

УДК 664.8/9

DOI: 10.53083/1996-4277-2024-242-12-78-83

Р.А. Деменюк, Е.Н. Неверов, И.А. Короткий,
И.В. Тимощук, В.А. Шкердин
R.A. Demenyuk, E.N. Neverov, I.A. Korotkiy,
I.V. Timoshchuk, V.A. Shkerdin

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ЭКСТРАКЦИИ ЯГОД ОБЛЕПИХИ В ЛАБОРАТОРНОЙ УСТАНОВКЕ СУБКРИТИЧЕСКИМ ДИОКСИДОМ УГЛЕРОДА

INVESTIGATION OF THE PROCESS OF SEA-BUCKTHORN BERRY EXTRACTION IN A LABORATORY INSTALLATION WITH SUBCRITICAL CARBON DIOXIDE

Ключевые слова: субкритическая экстракция диоксидом углерода, субкритическая экстракция, экстракция, диоксид углерода, облепиха, масло, облепиховое масло, экстрактор, сепаратор, компоненты.

В настоящее время значительно возрос интерес к комплексной и безотходной переработке облепихи с максимальным извлечением биологически активных веществ и созданием на их основе препаратов с определенной направленностью фармакологического действия. Одним из способов получения биологически активных веществ является способ получения облепихового масла. Проведен анализ различных способов получения облепихового масла, одним из перспективных способов обладающим рядом достоинств является экстракция с помощью субкритического диоксида углерода. Целью работы является разработка модели субкритической установки для экстракции с помощью диоксида углерода, подбор оптимальных параметров (давления и температуры) субкритической экстракции для получения облепихового масла. Принцип работы установки основан на насыщении субкритическим диоксидом углерода ягод облепихи, в результате чего происходит разделение экстракта ягоды на компоненты. Разработанная установка представляет собой экстрактор и сепаратор, соединенные между собой медным трубопроводом с запорной арматурой и закрепленные на раме. Экстрактор и сепаратор выполнены в виде цилиндрических баллонов, на каждом из которых имеется фланец. В экстрактор помещается перфорированная кассета из нержавеющей стали, в которую загружается сырьё. Кассета закрепляется с помощью диска между фланцем экстрактора. Давление и температуру процесса экстракции можно регулировать с помощью установленных ТЭНов. Выявлено, что оптимальным давлением для проведения процесса экстракции диоксидом углерода в субкритических условиях является давление 5×10^6 Па. Установлено, что при данном давлении полученное масло из облепихи обладает наибольшим выделением компонентов (пинены, мирцен, сабинен, лимонен, бета-каротин, витамин Е, витамин К, пальмитиновая кислота, альфа-линолевая

кислота) в процессе экстракции диоксидом углерода в субкритических условиях.

Keywords: subcritical CO₂ extraction, subcritical extraction, extraction, carbon dioxide, sea-buckthorn (*Hippophae rhamnoides*), oil, sea buckthorn oil, extractor, separator, components.

Currently, there is a significant increase in interest in the complex and waste-free processing of sea-buckthorn with maximum extraction of biologically active substances and the creation of drugs based on them with a certain direction of pharmacological action. One of the ways to obtain biologically active substances is the method of obtaining sea-buckthorn oil. This paper discusses various methods for obtaining sea-buckthorn oil; one of the promising methods with a number of advantages is extraction using subcritical carbon dioxide. The research goal is to develop a model of a subcritical installation for extraction using carbon dioxide, the selection of optimal parameters (pressure and temperature) of subcritical extraction to obtain sea-buckthorn oil. The operation principle of the installation is based on saturation of sea-buckthorn berries with subcritical carbon dioxide; as a result the berry extract is divided into components. The developed installation consists of an extractor and a separator connected to each other by a copper pipeline with shut-off valves and mounted on a frame. The extractor and separator are made in the form of cylindrical cylinders, each one has a flange. A perforated stainless steel cassette is placed in the extractor whereinto the raw materials are loaded. The cassette is tightened with a disc between the extractor flange. The pressure and temperature of the extraction process may be adjusted using installed heating elements. It is found that the optimal pressure for the carbon dioxide extraction process under subcritical conditions is 50 bar. It is found that at this pressure in the process of carbon dioxide extraction under subcritical conditions the obtained sea-buckthorn oil has the highest release of such components as pinenes, myrcene, sabinene, limonene, beta-carotene, vitamin E, vitamin K, palmitic acid, and alpha-linoleic acid.

Деменюк Роман Александрович, преподаватель, ФГБОУ ВО «Кемеровский государственный университет», г. Кемерово, Российская Федерация, e-mail: rde-menyuk@mail.ru.

Demenyuk Roman Aleksandrovich, Asst., Kemerovo State University, Kemerovo, Russian Federation, e-mail: rdemenyuk@mail.ru.

Неверов Евгений Николаевич, д.т.н., профессор, ФГБОУ ВО «Кемеровский государственный университет», г. Кемерово, Российская Федерация, e-mail: neverov42@mail.ru.

Короткий Игорь Алексеевич, д.т.н., профессор, ФГБОУ ВО «Кемеровский государственный университет», г. Кемерово, Российская Федерация, e-mail: krot69@mail.ru.

Тимощук Ирина Вадимовна, д.т.н., профессор, ФГБОУ ВО «Кемеровский государственный университет», г. Кемерово, Российская Федерация, e-mail: irina_190978@mail.ru.

Шкердин Владимир Александрович, студент, ФГБОУ ВО «Кемеровский государственный университет», г. Кемерово, Российская Федерация, e-mail: skerdinvova6@gmail.com.

Neverov Evgeniy Nikolaevich, Dr. Tech. Sci., Prof., Kemerovo State University, Kemerovo, Russian Federation, e-mail: neverov42@mail.ru.

Korotkiy Igor Alekseevich, Dr. Tech. Sci., Prof., Kemerovo State University, Kemerovo, Russian Federation, e-mail: krot69@mail.ru.

Timoshchuk Irina Vadimovna, Dr. Tech. Sci., Prof., Kemerovo State University, Kemerovo, Russian Federation, e-mail: irina_190978@mail.ru.

Shkerdin Vladimir Aleksandrovich, student, Kemerovo State University, Kemerovo, Russian Federation, e-mail: skerdinvova6@gmail.com.

Облепиха представляет собой один из самых ценных природных источников биологически активных веществ, которые применяются для создания лекарств, витаминных и пищевых добавок.

Плоды облепихи имеют следующие средние показатели: 3% полиненасыщенных жирных кислот, включая важнейшие из них – незаменимые ненасыщенные кислоты (группы витамина F), 7% сахаров, 6 мг% каротиноидов, 200 мг% витамина С, 85 мг% витамина Р, 9 мг% витамина Е, а также в меньших количествах витамины В1, В2, В9 и К. В дополнение к этому в них присутствуют незаменимые аминокислоты и микроэлементы: бор, железо и марганец. Мякоть плодов содержит до 9% масла, тогда как в семенах этот показатель достигает 12,5% [1, 2].

В настоящее время наблюдается значительный интерес к комплексной и безотходной переработке облепихи, направленной на извлечение максимального количества биологически активных веществ для разработки препаратов с заданным фармакологическим действием. В процессе переработки используются как плоды, так и листья облепихи, а также их различные сочетания.

Одним из самых популярных продуктов, производимых из ягод облепихи, является масло. Оно изготавливается различными методами, включая экстракцию с использованием химических растворителей, мацерацию высушенной мякоти и кожуры плодов с другими растительными маслами, например, подсолнечным или оливковым. Также применяется экстракция сжиженным углекислым газом. В случае низкого со-

держания масла в сырье используется прямая экстракция с помощью летучих органических растворителей, таких как гексан или бензин марки «Нефрас». Важно отметить, что использование органических растворителей может привести к потере биологически активных компонентов в процессе дистилляции, что требует последующей дезодорации масла перед его применением в пищевой промышленности [3-7].

Целью работы является разработка субкритической установки для экстракции с помощью диоксида углерода и подбор оптимальных параметров субкритической экстракции для получения облепихового масла.

Задачи исследований: разработка установки и её узлов для субкритической экстракции; проведение исследований и получение оптимальных параметров субкритической экстракции для производства облепихового масла.

Объектом исследования является экспериментальная субкритическая CO₂ установка по производству облепихового масла из плодов облепихи крушиновидной.

Макет лабораторной экспериментальной субкритической CO₂ установки представлен на рисунке 1.

Экстрактор представляет собой металлический цилиндр 3 с расположенным на нем вентиляем 6 и специальным металлическим заправочным устройством, через которое присоединяется баллон с жидким диоксидом углерода. Также имеется фланец 23, который обеспечивает разделение экстрактора на несколько рабочих систем, что достаточно эффективно при работе с большими объемами растительного сырья.

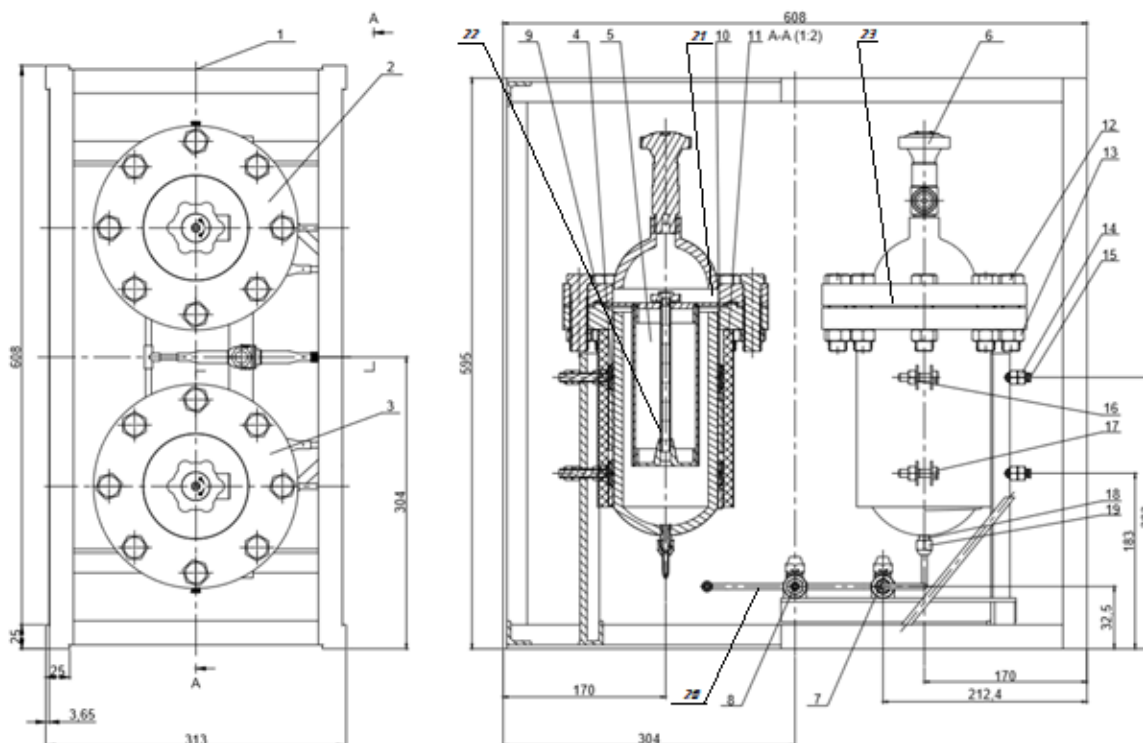


Рис. 1. Схема экспериментальной субкритической CO₂ установки:

- 1 – рама; 2 – сепаратор; 3 – экстрактор; 4 – хомут; 5 – кассета; 6 – вентиль; 7 – вентиль перепускной; 8 – вентиль выпускной; 9 – прокладка; 10 – ТЭН гибкий; 11 – теплоизоляция KFLUX; 12 – болт M18; 13 – гайка M18; 14 – гайка M10; 15 – шпилька M10; 16 – гайка M8; 17 – болт M8; 18 – штуцер M10; 19 – гайка M10; 20 – медная труба; 21 – диск; 22 – трубка с отверстиями; 23 – фланец**

Облепиха помещается в специальную перфорированную кассету из нержавеющей стали 5. Внутри кассеты 5 имеется фильтрующая ткань, а также трубка с отверстиями 22, через которые подается диоксид углерода. Кассета 5 соединяется с диском 21 из нержавеющей стали, на котором имеется шесть отверстий для подачи диоксида углерода ко всему объему экстрактора 3. Диск 21 закрепляется в пазах фланцевого соединения.

Для подачи экстрагента из экстрактора 3 в сепаратор 2 используется медная труба 20, а для создания докритического давления – трубчатые электрические нагреватели 10. При включении трубчатого электрического нагревателя 10 происходит подогрев сепаратора 2 либо экстрактора 3, за счёт чего создаётся разность давлений между сепаратором 2 и экстрактором 3, происходит улетучивание концентрата облепихи из экстрактора 3 в сепаратор 2. Установка способна работать при максимальном давлении 10×10^6 Па. Для устранения влияния внешних теплопритоков из окружающей среды на сепаратор 2 и экстрактор 3 используется теплоизоляция 11.

Экстрагентом в данном случае является диоксид углерода – неполярный растворитель, который в сжиженном виде находится как в субкритическом, так и в сверхкритическом состоянии. Моментом перехода из субкритического состояния в сверхкритическое считается давление $7,47785 \times 10^6$ Па и температура $31,1^\circ\text{C}$. В субкритическом состоянии сжиженный диоксид углерода представляет собой жидкость, соответственно, процесс экстракции диоксидом углерода происходит диоксидом углерода в жидком состоянии [8].

Кассета, наполненная ягодами облепихи, представлена на рисунке 2А. Экстракт облепихового масла показан на рисунке 2Б.

Исследования проводились при давлении от 3×10^6 до 6×10^6 Па, максимальное количество выделенных компонентов получено при 5×10^6 и 6×10^6 Па, но расход энергии был выше при 6×10^6 Па, поэтому оптимальным было принято давление для работы установки в 5×10^6 Па.

В таблице представлены компоненты, полученные в облепиховом масле, произведенном в лабораторном экстракторе по методикам [9-14].



Рис. 2. Кассета, наполненная облепихой (а), экстракт облепихового масла (б)

Таблица
Компоненты, получаемые в лабораторном экстракторе при субкритических условиях

Название	Содержание в % от суммы летучих компонентов в зависимости от давления		
	3×10 ⁶ Па	4×10 ⁶ Па	5×10 ⁶ Па
Пинены	4,53	10,3	15,1
Мирцен	2,97	7,0	9,9
Сабинен	1,35	3,15	4,5
Лимонен	0,399	0,93	1,33
Бета-каротин	0,1	0,25	0,347
Витамин Е	0,037	0,09	0,122
Витамин К	-	-	0,01
Пальмитиновая кислота	2,64	6,2	8,8
Альфа-линолевая кислота	9,0	21,0	30,01

Таким образом, представленные в таблице витамины, микроэлементы и компоненты в таком процентном соотношении, получают только за счёт субкритической экстракции диоксидом углерода, который находится в жидком состоянии. При самой субкритической экстракции диоксидом углерода оптимальным параметром улетучивания компонентов является создаваемое в экстракторе давление в 5×10⁶ Па, которое позволяет в разы увеличить выход пальмитиновой кислоты и альфа-линолевой кислоты, а витамин К начинает улетучиваться только при данном давлении.

Можно заметить, что улетучивание остальных компонентов при давлении 5×10⁶ Па тоже увеличивается на 30-70% в зависимости от давления и температуры. В связи с этим рекомендуем проводить процесс экстракции субкритическим диоксидом углерода при давлении 5×10⁶ Па для извлечения наибольшего количества полезных веществ. Продолжительность проведения процесса экстракции с использованием установок данного типа составляет около 25 ч, что в производственных условиях будет

снижать эффективность использования таких экстракторов.

После процесса экстракции масса ягод облепихи уменьшилась на 53,8%, которая складывается из выделившейся жидкости 8,8% и газа 45% от изначально загруженной массы ягод облепихи, находящейся в кассете. В результате чего были получены следующие данные: масса облепихи уменьшилась до 0,183 кг (на 53,8%), жидкая фаза после размораживания составила 0,03 кг, а масса готового экстракта облепихи – 0,006 кг.

Таким образом, получена действующая экспериментальная субкритическая СО₂ установка, которая позволяет проводить экстракцию диоксидом углерода, находящимся в субкритических условиях. Установка способна работать в диапазоне давлений от 0 до 10×10⁶ Па. Выявлено, что оптимальным давлением для проведения процесса экстракции диоксидом углерода в субкритических условиях является давление 5×10⁶ Па. Установлено, что при данном давлении полученное масло из облепихи обладает наибольшим выделением компонентов (пинены, мирцен, сабинен, лимонен, бета-каротин, вита-

мин Е, витамин К, пальмитиновая кислота, альфа-линолевая кислота) в процессе экстракции диоксидом углерода в субкритических условиях.

Библиографический список

1. Патент 2125459 С1 Российская Федерация: МПК6 А 61 К 35/78, С 11 В 1/10. Способ получения биологически активных веществ из облепихового сырья / Кошелев Ю. А., Миренков В. А., Агеев К. А.; заявитель и патентообладатель закрытое акционерное общество «Алтайвитамины». – № 97109312/14; заявл. 10.06.1997; опубл. 27.01.1999. – 8 с. – Текст: непосредственный.
2. Патент 2176268 С2 Российская Федерация: МПК7 С 11 В 1/06, А 61 К 35/78. Способ производства облепихового масла / Терещук Л. В., Павлов С. С.; заявитель и патентообладатель Кемеровский технологический институт пищевой промышленности. – № 99109366/13; заявл. 29.04.1999; опубл. 27.11.2001. – 5 с. – Текст: непосредственный.
3. Schaeffer S.T., Zalkow L.H., Teja A.S. (1989). Modelling of the supercritical fluid extraction of monocrotaline from *Crotalaria Spectabilis*. *Journal of Supercritical Fluids*, 2 (1): 15-21. [https://doi.org/10.1016/0896-8446\(89\)90005-3](https://doi.org/10.1016/0896-8446(89)90005-3).
4. Муравьев, И. А. Технология лекарств: учебник для студентов фармацевтических факультетов и институтов: [в 2 томах] / И. А. Муравьев. – Изд. 3-е, перераб. и доп. – Москва: Медицина, 1980. – 27 см.
5. Киселёв, В. Э. Производство восстановленного табака с использованием CO₂-экстракции при комплексной утилизации табачных отходов: диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук; специальность 05.18.10. «Технология чая, табака и биологически активных веществ и субтропических культур» / Киселёв Владимир Эдуардович; Кубанский государственный технологический университет. – Краснодар, 2000. – 160 с.: ил. – Текст: непосредственный.
6. Ключкин, В. В. Перспективы использования использованием CO₂-экстракции в качестве растворителя растительных масел: учебное пособие / В. В. Ключкин, С. Ф. Быкова. – Москва, 1991. – 27 с. – Текст: непосредственный.
7. Кассандрова, О. Н. Обработка результатов наблюдений: учебное пособие для вузов / О. Н. Кассандрова, В. В. Лебедев. – Москва: Наука, 1970. – 104 с. – Текст: непосредственный.
8. Неверов, Е. Н. Производство и применение диоксида углерода в промышленности: монография / Е. Н. Неверов. – Кемерово: КемТИПП, 2012. – 178 с. – ISBN 978-5-89289-696-2. – Текст: непосредственный.
9. ГОСТ 31791-2017. Эфирные масла и цветочно – травянистое эфиромасличное сырьё: издание официальное: утверждён и введён: приказом федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 12 декабря 2017 г. № 1900-ст: дата введения 2019-01-01. – Москва: Стандартинформ, 2019. – 22 с. – Текст: непосредственный.
10. ГОСТ EN 12823-2-2014. Продукты пищевые. Определение содержания витамина А методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. Часть 2. Измерение содержания бета-каротина: издание официальное: утверждён и введён: приказом федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 5 мая 2016 г. № 289-ст: дата введения 2017-07-01. – Москва: Стандартинформ, 2016. – 12 с. – Текст: непосредственный.
11. ГОСТ Р ИСО 5508-2010. Животные и растительные жиры и масла. Определение метиловых эфиров жирных кислот (FAME) газовой хроматографией = Animal and vegetable fats and oils. Analysis by gas chromatography of methyl esters of fatty acids (FAME): издание официальное: утверждён и введён в действие Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 29 декабря 2010 г. № 1150-ст: введён впервые: дата введения: 2012-07-01. – Москва: Стандартинформ, 2012. – 12 с. – Текст: непосредственный.
12. ГОСТ EN 14148-2015. Продукция пищевая. Определение витамина К1 методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: издание официальное: утверждён и введён: приказом федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 13 мая 2016 г. № 312-ст: дата введения 2017-07-01. – Москва: Стандартинформ, 2016. – 22 с. – Текст: непосредственный.
13. ГОСТ 31648-2022. Заменитель молочного жира. Технические условия хроматографии: издание официальное: утверждён и введён: приказом федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 10 июня 2022 г. № 459-ст: дата введения 2023-01-01. – Москва: Российский институт стандартизации, 2022. – 12 с. – Текст: непосредственный.

14. К вопросу использования отдельных химических компонентов в косметических кремах (часть 3) / П. А. Явич, Л. И. Чурадзе, М. Б. Кахетелидзе, М. А. Габелая. – Текст: электронный // Современные научные исследования и инновации. – 2015. – Ч. 5, № 7. – URL: <https://web.snauka.ru/issues/2015/07/53451> (дата обращения: 02.05.2024).

References

1. Sposob polucheniia biologicheskii aktivnykh veshchestv iz oblepikhovogo syria: pat. 2125459 S1 Ros. Federatsiia: MPK6 A 61 K 35/78, S 11 V 1/10 / Iu.A. Koshelev, V.A. Mirenikov, K.A. Ageev; zaiavitel i patentoobladatel Zakrytoe aktsionernoe obshchestvo «Altaivitaminy». – No. 97109312/14; zaiavl.10.06.1997; opubl. 27.01.1999. – 8 s.

2. Sposob proizvodstva oblepikhovogo masla: pat. 2176268 S2 Ros. Federatsiia: MPK7 S 11 V 1/06, A 61 K 35/78 / L.V. Tereshchuk, S.S. Pavlov; zaiavitel i patentoobladatel Kemerovskii tekhnologicheskii institut pishchevoi promyshlennosti. – No. 99109366/13; zaiavl.29.04.1999; opubl. 27.11.2001. – 5 s.

3. Schaeffer S.T., Zalkow L.H., Teja A.S. (1989). Modelling of the supercritical fluid extraction of monocrotaline from *Crotalaria Spectabilis*. *Journal of Supercritical Fluids*, 2 (1): 15-21. [https://doi.org/10.1016/0896-8446\(89\)90005-3](https://doi.org/10.1016/0896-8446(89)90005-3).

4. Muravev, I.A. Tekhnologiya lekarstv: uchebnik dlia studentov farmatsevticheskikh fakul'tetov i institutov / I. A. Muravev. – Izd. 3-e, pererab. i dop. – Moskva: Meditsina, 1980. – 27 s.

5. Kiselev, V.E. Proizvodstvo vosstanovlennogo tabaka s ispolzovaniem CO₂-ekstraksii pri kompleksnoi utilizatsii tabachnykh otkhodov: avtoreferat dissertatsiia na soiskanie uchenoi stepeni kandidata tekhnicheskikh nauk / Kiselev Vladimir Eduardovich; Kubanskii gosudarstvennyi tekhnologicheskii universitet. – Krasnodar, 2000. – 160 s.

6. Kliuchkin V.V., Bykova S.F. Perspektivy ispolzovaniia SO₂ v kachestve rastvoritel'ia rastitelnykh masel / V.V. Kliuchkin, S.F. Bykova. – Moskva, 1991. – 27 s.

7. Kassandrova, O.N. Obrabotka rezultatov nabludeni: uchebnoe posobie dlia vuzov / O.N. Kassandrova, V.V. Lebedev. – Moskva: Nauka, 1970. – 104 s.

8. Neverov, E.N. Proizvodstvo i primeneniie dioksida ugleroda v promyshlennosti: monografiia / E.N. Neverov. – Kemerovo: KemTIPP, 2012. – 178 s.

9. GOST 31791-2017. Efirnye masla i tsvetochno-travianistoe efiromaslichnoe syre: izdanie ofitsialnoe: utverzhdn i vveden prikazom Federalnogo agentstva po tekhnicheskomu regulirovaniu i metrologii ot 12 dekabria 2017 g. No. 1900-st: data vvedeniia 2019 -01-01. – Moskva: Standartinform, 2019. – 22 s.

10. GOST EN 12823-2-2014. Produkty pishchevye. Opredelenie sodержaniia vitamina A metodom vysokoeffektivnoi zhidkostnoi khromatografii. Chast 2. Izmerenie sodержaniia beta-karotina: izdanie ofitsialnoe: utverzhdn i vveden: prikazom Federalnogo agentstva po tekhnicheskomu regulirovaniu i metrologii ot 5 maia 2016 g. No. 289-st: data vvedeniia 2017-07-01. – Moskva: Standartinform, 2016. – 12 s.

11. GOST R ISO 5508-2010. Zhivotnye i rastitelnye zhiry i masla. Opredelenie metilovykh efirov zhirnykh kislot (FAME) gazovoi khromatografiei = Animal and vegetable fats and oils. Analysis by gas chromatography of methyl esters of fatty acids (FAME): izdanie ofitsialnoe: utverzhdn i vveden v deistvie Prikazom Federalnogo agentstva po tekhnicheskomu regulirovaniu i metrologii ot 29 dekabria 2010 g. No. 1150-st: vveden v pervye: data vvedeniia: 2012-07-01. – Moskva: Standartinform, 2012. – 12 s.

12. GOST EN 14148-2015. Produktsiia pishchevaia. Opredelenie vitamina K1 metodom vysokoeffektivnoi zhidkostnoi khromatografii: izdanie ofitsialnoe: utverzhdn i vveden: prikazom Federalnogo agentstva po tekhnicheskomu regulirovaniu i metrologii ot 13 maia 2016 g. No. 312-st: data vvedeniia 2017-07-01. – Moskva: Standartinform, 2016. – 22 s.

13. GOST 31648-2022. Zamenitel molochnogo zhira. Tekhnicheskie usloviia khromatografii: izdanie ofitsialnoe: utverzhdn i vveden: prikazom Federalnogo agentstva po tekhnicheskomu regulirovaniu i metrologii ot 10 iunია 2022 g. No. 459-st: data vvedeniia 2023-01-01. – Moskva: Rossiiskii institut standartizatsii, 2022. – 12 s.

14. Iavich P.A., Churadze L.I., Kakhetelidze M.B., Gabelaia M.A. K voprosu ispolzovaniia otelnykh khimicheskikh komponentov v kosmeticheskikh kremakh (chast 3) // Sovremennye nauchnye issledovaniia i innovatsii. 2015. No. 7. Ch. 5 [Elektronnyi resurs]. URL: <https://web.snauka.ru/issues/2015/07/53451> (data obrashcheniia: 02.05.2024).