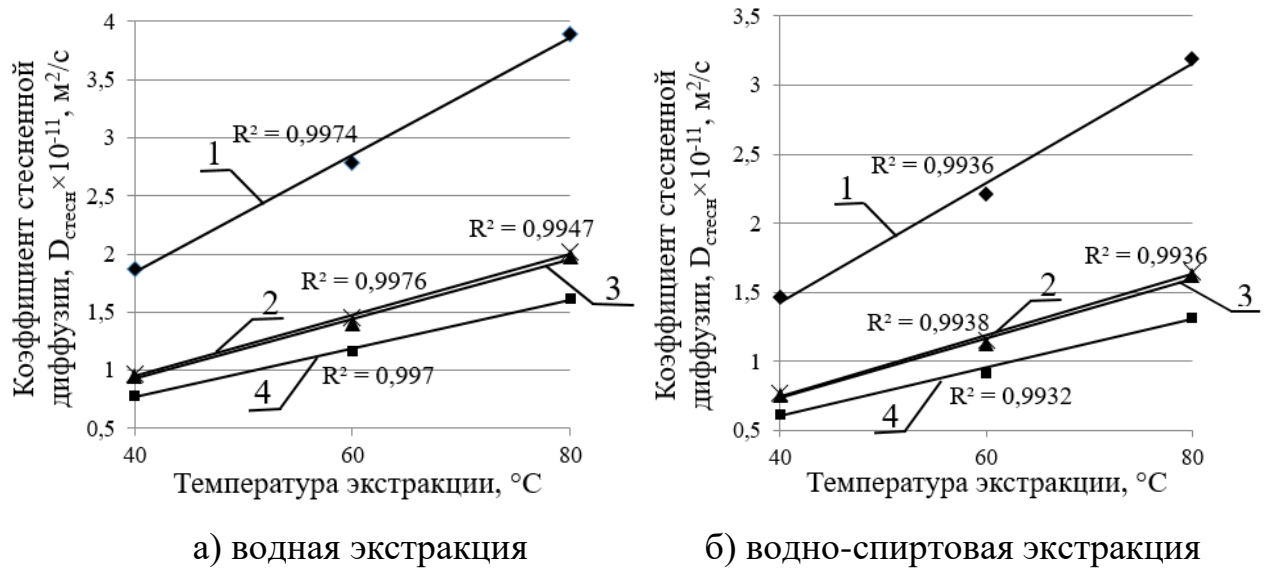


Рисунок 3.19 – Коэффициенты стесненной диффузии ЭВ из неплодовых частей облепихи в экстрагент в зависимости от температуры: 1 – листья; 2 – побеги; 3 – кора; 4 – древесная часть

Полученные результаты по значениям вышерассмотренных коэффициентов использованы для решения уравнений математической модели.

3.2.6 Исследование процесса предварительного замораживания исходного сырья как метода повышения эффективности процесса классической экстракции

Существует множество способов интенсификации экстрагирования растительного сырья. Однако любые способы ведут к увеличению затрат для их использования в промышленных масштабах. При сборе ягод облепихи на производстве используется предварительная заморозка ветвей, которая приводит к быстрому сбору ягод без их повреждения. В связи с этим необходимо рассмотреть влияние процесса замораживания на выход биологически активных веществ из неплодовых частей облепихи.

Ветви облепихи после срезки еще сохраняют свою влажность, поэтому

замораживание с образованием крупных кристаллов льда способствует разрыву растительных оболочек и повреждению клеточной структуры. Это увеличивает массообмен и выход экстрактивных веществ. Для оценки влияния процесса предварительного замораживания на эффективность последующего процесса экстракции были проведены исследования по определению продолжительности заморозки на выход БАВ. Неплодовые части облепихи после замораживания представлены рисунке 3.20.



а) побеги



б) древесина



в) листья



г) кора

Рисунок 3.20 – Неплодовые части облепихи после замораживания

Исследования проходили при температуре 60 °С, в качестве растворителя выступала дистиллированная вода, а также 40%-ый водный раствор этанола. Замораживание сырья происходило в морозильной камере при следующих параметрах: температура среды -18 °С, скорость охлаждения 0,1 – 0,3 см/ч, время охлаждения 60 минут.

Результаты экстракции неплодовых частей облепихи без стадии

замораживания и с предварительным замораживанием сырья представлены на рисунке 3.21.

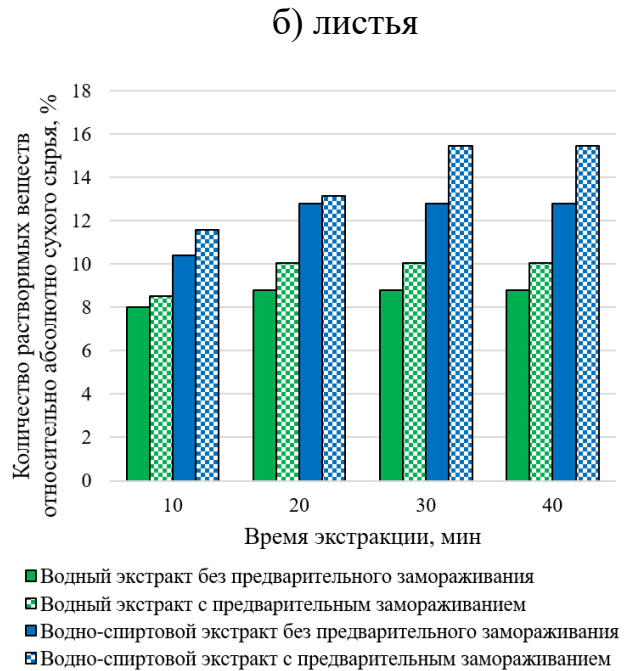
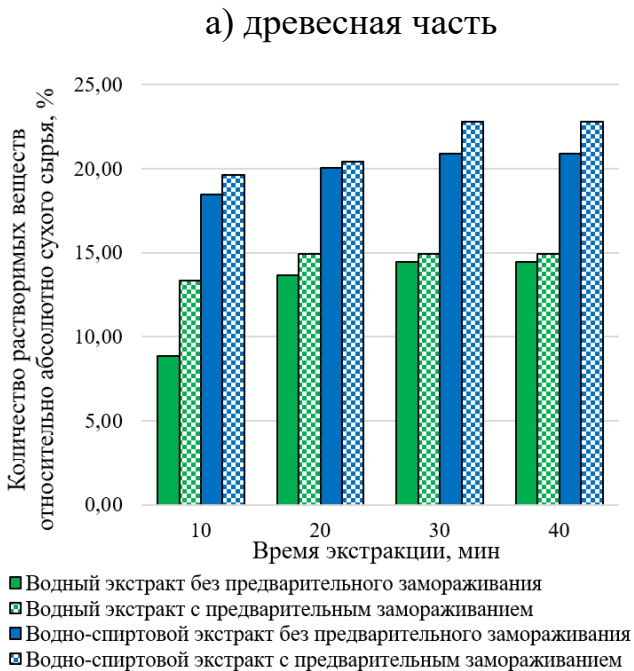
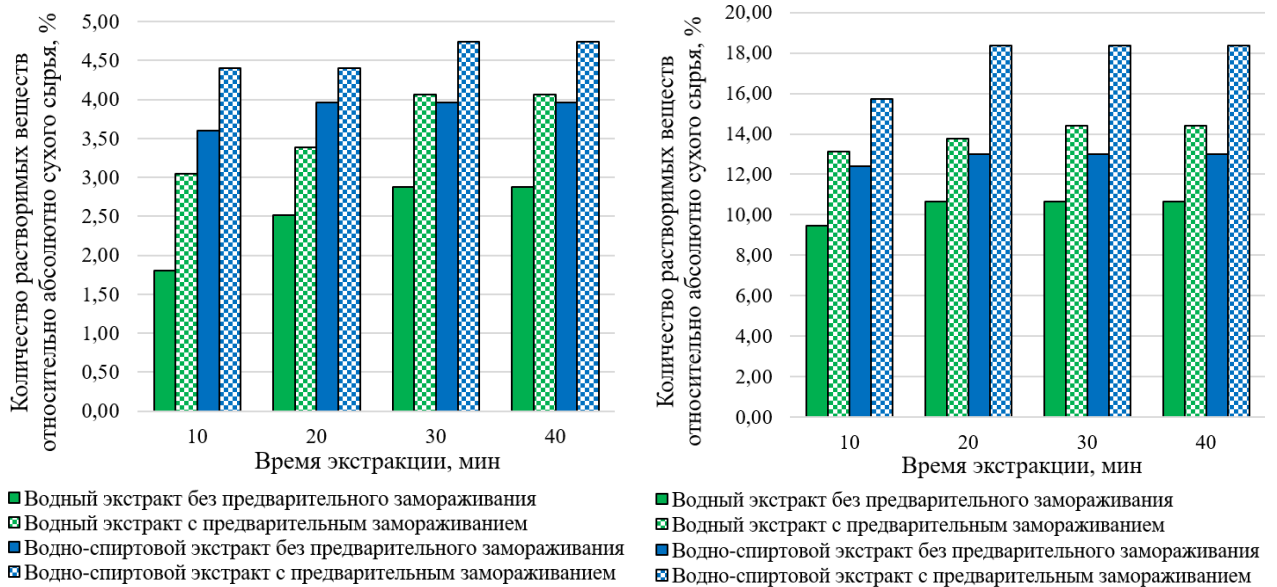


Рисунок 3.21 – Влияние предварительного замораживания на выход экстрактивных веществ из неплодовых частей облепихи

Как видно из графика предварительное замораживание древесной части облепихи (рисунок 3.21, а) значительно улучшает показатели по выходу экстрактивных веществ при любой продолжительности процесса. За 10 минут

настаивания дистиллированной водой предварительно замороженного древесного сырья выделилось на 69 % больше экстрактивных веществ, чем без замораживания. А использование водно-спиртового растворителя увеличило выход на 22 %.

Предварительное замораживание листьев облепихи (рисунок 3.21, б) также улучшает показатели по выходу экстрактивных веществ вне зависимости от продолжительности экстракции. При водной экстракции с предварительным замораживанием за 10 минут выделилось на 38 % больше ЭВ, чем без замораживания. В случае водно-спиртовой экстракции в течение 30 и 40 минут выход целевых компонентов увеличился на 41 % при использовании стадии предварительной заморозки сырья.

Аналогичные результаты получены и при исследовании коры облепихи (рисунок 3.21, в). При водной экстракции с предварительным замораживанием за 10 минут выделилось на 51 % больше экстрактивных веществ, чем без замораживания. Повышение выхода целевых компонентов на 9 % относительно не замороженного сырья наблюдается и при водно-спиртовом настаивании в течение 30 и 40 минут.

При водной экстракции предварительно замороженных побегов облепихи (рисунок 3.21, г) за 20, 30 и 40 минут количество ЭВ увеличилось на 14 %. В случае водно-спиртовой экстракции в течение 30 и 40 минут использование стадии замораживания позволило увеличить выход веществ на 20 %.

Таким образом можно сделать вывод, что предварительное замораживание сырья способствует увеличению выхода ЭВ от 14 % до 69 % в зависимости от вида неплодовой части облепихи при водной экстракции и от 9 % до 41 % при экстрагировании водно-спиртовым растворителем. Это связано с повреждением клеточных стенок кристаллами льда, что благотворно влияет на экстракцию, интенсифицируя сам процесс. Таким образом, целесообразность предварительного замораживания сырья перед экстракцией очевидна.

3.3. Анализ результатов математического моделирования и экспериментальных исследований процесса экстракции неплодовых частей облепихи с предварительным замораживанием сырья

Для определения рациональных режимных параметров экстрагирования предварительно замороженных неплодовых частей облепихи следует провести моделирование отдельных стадий и сопоставить их с результатами экспериментальных исследований, а также оценить адекватность разработанного математического описания.

3.3.1 Математическое моделирование процесса замораживания неплодовых частей облепихи

Как было ранее установлено, предварительное замораживание сырья значительно увеличивает выход ЭВ. Целью дальнейших исследований являлось определение рациональных параметров стадии замораживания неплодовых частей облепихи посредством математического моделирования.

Моделирование процесса замораживания древесной части облепихи осуществлено решением системы уравнений (2.1) – (2.9) при различных значениях варьируемых параметров, а именно начальных и граничных условиях, температуре и физических параметрах исследуемых образцов.

На рисунке 3.22 представлен профиль распределения температуры по сечению материала в условиях медленного замораживания, позволяющего разрушить структуру материала для последующего экстрагирования.

Расчетные кривые получены для следующих условий: начальная температура материала 20 °С, конечная температура -18 °С, скорость замораживания 0,2 см/ч, температура кристаллизации -2 °С. Шаг по времени составляет 6 минут. Влажность частицы сырья составляла 100 %, то есть капилляры наполнены влагой. Теплофизические свойства материала учитывались в расчетах для воды ($\lambda_{\text{в}}=0,556$ Вт/м·К; $C_{\text{в}}=4,19$ Дж/кг·К) и льда

($\lambda_{л}=2,330 \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$; $C_{л}=2,09 \text{ Дж/кг}\cdot\text{К}$; $r_{л}=330000 \text{ Дж/кг}$) в зависимости от фазового состояния частицы. Средняя плотность частицы $\rho=698 \text{ кг/м}^3$.

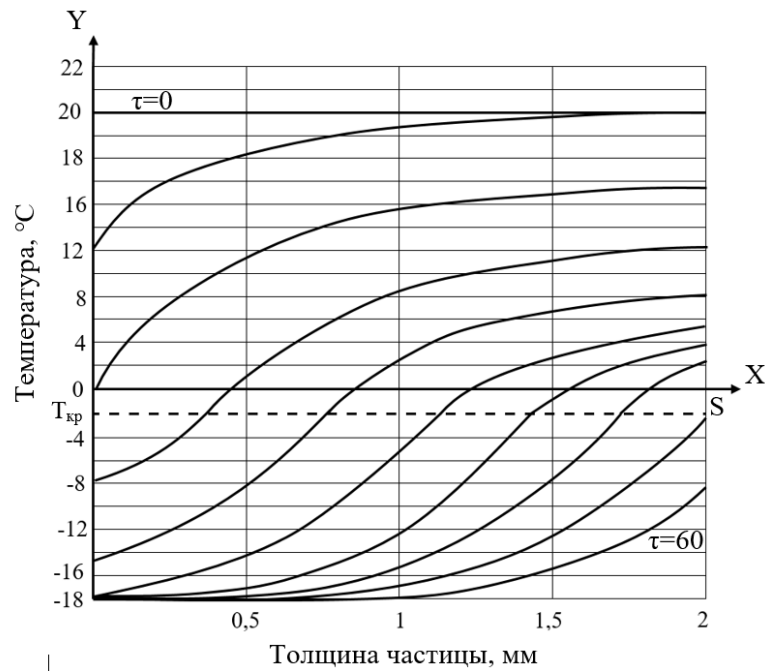


Рисунок 3.22 – Температурные поля в частице в различные моменты времени при замораживании

Анализ температурного поля в процессе замораживания древесной части облепихи показывает, что в начальный период времени температура материала по сечению соответствует первоначальной. С понижением температуры среды температура поверхности материала ($x=0$) начинает падать, при этом температура в центре материала остается неизменной, равной начальной ($S=T_{н}$). Вследствие возникающего градиента температуры посредством теплопроводности тепло из центра материала переходит к поверхности, а затем в окружающую среду. При достижении температуры поверхности частицы критического значения, происходит фазовое превращение влаги в материале в лед и на поверхности сырья начинает образовываться промерзший слой. Таким образом в рассматриваемой частице образуется мерзлая и влажная зоны, между которыми находится граница фазового перехода. С течением времени величина зоны промерзания ξ_3 увеличивается и достигает центра частицы.

Поле температур в частице подчиняется одномерному дифференциальному уравнению теплопроводности, при этом характер изменения температур в обеих зонах отличается вследствие различных теплофизических характеристик льда и воды.

Далее осуществлено математическое моделирование процесса быстрого замораживания влажного материала в случае переработки плодов с целью сохранения их структуры [5]. На рисунке 3.23 представлены расчетные температурные кривые для условия быстрого замораживания со скоростью 5 см/ч. Другие параметры процесса аналогичны вышеописанным. Шаг по времени составляет 9 секунд.

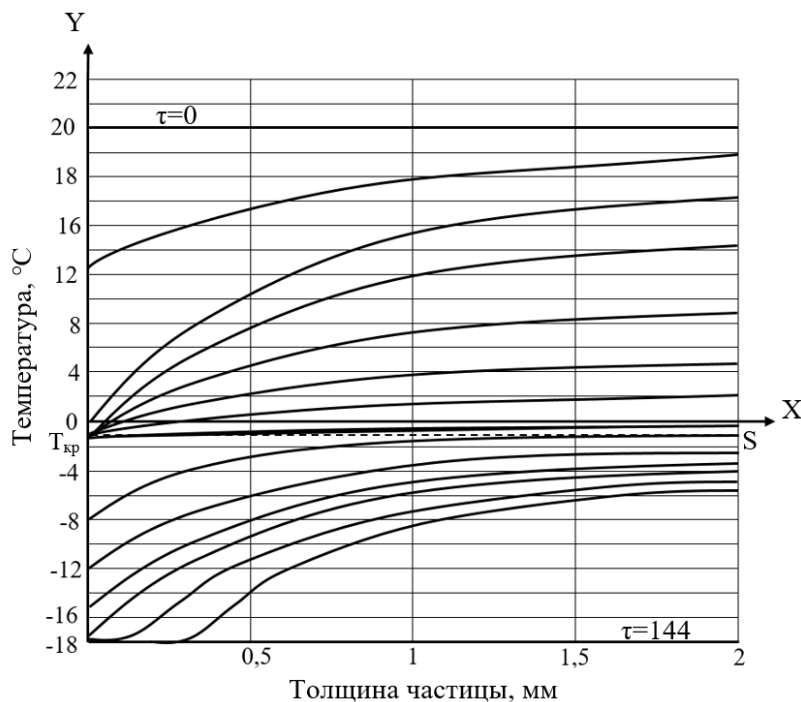


Рисунок 3.23 – Температурное поле по сечению частицы при двухступенчатом понижении температуры

Установлено, что в этом случае целесообразно применить двухступенчатое понижение температуры: первоначальное переохлаждение и последующее замораживание. На первом этапе необходимо равномерно охладить материал по сечению до температуры -1 °C. После чего необходимо произвести резкий переход через температуру кристаллизации с понижением

температуры до $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$, что обеспечит равномерное замораживание материала с сохранением его структуры (рисунок 3.23). В этом случае продолжительность стадий переохлаждения и замораживания составила по 72 секунды.

Математическое моделирование локального изменения температуры по сечению частицы позволило получить расчетные кривые положения границы зоны замораживания с течением времени для частиц различной толщины (рисунок 3.24).

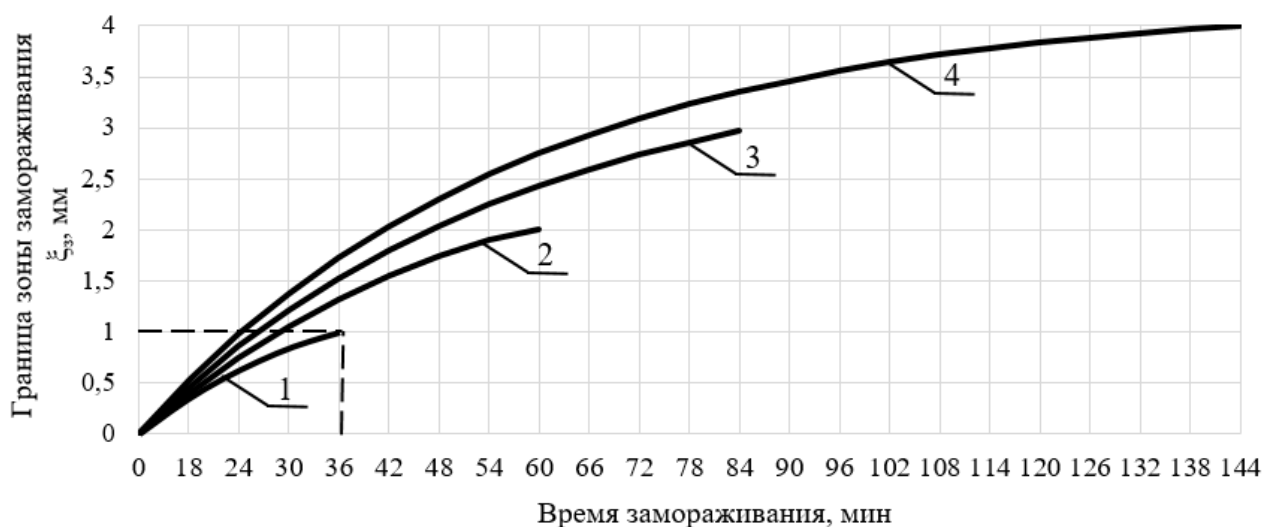


Рисунок 3.24 – График изменения границы зоны замораживания с течением времени для частиц различной толщины: 1 – толщина $S=1$ мм; 2 – толщина $S=2$ мм; 3 – толщина $S=3$ мм; 4 – толщина $S=4$ мм

При моделировании учитывалось, что частица рассматривается как симметричная пластина толщиной S от центра до поверхности. Таким образом, общая толщина всей частицы составляет $2S$.

Анализ графика показывает, что чем больше древесные частицы, тем требуется большее время для замораживания. Так древесная частица, имеющая толщину до центра $S=1$ мм или общую толщину $2S=2$ мм, замораживается за 36 минут; $2S=4$ мм – за 60 минут, $2S=6$ мм – за 84 минуты, $2S=8$ мм – за 144 минуты.

Обработка результатов моделирования, представленных на рисунке 3.24, позволила получить зависимость (рисунок 3.25) изменения

продолжительности замораживания древесной частицы в зависимости от толщины частицы S (равной половине толщины всей частицы). На графике 3.25 точками указаны расчетные значения, сплошными линиями – аппроксимированные значения.

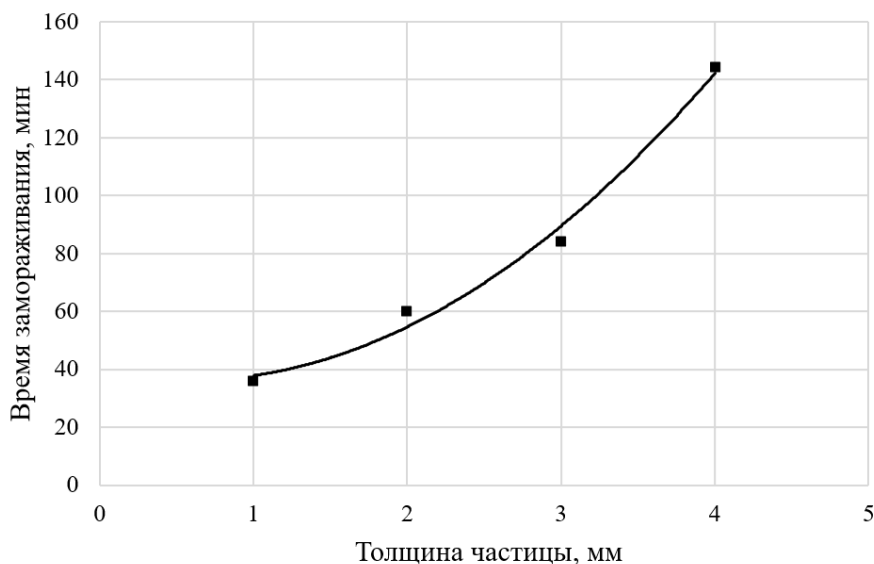


Рисунок 3.25 – График продолжительности замораживания в зависимости от толщины частицы растительного сырья

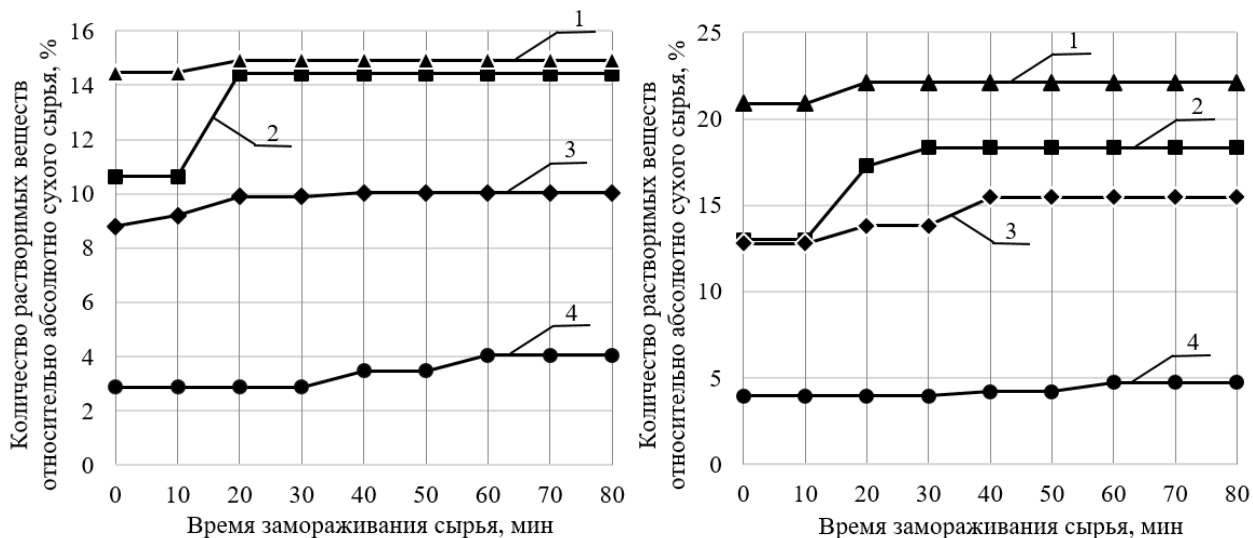
Представленная зависимость может быть использована для определения продолжительности замораживания для частиц любого размера.

На графиках (рисунок 3.26, а, б) представлены результаты экспериментальных исследований по определению продолжительности замораживания отдельных неплодовых частей облепихи (коры, листьев, побегов и древесной части) для более эффективного извлечения экстрактивных веществ.

Данные приведены для водной (рисунок 3.26, а) и водно-спиртовой (рисунок 3.26, б) экстракции при следующих условиях: температура замораживания $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$; скорость замораживания $0,2\text{ см/ч}$; размер частиц 4 мм ; температура экстракции $60\text{ }^{\circ}\text{C}$; гидромодуль $1:10$. Выход экстрактивных веществ определялся после 30 минут экстрагирования.

Согласно графику (рисунок 3.26, а), в первые 10 минут замораживания

выход ЭВ не изменяется. Начиная с 20-ой минуты увеличивающиеся кристаллы льда внутри материала начинают разрушать его структуру и наблюдается незначительное увеличение выхода веществ.



а) водная экстракция

б) водно-спиртовая экстракция

Рисунок 3.26 – Зависимость выхода ЭВ при экстракции неплодовых частей облепихи от продолжительности замораживания сырья: 1 – кора; 2 – листья; 3 – побеги; 4 – древесная часть

Для листьев и коры достаточно 20 минут замораживания, чтобы достичь максимального выхода в процессе водной экстракции. В силу высокой плотности побегов и древесной части продолжительность замораживания для них увеличивается и составляет, соответственно, 40 и 60 минут.

При водно-спиртовой экстракции 40%-ым водным раствором этанола (рисунок 3.26, б) целесообразной продолжительностью замораживания для коры, листьев, побегов и древесной части являются, соответственно, 20, 30, 40 и 60 минут. Последующее замораживание в значительной степени не влияет на выход целевых компонентов.

Таким образом установлено, что продолжительность замораживания всех неплодовых частей как в случае водной, так и при водно-спиртовой экстракции, составляет для коры и листьев облепихи 20-30 минут, для побегов – 40 минут, а для древесной части – 60 минут. При экстракции веток облепихи,

содержащих все указанные части, предварительное замораживание должно составлять не менее 60 минут для обеспечения полного замораживания сырья. При увеличении продолжительности замораживания исходного сырья более 60 минут повышения выхода ЭВ не наблюдается.

3.3.2 Математическое моделирование процесса пропитки и оттаивания сырья

Целью математического моделирования данного этапа является определение рациональной температуры экстрагента и эффективной продолжительности стадий пропитки и оттаивания предварительно замороженного сырья.

Посредством решения системы уравнений стадий пропитки и оттаивания замороженного сырья (2.10) – (2.22) и последующего моделирования получен профиль температурного поля по сечению частицы толщиной 4 мм, представленный на графике 3.27.

Расчетные кривые получены при следующих условиях: температура экстрагента 60 °С, экстрагент – дистиллированная вода. В качестве исследуемого материала взята частица древесины облепихи. Шаг – 12 секунд.

В начальный момент времени ($\tau=0$) температура материала соответствует профилю распределения температурного поля к окончанию процесса замораживания. После погружения сырья в нагретый экстрагент температура на поверхности частицы начинает резко увеличиваться до температуры растворителя, однако в центре еще сохраняется отрицательная температура.

С течением времени частица продолжает оттаивать, и температура в центре принимает положительные значения. Условием окончания процесса является равномерный прогрев материала по сечению до заданной температуры экстрагента.

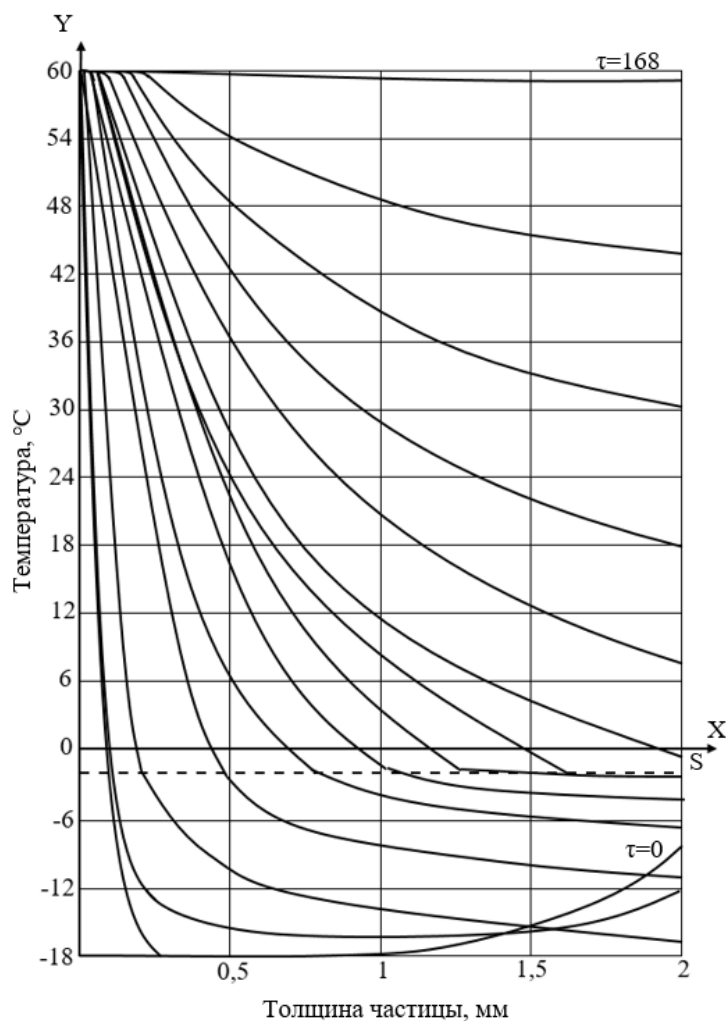


Рисунок 3.27 – Температурные поля в частице в различные моменты времени при пропитке и оттаивании

В результате математического моделирования с использованием данных рисунка 3.27 получены графики изменения глубины зоны оттаивания с течением времени (рисунок 3.28), что позволило рассчитать продолжительность пропитки и оттаивания древесной частицы облепихи в зависимости от ее толщины (рисунок 3.29).

Установлено, что для частиц толщиной 4 мм ($S=2$ мм), которая является наиболее рациональным размером, согласно литературным источникам [88], время оттаивания составляет 168 сек или 2 минуты 48 секунд.

Полученные результаты моделирования могут быть использованы не только для неплодовых частей облепихи, но и для широкого спектра растительного сырья.

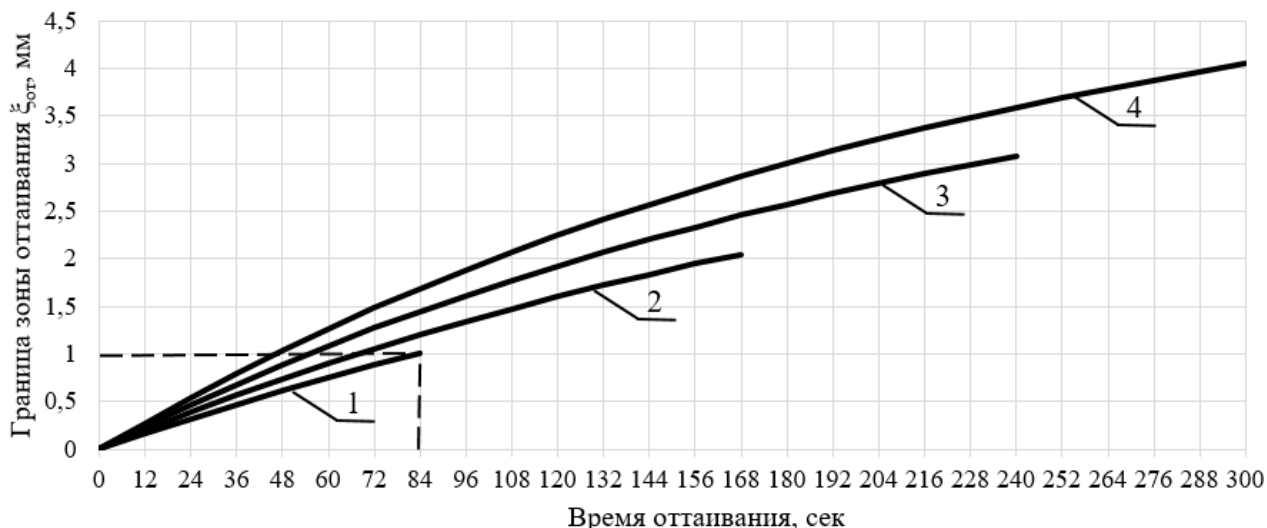


Рисунок 3.28 – График изменения границы зоны оттаивания с течением времени для частиц различной толщины: 1 – толщина $S=1$ мм; 2 – толщина $S=2$ мм; 3 – толщина $S=3$ мм; 4 – толщина $S=4$ мм

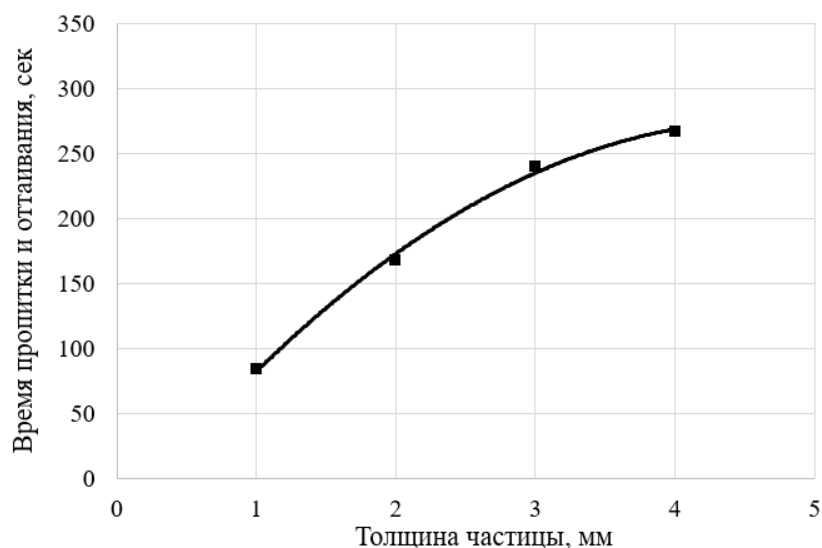
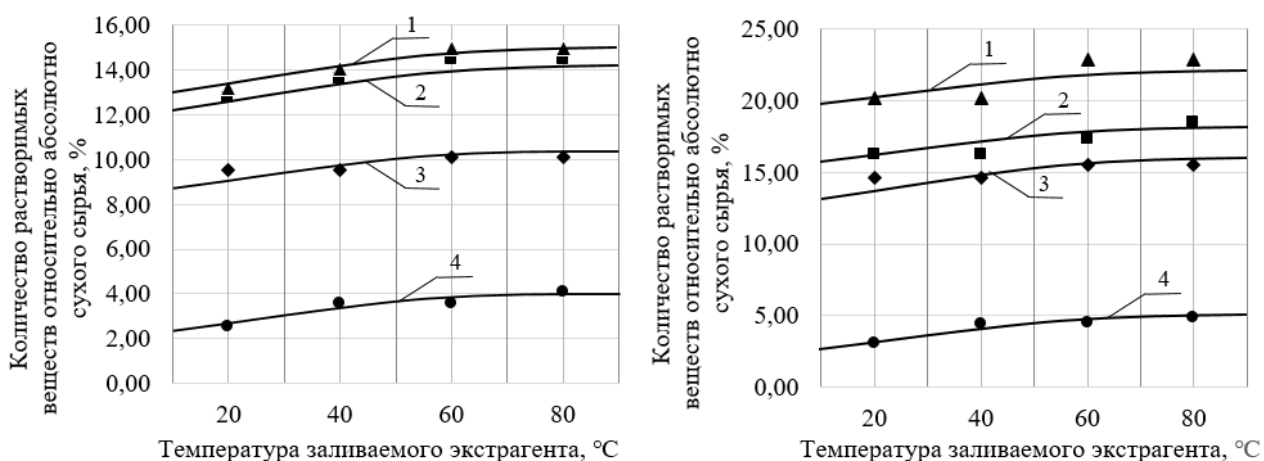


Рисунок 3.29 – График продолжительности пропитки и оттаивания в зависимости от толщины частицы растительного сыра

С целью подтверждения адекватности разработанного математического описания и физической картины процесса были сопоставлены результаты математического моделирования и экспериментальных исследований по определению влияния температуры экстрагента на выход экстрактивных веществ (рисунок 3.30 а, б).

Результаты представлены для следующих условий: экстрагенты – дистиллированная вода и 40%-ый водный раствор этанола; начальная

температура экстрагента – 20, 40, 60 и 80 °С; гидромодуль 1:10; продолжительность экстракции 30 минут, из которых 25 минут отводилось на нагрев экстрагента от 20 до 80 °С в первом случае, 20 минут – на нагрев от 40 до 80 °С во втором случае и 15 минут – на нагрев от 60 до 80 °С в третьем случае. В четвертом случае температура поддерживалась на всем протяжении экстракции при температуре 80 °С. Температура замороженных неплодовых частей облепихи соответствовала температуре охлаждающего агента и составляла -18 °С. На графиках расчетные данные представлены сплошными линиями, а данные экспериментов – точками.



а) водная экстракция

б) водно-спиртовая экстракция

Рисунок 3.30 – Зависимость выхода ЭВ при водной экстракции неплодовых частей облепихи от температуры заливаемого экстрагента: 1 – кора; 2 – листья; 3 – побеги; 4 – древесная часть

Согласно представленным графикам видно, что в процессе пропитки и оттаивания всех частей сырья температура экстрагента влияет на выход ЭВ: чем выше температура, тем выше выход веществ.

При пропитке дистиллированной водой (рисунок 3.30, а) для листьев, коры и побегов облепихи наибольший выход целевых компонентов обеспечивается при начальной температуре растворителя 60 °С с последующим экстрагированием при 80 °С.

В случае пропитки 40%-ым водным раствором этанола (рисунок 3.30, б)

для обеспечения наибольшего выхода ЭВ из коры и побегов облепихи достаточно также 60 °С. Для оттаивания и растворения веществ древесной части облепихи и листьев требуется более нагретый экстрагент (до 80 °С), поскольку древесина имеет более высокую плотность.

Проведенный анализ показал, что для рассматриваемых видов экстракции на стадии пропитки и оттаивания частиц листьев и древесины рационально использовать подогретый экстрагент с температурой 80 °С, что можно объяснить наличием спирторастворимых веществ, требующих повышенной температуры. Для подтверждения данной гипотезы необходимо провести химический анализ получаемых экстрактов, что будет представлено далее. Использование менее нагретого растворителя (20 и 40 °С) для всех видов неплодовых частей облепихи не обеспечивает высокий выход ЭВ.

В ходе проведенных исследований подтверждена адекватность разработанного математического описания стадии пропитки и оттаивания, представленного уравнениями (2.10 – 2.22), поскольку расхождения между расчетными и экспериментальными данными не превышают для водной экстракции – 4 %, для водно-спиртовой экстракции – 5 %.

3.3.3 Математическое моделирование процесса водной и водно-спиртовой экстракции неплодовых частей облепихи

Целью исследований, представленных в данном разделе, является определение рациональной продолжительности стадии экстракции и соответствующего рационального температурного режима для водной и водно-спиртовой экстракции неплодовых частей облепихи.

Решение уравнений (2.23) – (2.38) математического описания позволило осуществить математическое моделирование стадии экстракции и получить кривые локального изменения концентрации экстрактивных веществ по сечению частицы (рисунок 3.31).

Расчетные кривые были получены для частицы ветки облепихи

($2S=4$ мм) при следующих условиях экстрагирования: температура процесса $60\text{ }^{\circ}\text{C}$, экстрагент – 40%-ый водный раствор этанола, гидромодуль 1:10. Шаг – 3 минуты.

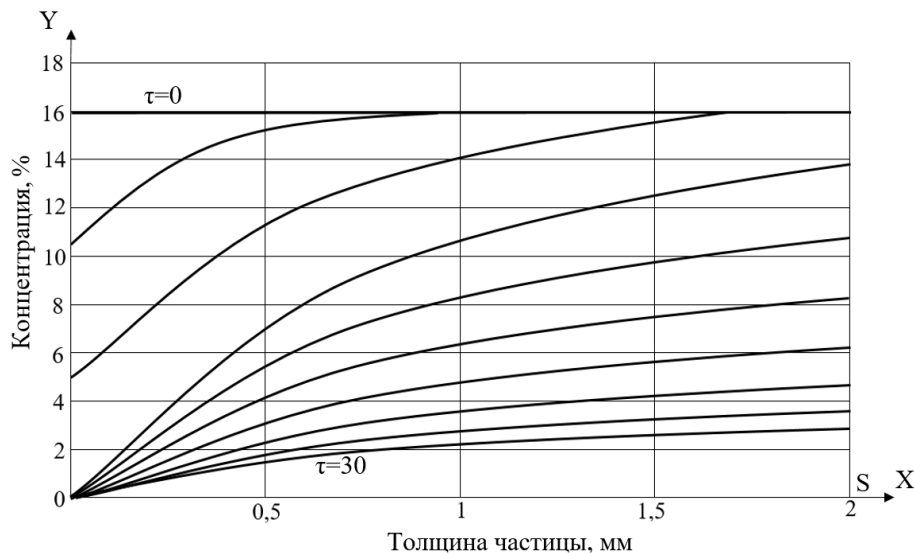


Рисунок 3.31 – Локальное изменение концентрации веществ по сечению частицы растительного материала

В начальный момент времени концентрация ЭВ равномерна по всей глубине частицы. На начальном этапе экстракции БАВ интенсивно извлекаются с поверхности с максимально быстрым падением концентрации. Концентрация в центре частицы в начальный момент времени остается неизменной, а возникающий градиент концентрации обуславливает миграцию экстрактивных веществ к поверхности. С течением времени наблюдается изменение профиля кривых концентрации в центре частицы до минимальных значений.

Для установления адекватности разработанных математических описаний изучаемым процессам и определения рациональных режимных параметров процесса экстрагирования неплодовой части облепихи было произведено сопоставление экспериментальных кинетических кривых концентрации ЭВ в частице с расчетными значениями, полученными обработкой локальных концентраций.

Экспериментальные данные были получены для водной и водно-спиртовой экстракции при следующих параметрах: температура экстракции

40 – 80 °С; продолжительность 10 – 60 минут; гидромодуль 1:10. Результаты исследований представлены в приложении Б.

На рисунке 3.32 представлены кинетические кривые процесса водно-спиртовой экстракции неплодовых частей облепихи, где точками указаны экспериментальные значения, а сплошными линиями результаты, полученные математическим моделированием.

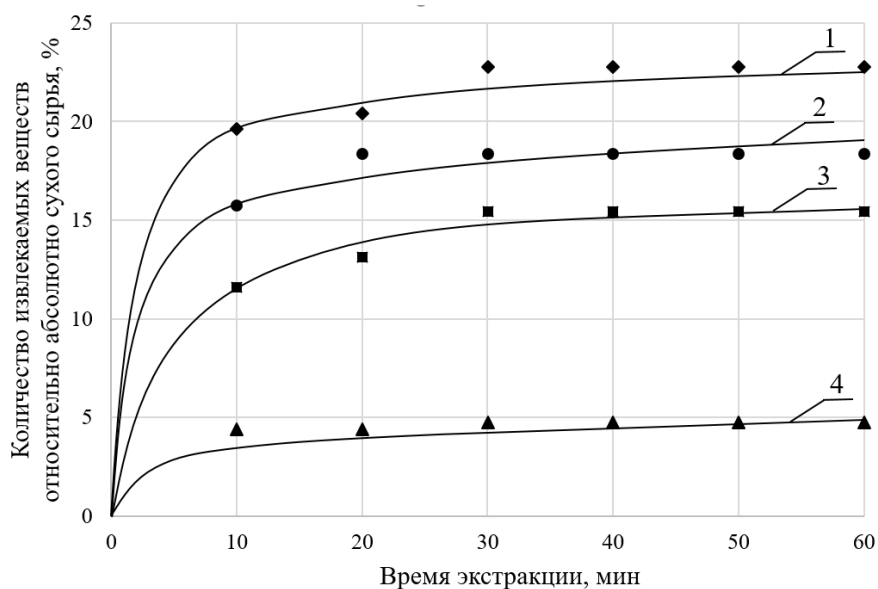


Рисунок 3.32 – Кинетические кривые выхода экстрактивных веществ при экстрагировании неплодовых частей облепихи 40%-ым водным раствором этанола и температуре 60 °С: 1 – кора; 2 – листья; 3 – побеги; 4 – древесная часть

Анализ графика показывает, что в начальный момент времени активный процесс извлечения экстрактивных веществ осуществляется с поверхности материала и обусловлен влиянием коэффициента диффузии веществ через открытые поры материала [136]. Данный характер увеличения выхода экстрактивных веществ определяется для всех исследуемых частей облепихи.

С течением времени глубина извлечения компонентов увеличивается и поэтому скорость извлечения немного падает. Дальнейшее взаимодействие растворителя со всеми веществами клеточных мембран и возникающий градиент концентрации обуславливает диффузию целевых компонентов по капиллярам с растворителем к поверхности и далее в экстрагент. При этом

существует внутренний источник экстрактивных веществ посредством диффузии через стенки пор, что совокупно увеличивает выход экстрактивных веществ. На этом этапе массоперенос обусловлен влиянием как коэффициента стесненной диффузии, так и коэффициента диффузии через стенки пор. С течением времени скорость извлечения падает.

Представленные данные показывают, что при одних и тех же условиях наибольшее количество ЭВ извлекается из коры облепихи (22,77 %). Наименьшее значение выхода веществ из древесины (4,74 %) объясняется ее высокой плотностью и малой пористостью. Средние значения по выходу имеют листья – 18,35 % и побеги – 15,46 %.

Установлено, что рациональная продолжительность экстрагирования при заданных условиях для листьев облепихи составляет 20 минут ввиду ее высокой пористости. Для побегов, древесной части и коры облепихи рациональным временем экстрагирования является 30 минут.

Результаты статистической обработки экспериментальных данных для проверки адекватности разработанного математического описания стадии экстракции по методике [87, 119] представлены в приложении В. Среднеквадратичное отклонение экспериментальных данных от расчетных не превышает 5 %, что подтверждает адекватность математического описания процесса переноса растворенных веществ в порах неплодовых частей облепихи путем молекулярной диффузии, а также истинность найденных физических параметров неплодовых частей облепихи.

Дальнейшим моделированием были определены значения рациональной продолжительности экстрагирования для отдельных неплодовых частей облепихи в зависимости от вида растворителя и температуры (рисунок 3.33).

Представленные графики позволяют определить рациональное время экстрагирования для различных частей облепихи в зависимости от температуры процесса и применяемого экстрагента. Установлено, что в случае использования дистиллированной воды в качестве экстрагента эффективное время экстрагирования для коры и побегов облепихи составляет 20 минут, для

листьев и древесины – 30 минут при температуре процесса 60 °С. При температуре экстракции 40 °С продолжительность извлечения ценных компонентов увеличивается для всех рассматриваемых частей облепихи. Так, для листьев и древесной части облепихи рациональная продолжительность составляет 40 минут, а для коры и побегов – 30 минут. При температуре экстракции 80 °С время процесса сокращается, но не столь существенно.

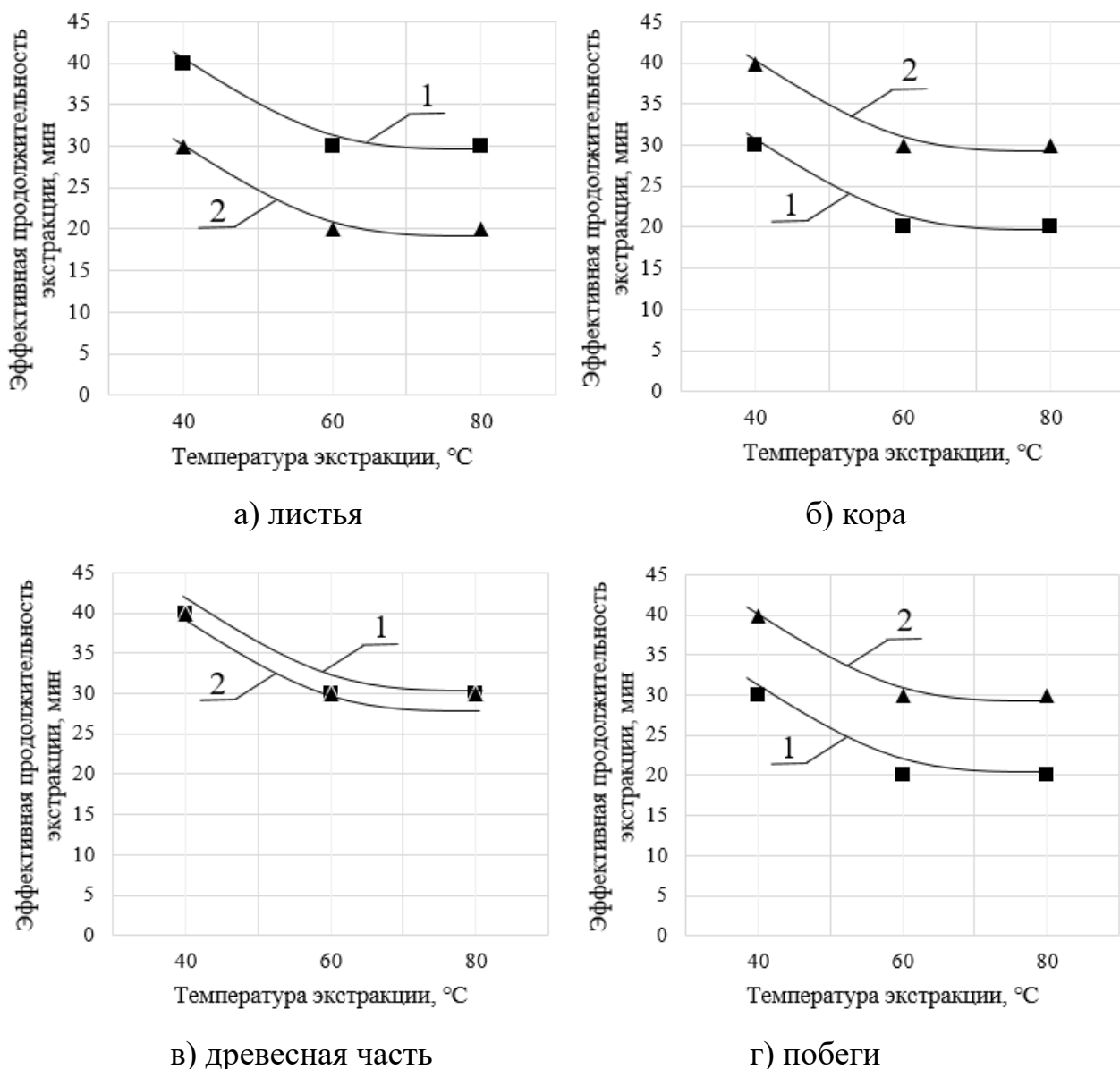


Рисунок 3.33 – Эффективная продолжительность экстрагирования неплодовых частей облепихи в зависимости от температуры экстракции: 1 – водная экстракция; 2 – водно-спиртовая экстракция

Эффективной продолжительностью водно-спиртовой экстракции при

температуре 60 °С для листьев облепихи является 20 минут, а для коры, побегов и древесины – 30 минут. При снижении температуры экстракции до 40 °С рациональная продолжительность экстракции возрастает в среднем на 10 минут. Ведение процесса при 80 °С также не значительно сокращает длительность процесса.

По результатам полученных данных было установлено, что в среднем эффективным временем экстрагирования для всех неплодовых частей облепихи вне зависимости от вида растворителя является 40 минут при экстрагировании с температурой 40 °С и 30 минут – при температурах 60 и 80 °С. Полученные результаты могут быть применены для формирования технологического регламента и аппаратурного оформления процесса экстракции цельных ветвей облепихи.

Таким образом проведенные исследования позволили осуществить математическое моделирование отдельных стадий экстрагирования предварительно замороженных неплодовых частей облепихи, оценить характер протекающих при этом соответствующих процессов, определить рациональные значения продолжительности отдельных этапов и общее время предлагаемого способа экстрагирования при использовании в качестве растворителей дистиллированной воды и 40%-го водного раствора этанола.

Общий процесс экстрагирования при температуре 60 °С предварительно замороженного сырья составляет 90 минут, где 60 минут отводится на замораживание неплодовых частей облепихи, а 30 минут на сам процесс экстракции, из которых 2 минуты и 48 секунд отводится на пропитку, оттаивание и равномерный прогрев замороженного сырья.

Полученные данные могут быть использованы для моделирования процесса экстракции с предварительно замороженным сырьем не только для неплодовых частей облепихи, но и при отработке режимных параметров процесса экстрагирования другого сырья растительного происхождения.

ГЛАВА 4. ПОЛУЧЕНИЕ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ МЕТОДОМ КЛАССИЧЕСКОЙ ЭКСТРАКЦИИ ИЗ ПРЕДВАРИТЕЛЬНО ЗАМОРОЖЕННОГО СЫРЬЯ

Результаты проведенных теоретических и экспериментальных исследований показали эффективность предварительного замораживания неплодовых частей облепихи в процессе классической экстракции настаиванием. Это дает основание для промышленного использования предлагаемого способа получения биологически активных веществ из неплодовых частей облепихи, что позволит решить не только проблему комплексного использования отходов основной переработки плодов облепихи, но и обеспечит простоту исполнения, дешевизну аппаратного оформления без использования дорогостоящего оборудования, что является приоритетным для малых предприятий узкой специализации.

4.1 Анализ выхода БАВ из неплодовых частей облепихи относительно сезона срезки

Весна и осень являются периодами, когда ветви облепихи подвергаются срезке. Весной облепиха подвергается формирующей обрезке, осенью проводится санитарная обрезка, а также обрезка ветвей для более быстрого сбора ягод. Обычно срезанные ветви направляют на утилизацию, однако в ветвях содержится большое количество биологически активных веществ, которые возможно извлечь и получить экстракты с определенными свойствами.

В связи с сезонностью срезки облепиховых массивов целесообразно рассмотреть количество БАВ, содержащихся в неплодовых частях облепихи. Для анализа количественного состава неплодовых частей в ветке облепихи было проведено исследование, в ходе которого поздней весной на территории республики Татарстан было срезано 15 ветвей облепихи на различных высотах. Аналогичные действия были произведены с осенними ветвями (рисунок 3.1).

Вся неплодовая часть облепихи была вручную сепарирована на листья, побеги, кору и древесную часть. Полученные результаты были усреднены и сведены в диаграмму, представленную на рисунке 4.1.

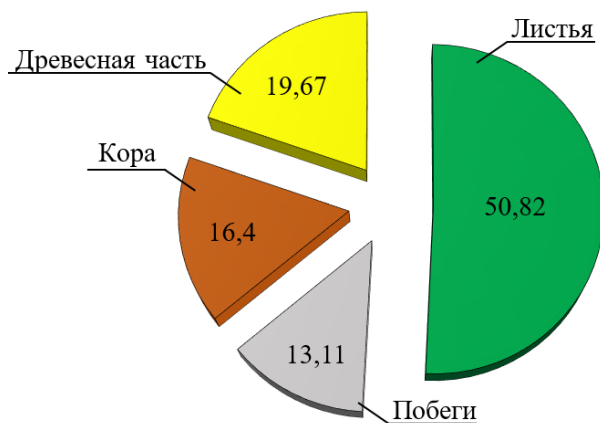


Рисунок 4.1 – Состав веток облепихи, срезанных поздней весной

В результате проведенных исследований было выявлено, что неплодовая часть облепихи, срезанная поздней весной, состоит в среднем из листьев на 50,82 %, из коры на 16,4 %, из побегов на 13,11 % и из древесной части на 19,67 %. Относительно осенних результатов (рисунок 3.1) в весенних ветках облепихи практически в 2 раза больше побегов и на 6,65 % меньше древесной составляющей.

Для анализа зависимости выхода извлекаемых компонентов от сезона срезки были проведены экспериментальные исследования с наиболее эффективными режимными параметрами: растворитель – 40%-ый водный раствор этанола, гидромодуль 1:10, температура экстракции 60 °С при продолжительности 30 минут.

Результаты проведенных исследований представлены на рисунке 4.2. По полученным результатам выхода экстрактивных веществ из неплодовых частей облепихи и исследованиям, приведенным на рисунке 4.1, был рассчитан выход экстрактивных веществ из ветки облепихи, представленный также на рисунке 4.2.

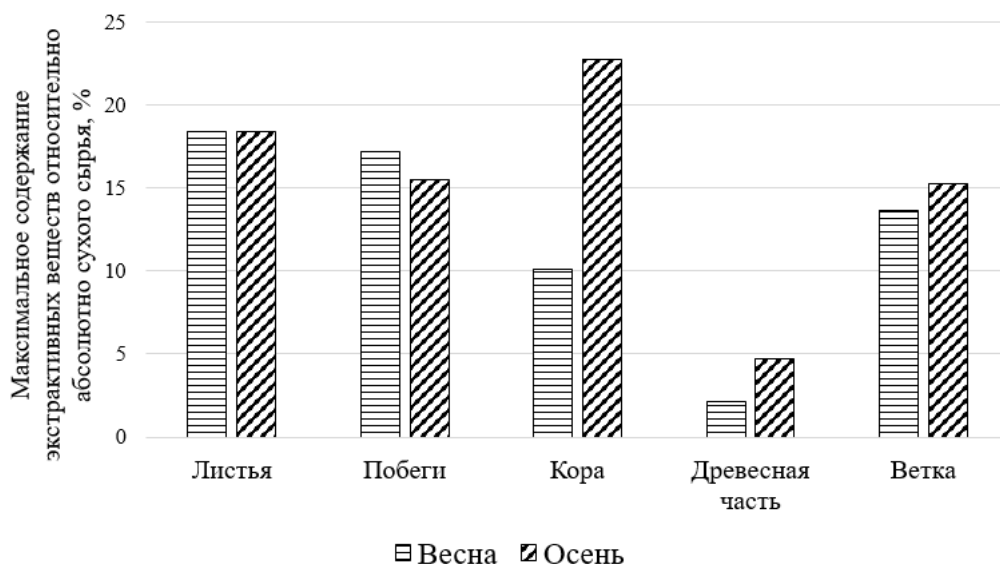


Рисунок 4.2 – Выход экстрактивных веществ в зависимости от сезона срезки

Согласно полученным результатам количество извлекаемых веществ из листьев облепихи не зависит от сезона срезки. Весенние побеги содержат на 11,25 % больше экстрактивных веществ, чем осенние. Это может быть связано с весенним ростом растения и большим количеством молодых побегов. Что касается коры, то количество извлеченных веществ из нее весной на 55,64 % ниже, чем из осенних образцов. Это может быть связано с тем, что к осени большое количество побегов покрываются молодой корой. Такая же ситуация и с древесной частью облепихи: содержание экстрактивных веществ весной на 54,64 % меньше, чем осенью. Это также может быть связано с одревеснением молодых побегов к осени. Сезонный анализ целых ветвей облепихи показал, что весенние ветви облепихи содержат на 10,48 % меньше экстрактивных веществ, чем осенние. Очевидно это связано с осенним созреванием и плодоношением растения.

Таким образом сезон срезки влияет на выход экстрактивных веществ. Экстракция осенних ветвей облепихи является наиболее результативной, обеспечивая повышенный выход экстрактивных веществ ориентировочно на 10 %. Так из 1 кг абсолютно сухих весенних ветвей облепихи извлекается около 136,6 г экстракта, из осенних – 152,7 г. Для получения ценных компонентов исключительно из побегов облепихи рациональным сезоном срезки будет

является весна, из коры и древесной части – осень, на листья сезон срезки не оказывает влияния.

4.2 Анализ состава сухих экстрактов неплодовых частей облепихи, полученных предлагаемым способом

Аналитическая химия включает в себя качественный и количественный анализ. В первую очередь определяется качественный состав экстрактов, то есть выявляется природа ценных компонентов, имеющих в их составе. Далее определяется количественный состав, то есть определяют их количественное соотношение в рассматриваемом экстракте.

Для определения химического состава сухих экстрактов неплодовых частей облепихи, полученных классическим настаиванием с предварительно замороженным сырьем, было проведено исследование с помощью газовой хромато-масс-спектрометрии на оборудовании, которое изображено на рисунке 4.3.



Рисунок 4.3 – Хроматограф: Хроматэк-Кристалл 9000

Исследования были проведены с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Наноматериалы и нанотехнологии» при ФГБОУ ВО «КНИТУ».

По результатам исследования (приложение Г) было обнаружено, что все

неплодовые части содержат широкий спектр химических соединений, который требует подробного рассмотрения.

4.2.1 Анализ химического состава сухих экстрактов листьев облепихи

Анализ химического состава полученных предлагаемым способом экстрактов показал, что из листьев облепихи извлекается 66 различных химических элементов, которые были сгруппированы и отражены в таблице 4.1. Результаты представлены для водной и водно-спиртовой экстракции (40%-ый водный раствор этанола) при различных температурах процесса.

Таблица 4.1 – Результаты анализа химического состава сухих экстрактов листьев облепихи

№ п/п	Химический состав	Водная экстракция			Водно-спиртовая экстракция		
		40 °С	60 °С	80 °С	40 °С	60 °С	80 °С
		Содержание БАВ, %			Содержание БАВ, %		
1	Алканы	0,041153	0	0,014859	0,022681	0	0,35815
2	Альдегиды	0	0	0,08965	0	0	0
3	Амиды	0,19239	0	0	0,0038	0	0
4	Арены	0	0,03259	0,40598	0,03526	0	0
5	Бензолы	0,026099	0,015970	0,050214	0	0,023052	0,051699
6	Гексозы	0	0	0,13462	0	0	0
7	Гликозиды	0,49525	0,43914	0,01142	0,35969	0,33414	0,30793
8	Гликозиламины	0	0	0	0,011778	0	0
9	Дисахариды	0,041993	0,104628	0,085206	0,060172	0	0
10	Карбоновые кислоты	0	0	0	0,173304	0,074907	0
11	Кетоны	0,33188	0,35108	0,44068	0	0	0
12	Лактоны	0	0	0	0	0,091264	0,41407
13	Многоатомные спирты	4,04293	2,95330	32,94349	21,70346	60,744	85,96196
13.1	<i>в т.ч. Инозитол</i>	0	0	29,248	21,64519	60,744	85,8935
14	Моносахариды	67,808	77,6909	52,6438	66,663421	35,011192	3,4078
14.1	<i>в т.ч. 3-О-метил-D-глюкоза</i>	64,048	75,211	49,828	63,068	32,508	0
15	Нафтены	0	0,18641	0	0	0	0
16	Нитрилы	0	0	0,014966	0	0	0
17	Одноосновные полигидроксикарбоновые кислоты	0	0	0	0,1061	0	0
18	Оксиды	0	0,01275	0	0	0	0
19	Олигосахариды	1,33910	0,75882	1,1013	1,6698	0,70649	0,58427
20	Пиранозы	0,263406	0	0,10872	0,11415	0,033815	1,8055
21	Пираны	0,16267	0,07383	0,09265	0,03042	0,09771	3,10417
22	Спирты	0,28447	0,22011	0,40913	0	0,16684	0,5192
23	Трисахариды	0	0,05721	0	0	0,26127	0
24	Фенолы	0,112971	0,01251	0,119708	0,055279	0,098363	0,239627
25	Фураны	24,74058	17,09088	10,73174	8,96764	1,87681	3,20804
26	Эфиры	0,11796	0	0,056496	0,022548	0,48047	0,037735

Было выявлено, что водная экстракция является наиболее подходящим

способом извлечения таких компонентов, как амины, гликозиды и фураны при температуре 40 °С; дисахариды, моносахариды, нафтены и оксиды при температуре 60 °С; альдегиды, арены, гексозы, кетоны и нитрилы при температуре 80 °С. Использование дистиллированной воды в качестве растворителя с определенной температурой экстракции позволяет извлекать наибольшее количество вышеописанных соединений. При этом необходимо отметить, что альдегиды, гексозы, кетоны, нафтены, нитрилы и оксиды извлекаются исключительно при водной экстракции.

При экстракции 40%-ым водным раствором этанола извлекается наибольшее количество таких компонентов, как гликозиламины, олигосахариды, карбоновые и одноосновные полигидроксикарбоновые кислоты при температуре 40 °С; трисахариды и эфиры при температуре 60 °С; алканы, бензолы, лактоны, многоатомные спирты, пиранозы, пираны, спирты и фенолы при температуре 80 °С. При этом водной экстракцией не извлекались гликозиламины, лактоны, карбоновые и одноосновные полигидроксикарбоновые кислоты.

Можно сделать вывод, что вид экстракции (водная и водно-спиртовая) и температура (40, 60 и 80 °С) оказывают значительное влияние на выход исследуемых компонентов. Каждый компонент имеет свою специфическую зависимость от этих факторов. Полезность компонентов определяет их применение в различных отраслях, таких как пищевая, фармацевтическая и в производстве химических веществ.

Помимо этого, было установлено, что в сухих экстрактах листьев облепихи, полученных водной экстракцией, преобладают моносахариды, а именно моносахарид 3-О-метил-Д-глюкоза.

В сухих экстрактах листьев облепихи, полученных водно-спиртовой экстракцией, преобладают многоатомные спирты, а именно инозитол. В связи с этим данные компоненты требуют более детального рассмотрения в области применения и рационального режима экстракции.

4.2.2 Анализ химического состава сухих экстрактов коры облепихи

По результатам химического анализа сухих экстрактов коры облепихи было выявлено, что кора содержит около 13 различных химических элементов, которые были сгруппированы и представлены в таблице 4.2.

Таблица 4.2 – Результаты количественного химического анализа сухих экстрактов коры облепихи

№ п/п	Химический состав	Водная экстракция			Водно-спиртовая экстракция		
		40 °С	60 °С	80 °С	40 °С	60 °С	80 °С
		Содержание БАВ, %			Содержание БАВ, %		
1	Амины	0	1,57	1,9692	0	0	0
2	Гексозы	0	0	0	0	1,9992	0
3	Гликозиды	20,28300	0	0	0	0	0
4	Индолы	0	0	0	0	17,05	0
5	Многоатомные спирты	0	0	0	0	14,137	0
6	Моносахариды	72,271	98,43	80,5378	89,335	59,685	100
6.1	<i>в т.ч. 3-О-метил-D-глюкоза</i>	<i>72,271</i>	<i>78,034</i>	<i>57,682</i>	<i>78,869</i>	<i>59,685</i>	<i>91,496</i>
7	Одноосновные полигидроксикарбоновые кислоты	5,2378	0	13,781	6,7698	0	0
8	Олигосахариды	0	0	0	2,0031	0	0
9	Пираны	2,2077	0	2,455	1,8925	0	0
10	Фенолы	0	0	0	0	7,1288	0
11	Циклоны	0	0	1,2567	0	0	0

Было выявлено, что в водных экстрактах содержится наибольшее количество следующих соединений: гликозидов при 40 °С процесса экстракции; аминов, одноосновных полигидроксикарбоновых кислот, пиранов и циклонов – при 80 °С. При этом, используя в качестве растворителя дистиллированную воду, не удалось извлечь такие компоненты, как гексозы, индолы, многоатомные спирты, олигосахариды и фенолы.

Водно-спиртовая экстракция подходит для извлечения олигосахаридов при температуре 40 °С; гексоз, индол, многоатомных спиртов и фенолов – при 60 °С; моносахаридов – при 80 °С, так как именно при таких режимных параметрах извлекается наибольшее количество веществ. Водно-спиртовым раствором не извлекались амины, гликозиды и циклоны.

Полезность тех или иных компонентов зависит от их химических свойств и потенциала применения. Например, гликозиды, гексозы и

моносахариды могут быть использованы в пищевой промышленности для придания сладости и текстуры продуктам, а полигидроксикарбоновые кислоты могут найти применение в фармацевтике и косметике. Оценка полезности компонентов должна основываться на дополнительных исследованиях и требует более подробного анализа.

На основе проанализированных данных можно сделать вывод, что в сухих экстрактах коры облепихи, в основном, преобладают моносахариды, а именно моносахарид 3-О-метил-D-глюкоза.

4.2.3 Анализ химического состава сухих экстрактов побегов облепихи

По результатам химического анализа сухих экстрактов побегов облепихи было выявлено, что побеги содержат более 50 химических элементов, которые были сгруппированы и представлены в таблице 4.3.

Таблица 4.3 – Результаты количественного химического анализа сухих экстрактов побегов облепихи

№ п/п	Химический состав	Водная экстракция			Водно-спиртовая экстракция		
		40 °С	60 °С	80 °С	40 °С	60 °С	80 °С
		Содержание БАВ, %			Содержание БАВ, %		
1	Алканы	0,082882	0,21727	0	0,90101	0,45228	0
2	Альдогексозы	0	0	0	4,4915	0	0
3	Амиды	0	0	0,15201	0,14632	0	0
4	Белки	0	0,13956	0	0	0	0
5	Гексозы	0	0	0,48812	0	0	0
6	Гликозиды	0	0	0,045641	0	0	0
7	Карбоновые кислоты	2,29018	0	0,1485	0	0	0
8	Многоатомные спирты	0,89339	0,30023	0,496706	0,127284	0	0
9	Моносахариды	84,1484	90,84856	87,2126	88,1009	97,659570	100
9.1	<i>в т.ч. 3-О-метил-D-глюкоза</i>	76,452	76,974	75,028	79,374	89,35	98,519
10	Одноосновные полигидроксикарбоновые кислоты	0,18564	0,71768	0	0	0	0
11	Олигосахариды	3,7101	5,7944	5,5653	2,064	0	0
12	Пираны	0,58954	1,1341	0,20979	1,0266	0,59209	0
13	Полиены	0,24274	0	0	0	0	0
14	Спирты	1,2389	0	3,1374	0	0	0
15	Фенолы	0	0	0,025265	0	0	0
16	Фураны	0,7096	0,55204	2,449548	0,561107	0,69662	0
17	Эфиры	5,908649	0,29568	0,069192	2,581	0,59925	0

Анализ представленных данных показал, что во всех экстрактах побегов облепихи превалирует моносахарид 3-О-метил-D-глюкоза. Кроме этого, при водной экстракции извлекаются такие компоненты, как карбоновые кислоты, многоатомные спирты, полиены и эфиры при температуре 40 °С; белки, одноосновные полигидроксикарбоновые кислоты, олигосахариды и пираны – при 60 °С; амиды, гексозы гликозиды, спирты, фенолы и фураны – при 80 °С. Не извлекаются водной экстракцией из побегов облепихи альдогексозы.

Водно-спиртовая экстракция побегов облепихи рациональна для извлечения алканов и альдогексоз при температуре 40 °С и моносахаридов при 80 °С, так как при таких условиях выделяется наибольшее количество рассмотренных соединений. Из побегов облепихи водно-спиртовым раствором не извлекаются белки, гексозы, гликозиды, полиены, спирты, фенолы, карбоновые и одноосновные полигидроксикарбоновые кислоты.

4.2.4 Анализ химического состава сухих экстрактов древесной части облепихи

Анализа химического состава сухих экстрактов древесной части показал наличие около 19 различных химических элементов, перечень которых представлен в таблице 4.4.

Как показал анализ, в сухих экстрактах древесной части облепихи, в основном превалируют моносахариды, а именно моносахарид 3-О-метил-D-глюкоза, наличие которого превалирует и во всех других неплодовых частях облепихи.

Выход олигосахаридов, пиранов и фуранов был зафиксирован при экстрагировании древесной части облепихи дистиллированной водой при температурах 40, 60 и 80 °С, соответственно. Водной экстракцией не извлекались бензолы, фенолы и эфиры.

Водно-спиртовая экстракция является рациональным способом извлечения моносахаридов при температуре 40 °С, амидов, индол и

многоатомных спиртов – при 60 °С, бензолов, одноосновных полигидроксикарбоновых кислот, фенолов и эфиров – при 80 °С.

Таблица 4.4 – Результаты количественного химического анализа сухих экстрактов древесной части облепихи

№ п/п	Химический состав	Водная экстракция			Водно-спиртовая экстракция		
		40 °С	60 °С	80 °С	40 °С	60 °С	80 °С
		Содержание БАВ, %			Содержание БАВ, %		
1	Амиды	1,5026	1,876	0,55372	0	10,093	0
2	Бензолы	0	0	0	0	0	1,8503
3	Индолы	0,18168	0	0	0	5,7499	5,3498
4	Многоатомные спирты	0	3,4093	0	0	13,6551	9,7218
5	Моносахариды	80,85967	80,15411	88,119	95,3594	64,7183	71,8756
5.1	<i>в т.ч. 3-О-метил-D-глюкоза</i>	<i>68,777</i>	<i>68,154</i>	<i>75,408</i>	<i>87,75</i>	<i>54,38</i>	<i>62,375</i>
6	Одноосновные полигидроксикарбоновые кислоты	3,7494	0	2,7517	2,5034	3,4498	7,7093
7	Олигосахариды	12,301	11,758	6,8658	1,0223	0	0
8	Пираны	1,40453	2,8019	1,56231	1,115	2,333	1,8627
9	Фенолы	0	0	0	0	0	0,58073
10	Фураны	0	0	0,14798	0	0	0
11	Эфиры	0	0	0	0	0	1,0496

Согласно полученным результатам можно сделать вывод, что неплодовые части облепихи богаты биологически активными компонентами. При этом установлено наибольшее содержание таких компонентов, как 3-О-метил-D-глюкоза во всех исследуемых частях облепихи и многоатомный спирт инозитол, извлекаемый из листьев. В связи с этим необходимо провести более детальный анализ выхода данных компонентов.

4.2.5 Анализ выхода моносахарида 3-О-метил-D-глюкоза из неплодовых частей облепихи

Проведенные исследования (таблицы 4.1-4.4) показали, что во всех неплодовых частях облепихи в большом количестве содержится моносахарид 3-О-метил-D-глюкоза.

Результаты выхода 3-О-метил-D-глюкозы из неплодовых частей облепихи при различных температурных режимах процесса экстракции

представлены графически на рисунке 4.4.

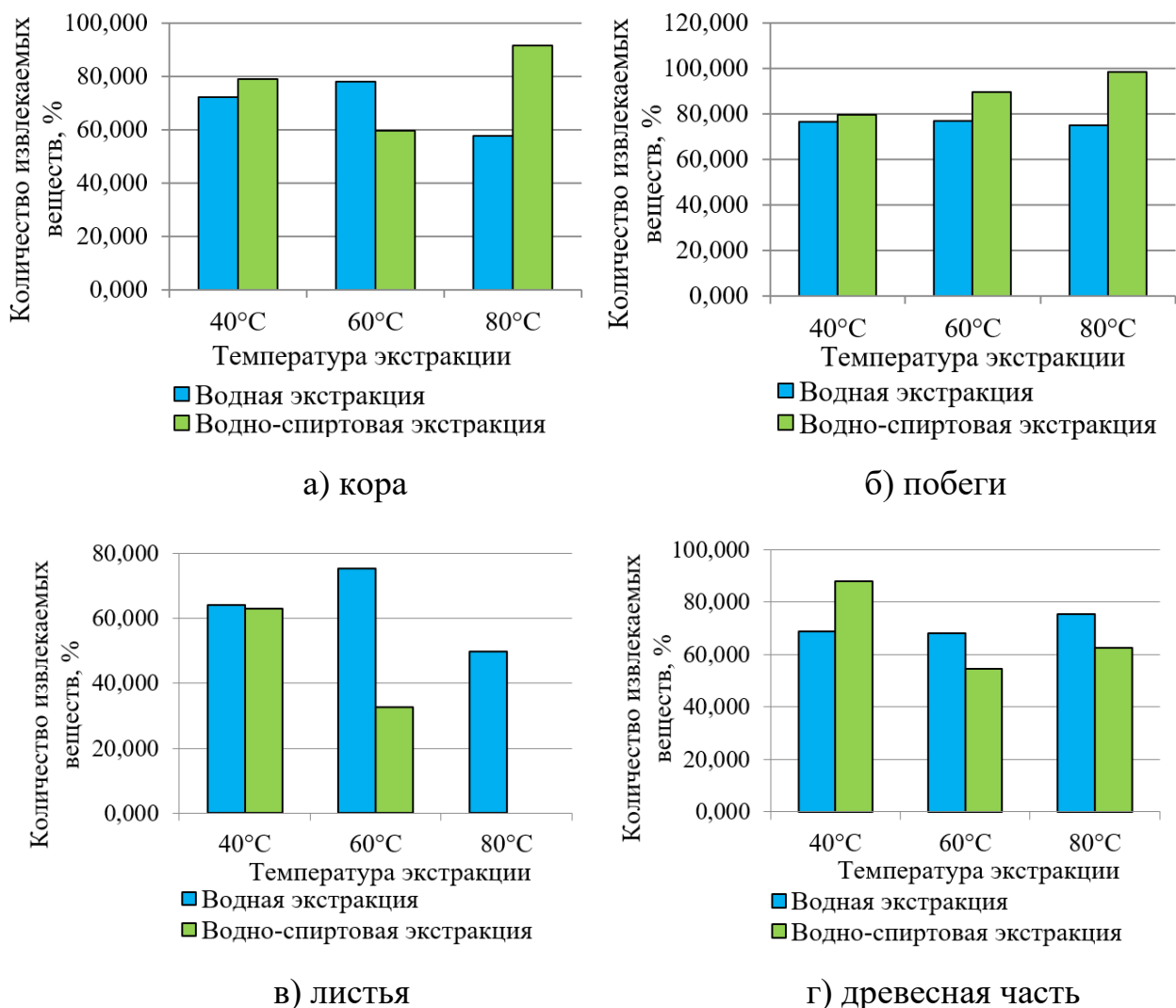


Рисунок 4.4 – Результаты выхода моносахарида 3-О-метил-D-глюкоза из неплодовых частей облепихи в зависимости от температуры процесса экстракции

3-О-метил-D-глюкоза представляет собой аналог глюкозы, который легко транспортируется в большинство клеток, он участвует в регуляции иммунной системы, например, в активации полиморфноядерных лейкоцитов человека. Данный компонент используют для понимания метаболизма глюкозы в головном мозге, а также для обнаружения опухолей.

Установлено, что при водной экстракции коры облепихи рациональной температурой для извлечения моносахарида 3-О-метил-D-глюкоза является 60 °C (рисунок 4.4, а), при этом выход является максимальным по отношению

к другим температурным процессам и составляет более 78 %. При водно-спиртовой экстракции коры возможно увеличение выхода до 91 % при увеличении температуры процесса до 80 °С.

При водной экстракции побегов облепихи (рисунок 4.4, б) наибольшее извлечение 3-О-метил-D-глюкозы наблюдается как при 40 °С, так и при 60 °С. А при водно-спиртовой экстракции рациональной температурой процесса является 80 °С, что позволяет извлечь более 98 % моносахарида.

Результаты выхода 3-О-метил-D-глюкозы из листьев облепихи (рисунок 4.4, в) показывают, что при температуре 60 °С более 75 % исследуемого вещества извлекается посредством водной экстракции. При использовании в качестве экстрагента 40%-ного раствора этилового спирта наибольший выход моносахарида наблюдается уже при 40 °С и составляет более 63 %. Стоит отметить, что чем выше температура процесса водно-спиртовой экстракции, тем меньше извлекается 3-О-метил-D-глюкозы. Так при температуре экстракции 60 °С выход моносахарида снижается до 32 %, а при 80 °С не извлекается.

При водной экстракции древесной части облепихи (рисунок 4.4, г) более 75 % моносахарида 3-О-метил-D-глюкоза извлекается при 80 °С. При водно-спиртовой экстракции уже при температуре 40 °С возможно извлечь исследуемый компонент с выходом более 87 %.

Как показал анализ, температура процесса и вид экстрагента оказывают влияние на выход 3-О-метил-D-глюкозы из различных частей облепихи. Полученные данные могут быть использованы для разработки технологических регламентов производственных процессов экстракции.

4.2.6 Анализ выхода многоатомного спирта инозитол из листьев облепихи

Представленные в таблицах 4.1-4.4 данные показали, что исключительно листья облепихи в большом количестве содержат многоатомный спирт инозитол.

Инозитол – это вещество, которое играет важную роль внутри клеток. Он помогает передавать сигналы между клетками и участвует в работе различных рецепторов, таких как рецепторы инсулина, репродуктивных гормонов, факторов роста и т.д. Более половины белков, связанных с многоатомным спиртом инозитол, необходимы для нормального функционирования сердечно-сосудистой системы, иммунитета и центральной нервной системы. Производные многоатомного спирта инозитол влияют на работу репродуктивной системы и развитие эмбриона. Кроме того, инозитол является важным компонентом для синтеза фолатов, витаминов B5 и PP, а также кальция и магния. Это означает, что он может усиливать их положительный эффект на организм. Из-за всех этих положительных свойств он может быть полезен в акушерско-гинекологической практике. Также инозитол может быть полезен для людей с сахарным диабетом, так как он помогает улучшить чувствительность к инсулину и контролировать уровень глюкозы в крови. В целом, инозитол – важный микронутриент для работы организма.

Результаты выхода инозитола из листьев облепихи при различных температурах экстракции представлены графически на рисунке 4.5.

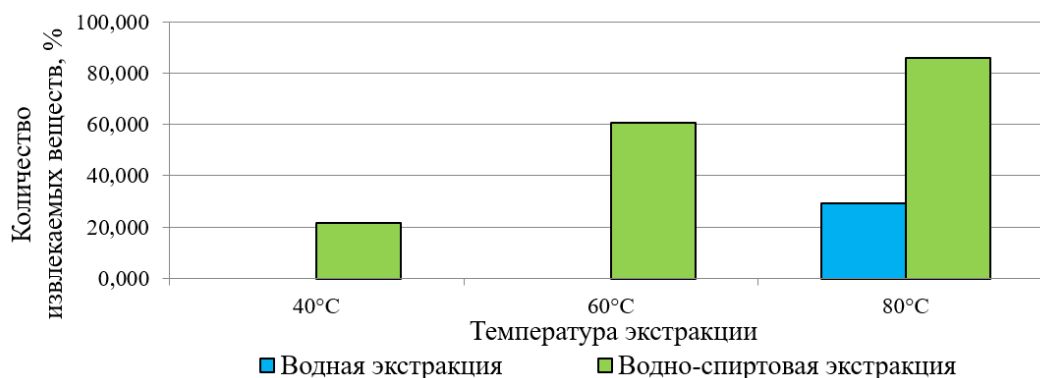


Рисунок 4.5 – Результаты выхода многоатомного спирта инозитол из листьев облепихи

Анализ данных показал, что при водной экстракции листьев облепихи инозитол извлекается только при температуре 80 °С. Его содержание составляет

29 % от общего выхода.

При экстрагировании 40%-ым водным раствором этанола инозитол извлекается при различных температурах процесса экстракции: 40 °С, 60 °С и 80 °С. Однако максимальный выход инозитола (более 85 % ценного компонента) обеспечивается при 80 °С. Полученные данные могут быть использованы при отработке режимных параметров процесса экстрагирования листьев облепихи с целью получения инозитола.

4.2.7 Количественный анализ выхода ценных компонентов из веток облепихи

Учитывая предыдущие исследования по общему выходу БАВ из неплодовых частей и цельных ветвей облепихи, можно проанализировать совместные выходы 3-О-метил-D-глюкозы и инозитола из ветвей облепихи.

На рисунке 4.6. представлены диаграммы выхода ценных компонентов из веток облепихи при водной экстракции.

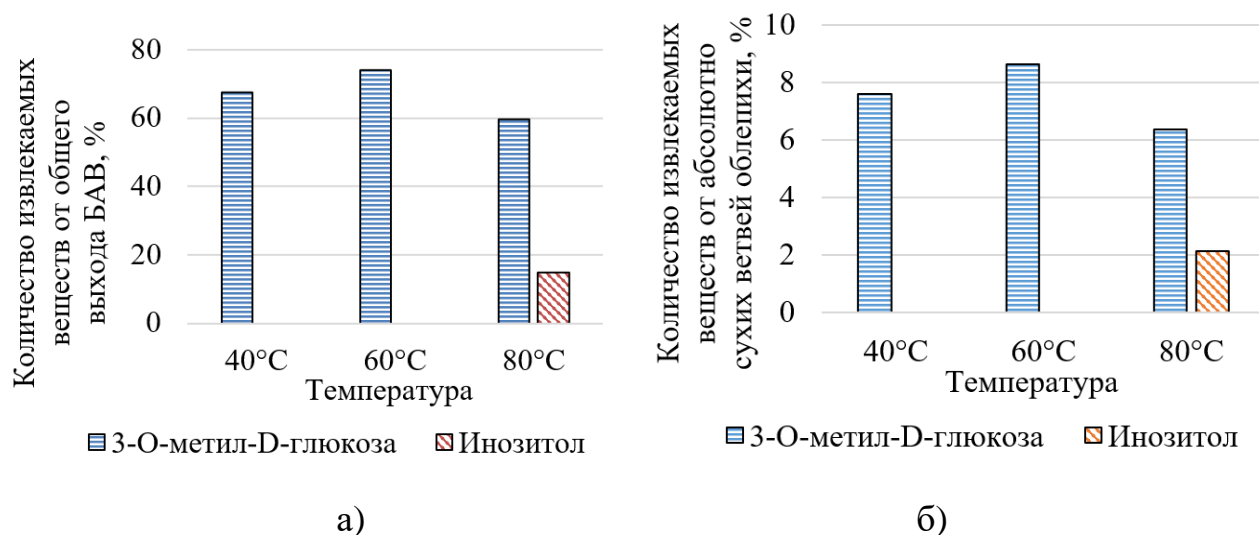


Рисунок 4.6 – Анализ выхода 3-О-метил-D-глюкозы и инозитола из ветвей облепихи при водной экстракции: а) от общего выхода БАВ; б) относительно абсолютно сухих ветвей облепихи

Установлено, что для извлечения только моносахарида 3-О-метил-D-

глюкоза целесообразно проводить экстракцию ветвей облепихи при температуре 60 °С. Выход 3-О-метил-D-глюкозы составит около 74 % от общего выхода БАВ. При увеличении температуры экстракции до 80 °С выход моносахарида снизится на 14 единиц и составит около 60 %. При этом извлекается около 15 % многоатомного спирта инозитол (рисунок 4.6, а).

Согласно графика (рисунок 4.6, б), с 1 кг абсолютно сухих ветвей облепихи водной экстракцией при 60 °С возможно извлечь около 86,3 г 3-О-метил-D-глюкозы, а при 80 °С – 63,7 г моносахарида и 21,5 г инозитола.

Анализ выхода ценных компонентов из веток облепихи при водно-спиртовой экстракции изображен графически на рисунке 4.7.

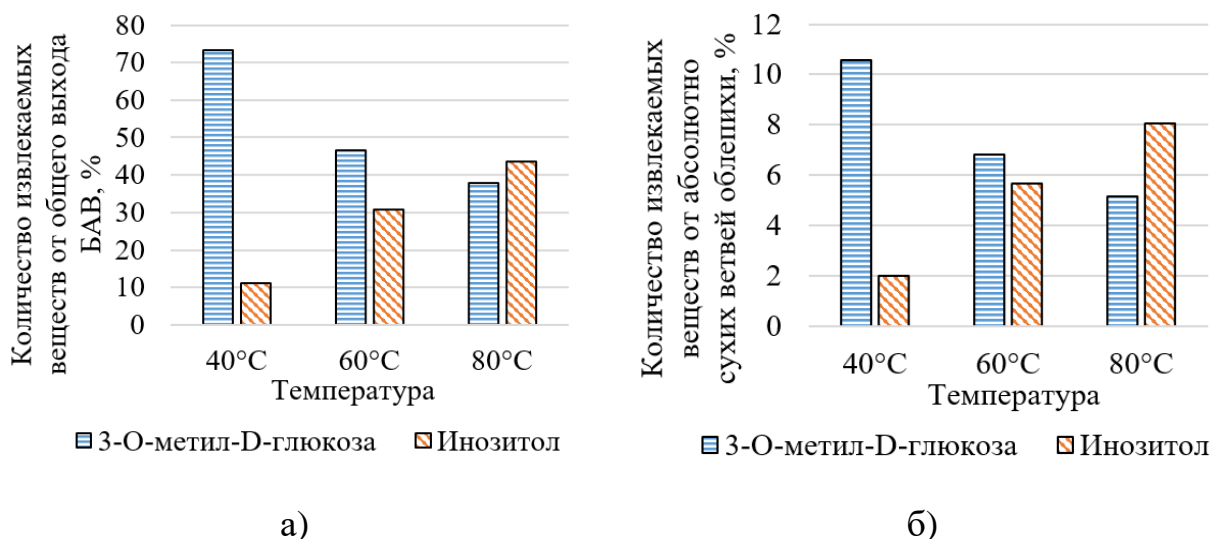


Рисунок 4.7 – Анализ выхода 3-О-метил-D-глюкозы и инозитола из ветвей облепихи при водно-спиртовой экстракции: а) от общего выхода БАВ; б) относительно абсолютно сухих ветвей облепихи

Максимально возможное количество моносахарида 3-О-метил-D-глюкоза (более 73 %) извлекается водно-спиртовой экстракцией ветвей облепихи при температуре 40 °С. При этих же условиях количество многоатомного спирта инозитол будет минимальным и составит около 11 %. При повышении температуры до 80 °С количественный выход инозитола будет максимальным и составит почти 44 % от общего выхода БАВ. Однако количество 3-О-метил-D-глюкозы достигнет невысоких значений – около 38 %

от общего выхода БАВ (рисунок 4.7, а).

Таким образом, согласно данным (рисунок 4.7, б), с 1 кг абсолютно сухих ветвей облепихи водно-спиртовой экстракцией при 40 °С возможно извлечь около 105,8 г моносахарида 3-О-метил-D-глюкоза и 20,1 г многоатомного спирта инозитол, а при 80 °С – 51,7 г моносахарида и 80,6 г многоатомного спирта. Экстракция при температуре 60 °С позволяет извлекать средние значения ценных компонентов: 68,3 г 3-О-метил-D-глюкозы и 56,7 г инозитола.

В ходе проведенного анализа установлено, что неплодовые части облепихи являются очень перспективным сырьем для извлечения таких ценных компонентов, как 3-О-метил-D-глюкоза и инозитол. Меняя параметры процесса экстракции, можно получать тот или иной целевой компонент. При этом важно оценивать качество получаемых экстрактов, а именно их антиоксидантные свойства.

4.3 Определение антиоксидантной активности сухих экстрактов неплодовых частей облепихи

В клетках организма существует естественная антиоксидантная защита, которая регулирует образование свободных радикалов [24, 34]. Однако нарушение в регуляции свободных радикалов приводит к возникновению многих заболеваний, таких как артрит, диабет, атеросклероз, ревматоидный артрит, рак и многие другие дегенеративные заболевания, связанные со старением [39, 186]. Поэтому терапия с включением препаратов с антиоксидантными свойствами все больше находит применение при лечении многих заболеваний [25, 26, 42]. В связи с этим экстракты неплодовых частей облепихи были исследованы на антиоксидантную активность.

Определить антиоксидантную активность (АОА) возможно двумя методами: электрохимическим и спектрофотометрическим.

Электрохимические методы определения АОА достаточно трудоемки и

могут вызывать побочные реакции с соединениями, не являющимися антиоксидантами, в связи с этим снижают достоверность получаемых результатов [143]. Именно поэтому для определения антиоксидантной активности неплодовых частей облепихи был выбран спектрофотометрический метод. В частности, метод с использованием 1,10 фенатролина с инкубацией, так как данный способ имеет оптимальную температуру (50 °С), подходящую для многих растительных экстрактов.

Для приготовления реактива было использовано 0,160 г сульфата железа (III)-аммония $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \times 12\text{H}_2\text{O}$, которые были растворены в дистиллированной воде с добавлением 2 мл 0,1н. HCL. В отдельной емкости были смешаны 2 мл этилового спирта, 0,18 г 1,10 фенатролина и 3 мл дистиллированной воды до полного растворения фенатролина. Полученные два раствора были смешаны и растворены в дистиллированной воде до общего объема 100 мл. После чего полученный реактив был профильтрован от нерастворенных примесей. Готовый реактив может храниться в закрытой емкости из темного стекла и оставаться стабильным в течении нескольких недель.

Для подготовки проб использовались экстракты неплодовых частей облепихи массой 0,1 г, взвешенные с точностью до четырех знаков, которые были растворены в 5 мл дистиллированной воды для экстрактов листьев, коры и древесной части облепихи и 10 мл – для экстрактов побегов. В подготовленную пробу также добавлялась капля аммиака для полного растворения и исключения выпадения осадка в процессе реакции.

Проведение анализа определения антиоксидантной активности осуществлялось следующим образом. К 0,5 мл раствора пробы добавлялось 0,2 мл реактива и 4,3 мл дистиллированной воды. Полученный раствор был перемешан, после чего осуществлялась его инкубация на водяной бане при температуре 50 °С на протяжении 30 минут. Оптическая плотность определялась при длине волны $\lambda=510$ нм [164].

Калибровочный график был построен по стандартным растворам

аскорбиновой кислоты с концентрациями 0 – 30 мкг/мл (рисунок 4.8).

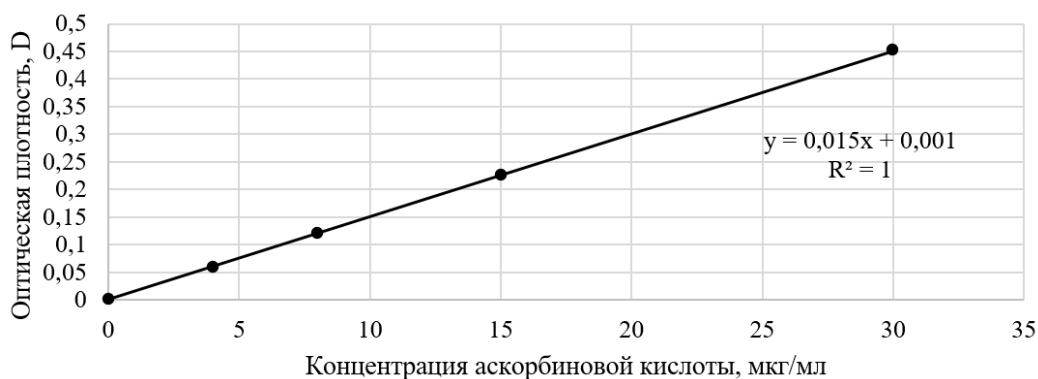


Рисунок 4.8 – Калибровочный график (Водные растворы, ТЕСАН)

Средние значения измерений антиоксидантной активности экстрактов неплодовых частей облепихи в пересчете на аскорбиновую кислоту и их величины стандартных отклонений представлены в таблице 4.5.

Таблица 4.5 – Антиоксидантная активность образцов (P=0,95; n=9)

№ п/п	Образец	АОА*, мг/г образца
1	Водный экстракт листьев облепихи	1,34±0,04
2	Водно-спиртовой экстракт листьев облепихи	1,02±0,05
3	Водный экстракт древесной части облепихи	1,51±0,05
4	Водно-спиртовой экстракт древесной части облепихи	1,15±0,02
5	Водный экстракт коры облепихи	0,95±0,03
6	Водно-спиртовой экстракт коры облепихи	1,34±0,02
7	Водный экстракт побегов облепихи	2,76±0,08
8	Водно-спиртовой экстракт побегов облепихи	3,00±0,11

*АОА – антиоксидантная активность в пересчете на аскорбиновую кислоту

В результате анализа данных установлено, что наибольшей антиоксидантной активностью обладают водные экстракты листьев и древесной части облепихи относительно водно-спиртовых экстрактов тех же частей облепихи. В случае экстрактов коры и побегов облепихи наблюдается обратная ситуация: наибольшей антиоксидантной активностью обладают водно-спиртовые экстракты.

Независимо от способа получения экстракта (водный или водно-спиртовой) из всех неплодовых частей облепихи наибольшей антиоксидантной активностью обладает экстракт из побегов облепихи. Относительно только водных экстрактов наименьшей антиоксидантной активностью обладает экстракт коры, а относительно водно-спиртовых – листья облепихи.

Различная антиоксидантная активность экстрактов неплодовых частей облепихи, несомненно, связана с их химическим составом. Однако все полученные экстракты неплодовых частей облепихи содержат в себе антиоксиданты и могут быть использованы при производстве биологически активных добавок для повышения их антиоксидантной активности.

4.4 Промышленная апробация результатов исследования

Полученные выше научные результаты приводят к необходимости их апробации и промышленной реализации предлагаемого способа экстракции неплодовых частей облепихи.

4.4.1 Технология экстракции неплодовых частей облепихи

Результаты экспериментальных исследований и математического моделирования позволили разработать принципиальную схему технологии экстракции неплодовых частей облепихи, представленную на рисунке 4.9. Технологическая схема процесса экстракции неплодовых частей облепихи включает в себя:

- замораживание измельченного сырья в холодильной камере с медленной скоростью при продолжительности 60 минут;
- экстракцию сырья классическим методом настаивания продолжительностью 30 минут при различной температуре (40, 60, 80 °С) в растворителе (дистиллированная вода или 40%-ый водный раствор этанола) с гидромодулем 1:10;

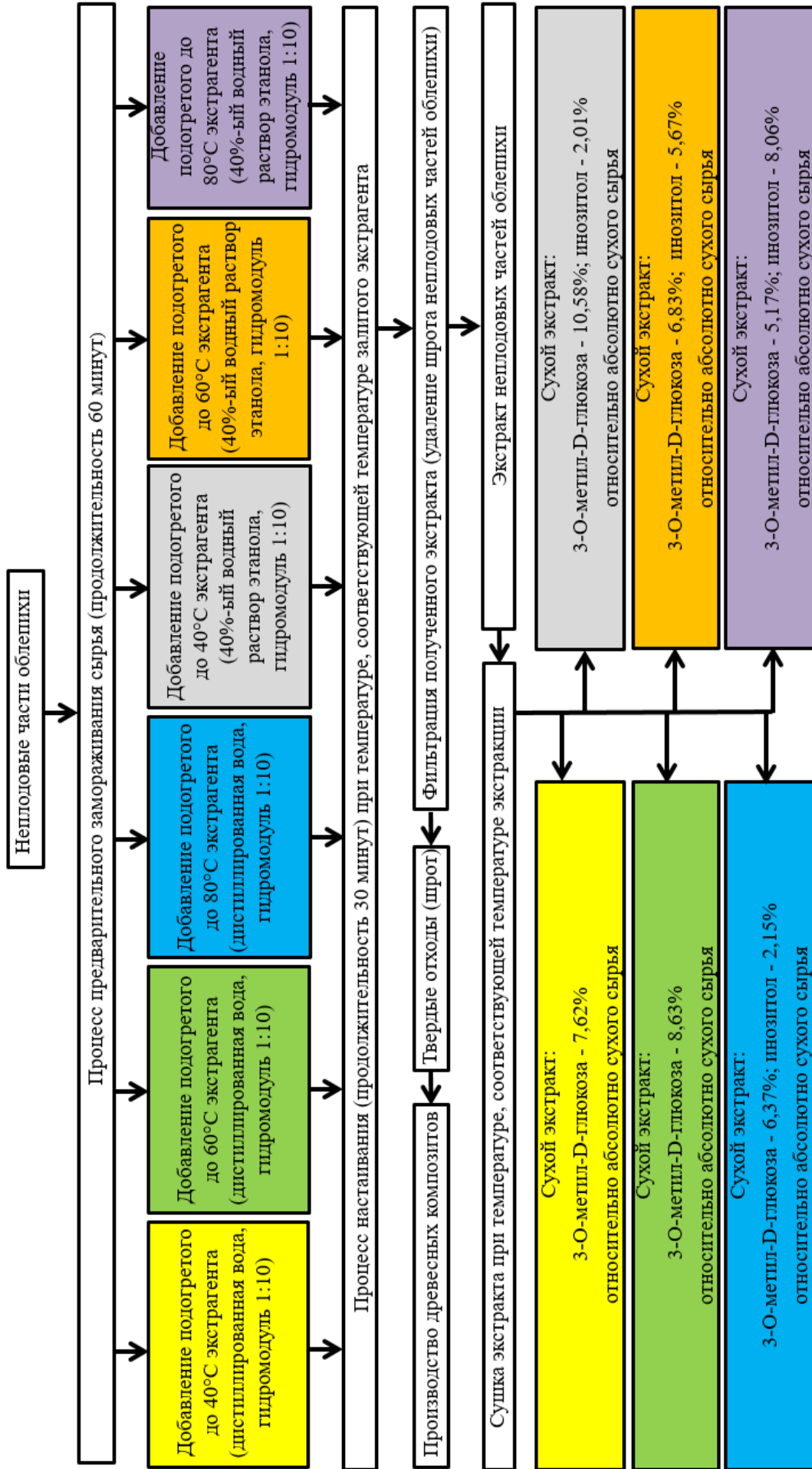


Рисунок 4.9 – Технологическая схема процесса экстракции неплодовых частей облепихи

- фильтрацию полученной смеси с последующей сушкой при температуре, которая соответствует температуре экстракции.

Данный способ позволяет получать 6 видов экстрактов с различными составляющими в зависимости от выбранного режима экстракции.

Так, при экстракции сырья в дистиллированной воде при температуре 40 °С извлекается моносахарид 3-О-метил-D-глюкоза в количестве 7,62 % относительно абсолютно сухого сырья. Увеличив температуру экстракции до 60 °С количество моносахарида достигнет максимальных значений и составит 8,63 %. Если экстрагировать при температуре 80 °С, то количество моносахарида уменьшится до 6,37 %, однако будет извлекаться дополнительно многоатомный спирт инозитол в количестве 2,15 % относительно абсолютно сухого сырья.

При использовании в качестве растворителя 40%-ого водного раствора этанола и экстрагировании при 40 °С будет извлекаться моносахарид 3-О-метил-D-глюкоза в количестве 10,58 % и многоатомный спирт инозитол в количестве 2,01 % относительно абсолютно сухого сырья. При увеличении температуры до 60 °С количество моносахарида снижается до 6,83 %, а количество многоатомного спирта увеличивается до 5,67 %. Максимальный выход многоатомного спирта инозитол достигается при температуре 80 °С, его количество составляет 8,06 %, а количество моносахарида 3-О-метил-D-глюкоза – 5,17 % относительно абсолютно сухого сырья.

Шрот ветвей облепихи после фильтрации можно направить для производства древесных композитов, например, арболита, так как после экстракции сырья не имеет древесных сахаров, которые при взаимодействии с раствором бетона образуют «цементные яды», замедляющие схватывание смеси.

Таким образом, с помощью представленной технологической схемы, варьируя температурные режимы экстракции и вид экстрагента можно регулировать выход того или иного целевого компонента в зависимости от

требований заказчика. Такая технология может быть особенно полезна для малых предприятий, которые хотят производить экстракты и функциональные продукты на заказ. Они смогут легко настроить процесс экстракции, чтобы получить необходимые компоненты и удовлетворить требования своих клиентов.

4.4.2 Пилотная экстракционная установка переработки плодоносящих веток облепихи на основе принципа теплового насоса

Существует несколько способов промышленной сбора ягод облепихи. Одним из таких является сбор урожая с использованием электроягодоборочной машины, в которой применено стряхивание ягод ударами эластичных бит в специальный улавливатель с последующей сепарацией ягод [117]. Недостатком способа является то, что способ применим только для легкоотделяемых плодов. Известен механизированный способ сборки плодов, включающий механическое воздействие вращающимися и колеблющимися активаторами, установленными на раме [109]. Недостатком данного технического решения является частичное нарушение целостности плодов. При сборе ягод облепихи чаще всего применяют метод срезки ветвей. После срезки ветви с ягодами замораживают при $-38\text{ }^{\circ}\text{C}$, ягоды отделяют от ветвей без повреждений, собирают и перерабатывают [100].

В связи с этим была спроектирована установка, которая предполагает обрезку $1/2 \div 1/3$ частей кроны плодоносящих ветвей, их заморозку, сепарацию на ягоды и неплодовые части и последующую экстракцию неплодовых ее частей. Ветви с ягодами облепихи замораживаются по принципу теплового насоса, а высвобождаемая тепловая энергия направляется на размораживание неплодовой части, ее прогрев и последующий подогрев растворителя до заданной температуры процесса экстракции [52]. Замороженные ягоды направляются для хранения или использования в технологических процессах пищевой промышленности. А неплодовая часть облепихи, содержащая ветви и

листья, направляется для экстрагирования из них ценных компонентов [56].

Реализация данного способа позволяет повысить производительность сбора ягод облепихи, поскольку при замораживании срезанные ветви становятся хрупкими и при последующем сепарировании плоды легко отделяются от листьев, мелких веточек и побегов [55]. Экономическая целесообразность предлагаемого способа заключается в обеспечении ресурсосберегающего эффекта вследствие утилизации образующихся отходов и извлечения ценных компонентов из неплодовых частей облепихи. Использование принципа теплового насоса обеспечивает энергоэффективность процесса, поскольку полученная тепловая энергия, высвобождаемая при замораживании сырья, позволяет сэкономить энергозатраты на проведение процесса экстракции неплодовых частей облепихи.

На рисунке 4.10 представлена функциональная схема пилотной установки, включающая переработку плодоносящих веток облепихи и последующую экстракцию остающихся неплодовых частей.

Пилотная экстракционная установка, которая производит переработку плодоносящих веток облепихи на основе принципа теплового насоса (рисунок 4.10), состоит из герметичной теплоизолированной камеры 1 и гирационного сепаратора 2. Теплоизолированная камера имеет крышку 3, снабжена термометром 4 и подсоединена к компрессору 5. В качестве рабочего тела в такой охлаждающей камере применяются легкокипящие жидкости (например, Аммиак NH_3 , Фреон R-12 CCl_2F_2 , Фреон R-22 CHF_2Cl , Фреон R-134A CF_3CFH_2), что позволяет реализовать процессы подвода и отвода теплоты по изотермам [78]. Для этого используются процессы кипения и конденсации рабочего тела (хладагента) при постоянных значениях давлений. В теплоизолированной камере 1 понижение давления и температуры осуществляется дросселированием хладагента при его протекании через редукционный вентиль 6, проходное сечение которого может изменяться.

Хладагент из теплоизолированной камеры 1 поступает в компрессор 5, в котором адиабатно сжимается. Образующийся при этом сухой насыщенный пар

поступает в конденсатор 19, где конденсируется при постоянных значениях давления и температуры. Выделяющаяся теплота отводится в экстракционную камеру 18 для размораживания и прогрева неплодовых частей облепихи 20, а также для поддержания рациональной температуры экстракции. Образовавшийся конденсат дросселируется в редукционном вентиле 6 с переменным проходным сечением, что позволяет изменять давление выходящего из него влажного пара. Полученный в результате процесса влажный насыщенный пар небольшой степени сухости попадает в теплообменник теплоизолированной камеры 1, где при постоянных значениях давления и температуры испаряется за счет теплоты, отбираемой от находящегося в камере растительного сырья.

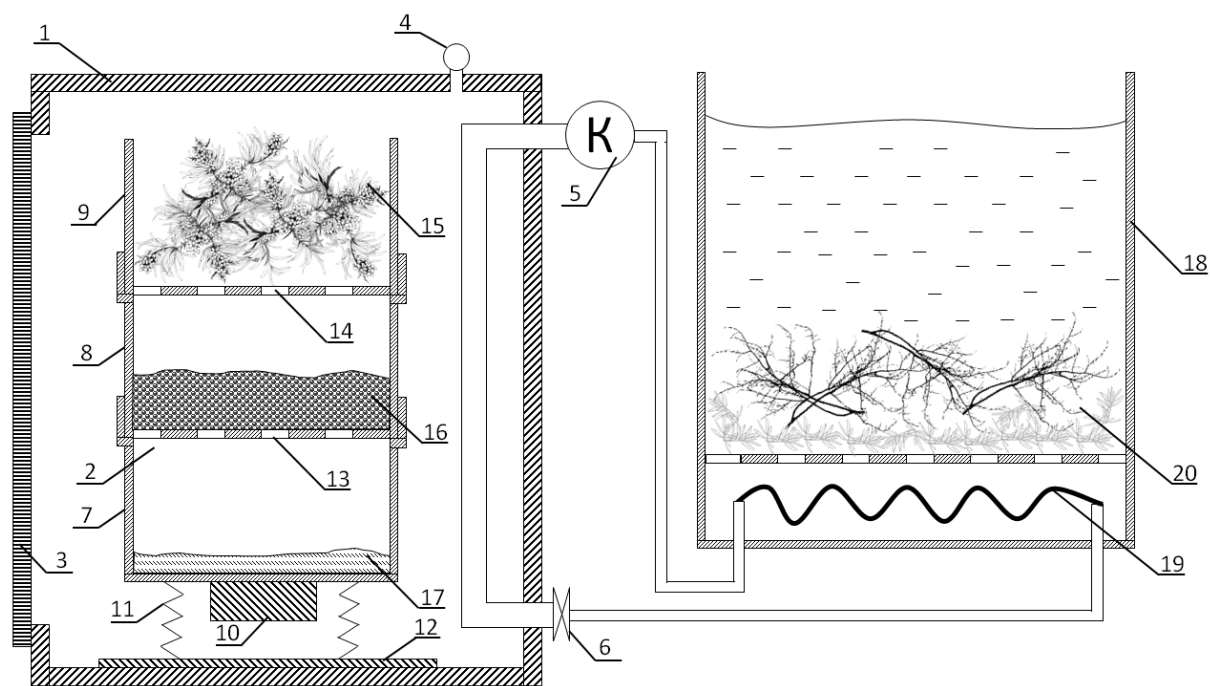


Рисунок 4.10 – Пилотная экстракционная установка переработки плодоносящих веток облепихи на основе принципа теплового насоса:
 1 – теплоизолированная камера; 2 – гирационный сепаратор; 3 – крышка;
 4 – термометр; 5 – компрессор; 6 – редукционный вентиль; 7 – емкость для сбора листьев, побегов и ножек плодов; 8 – емкость для ягод с ложным дном; 9 – бункер для веток с ложным дном; 10 – вибратор; 11 – пружины; 12 – станина; 13, 14 – ложное дно; 15 – ветки с ягодами; 16 – плоды; 17 – листья, побеги и ножки плодов; 18 – экстракционная камера; 19 – конденсатор; 20 – неплодовая часть облепихи

Гиращонный сепаратор 2 состоит из емкости для сбора пыли и ножек плодов 7, емкости 8 с ложным дном 13, бункера 9 с ложным дном 14 и вибратора 10. Емкость для сбора пыли и ножек плодов 7 закреплена пружинами 11 к станине 12. Емкость 8 с ложным дном 13 вставлена в емкость для сбора пыли и ножек плодов 7. Диаметр отверстий ложного дна 13 составляет половину диаметра плодов. В емкости 8 закреплен бункер 9 с ложным дном 14, диаметры отверстий которого имеют 50 %-ое превышение относительно диаметра плодов.

Обрезанные ветки с ягодами 15 промывают водой, загружают в бункер 9 гиращонного сепаратора 2, помещают в герметичную теплоизолированную камеру 1, включают компрессор 5 и выдерживают в течение определенного времени до тех пор, пока ветви с ягодами не заморозятся. Пока ветви охлаждаются, их тепло отводится в экстракционную камеру, в котором экстрагируются неплодовые части облепихи. После замораживания ветвей включают вибратор 10. За счет возникающей вибрации веточки 15 перетираются между собой. В результате перетирания происходит отделение веточек 15 от плодов 16, листьев, побегов и ножек плодов 17. Далее плоды 16 просыпаются в емкость 8, задерживаются, а ножки плодов 17 попадают в емкость 7.

Ветки из бункера 9, побеги, листья, ножки плодов 17 измельчаются до фракции 3мм и передаются в экстракционную камеру 18 для извлечения ценных компонентов.

Разработанная технология упрощает сбор ягод в промышленном производстве, а также обеспечивает утилизацию неплодовой части облепихи с получением товарной продукции в виде экстрактов, что подтверждает ее ресурсо- и энергосберегающий эффект.

При весенней обрезке, когда ягод на ветвях облепихи еще нет, целесообразно производить измельчение веток в мелкую щепу на месте срезки. После чего загружать полученное сырье в рефрижератор и транспортировать его к классической промышленной экстракционной установке. Неплодовая часть облепихи во время перевозки будет подвержена замораживанию, что

приведет к улучшению экстрактивных показателей. В качестве экстракционной установки может использоваться любая установка, имеющаяся на предприятии, в том числе и установка классической мацерации.

Таким образом, в зависимости от сезона обрезки ветвей облепихи возможно использовать ту или иную технологию экстракции неплодовых частей облепихи, так как они обе включают предложенный способ увеличения выхода целевых компонентов.

4.4.3 Обоснование энергетической эффективности предлагаемого способа экстракции веток облепихи

С целью обоснования эффективности предлагаемого способа переработки облепихи проведен тепловой расчет условно для 1 кг плодоносящих веток. В герметичной теплоизолированной камере ветки облепихи с плодами замораживаются и подвергаются сепарированию на замороженные плоды и древесные отходы, представленные листьями, побегами и плодоножками. Неплодовая часть направляется в экстрактор, где размораживается, нагревается и пропаривается. Далее заливается экстрагент, смесь нагревается до 60 °С и осуществляется процесс экстракции ценных компонентов.

Таким образом, тепловые расчеты проводились:

- для стадии замораживания плодоносящих веток в диапазонах температур от 20 до 0 °С и от 0 до -18 °С;
- для стадий размораживания, нагрева и пропаривания неплодовых частей облепихи – от -18 до 0 °С и от 0 до 80 °С; последующего нагрева растворителя и поддержания температуры экстракции 60 °С.

Исходные данные:

- структура 1 кг биомассы облепихи: сок, получаемый из ягод – 78 %, шрот – 10 %, ветки и листья – 12 %;
- теплоемкость свежих ягод облепихи = 3777 Дж/(кг·К), замороженных

= 2199 Дж/(кг·К) [220];

- среднее значение теплоемкости неплодовых частей в диапазонах:

от 20 до 0 °С: $c_{др1} = 2888,8$ Дж/(кг·К);

от 0 до (-18) °С: $c_{др2} = 2219$ Дж/(кг·К);

от 0 до 80 °С: $c_{др3} = 3140$ Дж/(кг·К);

- теплоемкость воды при 60 °С $c_{воды} = 4178$ Дж/(кг·К);

- теплота кристаллизации льда $r_{кр} = 330000$ Дж/кг;

- теплота парообразования $r_{пар} = 2300000$ Дж/кг.

В процессе замораживания отводимая тепловая энергия складывается из теплоты кристаллизации и величины изменения внутренней энергии материалов (ягод и неплодовых частей облепихи):

$$Q_{зам} = Q_{кр}^я + Q_{зам}^я + Q_{зам}^{др} = r_{кр} \cdot m_{я} + c_{я} \cdot m_{я} \cdot \Delta T_{20 \div 0} + c_{я.зам} \cdot m_{я} \cdot \Delta T_{0 \div (-18)} + c_{др1} \cdot m_{др} \cdot \Delta T_{20 \div 0} + c_{др2} \cdot m_{др} \cdot \Delta T_{0 \div (-18)} = 330000 \cdot 0,78 + 3177 \cdot 0,78 \cdot 20 + 2199 \cdot 0,78 \cdot 18 + 2888,8 \cdot 0,12 \cdot 20 + 2219 \cdot 0,12 \cdot 18 = 349\,561,32 \text{ Дж} \quad (4.1)$$

Требуемое количество тепла на нагрев замороженных неплодовых частей облепихи, их пропаривание и последующий нагрев растворителя (при гидромодуле 1:10) составит:

$$Q_{нагрев} = Q_{нагр}^{др} + Q_{пар}^{др} + Q_{нагр}^э = c_{др2} \cdot m_{др} \cdot \Delta T_{(-18) \div 0} + c_{др3} \cdot m_{др} \cdot \Delta T_{0 \div 80} + m_{э} \cdot r_{пар} + c_{воды} \cdot m_{э} \cdot \Delta T_{20 \div 60} = 2219 \cdot 0,12 \cdot 18 + 3140 \cdot 0,12 \cdot 80 + 0,059 \cdot 2300000 + 4178 \cdot 1,061 \cdot 40 = 347\,951,32 \text{ Дж} \quad (4.2)$$

Как показывают расчеты, количество тепла, образуемого при замораживании 1 кг плодоносящих веток облепихи, достаточно для размораживания неплодовых частей, их пропаривания, нагрева экстрагента и поддержания процесса экстракции. В расчетах в качестве растворителя принята вода как вещество, характеризующееся высокой удельной теплоемкостью. Использование в качестве экстрагента других растворителей, обладающих меньшей теплоемкостью, заведомо оправданно и целесообразно.

Экономическая эффективность разработанной установки с тепловым насосом обусловлена рядом факторов. Применение теплового насоса снижает энергетические затраты, поскольку даже в случае минимального коэффициента трансформации теплоты $COP = 3$, он передает тепла в 3 раза больше, чем затрачивает электроэнергии на свою работу. В то же время предлагаемый способ экстракции с предварительным замораживанием сырья позволяет увеличить выход экстрактивных веществ в среднем в 1,5 раза. Таким образом очевидно совокупное снижение энергетических затрат на получение 1 кг условного экстракта более, чем в 4 раза.

Полученные результаты позволили внедрить предлагаемую технологию экстракции неплодовых частей облепихи с предварительным замораживанием сырья на ЗАО «Ласкрафт» для реализации производства по получению фармацевтических компонентов, являющихся сырьем в производстве радиофармацевтических препаратов для молекулярной визуализации и диагностики заболеваний (Приложение Е).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработан способ повышения эффективности процесса экстракции неплодовых частей облепихи посредством предварительного замораживания сырья. Замораживание материала приводит к механическому разрыву внутренней структуры растительного материала кристаллами льда, что, в свою очередь, способствует увеличению выхода биологически активных веществ.

2. Для изучения кинетики происходящих процессов были исследованы и определены физические показатели отдельных неплодовых частей облепихи (истинная и средняя плотность, коэффициент пористости), отражающие количественное содержание биологически экстрактивных веществ в древесном сырье, а также массопроводные характеристики, в частности, коэффициенты диффузии веществ через стенки пор и стесненной диффузии, необходимые для оценки диффузионных явлений.

3. В соответствии с физической картиной разработана математическая модель процесса экстракции с предварительным замораживанием исходного сырья, учитывающая процессы, связанные с фазовыми переходами при замораживании и оттаивании и молекулярную диффузию экстрактивных веществ через пористую клеточную оболочку и последующую стесненную диффузию по капиллярам материала.

Добавление этапа предварительного замораживания в технологию классической экстракции неплодовых частей облепихи позволяет повысить выход ценных компонентов на 14,21 % для побегов и на 69,29 % для древесной части в процессе водной экстракции; на 9,07% для коры и на 41,18 % для листьев при экстрагировании 40%-ым водным раствором этанола относительно классического метода экстрагирования.

Установлено, что в случае экстрагирования целых ветвей облепихи 40%-ым водным раствором этанола общая продолжительность процесса экстрагирования при температуре 60 °С составляет 90 минут, в том числе: замораживание длится 60 минут при скорости замораживания 0,1 – 0,3 см/ч;

процесс экстракции – 30 минут, включая пропитку, оттаивание и равномерный прогрев замороженного сырья в течение 2,8 минут.

4. По результатам химического анализа было установлено, что при экстракции предлагаемым способом из всех неплодовых частей облепихи извлекается такой ценный моносахарид, как 3-О-метил-D-глюкоза, а из листьев облепихи – многоатомный спирт инозитол. Установлено, что в процессе экстракции веток облепихи максимальное количество 3-О-метил-D-глюкозы (до 105,8 г) извлекается 40%-ым водным раствором этанола при температуре 40 °С с минимальным выходом инозитола 20,1 г относительно 1 кг абсолютно сухого сырья. Повышение температуры экстракции до 80 °С позволяет извлечь максимальное количество инозитола – 80,6 г/кг при минимальном количестве 3-О-метил-D-глюкозы – 51,7 г/кг.

Также было установлено, что все экстракты неплодовых частей облепихи проявляют антиоксидантные свойства независимо от вида экстрагента.

5. Разработана технологическая схема процесса экстракции неплодовых частей облепихи, позволяющая получать целевые компоненты в зависимости от потребностей заказчика путем вариации температурных режимов и выбора экстрагента. Также разработана пилотная установка по переработке плодоносящих веток облепихи на основе принципа теплового насоса, позволяющего перераспределять тепловую энергию потоков. Тепловыми расчетами доказана целесообразность и экономическая эффективность предлагаемых решений, поскольку энергетические затраты на получение 1 кг условного экстракта снижаются более чем в 4 раза.

Перспективы дальнейшей разработки темы исследования.

Представленные в работе результаты в области повышения эффективности экстракционных технологий посредством замораживания исходного сырья могут быть использованы при реализации комплексного подхода к переработке всей биомассы растительного сырья и широкого круга природных материалов.

Перспективными представляются дальнейшие исследования в области поиска направлений утилизации остающегося после экстракции растительного жмыха. Одним из таких направлений является использование растительного шрота в качестве наполнителя древесно-полимерных композитов, который требует более тщательного изучения и является предметом для дальнейших исследований.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

T – температура, °С;

$\xi(\tau)$ – подвижная граница раздела фаз;

S – толщина, мм;

a – коэффициент температуропроводности;

a' – коэффициент влагопроводности;

r – удельная теплота кристаллизации, Дж/кг;

r' – радиус сферической частицы, мм;

m – масса, кг;

m' – темп регулярного режима массопереноса, 1/с;

K – коэффициент формы тела, м²;

ϑ – поправочный коэффициент диффузии жидкости в древесине;

D – коэффициент диффузии, м²/с;

C – концентрация, кг/м³;

ε – коэффициент пористости материала;

k – постоянная Больцмана, Дж/К;

η – коэффициент динамической вязкости, Па · с;

M – молярная масса вещества, г/моль;

ρ – плотность вещества, кг/м³;

V – объем, м³;

j – поток целевых компонентов, кг/(м²·с);

β – коэффициент массоотдачи, м/с;

τ – продолжительность, с;

x, y – координаты, м;

λ – коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К);

Q – количество теплоты, Дж;

f – площадь, м²/кг;

f' – площадь, м²;

c – теплоемкость, Дж/(кг·К);

α – коэффициент теплоотдачи, Вт/(м²·К);

U – влагосодержание.

ИНДЕКСЫ

кр – кристаллизация;

э – экстрагент;

м – материал;

с – среда;

з – замораживания;

н – начальная;

от – оттаивание;

пл – плавления;

стесн – стесненная;

ист – истинная;

ч – частица;

пов – поверхность;

рав – равновесное;

ср – средняя;

и – истинная;

пор – через стенку пор;

я – ягод;

нагр – нагрев;

пар – пропаривание;

вэ – веществ в экстракте;

в – вещества;

диф – диффузия;

ж.кап. – жидкость в капилляре;

пор.м. – пор в материале;

др – другие (неплодовые) части.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Абдулагатов И.М., Абдулкадырова Х.С., Дадашев М.Н. Применение сверхкритических флюидов в различных экстракционных процессах // ТВТ. – 1994. – Том 32, Вып. 2. – С. 299-308.
2. Абдуллин, И.Ф. Электрогенерированный бром – реагент для определения антиоксидантной способности соков и экстрактов / И.Ф. Абдуллин, Е.Н.Турова, Г.К. Будников // Заводская лаборатория. – 2002. – Т.68. – №9. – С. 12-15.
3. Авдеева, Ю.В. Сырье для производства замороженных десертов из черной смородины / Ю.В. Авдеева, И.В. Кобозев, А.А. Творогова // Достижения науки и техники АПК. – 2011. – № 7. – С. 79-80.
4. Айдарханов Б.Б. Молекулярные аспекты механизма антиокислительной активности витамина Е: особенности действия α - и γ -токоферолов / Б.Б. Айдарханов, Э.А. Локшина, Е.Г. Ленская // Вопросы медицинской химии. – М: Медицина. – Вып.3. – 1989. – С. 2-9.
5. Алмаши Э. Быстрое замораживание пищевых продуктов / Э. Алмаши, Л. Эрдели, Т. Шарой под ред. Э. Алмаши. – Москва: Легкая и пищевая промышленность, 1981. – 408 с.
6. Апаева А.В., Ямансарова Э.Т., Куковинец О.С., Зворыгина О.Б. Влияние ультразвукового облучения на извлечение флавоноидов из зеленой массы гречихи // Вестник Башкирского университета. – 2016. – Т.21, № 1. – С. 69-72.
7. Бадмацыренов Б.В. Разработка оборудования и процесса экстракции кедрового масла в электромагнитном поле СВЧ: автореф. дис. канд. тех. наук: 03.00.23. – Улан-Удэ, 2004. – 147 с.
8. Бакин И.А., Мустафина А.С., Лунин П.Н. Изучение химического состава ягод черной смородины в процессе переработки // Вестник КрасГАУ. – 2015. – № 6. – С. 159-162.
9. Бакулин В.Т. Содержание биологически активных веществ в коре

POPULUS ALBA L. / В. Т. Бакулин, Т. А. Кукушкина, Г. И. Высочина // Вестник НГУ. Серия: Биология, клиническая медицина. – 2012 – Том 10, выпуск 4. – С. 83-88.

10. Бандюкова, В.А., Казуб, В.Т., Кудимов, Ю.Н. и др. Использование интенсивных методов обработки растительного сырья для экстракции биологически активных полифенольных соединений // Деп. в ВИНТИ №1499В95. – 16 с.

11. Бараненко А.В. Холодильные машины / А.В. Бараненко, Н.Н. Бухарин, В.И. Пекарев. – СПб.: Политехника, 2006. – 944 с.

12. Белокуров С.С., Флисюк Е.В., Наркевич И.А., Лужанин В.Г., Шилов С.В., Новикова К.О. Сравнительный анализ перспективных методов экстрагирования для получения извлечений из семян пажитника сенного // Фармацевтическая технология. – 2019. – Том 8. № 3. – С. 49-55.

13. Белокуров С.С., Флисюк Е.В., Смехова И.Е. Выбор метода экстрагирования для получения извлечений из семян пажитника сенного с высоким содержанием биологически активных веществ // Фармацевтическая технология. – 2019. – Т. 8. №3. – С. 35-39.

14. Белоус А.М., Цветков Ц.Д. Научные основы технологии сублимационного консервирования. // АН УССР. – Киев: Наукова Думка, 1985. – 16 с.

15. Беляева А.В., Лашков В.А., Сафин Р.Г. Математическое описание самозамораживания пищевых продуктов при понижении давления // 13 Междунар. науч. конф.: «Математические методы в технике и технологиях ММТТ-2000» – 2000. – С. 45-46.

16. Белянин, М.Л. Биологически активные вещества природного происхождения / М.Л. Белянин. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2010. – 144 с.

17. Бондарь А.Г. Математическое моделирование в химической технологии. – Киев: Вща школа, 1973. – 279 с.

18. Бровка Г.П. Метод расчета температурных полей при промерзании

влажных дисперсных материалов //ИФЖ. – 1985. – Т. 48, № 4. – С. 155-157.

19. Булатова, П.К. Комплексное изучение физиологически активных веществ низших растений / П.К. Булатова, Е.Я. Мартынова // АН СССР. – 1961. – С. 279.

20. Василенко Ю. К. Сравнительное исследование гипополидермических свойств тритерпеноидов / Ю.К. Василенко, В.Д. Пономарев, Э.Т. Оганесян // Химико-фармацевтический журнал. – 1981. – №5. – С. 50-53.

21. Венгер К.П. Машинная и безмашинная системы хладоснабжения для быстрого замораживания пищевых продуктов / К.П. Венгер, В.А. Выгодин. – Москва: Узорочье, 1999. – 143 с.

22. Вергейчик, Е.Н., Компанцева, Е.В., Муравьева, Д.А. и др. Возможность использования шрота корня женьшеня // Фармация. – 1998. – № 1. – С. 34-38.

23. Веретнова, О.Ю. Возможности использования нетрадиционного растительного сырья в производства пищевых продуктов функционального назначения / О.Ю. Веретнова // Вестник Красноярского государственного аграрного университета. – 2015. – № 6. – С. 154-158.

24. Владимиров, Г.К. Хемилюминесцентная методика определения общей антиоксидантной емкости в лекарственном растительном сырье / Г.К. Владимиров, Е.В. Сергунова, Д.Ю. Измайлов, Ю.А. Владимиров // Вестник Российского государственного медицинского университета. – 2016. – № 2. – С. 65-72.

25. Воронина, М.С. Изучение химического состава и антиоксидантной активности свежих плодов и продуктов переработки черной смородины / М.С. Воронина, Н.В. Макарова // Хранение и переработка сельхозсырья. – 2015. – № 2. – С. 23-25.

26. Воронина, М.С. Особенности химического состава и антиоксидантной активности вишни и продуктов ее переработки // М.С. Воронина, Н.В. Макарова // Известия вузов. Пищевая технология. – 2015. –

№1(343). – С. 13-15.

27. Гайнуллин Р.Х., Сафина А.В., Гайнуллин Р.Х., Цветкова Е.М. Определение плотности клеточных стенок древесины и других пористых материалов методом газовой пикнометрии в среде атмосферного воздуха // Лесотехнический журнал. – 2021. – Т. 11. № 3 (43). – С. 74-85.

28. Гамаюрова В.С. Мифы и реальность в пищевой промышленности. Сравнение пищевой и биологической ценности растительных масел. / В.С. Гамаюрова, Л.Э. Ржечицкая // Вестник Казанского технологического университета. – 2011. – №18. – С. 146-155с.

29. Гельперин Н.И. Основные процессы и аппараты химической технологии. – Москва: Химия, 1981. – 384 с.

30. Георгиевский В.П. Биологически активные вещества лекарственных растений / В.П. Георгиевский, Н.Ф. Комисаренко, С.Е. Дмитрук – Новосибирск: Наука, 1990. – 333 с.

31. Голованчиков А.Б., Грачева Н.В. Основные закономерности процесса экстрагирования чаги в электрическом поле // Вестник ТГТУ. – 2011. – №4. – С. 950-957.

32. Голубчиков, Л. Г. Мобильный СВЧ-экстрактор / Л. Г. Голубчиков, Н. И. Малых, А. И. Марколия, М. Л. Субботин // Вопросы атомной науки и техники. Сер. Термоядерный синтез. – 2005. – № 1. – С. 80-86.

33. Громова Н.Ю., Косивцов Ю.Ю., Сульман Э.М. Технология синтеза и биосинтеза биологически активных веществ: Учебное пособие. – Тверь: ТГТУ, 2006. – 84 с.

34. Гудковский, В.А. Антиоксидантные (целебные) свойства плодов и ягод и прогрессивные методы их хранения / В.А. Гудковский // Хранение и переработка сельхозсырья. – 2001. – № 4. – С. 13-19.

35. Гусейнова Б.М., Исмаилов Э.Ш., Даудова Т.И. Интенсификация процесса экстракции нутриентов из плодов и ягод действием микроволн // Известия вузов. Пищевая технология. – 2011. – №4. – С. 50-53.

36. Гуськов А.А., Родионов Ю.В., Анохин С.А., Гливенкова О.А.,

Плотникова С.В. Технология вакуумно-импульсного экстрагирования растворимых веществ из крапивы и хмеля // Инновационная техника и технология. – 2018. – № 2. – С. 23-27.

37. Гуськов, А.А. Совершенствование технологии и технических средств экстрагирования растворимых веществ из растительного сырья: автореф. Дис. канд. сельхоз. наук: 05.20.01. – Мичуринск-наукоград РФ, 2019. – 15 с.

38. Дейнека, Л.А. Антоцианы плодов вишни и родственных растений/ Л.А. Дейнека, А.Н. Чулков, В.И. Дейнека, В.Н. Сорокопудов, С.М. Шевченко // Научные ведомости. Серия Естественные науки. – 2011. – № 9(104). – С. 367-373.

39. Донченко, Г.В. Природные антиоксиданты (биотехнологические, биологические и медицинские аспекты): монография / Г.В. Донченко, Л.В. Кричковская, С.И. Чернышов, Ю.В. Никитченко, В.И. Жуков – Харьков: ОАО «Модель Вселенной», 2001. – 376 с.

40. Дужий А.Б., Максимов И.А. Роль диффузии в процессах переноса массы // Низкотемпературные и пищевые технологии в XXI веке. – 2015. – С. 67-70.

41. Думитраш П.Г., Болога М.К., Шемякова Т.Д. Ультразвуковая экстракция биологически активных соединений из семян томатов // Электронная обработка материалов. – 2016. – № 52(3). – С. 47-52.

42. Е.И. Короткова, О.А. Аврамчик, М.С. Юсубов и др. Определение антиоксидантной активности экстрактов растительного сырья методом катодной вольтамперометрии // Хим.-фарм. журн. – 2003. – № 9. – С. 55-56.

43. Еремеева Н.Б., Макарова Н.В, Платонов И.А. Антиоксидантная активность экстрактов черноплодной рябины, полученных в надкритических условиях // Техника и технология пищевых производств. – 2016. – №3. – С. 12-18.

44. Ершов Э.Д. Общая геохронология. Учебник для вузов. – Москва: Недра, 1990. – 559 с.

45. Жмырко Т. Г. Витамины масел плодов *Nipporphae rhamnoides* / Т.Г. Жмырко, Э.И. Гигиенова, А.У. Умаров // Химия природных соединений. – 1978. – № 3. – С. 313-317.
46. Загитова А.Ф. Экологические проблемы и пути их решения в развитии современной экономики республики Татарстан // Новый университет. Серия «Экономика и право». – 2016. – №11-2 (69) – С. 21-24.
47. Запрометов М. Н. Основы биохимии фенольных соединений. – Москва: Высшая школа, 1974. – 214 с.
48. Запрометов М.Н. О функциональной роли фенольных соединений в растениях // Физиология растений. – 1992. – Т. 39, № 6. – С. 1197–1207.
49. Ивашов В.И. Влияние регулируемой среды на тепло- и массоперенос в процессах пищевых производств: дис. д-р техн. наук: 05.18.12. – Москва, 1980. – 375 с.
50. Исмаилов Л.Ю. Влияние вакуума на выход продуктов СВЧ-экстракции растительного сырья / Исмаилов Л.Ю., Сафин Р.Р., Сафина А.В. // Актуальные проблемы и перспективы развития лесопромышленного комплекса. Материалы IV Международной научно-практической конференции. – Кострома, 2021. – С. 134-137.
51. Исмаилов Л.Ю. Влияние гидромодуля на выход биологически активных компонентов из неплодовых частей облепихи / Исмаилов Л.Ю., Сафина А.В. // Актуальные проблемы лесного хозяйства и деревопереработки: материалы Всероссийской научно-практической конференции – Казань, 2023. – С.232-236
52. Исмаилов Л.Ю. Промышленная установка с тепловым насосом для экстракции растительного сырья / Исмаилов Л.Ю. // МНТК «ИМТОМ–2022», Казань. – 2022. – С. 60–64.
53. Исмаилов Л.Ю. Сверхвысокочастотная экстракция растительного сырья в вакууме / Исмаилов Л.Ю. // Инновационное развитие техники и технологий в промышленности. Сборник материалов Всероссийской научной конференции молодых исследователей с международным участием. – Москва,

2021. – С. 203-207.

54. Исмаилов Л.Ю. СВЧ-экстракция плодов боярышника под воздействием вакуума / Исмаилов Л.Ю., Сафина А.В. // Актуальные проблемы лесного комплекса. – 2021. – № 59. – С. 135-138.

55. Исмаилов Л.Ю. Технология переработки плодоносящих веток облепихи с использованием теплового насоса / Исмаилов Л.Ю., Сафина А.В. // Деревообрабатывающая промышленность. – 2022. – № 2. – С. 54-60.

56. Исмаилов Л.Ю. Технология переработки плодоносящих веток облепихи с использованием теплового насоса / Исмаилов Л.Ю., Сафина А.В. // Деревообработка: технологии, оборудование, менеджмент XXI века. Труды XVII Международного Евразийского симпозиума. – Екатеринбург, 2022. – С. 48-59.

57. Казуб В.Т. Кинетика и основы аппаратного оформления процессов электроразрядного экстрагирования биологически активных соединений: дис. д-р. техн. Наук: 05.17.08. – Пятигорск, 2002. – 345 с.

58. Казуб В.Т., Кошкарова А.Г. Интенсификация процессов экстрагирования импульсным электрическим полем высокой напряженности // Вестник ТГТУ. – 2014. – №3. – С. 496-501.

59. Казуб В.Т., Оробинская В.Н., Борисов А.Г. Кинетика процессов экстрагирования полисахаридов из корнеплодов скорцонера испанского под воздействием электрического разряда // Вестник ТГТУ. – 2011. – Т. 17. № 2. – С. 410-417.

60. Калинина И.В., Фаткуллин Р.И. Применение эффектов ультразвукового кавитационного воздействия как фактора интенсификации извлечения функциональных ингредиентов // Вестник ЮУрГУ. Серия «Пищевые биотехнологии». – 2016. – Т. 4. – № 1. – С. 64-70.

61. Калиткин Н.Н. Численные методы. – Москва, 1978. – 512 с.

62. Карпухина Т.В., Ковальногов В.Н., Бояркин М.С. Моделирование тепломассобменных процессов и диффузии жидкости и газов в капиллярно-пористых телах // Сборник: Актуальные проблемы энергетики АПК. Материалы

IX международной научно-практической конференции. Под общ. ред. Трушкина В.А. – 2018. – С. 56.

63. Карпухина Т.В., Курапова Я.А. Исследование адекватности математической модели тепломассообмена и диффузии влаги и газа в капиллярно-пористых телах // Современные научные исследования: актуальные вопросы, достижения и инновации, Пенза. – 2021. – С. 89-92.

64. Касаткин А.Г. Основные процессы и аппараты химических технологий. // Изд. 8-е, перераб. и доп. – Москва: Химия, 1971. – 784 с.

65. Кикоин А.К. Простой способ определения размеров молекул – Москва: Квант, 1983. – 30 с.

66. Концевой М.Г. Особенности роста и плодоношения облепихи / М.Г. Концевой // Агротехника и биологические основы повышения урожайности сельскохозяйственных культур. – Пермь, 1978. – Т. 59. – С. 121-127.

67. Корулькин Д.Ю. Природные флавоноиды / Д.Ю. Корулькин, Ж.А. Абилов, Р.А. Музычкина, Г.А. Толстиков – Новосибирск: Академическое издательство «Гео», 2007. – 232 с.

68. Кудрицкая С.Е. Каротиноиды плодов и ягод / С.Е. Кудрицкая. – Киев: Выща школа, 1990. – 202 с.

69. Кукина Т.П. Биоактивные компоненты эфирного экстракта древесной зелени облепихи *Hippophae rhamnoides L* / Кукина Т.П., Щербаков Д.Н., Геньш К.В., Пантелеева Н.В., Тулышева Е.А., Сальникова О.И., Гражданников А.Е., Колосов П.В., Галицын Г.Ю. // Химия растительного сырья. – 2019. – №1. – С. 157-164

70. Кукина Т.П. Биологически активные изопреноиды листьев облепихи: автореф. дис. канд. хим. наук: 02.00.10. – Новосибирск, 1992. – 26 с.

71. Курылев Е.С. Холодильные установки. Учебник для студентов вузов специальности «Техника и физика низких температур», «Холодильная, криогенная техника и кондиционирование» / Е.С. Курылев, В.В. Оносовский, Ю.Д. Румянцев. – СПб.: Политехника, 2002. – 576 с.

72. Лебедев Д.П. Изучение механизма сублимации льда на модели

капиллярно-пористых тел. // Известия вузов: Энергетика. – 1970. – № 4. – С. 924-928.

73. Лебедев Д.П., Перельман Т.Л., Деркачев В.И., Тимофеев В.Б. Изучение механизма сублимации льда-воды при кондуктивном подводе тепла и непрерывном оводе массы на модели капиллярно-пористого тела. // ИФЖ. – 1970. – Т. 19, №2. – С. 218-223.

74. Лебедев Д.П., Самсоцов В.В. Характер тепло- и массообмена в вакууме в процессах сублимации. //ИФЖ. – 1972. – Т 23, № 3. – С. 424-429.

75. Личко Н.М. Технология переработки продукции растениеводства / Н.М. Личко, В.Н. Курдина, Л.Г. Елисеев; под ред. Н.М. Личко – Москва:Колос, 2000. – 552 с.

76. Луценко С.В. Растительные флаволигнаны. Биологическая активность и терапевтический потенциал / С.В. Луценко, Н.Б. Фельдман, В.А. Быков –Москва, 2006. – 236 с.

77. Мазнев, Н.И. Энциклопедия лекарственных растений / Н.И. Манзев. – 3-е изд., испр. и доп. – Москва: Мартин, 2004. – 496 с.

78. Мазур В.А. Альтернативные хладагенты стратегия выбора. // Холодильная техника. – 2002. – № 6. – С. 20-21.

79. Майтаков, А.Л. Исследование потребительских свойств и определение регламентирующих показателей качества быстрорастворимого завтрака на основе молочной сыворотки и экстракта аронии черноплодной / А.Л. Майтаков // Техника и технология пищевых производств. – 2012. – № 3. – С. 62-67.

80. Макаркина М.А. Содержание витаминов С и каротиноидов в плодах различных сортов облепихи в условиях Средней полосы России / М.А. Макаркина, Н.И. Богомолова, С.Е. Соколова // Современное садоводство. – 2011. – № 1. – С. 1-5.

81. Маринин А.И., Олишевский В.В. Влияние электрогидравлической обработки на сокостружечную смесь сахарной свеклы // Электронная обработка материалов. – 2013. – № 49(5). – С. 109-113.

82. Маринюк Б.Т. Вакуумные генераторы холода: реальность сегодня и перспектива на завтра. // Холодильный бизнес. – 2000. – № 3. – С. 42-43.
83. Матафонов, И.И. Облепиха: Влияние на организм животного – Новосибирск: Наука: Сиб. отд-ние, 1983. – 165 с.
84. Мельников О.М., Верещагин А.Л., Кошелев Ю.А. Изучение биологически активных компонентов почек и листьев мужских растений облепихи // Химия растительного сырья. – 2010. – №2. – С. 113-116.
85. Мендельсон Д.П. На пути к абсолютному нулю. – Москва: Атомиздат, 1971. – 223 с.
86. Минина, С.А. Химия и технология фитопрепаратов / С.А. Минина, И.Е. Каухова. – М.: ГЭОТАР-МЕД, 2004. – 560 с.
87. Митропольский А.К. Техника статистических вычислений – Москва: Наука, 1971. – 576 с.
88. Могилюк В., Добровольный А. Измельчение твердых веществ // «Фармацевтическая отрасль». – 2015 – № 5 (52) – С. 64-70.
89. Мосолов Г.И. Разработка и исследование комбинированного способа вакуумной сушки жидких термолабильных продуктов: автореф. дисс. канд. техн. наук. – Воронеж, 1995. – 16 с.
90. Мяснищева, Н.В. Изучение биологически активных веществ ягод черной смородины в процессе хранения / Н.В. Мяснищева, Е.Н. Артемов // Техника и технология пищевых производств. – 2013. – № 3. – С. 36-40.
91. Мяснищева, Н.В. Перспективы использования ягод красной смородины новых сортов в технологии диетических продуктов функционального назначения / Н.В. Мяснищева, Е. Н. Артемова // Курортные ведомости. – 2011. – № 5(68). – С. 66-69.
92. Нечаев, А.П. Пищевая химия / А.П. Нечаев, С.Е. Траубенберг, А.А. Кочеткова и др.; под ред. А.П. Нечаева – изд. 4-е, испр. и доп. – СПб.: ГИОРД, 2007. – 640 с.
93. Николаев Н.С. Определение режимов замораживания пищевых продуктов/ Николаев Н.С., Корниенко В.Н., Пляшешник П.И., Донецких А.Г. //

Вестник ВГУИТ. – 2020. – №2 (84). – С. 17-24.

94. Оводов Ю. С. Современные представления о пектиновых веществах // Биоорганическая химия. – 2009. – Т. 35, № 3. – С. 293-310.

95. ОФС.1.5.3.0007.15 Определение влажности лекарственного растительного сырья – Государственная фармакопея Российской Федерации, XIII издание, том II, 2015 – 4 с.

96. Парфентьева Е. П. Влияние урсоловой кислоты и ее производных на липидный обмен в условиях экспериментального атеросклероза / Е.П. Парфентьева // Химико-фармацевтический журнал. – 1970. – № 4. – С. 10-16.

97. Пастушкова, Е.В. Растительное сырье как источник функционально пищевых ингредиентов / Е.В. Пастушкова, Н.В. Заворохина, А.В. Вятник // Вестник ЮУрГУ. Серия «Пищевые и биотехнологии». – 2016. – Т. 4, № 4. – С. 105-113.

98. Пат. 116780 Российская Федерация, МПК В01D 11/02. Лабораторная установка для экстракции растительного сырья / О.Г. Панькив, Л.Н. Демина, В.Н. Паршикова, Р.А. Степень; заявитель и патентообладатель Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Красноярский государственный торгово-экономический институт" (ГОУ ВПО "КГТЭИ") – № 2011132109/05; заявл. 29.07.2011.; опубл. 10.06.2012., Бюл. № 16. – 6 с.

99. Пат. 2002100236 Российская Федерация, МПК С11В 1/10. Способ экстракции ценных веществ из растительного сырья с помощью СВЧ-энергии / А.И. Марколия, Н.И. Малых, Л.Г. Голубчиков, Е.С. Ямпольский, Г.И. Астапенко; заявитель и патентообладатель Л.Г. Голубчиков – № 2002100236/13; заявл. 11.01.02.; опубл. 10.02.04. – 6 с.

100. Пат. 2009141644 Российская Федерация, МПК А01D 46/00 А23N 15/00. Способ сборки плодов, преимущественно облепихи / Р.Р. Сафин, Р.Г. Сафин, Е.Ю. Разумов, Н.Ф. Тимербаев, Д.Ф. Зиатдинова, А.Е. Воронин, Л.Ш. Назмутдинова, А.Р. Зиатдинов, Р.Р. Миндубаев; заявитель и патентообладатель Общество с ограниченной ответственностью «Научно-

технический центр по разработке прогрессивного оборудования» (ООО «НТЦ РПО») – № 2009141644/21; заявл. 10.11.2009.; опубл. 20.05.2011., Бюл. №14 – 5 с.

101. Пат. 2020922 Российская Федерация, МПК А61К 7/00 А61К 35/78. Способ получения биологически активной добавки к косметическим изделиям / С.Г. Рохленко, Л.Д. Агеева, Ю.А. Кошелев, Л.И. Залесова, И.В. Александрова; заявитель С.Г. Рохленко, Л.Д. Агеева, Ю.А. Кошелев, Л.И. Залесова, И.В. Александрова; патентообладатель С.Г. Рохленко – № 4916842/14; заявл. 06.03.1991.; опубл. 15.10.1994. – 3 с.

102. Пат. 2020928 Российская Федерация, МПК А61К 7/48 А61К 35/78. Способ получения биологически активной добавки к косметическим изделиям / С.Г. Рохленко, Л.Д. Агеева, Ю.А. Кошелев, Л.И. Залесова, И.В. Александрова; заявитель С.Г. Рохленко, Л.Д. Агеева, Ю.А. Кошелев, Л.И. Залесова, И.В. Александрова; патентообладатель С.Г. Рохленко – № 4916841/14; заявл. 06.03.1991.; опубл. 15.10.1994. – 3 с.

103. Пат. 2032719 Российская Федерация, МПК С11В 1/10 А61К 35/78. Способ получения облепихового масла / Л.С. Бекасов; заявитель и патентообладатель Л.С. Бекасов – № 4918969/13; заявл. 15.03.1991.; опубл. 15.03.1991. – 3 с.

104. Пат. 2045196 Российская Федерация, МПК А23К 1/00. Способ переработки древесной зелени / С.М. Репях, Л.П. Рубчевская; заявитель и патентообладатель Красноярская государственная технологическая академия – № 92011738/15; заявл. 14.12.1992.; опубл. 10.10.1995. – 5 с.

105. Пат. 2048813 Российская Федерация, МПК А61К 35/78. Способ получения суммы полисахаридов, обладающей репарационной активностью / К.Х. Хайдаров, Е.М. Глазунова, Л.Д. Лебедева, Н.Д. Гачечиладзе, А.В. Кузиева, М.Б. Исмаилова, Х.Д. Дододжанов, А.Ф. Гурьянов; заявитель и патентообладатель Институт химии им.В.И.Никитина АН Республики Таджикистан – № 4937158/14; заявл. 17.04.1991.; опубл. 27.11.1995. – 3 с.

106. Пат. 2098111 Российская Федерация, МПК А16К 35/78. Способ

получения противовирусного препарата "Гипорамин" / О.Н. Толкачев, О.П. Шейченко, И.И. Фадеева, В.И. Шейченко, Т.С. Семенова, Л.Д. Шипулина, С.А. Вичканова; заявитель и патентообладатель Научно-производственное объединение "Всероссийский научно-исследовательский институт лекарственных и ароматических растений" – № 94011336/14; заявл. 30.03.1994.; опубл. 10.12.1997. – 6 с.

107. Пат. 2127300 Российская Федерация, МПК С11В 9/02 С11В 1/10. Установка для газожидкостной экстракции растительного сырья / В.А. Ломачинский, О.И. Квасенков; заявитель и патентообладатель Всероссийский научно-исследовательский институт консервной и овощесушильной промышленности – № 97117192/13; заявл. 13.10.1997.; опубл. 10.03.1999. – 4 с.

108. Пат. 2197978 Российская Федерация, МПК А61К 35/78 А61Р 31/12. Способ получения противовирусного препарата Гипорамина (варианты) / О.П. Шейченко, О.Н. Толкачев, В.И. Шейченко, Л.Д. Шипулина, С.А. Вичканова, В.А. Быков; заявитель О.П. Шейченко, О.Н. Толкачев, В.И. Шейченко, Л.Д. Шипулина, С.А. Вичканова, В.А. Быков; патентообладатель Всероссийский научно-исследовательский институт лекарственных и ароматических растений – № 2001115424/14; заявл. 07.06.2001.; опубл. 10.02.2003., Бюл. № 4. – 6 с.

109. Пат. 2222885 Российская Федерация, МПК А01D 46/00. Машина для сбора ягод / С.Н. Хабаров, Л.И. Поляков, В.Д. Бартенев; заявитель и патентообладатель Научно-исследовательский институт садоводства Сибири им. М.А. Лисавенко – № 2001104836/12; заявл. 20.02.2001.; опубл. 10.02.2004., Бюл. №4 – 4 с.

110. Пат. 2281135 Российская Федерация, МПК В01D 11/02 F28D 1/053. Лабораторная установка для экстракции растительного сырья / В.Н. Паршикова, Р.А. Степень, Л.Н. Демина; заявитель и патентообладатель Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Красноярский государственный торгово-экономический институт" –

№ 2004123337/15; заявл. 28.07.2004.; опубл. 27.01.2006., Бюл. № 3. – 4 с.

111. Пат. 2469292 Российская Федерация, МПК G01N 15/08. Способ определения коэффициента диффузии жидкости в капиллярно-пористом теле / В.Н. Ковальногов, Н.Н. Ковальногов, Т.В. Павловичева; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Ульяновский государственный технический университет" – № 2011114023/28; заявл. 08.04.2011.; опубл. 10.12.2012., Бюл. № 34. – 3 с.

112. Пат. 2506953 Российская Федерация, МПК А61К 36/72 А61К 31/375 А61К 31/4045 А61К 9/14 В02С 4/00. Способ производства биологически активного комплекса – порошка из молодых побегов облепихи / А.Г. Одинец; заявитель и патентообладатель А.Г. Одинец – № 2012122596/15; заявл. 01.06.2012.; опубл. 20.02.2014., Бюл. № 5. – 11 с.

113. Пат. 2533818 Российская Федерация, МПК А61К 31/4045 А61К 36/72 В01D 11/02. Способ получения порошковых препаратов, содержащих серотонин, из неплодовых частей облепихи / Д.А. Рычков, Е.В. Болдырева; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Новосибирский национальный исследовательский государственный университет"(Новосибирский государственный университет, НГУ) – № 2013122248/04; заявл. 14.05.2013.; опубл. 20.11.2014., Бюл. № 32. – 5 с.

114. Пат. 2604141 Российская Федерация, МПК А61К 36/736 А61К 36/72 А61К 36/185 В01D 11/00. Способ получения препарата фенольной природы из растительного сырья / А.В. Кулаков; заявитель и патентообладатель Общество с ограниченной ответственностью "Научно-производственная компания "Миламед" – № 2014150325/15; заявл. 11.12.2014.; опубл. 10.07.2016., Бюл. № 19. – 10 с.

115. Пат. 2741900 Российская Федерация, МПК G01F 17/00. Устройство для измерения объемов образцов древесины / Ренат Х. Гайнуллин, Е.М. Цветкова, Ришат Х. Гайнуллин; заявитель и патентообладатель

Поволжский государственный технологический университет – №2020125362; заявл. 30.07.2020; опубл. 29.01.2021, Бюл. № 4. – 4 с.

116. Пат. 2779771 Российская Федерация, МПК G01F 17/00 СПК G01F 17/00. Устройство для измерения объемов тел / Р.Х. Гайнуллин, Р.Р. Сафин, Р.Х. Гайнуллин, Л.Ю. Исмаилов, Е.М. Цветкова; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Поволжский государственный технологический университет» – № 2022110569; заявл. 19.04.2022.; опубл. 13.09.2022., Бюл. №26 – 4 с.

117. Пат. 93041483 Российская Федерация, МПК A01D 46/00. Способ сбора ягод вручную / В.З. Цапко; заявитель и патентообладатель В.З. Цапко – № 93041483/15; заявл. 16.08.1993.; опубл. 10.03.1997. – 1 с.

118. Пат. 95122234 Российская Федерация, МПК C11B 9/02. Способ экстракции натуральных продуктов из биологического материала и установка для его осуществления / Ф. Менгаль, Б. Момпон; заявитель Архимекс, П.И.Б.С., патентообладатель В.Н. Дементьев – № 95122234/13; заявл. 11.12.95.; опубл. 27.02.1998 – 10 с.

119. Пижурин А.А. Основы научных исследований в деревообработке: учебник для вузов – Москва: ГОУ ВПО «МГУЛ», 2005. – 305 с.

120. Полюдек-Фабини Р. Органический анализ: Руководство по анализу органических соединений, в том числе лекарств. веществ / Полюдек-Фабини Р., Бейрих Т.; Перевод с нем. А. Б. Томчина. – Ленинград: Ленингр. отд-ние, 1981 – 622 с.

121. Пономарев В.О. Экстрагирование лекарственного сырья. – Москва: Медицина, 1976. – 202 с.

122. Попова Л. И. Дубильные растения // Сырьевые ресурсы Узбекистана. Ташкент. – 1942. – Т. 2, вып. 1. – С. 60-67.

123. Причко, Т.Г. Влияние заморозки на показатели качества ягод малины / Т.Г. Причко, Н.В. Дрофичева // Технологии пищевой и перерабатывающей промышленности АПК – продукты здорового питания. –

2015. – № 5. – С. 40-45.

124. Ранфт А. Охлаждение в вакууме // Пекарные технологии. – 2008. – №3 – С. 6-14.

125. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей: Справочное пособие. // Пер. с англ. под ред. Б.И. Соколова. 3-е изд., перераб. и доп. – Л.: Химия, 1977. – 592 с.

126. Рогов И.А., Некрутман С.В. Сверхвысокочастотный нагрев пищевых продуктов. М.: Агропром-издат. 1986. – 351 с.

127. Родионова Н.С., Мануковская М.В., Небольсин А.Е., Серченя М.В. Применение метода ультразвукового экстрагирования в приготовлении напитка направленного действия из ягод черной смородины // Вестник ВГУИТ. – 2016. – № 2. – С. 162-169.

128. Розенберг Л.Д. Физика и техника мощного ультразвука. – Том 3 – Москва: Рипол Классик, 2013. – 696 с.

129. Романков П.Г., Фролов В.Ф. Теплообменные процессы химической технологии. – Л.: Химия, 1982. – 288 с.

130. Рудобашта С.П., Казуб В.Т., Кошкарлова А.Г. Водное экстрагирование сырья под воздействием импульсного электрического поля высокой напряженности // Агроинженерия. – 2016. – №4 (74). – С. 16-21.

131. Рыбальченко А.С., Голицын В.П., Комарова Л.Ф. Исследование экстракции солодкового корня // Химия растительного сырья. – 2002. – №4. – С. 55-59.

132. Сазонов, Ф.Ф. Сравнительная оценка качества ягод черной смородины и продуктов переработки / Ф.Ф. Сазонов, А.Ф. Никулин // Вестник Брянской государственной сельскохозяйственной академии. – 2008. – № 4. – С. 1-7.

133. Самарский А.А. Теория разностных схем. – Москва: Наука, 1989. – 616 с.

134. Сафина А.В. Исследование эффективного коэффициента диффузии водорастворимых веществ из неплодовой части облепихи / Сафина А.В.,

Исмаилов Л.Ю. // Деревообрабатывающая промышленность. – 2023. – №1 – С. 78-86.

135. Сафина А.В. Обзор исследований в области интенсификации процессов экстракции растительного сырья / Сафина А.В., Исмаилов Л.Ю. // Деревообрабатывающая промышленность. – 2021. – № 2. – С. 85-97.

136. Сафина А.В. Программное моделирование процесса экстракции ценных компонентов из растительного сырья / Сафина А.В., Ахметханова Е.Н., Сафин Р.Р., Исмаилов Л.Ю., Байгильдеева Е.И. // Деревообрабатывающая промышленность. – 2022. – № 3. – С. 42-50.

137. Сафина А.В., Арсланова Г.Р., Зиятдинова Д.Ф., Ахметова Д.А., Сафин Р.Г., Халитов Р.А. Определение коэффициента массопроводности с учетом сложного строения растительных клеток в процессе экстракции // Деревообрабатывающая промышленность. – 2020. – № 1. – С. 33-43.

138. Сороко О., Усеня Ю. Анализ способов замораживания пищевых продуктов // Наука и инновация – 2011 – №5(99) – С. 63-67.

139. Спиридонов В.П., Лопаткин А.А. Математическая обработка физико-химических данных. – Москва: 1У1ГУ, 1970. – 220 с.

140. Спиричев В.Б. Сколько витаминов человеку надо. – Москва. – 2000. – 185 с.

141. Тепляков, Ю.А. Расчет кинетики процессов экстрагирования из твердых материалов с различной структурой / Ю.А. Тепляков, С.П. Рудобашта, В.М. Нечаев, А.М. Климов // Вестник Тамбовского государственного технического университета. – 2009. – Т. 15. № 3. – С. 553-560.

142. Толчинский А.А., Ляцинский А.Р. Основы конструирования и расчеты химической аппаратуры. Л.: Машиностроение, 1970. – 752 с.

143. Тринеева О.В. Методы определения антиоксидантной активности объектов растительного и синтетического происхождения в фармации (обзор) // Разработка и регистрация лекарственных средств, Раздел: Аналитические методики и методы контроля. – 2017. – № 4 (21). – С. 180-197.

144. Тринеева О.В., Сафонова И.И. и др. Определение флавоноидов в

плодах облепихи крушиновидной // Фармацевтическая химия и фармакогнозия. – 2012. – № 7. – С. 18-21.

145. Тырков, А.Г. Выделение и анализ биологически активных веществ / А.Г. Тырков. – Астрахань: Астраханский государственный университет, Издательский дом «Астраханский университет», 2013. – 104 с.

146. Тыщенко, Е.А. Исследование компонентного состава вишни степной, применение полисахаридного сырья в производстве кисломолочных напитков / Е.А. Тыщенко, О.В. Васильева // Наука и современность. – 2014. – №31. – С. 128-133.

147. Чайковская Н.В., Алферов В.П. Организационные аспекты охраны природы в России и их перспективы. // I Междунар. науч.-техн. конф. «Экология человека и природы» – 1997. – С. 28-31.

148. Чеврениди С. Х. Дубильные растения Средней Азии. – Ташкент: издательство «Фан», 1965. – 128 с.

149. Чернышев А.С. Разработка процесса вакуумного охлаждения кулинарных изделий: дис. канд. техн. наук: 05.18.12. – Москва, 1987. – 244 с.

150. Шапиро Д. К. Новые плодовые культуры в БССР / Д.К. Шапиро. – Минск: Изд-во «Наука и техника», 1980. – 113 с.

151. Шапиро Д.К. Исследование витамина К1 (филлохинона) и бетаина в плодах сортовой облепихи, выращиваемой в Белоруссии / Д.К. Шапиро, Н.П. Прилищ, Т.И. Василевская, Н.Ю. Старкова // Биологические аспекты интродукции, селекции и агротехники облепихи. – Горький, 1986. – С. 120-122.

152. Ширяева, О.Ю. Содержание фенольных соединений в лекарственном растительном сырье / О.Ю. Ширяева, С.С. Шукшина // Известия Оренбургского государственного аграрного университета. – 2016. – № 6(62). – С. 213-215.

153. Шишкина Е.Е. Биохимический состав плодов облепихи – Москва: Изд-во Лесная промышленность, 1978. – С. 173-177.

154. Шишкина, Е.Е. Применение черноплодной рябины для профилактики С-витаминной недостаточности и йоддефицита / Е.Е. Шишкина,

Н.Н. Малкова, Г.Н. Битюцкая // Вестник Алтайского государственного аграрного университета. – 2009. – № 10(60). – С. 79-83.

155. Шорсткий И.А., Кошевой Е.П. Перспективы использования импульсного электрического поля в процессах экстрагирования масличных материалов низкотемпературные и пищевые технологии в XXI веке // Материалы VIII Международной научно-технической конференции. – 2017. – С. 251-254.

156. Шубенкова Е.Г., Чжу О.П., Лобова Ю.Ю., Лутаева И.А. Исследование влияние условий экстракции на извлечение биологически активных веществ с антиоксидантными свойствами // Вестник Новосибирского государственного педагогического университета. – 2013. – № 5(15). – С. 144-148.

157. Юшков, А.Н. Антиоксидантная активность и биохимический состав ягодных культур / А.Н. Юшков, Н.И. Савельев, М.Ю. Акимов, А.М. Миронов, Н.В. Борзых, Е.В. Жбанова, А.В. Хожайнов, О.М. Акимова // НТП: земледелие и растениеводство. – 2010. – № 8. – С. 5-6.

158. Abid, S. Immunomodulatory studies of a bioactive fraction from the fruit of *Prunus cerasusin* BALB/c mice / S. Abid, A. Khajuria, Q. Parvaiz, T. Sidiq, A. Bhatia, S. Singh, S. Ahmad, M.K. Randhawa, N.K. Satti, P. Dutt // International Immunopharmacol. – 2012. – Vol. 12 (4). – pp. 626-634.

159. Alexandre A.M.R.C., Matias A.A., Bronze M.R., Cocero M.J., Mato R. Phenolic compounds extraction of *Arbutus unedo* L.: process intensification by microwave pretreatment // Processes. – 2020. – No 8. – 298 p.

160. Aliakbarian B., Fathi A., Perego P., Dehghani F. Extraction of antioxidants from winery wastes using subcritical water // Journal of Supercritical Fluids. – 2012. – Vol. 65. – pp. 18-24.

161. Amarni F., Kadi H. Kinetics study of microwave-assisted solvent extraction of oil from olive cake using hexane: comparison with the conventional extraction // Innov. Food Sci. Emerg. Technol. – 2010. – No. 11 (2). – pp. 322-327.

162. Arai Y., Sako T., Takebayashi Y. Supercritical fluids: molecular

interactions, physical properties and new applications. Berlin: Springer, 2002. – 345 p.

163. Babadjanova, Z.N. Cherry and sweet cherries – a medical using / Z.N. Babadjanova, I.D. Karomatov, M.M. Saidova, Sh.S. Kodirova, B.Z. Jumaev, J.J. Jalilova // *European science review*. – 2014. – Vol. 3-4. – pp. 40-43.

164. Berker K. Comparative evaluation of Fe(III) reducing power-based antioxidant capacity assays in the presence of phenanthroline, batho-phenanthroline, tripyridyltriazine (FRAP), and ferricyanide reagents/ K. Berker, K. Güçlü, I. Tor, R. Apak// *Talanta*. – 2007. – № 72. – pp. 1157-1165.

165. Beveridge, T., Li, T. S., Oomah, B. D. and Smith, A. Sea buckthorn products: manufacture and composition. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 47 – 1999. – pp. 3480–3488.

166. Blando, F. Sour cherry (*Prunuscerasus L.*) anthocyanins as ingredients for functional foods / F. Blando, C. Gerardi, I. Nicoletti // *Journal of Biomedicine and Biotechnology*. – 2004. – Vol. 5. – pp. 253-258.

167. Boussetta N., Vorobiev E., Deloison V., Pochez F., Falcimaigne-Cordin A., Lanoiselle J.L. Valorisation of grape pomace by the extraction of phenolic antioxidants: application of high voltage electrical discharges // *Food Chem.* – 2011. – V. 128 (2). – pp. 364-370.

168. Cai Y., Yu Y., Duan G., Li Y. Study on infrared-assisted extraction coupled with high performance liquid chromatography (HPLC) for determination of catechin, epicatechin, and procyanidin B2 in grape seeds // *Food Chemistry*. – 2011. – Vol. 127. – pp. 1872-1877.

169. Cavero S., Jaime L., MartínÁlvarez P.J., Señoráns F.J., Reglero G., Ibañez E. In vitro antioxidant analysis of supercritical fluid extracts from rosemary (*Rosmarinus officinalis L.*) // *European Food Research and Technology*. – 2005. – Vol. 221. – pp. 478-486.

170. Chapleau A. Evaluation of the mean ice ratio as a function of temperature in a heterogeneous food: Application to the determination of the target temperature at the end of freezing/ A. Chapleau, Le-Bail, N. Anton-De Lamballerie, M. Vignolle //

International journal of refrigeration. – Amsterdam. – 2008. – №5. – pp. 816–821.

171. Chen Y., Xie M.-Y., Gong X.-F. Microwave-assisted extraction used for the isolation of total triterpene-noid saponins from *Ganoderma atrum* // J. Food Eng. – 2007. – No. 81 (1). – pp. 162-170.

172. Chen Y.-S., Zhang X.-S., Dai Y.-C., Yuan W.-K. Pulsed high-voltage discharge plasma for degradation of phenol in aqueous solution // Sep. Purif. Technol. – 2004. – V. 34 (1-3). – pp. 5-12.

173. Cristiana Radulescu, Radu Lucian Olteanu, Claudia Stih, Monica Florescu, Dumitru Lazurca, Ioana Daniela Dulama, Raluca Maria Stirbescu & Sofia Teodorescu (2019) Chemometric Assessment of Spectroscopic Techniques and Antioxidant Activity for *Hippophae rhamnoides* L. Extracts Obtained by Different Isolation Methods, *Analytical Letters*, 52:15, 2393-2415.

174. Crossley, J.I., Aguilera J.M. Modeling the effect of microstructure on food extraction // J. Food Process. Eng. – 2001. – Vol.24. – pp. 161-177.

175. Đái Duy Ban. Các hợp chất thiên nhiên có hoạt tính sinh học phòng chống một số bệnh cho người và súc vật.: Nhà xuất bản Khoa học tự nhiên và công nghệ, 2010. – 200 p.

176. Damar, I. Antioxidant capacity and anthocyanin profile of sour cherry (*Prunus cerasus* L.) juice / I. Damar, A. Ekşi // *Food Chemistry*. – 2012. – Vol.135(4). – pp. 2910-2914.

177. Eccleston, C., Baoru, Y., Tahvonen, R., Kallio, H., Rimbach, G.H. and Minihane, A.M. Effects of an antioxidant-rich juice (sea buckthorn) on risk factors for coronary heart disease in humans. *Journal of Nutritional Biochemistry* 13. – 2002. – pp. 346–354.

178. Enma Conde, Andrés Moure, Herminia Domínguez. Supercritical CO₂ extraction of fatty acids, phenolics and fucoxanthin from freeze-dried *Sargassum muticum* // *J. Appl. Phycol.* – 2015. – № 27 (2). – pp. 957-964.

179. Ershov B., Morozov P. Decomposition of ozone in water at pH 4-8 // *Russ. J. Appl. Chem.* – 2008. – V. 81 (11). – pp. 1895-1898.

180. G. Grigorescu, O. Conts / *Pharmazie*. – 1966. – No. 2. – 21 p.

181. Gilma Auxiliadora Santos Gonçalves, Nathane Silva Resende, Elisângela Elena Nunes Carvalho, Jaime Vilela de Resende & Eduardo Valério de Barros Vilas Boas Effect of pasteurisation and freezing method on bioactive compounds and antioxidant activity of strawberry pulp, *International Journal of Food Sciences and Nutrition*, 68:6. – 2017. – pp.682-694, DOI: 10.1080/09637486.2017.1283681.

182. Giovana Bonat Celli, Amyl Ghanem & Marianne Su-Ling Brooks Influence of freezing process and frozen storage on the quality of fruits and fruit products, *Food Reviews International*, 32:3. – 2016. – pp.280-304, DOI: 10.1080/87559129.2015.1075212.

183. Grigorescu E., Contz O. Uber die Flavone von Hippophae rhamnoides L. // *Pharmazie*. – 1966. – Jg.21, H.4. – pp.116-20.

184. Gros C., Lanoiselle J., Vorobiev E. Towards an alternative extraction process for linseed oil // *Chemical Engineering Research & Design*. – 2003. – Vol.81, A9, Oct. – pp.1059-1065.

185. Gujar J.G., Wagh S.J., Gaikar V.G. Experimental and modeling studies on microwave-assisted extraction of thymol from seeds of *Trachyspermum ammi* (TA). *Sep. Purif. Technol.* – 2010. – No. 70 (3). – pp. 257-264.

186. Halliwell B, Gutteridge JMC Lipid peroxidation, oxygen radicals, cell damage and antioxidant therapy. – 1984. – *Lancet* 1 – pp. 1396–1397.

187. Hamdan S., Daood H.G., Toth-Markus M., Illés V. Extraction of cardamom oil by supercritical carbon dioxide and sub-critical propane // *The Journal of Supercritical Fluids*. – 2008. – Vol. 44. – pp. 25-30.

188. Herbert Weber. *Mikrobiologie der Lebensmittel. Fleisch und Fleisch Feinkost*. – Behr's Verlag, 2004. – 782 p.

189. Illés V., Daood H.G., Pernecki L.S., Szokonya L., Then M. Extraction of coriander seed oil by CO₂ and propane at super- and subcritical conditions // *The Journal of Supercritical Fluids*. – 2000. – Vol. 17. – pp. 177-186.

190. Ismailov L.Yu. Analysis of the release of water-soluble substances from the barren part of the sea buckthorn / Ismailov L.Yu., Safin R.R., Safina A.V. // *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. Dushanbe. – 2022. – 012022.

191. Ismailov L.Yu. Effect of vacuum on microwave extraction of hawthorn fruit / Ismailov L.Yu., Safin R.R., Safina A.V. // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. Krasnoyarsk Science and Technology City Hall of the Russian Union of Scientific and Engineering. Krasnoyarsk, Russian Federation. – 2021. – 012039.

192. Ji M., Gong X., Li X., Wang C., Li M. Advanced Research on the Antioxidant Activity and Mechanism of Polyphenols from Hippophae Species – A Review. *Molecules*. – 2020. – 25:917. doi: 10.3390/molecules25040917.

193. Jigni Mishra, Prashant Hande, Priyanka Sharma, Anuja Bhardwaj, Rakhee Rajput & Kshipra Misra Characterization of nucleobases in sea buckthorn leaves: An HPTLC approach, *Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies*. – 2017 – 40:1, 50-7.

194. Juarez J.A., Corral G.R., Moraleta J.C., Yang T.S. New high intensity ultrasonic technology for food dehydration. *Drying Technol.* – 1999. – V.17. – pp. 587-608.

195. Kathiravan T., Kumar R., Lakshmana J. H., Kumaraswamy M. R., Nadanasabapathi S. Pulsed electric field processing of functional drink based on tender coconut water (*Cocos nucifera* L.) - nannari (*Hemi-desmus indicus*) blended beverage. – 2014. – No. 6. – pp. 84-96.

196. Kukin T.P., Shcherbakov D.N., Gensh K.V., Tulysheva E.A., Salnikova O.I., Grazhdannikov A.E., Kolosova E.A. Bioactive Components of Sea Buckthorn *Hippophae rhamnoides* L. Foliage. *Russ. J. Bioorgan. Chem.* – 2017. – 43:747–751. doi: 10.1134/S1068162017070093.

197. Kumar M.Y., Tirpude R., Maheshwari D., Bansal A., Misra K. Antioxidant and antimicrobial properties of phenolic rich fraction of Seabuckthorn (*Hippophae rhamnoides* L.) leaves in vitro. *Food Chem.* – 2013. –141:3443–3450. doi: 10.1016/j.foodchem.2013.06.057.

198. Li J., Zu Y.-G., Fu Y.-J., Yang Y.-C., Li S.-M., Li Z.-N., Wink M. Optimization of microwave-assisted extraction of triterpene saponins from defatted residue of yellow horn (*Xanthoceras sorbifolia* Bunge) kernel and evaluation of its

antioxidant activity// *Innov. Food Sci. Emerg. Technol.* – 2010. – No. 11. – 637 p.

199. Lihui Zhang, Min Zhang & Arun S. Mujumdar Technological innovations or advancement in detecting frozen and thawed meat quality: A review, *Critical Reviews in Food Science and Nutrition.* – 2021 – 63(5):1-17, DOI: 10.1080/10408398.2021.1964434.

200. Lina Cheng, Da-Wen Sun, Zhiwei Zhu & Zi Zhang Emerging techniques for assisting and accelerating food freezing processes: A review of recent research progresses, *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 57:4. – 2017 – pp. 769-781.

201. Liu D., Vorobiev E., Savoie R., Lanoiselle J.-L. Intensification of polyphenols extraction from grape seeds by high voltage electrical discharges and extract concentration by dead-end ultrafiltration. // *Sep. Purif. Technol.* – 2011. – V. 81 (2). – pp.134-140.

202. Liu, Y. Comparative study of phenolic compounds and antioxidant activity in different species of cherries / Y. Liu, X. Liu, F. Zhong, R. Tian K., Zhang, X. Zhang, T. Li // *Journal of Food Science.* – 2011. – Vol. 76(4). – pp. 633-638.

203. Maheshwari, D.T., Yogendra Kumar, M. S., Verma, S. K., Singh, V. K. and Singh, S. N. Antioxi-dant and hepatoprotective activities of phenolic rich fraction of sea buckthorn (*Hippophae rhamnoides L.*) leaves. *Food and Chemical Toxicology* 49. – 2011. – pp. 2422–2428.

204. Mavar-Manga H. Anti-inflammatory compounds from leaves and root bark of *Alchornea cordifolia* (Schumach&Thonn.) / H. Mavar-Manga, M. Haddad, L. Pieters, C. Baccelli, A. Penge, J. Quetin-Leclercq // *Mull. Agr. Journal of Ethnopharmacology* 115. – 2008. – pp. 25-29.

205. McCune, L.M. Cherries and health: a review / L.M. McCune, C. Kubota, N.R. Stendell-Hollis, C.A. Thomson // *Critical Reviews in Food Science and Nutrition.* – 2011. – Vol. 51(1). – pp. 1-12.

206. Melnikov O.M., Vereshchagin A.L., Koshelev Yu.A. The study of biologically active components of buds and leaves of male sea buckthorn plants // *Chemistry of plant raw materials.* – 2010 – No.2. – pp. 113-16.

207. Mendiola J.A., Jaime L., Santoyo S., Reglero G., Cifuentes A., Ibañez E., Señoráns F.J. Screening of functional compounds in supercritical fluid extracts from *Spirulina platensis* // *Food Chemistry*. – 2007. – Vol. 102. – pp. 1357-1367.

208. Michel T. et al. Antimicrobial, antioxidant and phytochemical investigations of sea buckthorn (*Hippophaë rhamnoides* L.) leaf, stem, root and seed. *Food Chem.* – 2012. – 131(3):754-760, DOI:10.1016/j.foodchem.2011.09.029.

209. Morgenstern A., Ekholm A., Scheewe P., Rumpunen K. Changes in content of major phenolic compounds during leaf development of sea buckthorn (*Hippophae rhamnoides* L.) *Agric. Food Sci.* – 2014. – 23:207-219, doi: 10.23986/afsci.9489.

210. Neamtu G., Bilas C., Laszlo T., Simpson K.L. Sur les Carotinoides d' *Hippophae rhamnoides* L. // *Rev.roum. Biochim.* – 1976. – V.13, №3. – pp. 203-208.

211. Nitin, K. Upadhyay, M. S., Kumar, Y. and Gupta, A. Antioxidant, cytoprotective and antibacterial effects of sea buckthorn (*Hippophae rhamnoides* L.) leaves. *Food and Chemical Toxicology* 48. – 2010. – pp. 3443-3448.

212. Ou, B. Processed tart cherry products – comparative phytochemical content, in vitro antioxidant capacity and in vitro anti-inflammatory activity / B. Ou, K.N. Bosak, P.R. Brickner, D.G. Iezzoni, E.M. Seymour // *Journal of Food Science*. – 2012. – Vol. 77 (5). – pp. 105-112.

213. P.J. Fellows *Food Processing Technology / Principles and Practice*. 2nd Edition – London, 2000. – 27 p.

214. Pandurangan, N., Bose, C. and Banerji, A. Synthesis and antioxygenic activities of sea buckthorn flavone 3-ols and analogs. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters* 21. – 2011. – pp. 5328-5330.

215. Paniwnyk L., Beaufoy E., Lorimer J.P., Mason T.J. The extraction of rutin from flower buds of *Sophora japonica* // *Ultrasonics Sonochemistry*. – 2001. – Vol. 8. – pp. 299-230.

216. Parmesan C., Hanley M.E. Plants and climate change: Complexities and surprises. *Ann. Bot.* 2015;116:849–864. doi: 10.1093/aob/mcv169.

217. Ponomareva E. I., Molohova E. I. Evaluation of the efficiency of

supercritical carbon dioxide extraction for *Pelargonium graveolens* L'Her essential oil production // *Russ. J. Phys. Chem. B+*. – 2017. – № 11(8). – pp. 1270-1275.

218. Reid D.S. Fundamental physicochemical aspects of freezing. // *Food technol.* – 1983. – Vol. 37, №4. – pp. 110-113.

219. Renata Vardanega, Diego T. Santos, M. Angela A. Meireles. Intensification of bioactive compounds extraction from medicinal plants using ultrasonic irradiation // *Pharmacognosy Reviews.* – 2014. – Vol 8 (16). – pp. 88-95.

220. Rostagno M.A., Palma M., Barroso C.G. Ultrasound-assisted extraction of soy isoflavones // *Journal of Chromatography A.* – 2003. – Vol. 1012. – pp. 119-128.

221. Safina A.V. Intensification of water extraction of non-fruit parts of sea buckthorn (*Hippóphaë rhamnóides*)/ Safina A.V., Ismailov L.Yu., Safin R.R. // *E3S Web Conf. Volume 371, 01092.* – 2023.

222. Sarkis J.R., Boussetta N., Tessario I.C., Marczak L.D. F., Vorobiev E. Application of pulsed electric fields and high voltage electrical discharges for oil extraction from sesame seeds // *Journal of Food Engineering.* – 2015. – V.153. – pp. 20-27.

223. Schimert G. *Arch. Expl. Pathol und Pharmacol* / G. Schimert, H. Bloemer. – 1953. – V.217. – № 4. – pp. 337-347.

224. Shorstkii I., Koh X.Q., Koshevoi E. Influence of Temperature and Solvent Content on Electrical Prop-erties of Sunflower Seed Cake // *Journal of Food Processing and Preservation.* – 2015. – V. 39(6). – pp. 3092-3097.

225. Simunic, V. Determination of anthocyanins in four Croatian cultivars of sour cherries (*Prunus cerasus*) / V. Simunic, S. Kovac, D. Gaso-Sokac, W. Pfannhauser, M. Murkovic // *Journal European Food Research and Technology.* – 2005. – Vol.220. – pp. 575-578.

226. Singh V *Sea buckthorn (Hippophae L.) A Multipurpose Wonder Plant.* // Edited by Singh V. Daya Publishing House, New Delhi. – 2005. – Volume 2. – pp. 2158-2750.

227. Sparr-Eskilsson C., Bjorklund E. Analytical-scale microwave-assisted

extraction// J. Chromatogr. – 2000. – A 902 (1). – pp. 227-250.

228. Spigno G., De Faveri D.M. Microwave-assisted extraction of tea phenols: a phenomenological study // J. Food Eng. – 2009. – No.93(2). – pp. 210-217.

229. Suryakumar G., Gupta A. Medicinal and therapeutic potential of Sea buckthorn (*Hippophae rhamnoides* L.) J. Ethnopharmacol. – 2011. – 138:268-278, doi: 10.1016/j.jep.2011.09.024.

230. Touya G., Reess T., Pecastaing L., Gibert A., Domens P. Development of subsonic electrical discharges in water and measurements of the associated pressure waves // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2006. – V 39 (24). – pp. 5236-5244.

231. Trautwein E.A., Demonty I. Phytosterols: natural compounds with established and emerging health benefits / E.A. Trautwein, I. Demonty. – 2007. – VOL. 14. – №5. – pp. 259-266.

232. Trumbull E., Bianchi E., Eckert D. J. // Pharm. Sci. – 1976. – V. 65. № 9. – pp. 1407-1408.

233. Tsybikova, D. T., Rasputina, D. B., Zalykeeva, D. N., Darzhapova, G. Z. and Kundanova, L. L. A study of leaves and the oil cake of sea buckthorn; biology, chemistry and pharmacology of sea buckthorn. Novosibirsk. – 1983. – pp. 107-109.

234. Turner Ch., Turner P., Jacobson G., Almgren K., Waldebäck M., Sjöberg P., Karlsson E.N., Markides K.E. Subcritical water extraction and β -glucosidase-catalyzed hydrolysis of quercetin glycosides in onion waste // Green Chem. – 2006. – Vol. 8. – pp. 949-959.

235. Upendra, K. S., Sharma, K., Sharma, N., Sharma, A., Singh, H. P. and Sinha, A. K. Microwave-assisted efficient extraction of different parts of *Hippophae rhamnoides* for the comparative evaluation of anti-oxidant activity and quantification of its phenolic constituents by reverse-phase high performance liquid chromatography (RP-HPLC). Journal of Agricultural and Food Chemistry 56. – 2008. – pp. 374–379.

236. Wang J., Sun B., Cao Y., Tian Y., Li X. Optimisation of ultrasound-assisted extraction of phenolic compounds from wheat bran // Food Chemistry. – 2008. – Vol. 106. – pp. 804-810.

237. Wang, H. Antioxidant polyphenols from tart cherries (*Prunus cerasus*) /

H. Wang, M.G. Nair, G.M. Strasburg, A.M. Booren, J.I. Gray // *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. – 1999. – Vol. 47 (3). – pp. 840–844.

238. Xiao-Fei Wu, Min Zhang, Benu Adhikari & Jincai Sun Recent developments in novel freezing and thawing technologies applied to foods, *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 57:17. – 2017 – pp. 3620-3631

239. Yan M.-M., Liu W., Fu Y.-J., Zu Y.-G., Chen C.-Y., Luo M. Optimisation of the microwave-assisted extraction process for four main astragalosides in *Radix Astragali* // *Food Chem.* – 2010. – 119 (4). – pp. 1663-1670.

240. Zhang Yu-hong, Yu Tao, Wang Yang. Extraction of betulin from bark of *Betula platyphylla* by super-critical carbon dioxide extraction // *J.F. R.* – 2003. – № 14(3). – pp. 202-204.

241. Zhou H., Liu C. Microwave-assisted extraction of solanesol from tobacco leaves // *J. Chromatogr.* – 2006. – A 1129 (1). – pp. 135-139.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение А

Протокол испытаний №1



МИНОБРНАУКИ РОССИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Казанский национальный исследовательский технологический университет»
(ФГБОУ ВО «КНИТУ»)

Юридический адрес: 420015, Российская Федерация, Республика Татарстан, г. Казань, ул. К. Маркса, д. 68
Комплексная лаборатория «НаноАналитика» (ЛК «НаноАналитика»)

Адрес места осуществления деятельности: Российская Федерация, Республика Татарстан, г. Казань, ул. Петербургская, д. 50,
корп. 26

Тел.: +7 (843) 227 40 93 E-mail: nanoanalitika@mail.ru

УТВЕРЖДАЮ
Заведующий
ЛК «НаноАналитика»
ФГБОУ ВО «КНИТУ»

Г.Г. Исламова

2021 г.



Экз. №1

Протокол испытаний № 242-ТИ-21

16.08.2021

1. **Наименование Заказчика, юр. и факт. адрес::** ФГБОУ ВО КНИТУ, РТ, г. Казань, ул. Карла Маркса, д.68, каф. АрД, Исмаилов Л.Ю.
2. **Наименование образца испытаний:** Листья, кора, древесная часть, побеги облепихи
3. **Количество проб:** 4
4. **Место проведения испытаний:** РТ, г. Казань, ул. Петербургская, д. 50, корп. 26
5. **Основание для проведения испытаний:** НИР Заявка
6. **Дата или период проведения испытаний:** 13.10.2021 – 29.10.2021
7. **Основные средства измерения:**

№	Наименование СИ	Сведения о поверке (наименование, № документа, срок действия)
1	Анализатор площади поверхности и размера пор «Nova 1200e»	Свидетельство о поверке № С-С/26-01-2021/31959556 до 25.01.2022
2	Весы лабораторные электронные AND GH-200	Свидетельство о калибровке № 5087101 действительно от 21.12.2020

8. **Результаты испытаний:** представлены в Таблице.

Продолжение протокола испытаний № 242-ТИ-21 от 18.11.2021

Таблица

№ лабораторный	№ заказчика	Дегазация образца		Удельная поверхность по БЭТ, м ² /г	Нормативная документация
		время, час	Температура, °С		
964	Проба 1	3	105	2	ISO 9277:2010
965	Проба 2	3	105	2	
966	Проба 3	3	105	2	
967	Проба 4	3	105	2	

9. Сведения о приеме проб: Акт приема проб № 242-ТИ-21 от 30.09.2021

10. Примечания: протокол опечатан в 2х экземплярах. Экземпляр № 1 передан Заказчику, экземпляр № 2 передан в архив ЛК «НаноАналитика». Протокол испытаний не может быть частично воспроизведен без письменного разрешения Лаборатории. Копии протокола не действительны. Пробы отобраны Заказчиком. За отбор проб, доставку и транспортировку комплексная лаборатория «НаноАналитика» ответственности не несет. Результаты распространяются только на представленные к испытанию образцы.

Менеджер по качеству _____ Хацринова Ю.А.
должность _____ ФИО



подпись

Исполнитель(и):

Ведущий инженер _____ Скворцов А.В.
должность _____ ФИО



подпись

Конец протокола

Протокол испытаний №2



Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Казанский национальный исследовательский технологический университет»
(ФГБОУ ВО «КНИТУ»)
Юридический адрес: 420015, РФ, РТ, г. Казань, ул. К. Маркса, д. 68
Комплексная лаборатория «НаноАналитика» (ЛК «НаноАналитика»)
Адрес места осуществления деятельности: 420107 РФ, РТ, г. Казань, ул. Петербургская, д. 50, корп. 26
Тел.: +7 (843) 227 40 93 E-mail: nanoanalitika@mail.ru

УТВЕРЖДАЮ
Заведующий
ЛК «НаноАналитика»
ФГБОУ ВО «КНИТУ»



Г.Г. Исламова
Г.Г. Исламова
«22» 12 2021 г.

Экз. №1

Протокол испытаний № 344-ТИ-21

22.12.2021

1. **Наименование Заказчика, юр. и факт. адрес:** ФГБОУ ВО «КНИТУ», РТ, г. Казань, ул. Карла Маркса, д.68, каф. АрД, Исмаилов Л.Ю.
2. **Наименование образца испытаний:** Листья, кора, древесная часть, побеги облепихи
3. **Количество проб:** 4
4. **Место проведения испытаний:** РТ, г. Казань, ул. Петербургская, д. 50, корп. 26
5. **Наименование методов испытаний:** Гелиевая пикнометрия
6. **Основание для проведения испытаний:** НИР Заявка
7. **Дата или период проведения испытаний:** 16.12.2021 – 20.12.2021

8. Основные средства измерения:

№	Наименование СИ	Сведения о поверке (наименование, № документа, срок действия)
1	Гелиевый пикнометр Ассурус II 1340	-
2	Весы лабораторные электронные AND GH-200	Свидетельство о калибровке № 5087101 действительно от 21.12.2020

9. **Результаты испытаний:** представлены в Таблице 1.

Продолжение протокола испытаний № 344-ТИ-21 от 22.12.2021

Таблица 1

№ лабораторный	№ заказчика	Истинная плотность, г/см ³	Нормативная документация
1256	Проба 1	1,3450±0,0054	Инструкция по эксплуатации гелиевого пикнометра АссурС П 1340
1257	Проба 2	1,2681±0,0029	
1258	Проба 3	1,3890±0,0018	
1259	Проба 4	1,3710±0,0040	

- 10. **Сведения о приеме проб:** Акт приема проб № 344-ТИ-21 от 15.12.2021
- 11. **Примечания:** протокол отпечатан в 2х экземплярах. Экземпляр № 1 передан Заказчику, экземпляр № 2 передан в архив ЛК «НаноАналитика». Протокол испытаний не может быть частично воспроизведен без письменного разрешения Лаборатории. Копии протокола не действительны. Пробы отобраны Заказчиком. За отбор проб, доставку и транспортировку комплексная лаборатория «НаноАналитика» ответственности не несет. Результаты распространяются только на представленные к испытанию образцы.

Исполнитель(и):

Инженер I категории _____ Мишагин К.А.
должность подпись ФИО

Менеджер по качеству _____ Хапримова Ю.А.
должность подпись ФИО

Конец протокола

Приложение Б

Результаты экспериментальных исследований в области экстракции неплодовых частей облепихи

Таблица 1 – Выход ЭВ из листьев облепихи относительно абсолютно сухого сырья, %

Продолжительность, мин	Водная экстракция при температуре			Водно-спиртовая экстракция при температуре		
	40°C	60°C	80°C	40°C	60°C	80°C
10	13,11	13,11	13,59	15,69	15,73	15,76
20	13,56	13,76	13,86	17,95	18,35	18,4
30	14,32	14,42	14,47	18,24	18,35	18,45
40	14,34	14,42	14,47	18,24	18,35	18,45
50	14,34	14,42	14,47	18,24	18,35	18,45
60	14,34	14,42	14,47	18,24	18,35	18,45

Таблица 2 – Выход ЭВ из коры облепихи относительно абсолютно сухого сырья, %

Продолжительность, мин	Водная экстракция при температуре			Водно-спиртовая экстракция при температуре		
	40°C	60°C	80°C	40°C	60°C	80°C
10	13,3	13,35	13,42	19,55	19,63	19,68
20	14,52	14,92	14,97	19,93	20,42	20,5
30	14,83	14,92	14,97	22,17	22,77	22,85
40	14,83	14,92	14,97	22,37	22,77	22,85
50	14,83	14,92	14,97	22,37	22,77	22,85
60	14,83	14,92	14,97	22,37	22,77	22,85

Таблица 3 – Выход ЭВ из древесной части облепихи относительно абсолютно сухого сырья, %

Продолжительность, мин	Водная экстракция при температуре			Водно-спиртовая экстракция при температуре		
	40°C	60°C	80°C	40°C	60°C	80°C
10	2,95	3,05	3,1	4,3	4,4	4,45
20	3,33	3,38	3,38	4,35	4,4	4,45
30	3,96	4,06	4,06	4,66	4,74	4,84
40	4,01	4,06	4,06	4,7	4,74	4,84
50	4,01	4,06	4,06	4,7	4,74	4,84
60	4,01	4,06	4,06	4,7	4,74	4,84

Таблица 4 – Выход ЭВ из побегов облепихи относительно абсолютно сухого сырья, %

Продолжительность, мин	Водная экстракция при температуре			Водно-спиртовая экстракция при температуре		
	40°C	60°C	80°C	40°C	60°C	80°C
10	8,45	8,5	8,52	11,45	11,6	11,65
20	9,75	10,05	10,11	12,98	13,14	13,24
30	9,8	10,05	10,11	15,26	15,46	15,51
40	9,8	10,05	10,11	15,31	15,46	15,51
50	9,8	10,05	10,11	15,31	15,46	15,51
60	9,8	10,05	10,11	15,31	15,46	15,51

Таблица 5 – Выход ЭВ из ветвей облепихи относительно абсолютно сухого сырья, %

Продолжительность, мин	Водная экстракция при температуре			Водно-спиртовая экстракция при температуре		
	40°C	60°C	80°C	40°C	60°C	80°C
10	10,14	10,18	10,45	13,01	13,08	13,12
20	10,76	10,96	11,02	14,34	14,64	14,7
30	11,36	11,47	11,5	15,08	15,27	15,36
40	11,38	11,47	11,5	15,12	15,27	15,36
50	11,38	11,47	11,5	15,12	15,27	15,36
60	11,38	11,47	11,5	15,12	15,27	15,36

Приложение В

Статистическая обработка результатов исследований

1. Количественная оценка расхождений между расчетными значениями и экспериментальными данными.

Количественная оценка качества измерений осуществлялась по известным методикам [87, 119] (уравнения представлены на примере выхода экстрактивных веществ):

- среднее арифметическое отклонение

$$\delta = \frac{\sum_{i=1}^n |В_{\text{ых.э.}V_i} - В_{\text{ых.э.}B_{эi}}|}{n} ; \quad (1)$$

- среднее арифметическое относительное отклонение

$$\delta_0 = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{В_{\text{ых.э.}V_i} - В_{\text{ых.э.}B_{эi}}}{В_{\text{ых.э.}B_H} - В_{\text{ых.э.}B_K}} \right| ; \quad (2)$$

- среднее квадратичное отклонение

$$\sigma' = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (В_{\text{ых.э.}V_i} - В_{\text{ых.э.}B_{эi}})^2}{n-1}} ; \quad (3)$$

- среднее квадратичное отклонение среднего арифметического

$$\sigma'_0 = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (В_{\text{ых.э.}V_i} - В_{\text{ых.э.}B_{эi}})^2}{n(n-1)}} . \quad (4)$$

Результаты статических расчетов сведены в таблицах 1-4.

Таблица 1 – Изменение выхода экстрактивных веществ в зависимости от продолжительности стадии настаивания листьев облепихи в 40%-ом водном растворе этанола при температуре 60 °С (см. рисунок 3.32)

№ П/П	τ, МИН	Вых.э.в.(э),	Вых.э.в.(р),	Вых.э.в.(э) – Вых.э.в.(р)		δ	Вых.э.в.(э) - Вых.э.в.(р)		δ ₀	σ	σ ₀
		%	%	Вых.э.в.(э) – Вых.э.в.(р)	Вых.э.в.(р) – Вых.э.в.(э)		(Вых.э.в.(э) – Вых.э.в.(р)) ²				
1	10	15,73	15,8	0,07	0,022	0,462	0,022	0,0049	0,142	0,666	0,272
2	20	18,35	17,15	1,2	0,369		0,015	0,0025			
3	30	18,35	17,95	0,4	0,12		0,108	0,1225			
4	40	18,35	18,4	0,05	0,015		0,215	0,49			
5	50	18,35	18,7	0,35	0,108		0,849	2,2199			
6	60	18,35	19,05	0,7	0,215						
		Σ		2,77							

Таблица 2 – Изменение выхода экстрактивных веществ в зависимости от продолжительности стадии настаивания коры облепихи в 40%-ом водном растворе этанола при температуре 60 °С (см. рисунок 3.32)

№ П/П	τ, МИН	Вых.э.в.(э),	Вых.э.в.(р),	Вых.э.в.(э) – Вых.э.в.(р)		δ	Вых.э.в.(э) - Вых.э.в.(р)		δ ₀	σ	σ ₀
		%	%	Вых.э.в.(э) – Вых.э.в.(р)	Вых.э.в.(р) – Вых.э.в.(э)		(Вых.э.в.(э) – Вых.э.в.(р)) ²				
1	10	19,63	19,65	0,02	0,007	0,530	0,007	0,0004	0,187	0,688	0,281
2	20	20,42	21	0,58	0,204		0,015	0,0025			
3	30	22,77	21,7	1,07	0,38		0,2209	0,49			
4	40	22,77	22	0,77	0,270		1,121	2,3684			
5	50	22,77	22,3	0,47	0,165						
6	60	22,77	22,5	0,27	0,095						
		Σ		3,18							

Таблица 3 – Изменение выхода экстрактивных веществ в зависимости от продолжительности стадии настаивания древесной части облепихи в 40%-ом водном растворе этанола при температуре 60 °С (см. рисунок 3.32)

№ П/П	τ, МИН	Вых.э.в.(э), %	Вых.э.в.(р), %	$ \text{Вых.э.в.(э)} - \text{Вых.э.в.(р)} $	δ	$\frac{\text{Вых.э.в.(э)} - \text{Вых.э.в.(р)}}{\text{Вых.э.в.(max)} - \text{Вых.э.в.(min)}}$		δ ₀	$\frac{(\text{Вых.э.в.(э)} - \text{Вых.э.в.(р)})^2}{\text{Вых.э.в.(р)}^2}$	σ'	σ' ₀
1	10	4,4	3,5	0,9	0,388	0,621		0,268	0,81	0,522	0,213
2	20	4,4	4	0,4		0,276			0,16		
3	30	4,74	4,2	0,54		0,37			0,2916		
4	40	4,74	4,5	0,24		0,166			0,0576		
5	50	4,74	4,7	0,04		0,028			0,0016		
6	60	4,74	4,95	0,21		0,145			0,0441		
		Σ		2,33		1,606			1,3649		

Таблица 4 – Изменение выхода экстрактивных веществ в зависимости от продолжительности стадии настаивания побегов облепихи в 40%-ом водном растворе этанола при температуре 60 °С (см. рисунок 3.32)

№ П/П	τ, МИН	Вых.э.в.(э), %	Вых.э.в.(р), %	$ \text{Вых.э.в.(э)} - \text{Вых.э.в.(р)} $	δ	$\frac{\text{Вых.э.в.(э)} - \text{Вых.э.в.(р)}}{\text{Вых.э.в.(max)} - \text{Вых.э.в.(min)}}$		δ ₀	$\frac{(\text{Вых.э.в.(э)} - \text{Вых.э.в.(р)})^2}{\text{Вых.э.в.(р)}^2}$	σ'	σ' ₀
1	10	11,6	11,6	0	0,347	0,000		0,089	0	0,500	0,204
2	20	13,14	13,9	0,76		0,195			0,5776		
3	30	15,46	14,8	0,66		0,17			0,4356		
4	40	15,46	15	0,46		0,118			0,2116		
5	50	15,46	15,3	0,16		0,041			0,0256		
6	60	15,46	15,5	0,04		0,010			0,0016		
		Σ		2,08		0,534			1,252		

2. Проверка адекватности математической модели процесса водно-спиртовой экстракции побегов облепихи при температуре 60°C.

Проверка адекватности математической модели процесса экстракции растительного сырья (на примере статистической обработки водно-спиртовой экстракции коры облепихи при температуре 60 °С (рисунок 3.32).

Для проверки однородности нескольких дисперсий при равных объемах всех рассматриваемых выборок может быть использован G-критерий Кохрена.

2.1. Определение величины дисперсии

Таблица 5 – Исходные данные к расчету адекватности математической модели

№	τ,	Вых.э.в.1(э),	Вых.э.в. 2(э),	Вых.э.в. 3(э),	Вых.э.в.(ср),	Вых.э.в.(р),	(Вых.э.в.(ср) – Вых.э.в (р)) ²	σ' ²
	мин	%	%	%	%	%		
1	10	19,6	19,63	19,66	19,63	19,65	0,00	0,00
2	20	20,39	20,42	20,45	20,42	21,00	0,34	0,41
3	30	22,74	22,77	22,8	22,77	21,70	1,14	0,75
4	40	22,74	22,77	22,8	22,77	22,00	0,59	0,54
5	50	22,74	22,77	22,8	22,77	22,30	0,22	0,33
6	60	22,74	22,77	22,8	22,77	22,50	0,07	0,19
Σ							2,36	2,22

Вычислим расчетное G-отношение по формуле:

$$G_{\text{расч}} = \frac{\sigma_{\text{max}}'^2}{\sum_{i=1}^k \sigma_i^2} = \frac{0,75}{2,22} = 0,34 . \quad (5)$$

В числителе данной формулы стоит наибольшая из рассматриваемых дисперсий, а в знаменателе – сумма всех дисперсий.

Далее обращаемся к таблицам распределения Кохрена. По выбранному уровню значимости q, числу степеней свободы каждой выборки $f = n-1$ и по количеству выборок k из этой таблицы отыскиваем величину $G_{\text{табл}}$.

Для уровня значимости $q = 0,05$:

$$G_{\text{табл}}(n - 1; k) = G_{\text{табл}}(2; 6) = 0,62 . \quad (6)$$

Так как $G_{\text{расч}} < G_{\text{табл}}$, то гипотезу об однородности дисперсии воспроизводимости следует принять с уровнем значимости 0,05.

В этом случае рассчитывается дисперсия воспроизводимости по формуле [2, 19]:

$$\sigma'^2(1)_{\text{воспр}} = \frac{\sum_{i=1}^k \sigma_i^2}{k} = \frac{2,22}{6} = 0,37, \quad (7)$$

число степеней свободы этой дисперсии равно:

$$f(1) = k(n - 1) = 6 \cdot 2 = 12. \quad (8)$$

2.2. Оценка адекватности результатов расчетов экспериментальным данным.

Рассчитаем дисперсию адекватности:

$$\sigma'^2(2)_{\text{ад}} = \frac{n}{k-2} \sum_{i=1}^k (\bar{y}_{iэ} - y_{ip})^2 = \frac{3}{4} \cdot 2,36 = 1,77. \quad (9)$$

Число степеней свободы этой дисперсии:

$$f(2) = k - 2 = 6 - 2 = 4. \quad (10)$$

Для проверки статистической гипотезы об однородности двух дисперсий используем F- критерий Фишера:

$$F_{\text{расч}} = \frac{\sigma'^2(2)_{\text{ад}}}{\sigma'^2(1)_{\text{воспр}}} = \frac{1,77}{0,37} = 4,784. \quad (11)$$

Далее задаем уровень значимости q и числа степени свободы дисперсий числителя и знаменателя – $f(1)$ и $f(2)$. По трем величинам – q , $f(1)$ и $f(2)$ из таблиц распределения Фишера находим величину $F_{\text{табл}}$.

Для уровня значимости $q = 0,05$ табличное значение критерия Фишера:

$$F_{\text{табл}} = (f(2); f(1)) = F_{\text{табл}(0,05)}(4; 12) = 5,91. \quad (12)$$

Так как $F_{\text{расч}} < F_{\text{табл}}$, то можно сделать вывод об адекватности результатов расчетов к экспериментальным данным.

2.3. Расчет доверительного интервала.

Величина среднеарифметического отклонения, найденная по выборке, представляет ценность, поскольку по ней можно судить об истинном среднем, т.е. математическом ожидании. Представляет интерес отыскание величины максимальной ошибки β^* , которую мы допускаем предполагая, что

математическое ожидание равно δ .

Величина β^* определяется по формуле:

$$\beta^* = \frac{t(p_0, n) \cdot \sigma}{\sqrt{n}}. \quad (13)$$

Величина t называется табличным значением t -критерия Стьюдента и находится по таблице:

$$t_{\text{табл}}(p_0; n - 1) = F_{\text{табл}(0,05)}(0,05; 2). \quad (14)$$

Найдем величину β^* :

$$\beta^* = \frac{0,043 \cdot 0,75}{1,73} = 0,0186.$$

Максимальная ошибка расчетов для изменения выхода БАВ при экстракции коры облепихи 40%-ым водным раствором этанола при температуре 60 °С в данном случае составляет $\pm 1,86$ %.

Максимальная ошибка расчетов в целом по проведенным исследованиям составляет ± 5 %.

Приложение Г

Результат химического анализа

Отчёт анализа

Паспорт хроматограммы

Хроматограф: Хроматэк-Кристалл 9000 №: 2191672 Версия прошивки: v 03.21.17.732
 Метод: C:\ProgramData\Chromatec\Chromatec.Panel.UI\TempMethods\ГХ_МСД-1_экстракты_Scheduler_204174acfb1e405288c7893dbf3cd7ed.mthx
 Проба: 163
 Объём пробы: 0.4
 Комментарии: Водно-спиртовой экстракт листьев облепихи (80С)

Режим анализа

Инструментальный метод: ГХ_МСД-1_экстракты.mthx
 Канал старта - 1
 Время анализа, мин: 45,1538
 Время продувки, мин: 0
 Время стабилизации, мин: 0
 Термостат колонок - 1
 Температура, °С: (40; 2) (13; 250; 0) (5; 290; 19)
 ПИД - 1
 Температура, °С: 150
 Расход поддувного газа, мл/мин: 25
 Расход воздуха, мл/мин: 250
 Расход водорода, мл/мин: 25
 ДТП - 1
 Температура, °С: 50
 Расход газа сравнения, мл/мин: 15
 Порт ввода - 1
 Экономия газа: Вкл
 Предстарт: Вкл
 Температура, °С: 50,0
 Порт ввода - 2
 Режим ввода пробы: С делением
 Давление, кПа: 0,000
 Предстарт: Выкл
 Расход сбросной, мл/мин: 0,0
 Обдув мембраны, мл/мин: 0,0
 Температура, °С: 50,0
 Деление потока: 0
 Порт ввода - 3
 Режим ввода пробы: С делением и экономией газа
 Давление, кПа: 49,827
 Предстарт: Выкл
 Расход сбросной, мл/мин: (200; 1) (200; 10; 0,0)
 Обдув мембраны, мл/мин: 5,0
 Температура, °С: 290,0
 Деление потока: 200
 Колонка - 1
 Режим газа-носителя: Постоянное давление
 Расход, мл/мин: 0,000
 Колонка - 2
 Режим газа-носителя: Постоянное давление
 Давление, кПа: 0,000
 Колонка - 3
 Режим газа-носителя: Постоянный поток
 Поток, мл/мин: 1,000
 Клапан - 1
 Предстарт: Выкл
 Время переключения, мин: (Выкл; 0)

Клапан - 2
 Предстарт: Выкл
 Время переключения, мин: (Выкл; 0)
 Кран - 1
 Предстарт: Выкл
 Время переключения, мин: (Выкл; 0)
 Температура, °С: 110
 Кран - 2
 Предстарт: Выкл
 Время переключения, мин: (Выкл; 0)
 Температура, °С: 110
 Газовый регулятор - 1
 Давление газа, кПа: 0,000
 МСД
 Время анализа = 45.1538
 Температура источника ионов, °С = 230
 Температура переходной линии, °С = 290
 Калибровочный газ = Выкл.
 Тип ионизации = Электронная ионизация
 Тип регистрации данных = Центроид
 Количество сегментов = 1
 Номер сегмента = 1
 Время начала, мин = 4
 Катод = Вкл.
 Ток эмиссии = 20
 Усиление = 20000
 Количество сканов (в сегменте) = 1
 Номер скана = 1
 Тип сканирования = Диапазон масс
 Массы = 33 - 650
 Длительность сканирования = 0.2
 Настройки = Текущая настройка

[ДАЖ]
 Номер виалы : 13
 Объем : 0,4
 Режим набора пробы : Простой
 Режим промывки : Из виал
 Глубина погружения в виалу, мм : 15
 Глубина погружения в испаритель, мм : 20
 Использовать 4 сливных виалы : False
 Промывка растворителем
 Виалы для промывки : А
 Объем растворителя, мкл : 3
 Количество сливов : 2
 Скорость слива : 1
 Промывка пробой
 Количество отборов пробы : 3

Оператор:
 Отчет 2022-05-06 16:40:23

Страница 1 из 8

163

D:\Analytic 3\Projects\2191672 + МСД 2150130\chromatograms\2022-05-06 06-36-26 0053.chrx

Скорость слива : 1	Время прогрева после ввода, сек : 0
Объём пробы, мкл : 3	Скорость ввода : 9
Отбор пробы	Промывка растворителем
Скорость набора пробы : 1	Виалы для промывки : А
Количество прокачек : 5	Объём растворителя, мкл : 3
Задержка, сек : 0	Количество сливов : 8
Объём пробы, мкл : 0,4	Скорость слива : 1
Ввод пробы в испаритель	
Время прогрева перед вводом, сек : 0	

Результат анализа

Компонент	Время (мин)	Площадь (мВ*с)	Высота (мВ)	Концентрация Ед. яизмер.	Детектор
2,3-Butanediol	4.541	56130.560	49554.765	0.068458	МСД-1 : ТИС
4H-Pyran-4-one, 2,3-dihydro-3,5-dihydroxy-6- methyl-	9.365	121487.375	90192.432	0.14817	МСД-1 : ТИС
2,4-Dihydroxy-2,5-dimethyl-3(2H)-furan-3-	9.415	141745.743	72594.582	0.17288	МСД-1 : ТИС
5-Hydroxymethylfurfural	10.250	64084.246	47035.086	0.078159	МСД-1 : ТИС
2-Methoxy-4-vinylphenol	11.310	60746.741	44877.597	0.074088	МСД-1 : ТИС
1,2,3-Benzenetriol	11.819	42389.178	33637.960	0.051699	МСД-1 : ТИС
Sucrose	12.454	479056.523	135204.185	0.58427	МСД-1 : ТИС
2H-Pyran-2-one, 5,6-dihydro-6-pentyl-	12.970	1345730.891	574774.706	1.6413	МСД-1 : ТИС
β -D-Glucopyranoside, methyl	13.805	2794131.977	435969.338	3.4078	МСД-1 : ТИС
Megastigmatrienone	13.980	389209.090	133462.207	0.47469	МСД-1 : ТИС
Desulphosinigrin	14.149	1480380.981	300209.649	1.8055	МСД-1 : ТИС
α -Methyl mannofuranoside	14.220	2424526.058	565403.996	2.957	МСД-1 : ТИС
Myo-Inositol, 4-C-methyl-	14.665	40295341.417	3376576.53	49.145	МСД-1 : ТИС
Myo-Inositol, 4-C-methyl-	14.693	7589624.488	3334283.09	9.2565	МСД-1 : ТИС
Myo-Inositol, 2-C-methyl-	14.779	22541138.644	3349479.65	27.492	МСД-1 : ТИС
2H-Pyran-2-one, tetrahydro-4-hydroxy-6-pentyl-	15.027	1077936.773	638134.287	1.3147	МСД-1 : ТИС
2-Propanone, 1-hydroxy-3-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-	15.177	36490.624	21682.642	0.044505	МСД-1 : ТИС
(E)-4-(3-Hydroxyprop-1-en-1-yl)-2-methoxyphenol	15.302	117171.527	67472.487	0.14291	МСД-1 : ТИС
5,5,8a-Trimethyl-3,5,6,7,8,8a-hexahydro-2H- chromene	15.743	339504.142	208979.535	0.41407	МСД-1 : ТИС
7-Oxabicyclo[4.1.0]heptan-3-ol, 6-(3-hydroxy-1 -butenyl)-1,5,5-trimethyl-	16.707	293659.684	202407.419	0.35815	МСД-1 : ТИС
Benzeneacetic acid, 4-hydroxy-3,5-dimethoxy-, methyl ester	17.044	30939.965	24908.389	0.037735	МСД-1 : ТИС
Benzyl β -d-glucoside	19.173	252483.159	165603.571	0.30793	МСД-1 : ТИС
4,4'-((2R,3S)-2,3-Dimethylbutane-1,4-diyl)bis(2- methoxyphenol)	23.233	18553.689	27818.960	0.022629	МСД-1 : ТИС

Хроматограмма

Оператор:
Отчет 2022-05-06 16:40:23

Страница 2 из 8

Приложение Д
Патент на изобретение №1

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2779771

Устройство для измерения объемов тел

Патентообладатель: *Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Поволжский государственный технологический университет" (RU)*

Авторы: *Гайнуллин Ренат Харисович (RU), Сафин Руслан Рушанович (RU), Гайнуллин Ришат Харисович (RU), Исмаилов Ленар Юнусович (RU), Цветкова Екатерина Михайловна (RU)*

Заявка № 2022110569

Приоритет изобретения 19 апреля 2022 г.

Дата государственной регистрации в Государственном реестре изобретений Российской Федерации 13 сентября 2022 г.

Срок действия исключительного права на изобретение истекает 19 апреля 2042 г.



Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Ю.С. Зубов

Патент на изобретение №2

Форма № 01 ИЗ-2014

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ (РОСПАТЕНТ)

Бережковская наб., 30, корп. 1, Москва, Г-59, ГСП-3, 125993. Телефон (8-499) 240- 60- 15. Факс (8-495) 531- 63- 18

На № - от -

Наш № 2023105087/04(011071)

При переписке просим ссылаться на номер заявки

Исходящая корреспонденция от

01.09.2023

ФГБОУ ВО "КНИТУ", ОПИД
ул. Карла Маркса, 68
г. Казань
420015

РЕШЕНИЕ

о выдаче патента на изобретение

(21) Заявка № 2023105087/04(011071)

(22) Дата подачи заявки 06.03.2023

В результате экспертизы заявки на изобретение по существу установлено, что заявленное изобретение относится к объектам патентных прав, соответствует условиям патентоспособности, сущность заявленного изобретения (изобретений) в документах заявки раскрыта с полнотой, достаточной для осуществления изобретения (изобретений)*, в связи с чем принято решение о выдаче патента на изобретение.

Заключение по результатам экспертизы прилагается.

Приложение: на 5 л. в 1 экз.

Начальник Управления
организации
предоставления
государственных услуг

Документ подписан электронной подписью
Сведения о сертификате ЭП
Сертификат
0418DA81005EB00DA040076C1111D2C713
Владелец Травников
Дмитрий Владимирович
Срок действия с 14.08.2023 по 14.08.2024

Д. В. Травников



*Проверка достаточности раскрытия сущности заявленного изобретения проводится по заявкам на изобретения, поданным после 01.10.2014.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ПО РЕЗУЛЬТАТАМ ЭКСПЕРТИЗЫ

(21) Заявка № 2023105087/04(011071) (22) Дата подачи заявки 06.03.2023
(24) Дата начала отсчета срока действия патента 06.03.2023

ПРИОРИТЕТ УСТАНОВЛЕН ПО ДАТЕ

(22) подачи заявки 06.03.2023

(72) Автор(ы) Сафин Руслан Рушанович, Исмаилов Ленар Юнусович, Сафина Альбина Валерьевна, Губернаторов Валерий Владимирович, Валеев Кирилл Валерьевич, Илалова Гузель Фандасовна, RU

(73) Патентообладатель(и) Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Казанский национальный исследовательский технологический университет" (ФГБОУ ВО "КНИТУ"), RU

(54) Название изобретения Способ получения содержащего мио-инозитол экстракта из листьев облепихи

(см. на обороте)

01	2	ДОМ	20.07.2023	043803
		ИЗФ	20.07.2023	

ВНИМАНИЕ! С целью исключения ошибок просьба проверить сведения, приведенные в заключении, т.к. они без изменения будут внесены в Государственный реестр изобретений Российской Федерации, и незамедлительно сообщить об обнаруженных ошибках.

Акт внедрения



«УТВЕРЖДАЮ»
 Генеральный директор
 ЗАО «Ласкрафт»
 Е.К. Воронин
 «21» 03 2023 г.

АКТ

внедрения в производство технологии экстракции неплодовых частей
 облепихи с предварительным замораживанием сырья

Комиссия в составе представителей ЗАО «Ласкрафт»: главного инженера Щельванова Е.Ю., начальника производства Михеевой И.П. с одной стороны и представителей ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет»: доцента Сафиной А.В., аспиранта Исмаилова Л.Ю. с другой стороны, составили настоящий акт о том, что на ЗАО «Ласкрафт» принята к внедрению технология получения экстракта из неплодовых частей облепихи, содержащего моносахарид 3-О-метил-Д-глюкозу. Технология предусматривает предварительное замораживание сырья, что обеспечивает повышенный выход экстрактивных веществ при минимальных затратах производственных ресурсов. В настоящее время на базе разработанной технологии экстракции планируется реализация производства по получению фармацевтических компонентов, являющихся сырьем в производстве радиофармацевтических препаратов для молекулярной визуализации и диагностики заболеваний.

Представители
 ЗАО «Ласкрафт»

Е.Ю. Щельванов

И.П. Михеева

Представители
 ФГБОУ ВО «КНИТУ»

А.В. Сафина

Л.Ю. Исмаилов