

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ**  
**«ДЕРЖАВНИЙ БІОТЕХНОЛОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ»**

Кваліфікаційна наукова  
праця на правах рукопису

**БІЛИЙ ДМИТРО ВОЛОДИМИРОВИЧ**

(прізвище, ім'я, по батькові)

Гриф

Прим. № \_\_\_\_\_

УДК 57.043:57.086.132

(індекс)

**ДИСЕРТАЦІЯ**  
**ВДОСКОНАЛЕННЯ ТЕХНОЛОГІЙ ТА ОБЛАДНАННЯ З ПЕРЕРОБКИ**  
**РОСЛИННОЇ СИРОВИНИ ЕКСТРАКЦІЄЮ ЗРІДЖЕНИМИ ГАЗАМИ І**  
**КРІОСУБЛІМАЦІЙНИМ ФРАКЦІОНУВАННЯМ**

Спеціальність 181 – Харчові технології

Галузь знань 18 – Виробництво та технології

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело \_\_\_\_\_



Д.В. Білий

Науковий керівник д.т.н., проф. Потапов Володимир Олексійович

Науковий керівник к.т.н., доц. Петренко Олена Володимирівна

Харків - 2026

## АНОТАЦІЯ

*Білий Д.В.* Вдосконалення технологій та обладнання з переробки рослинної сировини екстракцією зрідженими газами і кріосублімаційним фракціонуванням. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 181 – Харчові технології. – Державний біотехнологічний університет, Міністерство освіти і науки України, Харків, 2026.

Дисертаційна робота присвячена вирішенню наукової задачі – вдосконаленню технологій та обладнання з переробки рослинної сировини методами сублімаційного сушіння і екстрагування. Зокрема дослідженню процесів кріосублімаційного фракціонування та екстрагуванням зрідженими хладами з метою пошуку оптимальних технологічних параметрів для отримання сухих продуктів та екстрактів збагачених на фітохімічні речовини. Застосування кріосублімаційного фракціонування дозволяє отримувати сублімовану тверду фракцію та кріосублімат – рідинну фракцію, яка збагачена вітамінами, мікроелементами, амінокислотами та іншими молекулярним комплексам і, таким чином, дозволяє повністю використовувати рослинну сировину.

Екстрагування зрідженими хладами є основним етапом кріопереробки сировини, перевагами якого є висока селективність, низькі температури екстракції, легкість розділення, мінімальний залишок в екстракті, хімічна інертність, негорючість та низька токсичність, що дає змогу отримати високоякісні продукти з підвищеним вмістом фітохімічних речовин, що містяться в сировині. Отримані продукти після кріопереробки можуть бути використанні в якості натуральних смакових та аромато-утворюючих харчових добавок, профілактичних і лікувальних фармацевтичних препаратів та парфюмерно-косметичних засобах гігієнічного призначення, що відповідає вимогам сталого економічного розвитку суспільства та нормам європейської екологічної безпеки.

Метою дослідження є вдосконалення технології та обладнання для отримання екстрактів з рослинної сировини методами екстракції у зріджених газах і

кріосублімаційного фракціонування.

Для досягнення мети були виконані наступні завдання:

1. Проаналізовано сучасні методи екстрагування рослинної сировини, виявити їх переваги і недоліки, обґрунтовано вибір органічної сировини рослинного походження, що використовується в якості екстрактів в харчовій, фармацевтичній та парфумерній промисловості

2. Обґрунтовано застосування методу екстракції зрідженими хладачами, як найбільш перспективного методу вилучення ліпідних фракцій пряно-ароматичної рослинної сировини.

3. Обґрунтовано вибір кріосублімаційного сушіння як підготовчого етапу для переробки рослинної сировини.

4. Проведено експериментальні дослідження процесу кріосублімації та екстрагування рослинної сировини зрідженими хладачами.

5. Визначено хімічний склад та показники якості отриманих кріосублімаційних фракцій і хладонових екстрактів.

6. Запропоновано модель кінетики екстрагування, яка описує особливості екстракції зрідженими хладачами та перевірено її адекватність на отриманих експериментальних даних.

7. Запропоновано шляхи удосконалення екстракційної установки зрідженими газами для зниження витрати розчинника в процесі рекуперації.

8. Проведено економічний розрахунок ефективності та доцільності використання технології екстрагування зрідженими хладачами та проведено впровадження отриманих результатів у виробництво та навчальний процес.

В першому розділі дисертаційної роботи проведено порівняльний огляд джерел літератури щодо основних традиційних і сучасних методів екстрагування рослинної сировини органічного походження, з визначенням їх особливостей, переваг та недоліків. Обґрунтовано вибір хладонової екстракції, як найбільш перспективного методу вилучення ліпідних фракцій пряно-ароматичної рослинної сировини. Визначено переваги хладонової екстракції – хімічна інертність до екстрагованої олії, повне видалення розчинника із кінцевого продукту, збереження кольору, аромату,

смакових властивостей, відсутність мікробіологічного забруднення. Проаналізовано фізико-хімічні та технологічно-економічні характеристики хладонів, як екстрагентів для рослинної сировини. Розглянуто принцип дії та конструкції існуючого обладнання для екстракції зрідженими хладонами. Обґрунтовано вибір сублімаційного сушіння, як підготовчого етапу для переробки рослинної сировини та кріосублімаційного фракціонування, як методу екстракції, що дозволяє виділяти ці цільові компоненти і, таким чином, повністю використовувати рослинну сировину, отримуючи сублімовану тверду фракцію та кріосублімат – рідинну фракцію, яка є цінним продуктом для косметичного, фармацевтичного та харчового виробництва.

У другому розділі дисертаційної роботи наведено загальну характеристику об'єктів дослідження: петрушка кучерява (*Petroselinum crispum*), топінамбур (*Helianthus tuberosus*), лавр благородний (*Laurus nobilis* L), кмин чорний (*Nigella sativa* L.), календула лікарська (*Calendula officinalis*), амарант (*Amaranthus*) – їх походження, будову та галузь застосування. Описано методики підготовки рослинної сировини до комплексної переробки: кріоподрібнення, сублімаційне сушіння і їх вплив на подальшу екстракцію. Описано методику та обладнання для проведення експериментального дослідження процесів кріосублімаційного фракціонування та екстрагування рослинної сировини зрідженими хладонами. Розглянуто методики аналізу фізико-хімічних показників хладонових екстрактів й сублімованої твердої та рідинної фракції рослинної сировини за допомогою газової хроматографії, спектрофотометрії, аналізу вмісту сухих речовин, визначення числа аромату.

У третьому розділі дисертаційної роботи експериментально досліджено процес екстрагування на установці для екстракції ліпідних фракцій з біологічної сировини зрідженими хладонами з триступеневою кріогенною системою рекуперації розчинників. Показано вплив режимів процесу (температури та тиску) на вихід екстракту. Визначено енергія активації процесу екстракції. Вивчено склад ліпідних фракцій в результаті, якого було ідентифіковано біля 75% компонентів, що містяться в хладонових екстрактах, показано що метод здатний вилучати широкий спектр неполярних речовин. Визначено число ароматичних речовин в екстрактах. Проведено теоретичне дослідження процесу кріосублімації рослинної сировини та

експериментально підтверджено працездатність технології кріосублімаційного фракціонування для виділення фракцій з молекулярною масою до 300 а.е.м. з натуральної біологічної сировини. Визначено компонентний склад сухих та водних фракцій кріосубліматів.

У четвертому розділі дисертаційної роботи запропонована модель кінетики екстрагування у вигляді системи двох звичайних, диференціальних рівнянь, яка враховує змінну концентрацію на міжфазній поверхні системи та в об'ємі розчинника, що є особливістю процесу екстрагування зрідженими газами за кінцевого відношення об'ємів екстрагент – сировина. Отримано аналітичний розв'язок у вигляді рівняння кінетики для середньооб'ємної частки цільового компоненту в твердій та рідинній фазі, яке містить визначальні масообмінні числа подібності Фур'є, Біо, для частинки сировини довільної геометричної форми, співвідношення об'ємів екстрагент – сировина та константу розподілу фазової рівноваги. Аналітично визначено та експериментально підтверджено існування оптимального режиму екстрагування, який забезпечує максимальну продуктивність за виходом цільового компоненту при мінімальній витраті екстрагенту. Проведено перевірку адекватності запропонованої моделі кінетики екстрагування на експериментальних даних та отримано всі визначальні фізичні характеристики процесу екстракції, що дозволяє в подальшому проводити пошук оптимальних режимів процесу екстракції зрідженими газами.

У п'ятому розділі дисертаційної роботи надані показники безпеки хладонових екстрактів і кріосубліматів, отриманих в результаті кріосублімації та хладової екстракції. Проведена оцінка їх органолептичних та фізико-хімічних властивостей. Описано розроблену технологічну блок-схему комплексної кріопереробки рослинної сировини для отримання багатокомпонентних сумішей. Наведено розрахунок установки для хладової екстракції з впровадженням азотного уловлювача, необхідної маси азоту для повного витіснення хладону R406A з системи, в результаті чого підвищується ефективність процесу екстракції і знижуються енерговитрати. Проведено розрахунок економічної ефективності та підтверджено доцільність використання технології екстрагування зрідженими хладагентами і кріосублімаційного

фракціонування.

Результати наукової роботи використовуються у навчальному процесі на кафедрі інтегрованих електротехнологій та енергетичного машинобудування Державного біотехнологічного університету для підготовки студентів зі спеціальності G4.04 «Холодильні та кліматичні технології» (142 «Енергетичне машинобудування») при проведенні практичних заняттях з навчальної дисципліни «Зберігання біологічних об'єктів за допомогою низьких температур», «Низькотемпературні технології» а також під час виконання кваліфікаційних робіт бакалаврів та магістрів, що підтверджено актами впровадження.

Результати проведених досліджень впровадженні у виробництво на м'ясопереробному підприємстві ТОВ «М'ясний Цех» та підприємстві з виробництва промислового холодильного обладнання ТОВ «Кул Фекторі», що підтверджено актами впровадження у виробництво.

**Ключові слова:** сублімаційне сушіння, кріосублімаційне фракціонування, хладонова екстракція, рослинна сировина, фітохімічні речовини, кріосублімат, оптимізація технологічних процесів, біологічно активні сполуки, зріджені гази, моделювання, кінетика процесу, тепломасообмін.

## ABSTRACT

Biliy D.V. Advanced technology and expertise in the processing of rosemary by extraction with diluent gases and cryosublimation fractionation baths. – Qualified scientific work as a manuscript.

Dissertation for the development of the scientific level of Doctor of Philosophy for specialty 181 – Kharkiv technologies. – National Biotechnological University, Ministry of Education and Science of Ukraine, Kharkiv, 2026.

The dissertation is dedicated to a high-level scientific problem – advanced technology and acquisition of the processing of rose syrup using the methods of sublimation drying and extraction. We are currently investigating the processes of cryosublimation fractionation and extraction with liquefied chladones in order to find optimal technological parameters for removing dry products and extracts enriched in Phytochemical speeches. The freeze-dried cryo-sublimation fractionation allows for the extraction of the freeze-dried solid fraction and the cryo-sublimate – a single fraction rich in vitamins, microelements, amino acids and other molecular complexes and, thus, allows the surface of the rose to be absorbed.

Extraction with liquefied refrigerants is the main stage of cryogenic processing of milk, the advantages of which are high selectivity, low extraction temperatures, ease of separation, minimal excess in the extract, chemical inertness, non-flammability and low toxicity, which makes it possible to extract high-acid products containing phytochemical compounds present in the cheese. The extracted products after cryopreprocessing can be used in natural savory and aroma-fixing grub additives, preventive and sanitary pharmaceutical preparations and perfumery and cosmetic hygienic procedures. recognition that demonstrates the benefits of the new economic development of the partnership and the standards of European environmental safety.

The method of further research is the development of advanced technologies and equipment for the separation of extracts from vegetable oil using the methods of extraction from liquid gases and cryosublimation fractionation.

To reach the target of the future:

1. The current methods of extracting rosemary milk have been analyzed, their

advantages and shortcomings have been identified, the selection of organic rosemary milk has been selected, which is vicorized in the context of extracts in grub, pharmaceutical and perfume industry

2. The method of extraction with medium-sized chladones was established, as the most promising method for the extraction of lipid fractions of spicy-aromatic algae sirovini.

3. The choice of cryosublimation drying is carried out as a preparatory stage for the processing of rose syrup.

4. Experimental research was carried out on the process of cryosublimation and extraction of rosemary with redundant chladones.

5. The chemical composition and properties of the extracted cryosublimation fractions and chladones extracts were determined.

6. A model of extraction kinetics has been established, which describes the features of extraction with liquid chladones, and its adequacy has been verified based on experimental data.

7. The ways of improving the extraction installation with liquefied gases have been introduced to reduce wastage of waste during the recovery process.

8. An economical development of the effectiveness and efficiency of the vicinity of the technology of extraction with liquid refrigerants has been carried out and the extraction of the results from the production and initial process has been carried out.

In the first section of the dissertation work, a comprehensive review of the literature was carried out regarding the main traditional and modern methods of extracting plant matter from an organic approach, with their special features, the advantages of not enough. The choice of chladone extraction was carried out as the most promising method for the extraction of lipid fractions of spicy-aromatic rosemary. The advantages of chladone extraction have been identified - chemical inertness to the extracted oil, outside the source of the final product, saving color, aroma, savory properties, vulgarity microbiological contamination. The physico-chemical and technological-economic characteristics of chladones as extractants for rose syrup have been analyzed. The principle of operation and design of the basic equipment for extraction with liquid chladone is reviewed. The choice of sublimation drying, as a preparatory stage for the processing of rosemary syrup, and cryo-

sublimation fractionation, as an extraction method, which allows you to see The whole components and, therefore, add vicoristic rosemary, separating the freeze-dried solid fraction and cryosublimates - the main fraction, which is a valuable product for cosmetic, pharmaceutical and grub production.

In another section of the dissertation work, a fundamental characteristic of the objects of research was given: curly parsley (*Petroselinum crispum*), Jerusalem artichoke (*Helianthus tuberosus*), noble laurel (*Laurus nobilis* L.), black laurel (*Nigella sativa* L.), calendula medicinal plant (*Calendula officinalis*), amaranth (*Amaránthus*) – their likeness, budovaya and galusa zastosuvannya. Methods for preparing rose milk before complex processing are described: cryopreduction, freeze-drying and their infusion for further extraction. A technique is described for carrying out experimental follow-up of the processes of cryosublimation fractionation and extraction of rosemary with liquid chladones. The methods for analyzing the physicochemical indicators of chladones extracts and freeze-dried solid and pure fractions of rosemary using gas chromatography, spectrophotometry, and analysis together are reviewed. dry speech, depending on the number of aroma.

The third section of the dissertation experimentally investigated the extraction process at the installation for the extraction of lipid fractions from biologically charged chladones with a three-stage cryogenic system recovery of retail workers. The flow of process modes (temperature and pressure) to the extract output is shown. The activation energy for the extraction process is determined. The storage of lipid fractions was identified as a result of which 75% of the components contained in chladone extracts were identified, and it was shown that the method can be used to obtain a wide range of non-polar compounds. The number of aromatic compounds in the extracts was determined. Theoretical investigation of the cryosublimation process of rose syrup was carried out and the feasibility of cryosublimation fractionation technology for the identification of fractions with a molecular weight of up to 300 amu made from natural biological milk. A component warehouse of dry and aqueous fractions of cryosublimates has been identified.

In the fourth section of the dissertation, a model of the kinetics of extraction in the form of a system of two primary, differential levels is proposed, as the concentration changes on the interphase surface of the system and in the volume of the distributor, which

is specific to the process of extraction with rarefied gases for the final ratio of the volumes of the extractant - the sir. An analytical analysis has been made to show the consistency of the kinetics for the middle-volume part of the target component in the solid and medium phase, which is similar to the initial mass transfer numbers. Fourier, Bio, for a particle of saturation of a fairly geometric shape, the ratio between the volumes of the extractant - the saturate and the constant of the phase equilibrium. It has been analytically determined and experimentally confirmed to establish an optimal extraction regime that will ensure maximum productivity of the target component with minimal waste of the extractant. The adequacy of the proposed model of extraction kinetics was verified using experimental data and all the initial physical characteristics of the extraction process were removed, which allows further search for optimal modes of the process extraction with rarefied gases.

In the fifth section of the dissertation work, data on the safety of chladone extracts and cryosublimates, removed as a result of cryosublimation and cold extraction, were given. An assessment of their organoleptic and physical-chemical properties was carried out. A detailed technological block diagram of the complex cryopreprocessing of rosemary orchard for the removal of rich component sums is described. The installation for chladone extraction has been upgraded with the introduction of a nitrogen trap, the necessary mass of nitrogen for the continuous release of refrigerant R406A from the system, as a result of which the efficiency of the extraction process is improved and energy consumption is reduced. The economic efficiency was examined and the validity of the victorious technology of extraction with liquid chladones and cryosublimation fractionation was confirmed.

The results of scientific work are being studied in the initial process at the Department of Integrated Electrical Technology and Energy Machinery of the State Biotechnological University for the training of students in the specialty G4.04 "Refrigeration" climate technologies" (142 "Energy mechanical engineering") when conducting practical exercises from the primary discipline "Preservation of biological objects using low temperatures", "Low temperature technologies" as well as hour of qualification The work of bachelors and masters is confirmed by certificates of approval.

The results of the investigation into the production of the meat processing plant LLC

"Meat Workshop" and the production of the industrial refrigeration equipment of the LLC "Kul Factory", which is confirmed by the acts of inspection at virobnitstvo.

**Key words:** sublimation drying, cryosublimation fractionation, chladone extraction, rosehip, phytochemical compounds, cryosublimation, optimization of technological processes, biologically active reactions, gas amplification, modeling, process kinetics, heat and mass transfer.

## СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

### Статті у журналах, що індексуються у наукометричних базах:

1. V. Evlach, V. Potapov, I. Piliugina, G. Vlasenko, D. Bilyi. Analysis of chlorodiethylmethane extract of bay leaf by gas chromatography with different kinds of detection // Journal of Chemistry and Technologies, 2021, 29(2). – P. 321-330 (Scopus).

*Особистий внесок здобувача: проведено хроматографічне дослідження по визначенню вмісту компонентного складу халонових екстрактів листя лавру, визначено число аромату екстракту.*

2. O.I. Osetskyi, S.S. Sevastianov, V.V. Yevlash, V.O. Potapov, I.S. Piliugina, D.V. Bilyi. Low-Temperature Extraction of Lipid Fractions from Vegetable Raw Materials Using Liquefied Freons // Problems of Cryobiology and Cryomedicine. Institute for Problems of Cryobiology and Cryomedicine of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kharkiv, 2023. – P. 38-49 (Scopus). *Особистий внесок здобувача: проведено дослідження по впливу температури та тиску на вихід екстрактивних речовин.*

3. Bilyi D. Influence of the drying process of Jerusalem artichoke by cryosublimation fractionation on inulin content/V.Yevlash, V. Potapov, I. Piliugina, O. Petrenko, D. Bilyi, O. Osetskyi, S. Sevastianov // Journal of Chemistry and Technologies. – Dnipro: DNU, 2024. – Vol.32(4). – P. 1063-1072 (Scopus). *Особистий внесок здобувача: проведено спектрофотометричний аналіз рідинної фракції топінамбуру отриманої криосублімаційним фракціонуванням та визначено концентрацію інуліну в зразках.*

### Статті у інших зарубіжних виданнях:

1. Potapov V.O., Belyi D.V. Prospects for the Application of Chladone Extraction in the Food Industry // Kazakhstan-Refrigeration 2023: Proceeding of the Conference. – Алматы: АТУ, 2023. - P. 78-80. *Особистий внесок здобувача: проаналізовано аналітичні данні щодо принципу дії та використання установки для виготовлення халонових екстрактів в харчовій промисловості.*

2. Potapov V.O., Belyi D.V. Implementation of a cryogenic refrigerant vapor trap in a liquefied gas extraction plant // Kazakhstan-Refrigeration: Proceeding of the Conference.

– Алматы: АТУ, 2025. - Р. 59-64. *Особистий внесок здобувача: зроблено розрахунок азотної пастки для удосконалення хладонової екстракційної установки.*

### **Статті у фахових видання, МОН:**

6. Потапов, В.О., Цуркан, М. М., Білий, Д.В. Аналітична модель кінетики екстракції зрідженими газами // Scientific Works / ОНТУ. Одеса: ОНАХТ, 2025, 89 (1), С. 27-34. *Особистий внесок здобувача: проаналізовано 3 основних підходи до фізико-математичного моделювання процесу екстракції та проведена перевірка адекватності отриманих рівнянь шляхом регресійного аналізу.*

### **Тези доповідей та матеріали конференцій:**

1. Потапов В. О., Білий Д. В. Особливості технологічного процесу кріосублимаційного сушіння рослинної сировини // Нові технології і обладнання харчових та переробних виробництв: матеріали І Всеукр. наук.-практ. інтернет-конференції (Полтава, 19-20 квітня 2023 р.) / ПДАУ. С.62-68.

2. Потапов В.О., Білий Д.В. Теоретичний аналіз процесу кріосублимаційного фракціонування біоматеріалів // Сучасні проблеми холодильної техніки та технології. XIV Всеукр. науково-техн. конф. (21-22 вересня 2023 р.) Одеса, Україна: ОНТУ. С. 12-15.

3. Потапов В.О., Білий Д.В. Особливості процесу сумблімаційного сушіння рослинної сировини // Стан, досягнення і перспективи холодильної техніки і технології: Всеукр. науково-техн. конф. асп. та здоб. вищ. осв., (Одеса, 19-20 квітня 2023р.) / ОНТУ. С. 12-14.

4. Потапов В.О., Білий Д. В., Штепа Р. В. Перспективи застосування хладонової екстракції в харчовій промисловості // Молодь і Індустрія 4.0 в ххі столітті: матеріали ХІХ міжнародного форуму молоді, 6-7 квітня 2023р.; Держ. біотехнол. ун-т.: ДБТУ, 2023. С. 80.

5. Потапов Д.В., Білий Д. В. Технологія кріосублимаційного фракціонування рослинної сировини // Електроенергетика, електромеханіка та технології в АПК: Міжнар. науково-практ. конф., 6 листопада 2024р.; Держ. біотехнол. ун-т.: ДБТУ,

2024. С. 285-286.

6. Потапов В.О., Білий Д.В. Експериментальне вивчення даних процесу хладонової екстракції рослинної сировини // Актуальні проблеми енергетики та екології: Всеукр. науково-техн. конф., (Одеса, 3-4 жовтня 2024р.) / ОНТУ. С. 17-18.

7 Потапов В. О., Білий Д. В. Перспективи використання кріоподрібнювача на етапі підготовки рослинної сировини до комплексної переробки // Нові технології і обладнання харчових та переробних виробництв: Матеріали Всеукраїнського науково-практичного інтернет-семінару (Полтава, 24 квітня 2025 р.) / ПДАУ, 2025. С.39-42.

8. Потапов В.О., Білий Д.В. Технологія комплексної переробки рослинної сировини з використанням кріогенних методів підготовки та вилучення ліпофільних фракцій // Стан, досягнення і перспективи холодильної техніки і технології: Всеукр. науково-техн. конф. мол. вч. та здоб. вищ. осв., (Одеса, 14-15 квітня 2025р.) / ОНТУ, 2025. С. 26-28.

9. Потапов В.О., Білий Д.В. Порівняння кінетичних моделей екстракції зрідженими хладачами // Сучасні проблеми холодильної техніки та технології: XV Всеукр. науково-техн. конф., (Одеса, 23-25 жовтня 2025р.) / ОНТУ, 2025. С. 28-30.

10. Білий Д. В., П'ятаков П.А. Застосування кріоподрібнювача для переробки рослинної сировини // Молодь і Індустрія 4.0 в ххі столітті: матеріали ХХІ міжнародного форуму молоді, 10-11 квітня 2025р.; Держ. біотехнол. ун-т. : ДБТУ, 2025. С. 350.

11. Потапов В.О., Білий Д.В. Аналітична модель кінетики екстракції зрідженими газами // Електроенергетика, електромеханіка та технології в апк: матеріали Міжнар. науково-практ.конф., (Харків, 5 листопада 2025р.) / Держ. біотехнол. ун-т. : ДБТУ, 2025. С. 261-262.

12. Victoria Evlach, Vladimir Potapov, Inna Piliugina, Dmytro Bilyi. Quantitative determination of substances that determine the aroma of the extract of a laurel leaf // 2ND International scientific conference “Chemical technology and engineering”, June 24-28, 2019 / Lviv, 2019. Lviv Polytechnic National University.

13. Потапов В.А., Белый Д.В. Экспериментальное изучение процесса

хладоной экстракции лаврового листа // Холод в біології та медицині – 2019: 43-а щорічна конференція молодих вчених, 27-29 травня 2019 р.: [тези доп.] / Харків: ІПКІК НАН України, кафедра UNESCO з кріобіології, 2019. – С. 31.

14. Потапов В.О., Якушенко Є.М., Білий Д.В. Хладонова екстракція лаврового листа // Розвиток харчових виробництв, ресторанного та готельного господарств і торгівлі: проблеми, перспективи, ефективність : Міжнародна науково-практична конференція, 15 травня 2019 р. : [тези у 2-х ч.] / редкол. : О. І. Черевко [та ін.]. – Харків : ХДУХТ, 2019. – Ч. 1. – С. 243.

### **Патенти:**

Патент на корисну модель №141093 Україна: C11B1/10, B01D11/02, A61K36/00. Спосіб отримання однорідних ліпофільних комплексів з рослинної сировини / В. О. Потапов, Д. В. Білий, П. В. Іванніков. № у 2019 08259; заявл. 15.07.2019; опубл. 25.03.2020, Бюл. № 6/2020. 6 с.

## ЗМІСТ

|                                                                                                                            |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| ВСТУП                                                                                                                      | 21 |
| РОЗДІЛ 1. АНАЛІТИЧНИЙ ОГЛЯД ТЕХНОЛОГІЙ ТА ТЕХНІКИ<br>ОТРИМАННЯ ЕКСТРАКТІВ З РОСЛИННОЇ<br>СИРОВИНИ В ХАРЧОВІЙ ПРОМИСЛОВOSTІ | 28 |
| 1.1. Традиційні та сучасні технології екстракції рослинних<br>компонентів                                                  | 28 |
| 1.1.1. Віджимання (гаряче або холодне)                                                                                     | 28 |
| 1.1.2. Парова дистиляція                                                                                                   | 29 |
| 1.1.3. Гідродистиляція                                                                                                     | 30 |
| 1.1.4. Екстракція олій органічними розчинниками                                                                            | 32 |
| 1.1.5. Мацерація                                                                                                           | 34 |
| 1.1.6. Перколяція                                                                                                          | 35 |
| 1.1.7. Відвар                                                                                                              | 35 |
| 1.1.8. Суперкритична рідина екстракція                                                                                     | 36 |
| 1.1.9. Мікрохвильова екстракція                                                                                            | 37 |
| 1.1.10. Ультразвукова екстракція                                                                                           | 38 |
| 1.1.11. Екстракція в імпульсному електричному полі                                                                         | 40 |
| 1.1.12. Екстракція під дією надвисокого тиску                                                                              | 41 |
| 1.1.13. Екстракція холодною плазмою                                                                                        | 43 |
| 1.1.14. Хладонова екстракція                                                                                               | 44 |
| 1.2. Фізико-хімічні властивості екстрагентів                                                                               | 47 |
| 1.3. Технологічні властивості екстрактів з рослинної<br>сировини, отриманих хладоновою екстракцією                         | 52 |
| 1.3.1. Технологічні властивості екстрактів петрушки<br>кучерявої                                                           | 52 |

|                                                                                       |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1.3.2. Технологічні властивості екстрактів топінамбуру                                | 54 |
| 1.3.3. Технологічні властивості екстрактів лавра благородного                         | 55 |
| 1.3.4. Технологічні властивості екстрактів кмину чорного                              | 56 |
| 1.3.5. Технологічні властивості екстрактів календули                                  | 58 |
| 1.4. Сублімація як підготовчий етапу до переробки рослинної сировини                  | 59 |
| 1.5. Кріосублімаційне фракціонування як метод екстракції                              | 62 |
| Висновки за розділом 1                                                                | 64 |
| РОЗДІЛ 2. ХАРАКТЕРИСТИКА ОБ'ЄКТІВ ДОСЛІДЖЕННЯ ТА МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТІВ    | 66 |
| 2.1. Основні фізико-хімічні властивості об'єктів досліджень                           | 66 |
| 2.1.1. Петрушка кучерява                                                              | 66 |
| 2.1.2. Топінамбур                                                                     | 68 |
| 2.1.3. Лавр благородний                                                               | 69 |
| 2.1.4. Кмин чорний                                                                    | 71 |
| 2.1.5. Календула                                                                      | 73 |
| 2.1.6. Амарант                                                                        | 75 |
| 2.1.7. Хладоновий розчинник R406A                                                     | 77 |
| 2.2. Методи підготовки рослинної сировини до кріопереробки                            | 78 |
| 2.3. Методика та обладнання для кріосублімаційного фракціонування рослинної сировини  | 81 |
| 2.4. Методика та обладнання для екстрагування рослинної сировини зрідженими хладачами | 83 |

|                                                                                                                  |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 2.5. Методи аналізу отриманих результатів дослідження                                                            | 88  |
| Висновки за розділом 2                                                                                           | 91  |
| <b>РОЗДІЛ 3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСІВ</b>                                                           |     |
| <b>КРІОПЕРЕРОБКИ РОСЛИННОЇ СИРОВИНИ</b>                                                                          | 92  |
| 3.1. Експериментальні дослідження процесу хладонової екстракції                                                  | 92  |
| 3.1.1. Основні досліджувані параметри                                                                            | 92  |
| 3.1.2. Вплив температури та тиску на вихід екстракту                                                             | 93  |
| 3.1.3. Визначення енергії активації процесу екстракції                                                           | 94  |
| 3.2. Аналіз результатів дослідження хладонових екстрактів                                                        | 97  |
| 3.2.1. Результати хроматографічного аналізу                                                                      | 97  |
| 3.2.2. Визначення вмісту ароматичних речовин                                                                     | 104 |
| 3.2.3. Ключові результати порівняльного аналізу та рекомендації для застосування та подальших досліджень         | 105 |
| 3.3. Експериментальні дослідження процесу кріосублімації                                                         | 106 |
| 3.3.1. Теоретична модель процесу кріосублімації                                                                  | 106 |
| 3.3.2. Результати дослідження процесу кріосублімації                                                             | 108 |
| <b>РОЗДІЛ 4. ТЕОРЕТИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСІВ ЕКСТРАКЦІЇ</b>                                                      |     |
| <b>ЗРІДЖЕННИМИ ХЛАДОНАМИ</b>                                                                                     | 115 |
| 4.1. Кінетична модель процесу екстракції зрідженими хладонами                                                    | 115 |
| 4.2. Теоретичний аналіз впливу фізико-хімічних характеристик на кінетику процесу екстракції зрідженими хладонами | 127 |
| 4.3. Застосування кінетичної моделі екстракції зрідженими хладонами для регресійного аналізу експериментальних   | 135 |

|                                                                                                                             |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| даних                                                                                                                       |     |
| 4.4. Перевірка адекватності кінетичної моделі процесу екстракції зрідженими хладачами                                       | 140 |
| 4.4.1. Аналіз даних за одноразового екстрагування пряно-ароматичної сировини у хладоні R406A                                | 140 |
| 4.4.2. Аналіз даних за багаторазового екстрагування пряно-ароматичної сировини у хладоні R406A                              | 145 |
| Висновки за розділом 4                                                                                                      | 151 |
| РОЗДІЛ 5. ПЕРСПЕКТИВИ ПРАКТИЧНОЇ РЕАЛІЗАЦІЇ ДОСЛІДЖЕНЬ З КРІОПЕРЕРОБКИ РОСЛИННОЇ СИРОВИНИ                                   | 153 |
| 5.1. Показники безпеки хладонових екстрактів і кріосубліматів, отриманих в результаті кріосублімації та хладової екстракції | 153 |
| 5.2. Органолептична та фізико-хімічна оцінка хладонових екстрактів і кріосубліматів                                         | 157 |
| 5.3. Дослідна апробація хладонових екстрактів                                                                               | 161 |
| 5.4. Розробка технологічної схеми та удосконаленої установки для комплексної переробки рослинної сировини                   | 163 |
| 5.4.1. Технологічна схема комплексної переробки рослинної сировини                                                          | 163 |
| 5.4.2. Розробка удосконаленої установки для екстракції зрідженими газами з кріогенною пасткою                               | 166 |
| 5.5. Економічна ефективність екстракції рослинної сировини з використанням хладону                                          | 169 |
| 5.5.1. Загальна структура витрат                                                                                            | 170 |
| 5.5.2. Показники ефективності                                                                                               | 172 |
| 5.5.3. Витрати на виробництво                                                                                               | 173 |

|                                                                            |     |
|----------------------------------------------------------------------------|-----|
| 5.5.4. Розрахунок економічної ефективності                                 | 177 |
| Висновки за розділом 5                                                     | 181 |
| ВИСНОВКИ                                                                   | 184 |
| СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ                                                 | 186 |
| ДОДАТКИ                                                                    | 231 |
| ДОДАТОК А. Патенти на корисні моделі                                       | 232 |
| А.1. Патент України корисну модель                                         | 233 |
| ДОДАТОК Б. Документи за впровадження в виробництво<br>та навчальний процес | 240 |

## ВСТУП

**Обґрунтування вибору теми дослідження.** Зростаючий споживчий попит на натуральні продукти в секторах харчування, фармакології та косметології викликав відновлення інтересу до лікарських і ароматичних рослин як джерел біологічно активних і функціональних компонентів, особливо після недавніх подій пандемії. У всьому світі ринок фітохімічних речовин останнім часом переживає значну позитивну тенденцію, із сумарним річним темпом зростання близько 8,5%, що відповідає обсягу торгівлі близько 7 мільйонів доларів США в 2023 році. Фітохімічні речовини – це непоживні біологічно активні компоненти рослинного походження, які, як відомо, становлять великий інтерес через свій благотворний вплив на здоров'я людини.

Економіка сучасної України традиційно стикається з дефіцитом зовнішньої торгівлі. Експерти вважають це наслідком двох факторів:

- 1) близько 35% від загального експорту України складає сільськогосподарська продукція;
- 2) всі товари – лідери нашого аграрного сектору, це сировина, за винятком соняшникової олії.

При цьому в сучасній економіці існує єдина думка: експорт сировини аграрної продукції не може забезпечити країни економічного процвітання. В теперішній час структура ринка побудована таким чином, що додаткова вартість, що виникає при переробці сировини, значно перевищує вартість самої сировини. Так, наприклад, вартість сировини зерен амаранту, квітів ромашки, календули, листя шалфея і т.д., які збирають в Україні, знаходяться в межах 1-5 дол. США за 1 кг. В той же час ціна екстрагованої з цієї сировини олії на світовому ринку може досягати декількох тисяч доларів США.

Це означає, що створення сучасних технологій переробки рослинної сировини дозволяє не тільки забезпечити високооплачувані робочі місця, але й різко підвищити експортну виручку. Тим паче, що якість десятків видів української сировини не тільки не поступається, але часто перевищує світові стандарти.

Розглянута ситуація підтверджує затребуваність в розробці високоефективних технологій переробки біологічної сировини рослинного та тваринного походження, якій приділяється дуже значна увага в розвинутих країнах світу. Дане направлення особливо важливе для України, яка має величезний агротехнічний потенціал.

**Актуальність.** На сьогодні основними технологіями виробництва рідких харчових добавок з рослинної сировини є дистиляція з водяною парою та екстракція гексаном, петролейним ефіром, спиртом, ацетоном, перхлоретиленом тощо. Всі ці методи мають відомі недоліки. Зокрема, під час дистиляції з водяною парою відбувається значне руйнування молекулярних термолабільних комплексів внаслідок гідролізу та високої температури під час цього процесу, що знижує біологічну цінність таких екстрактів.

Використання органічних розчинників також може призвести до руйнування кінцевого продукту реакційноздатними сполуками таких розчинників. Крім того, процес видалення органічних розчинників з екстракту призводить до випаровування найбільш летючих сполук, тому майже завжди кінцевий продукт містить залишки цих розчинників. Також, видалення органічного розчинника знижує біологічну цінність таких екстрактів. Тому перспективним шляхом вирішення проблеми підвищення якості рослинних екстрактів є використання кріотехнологій переробки рослинної сировини.

**Мета та завдання дослідження.** Вдосконалення технології та обладнання для отримання екстрактів з рослинної сировини методами екстракції у зріджених газах і кріосублімаційного фракціонування.

Для досягнення мети необхідно вирішити наступні основні завдання:

1. Проаналізувати сучасні методи екстрагування рослинної сировини, виявити їх переваги і недоліки, обґрунтувати вибір органічної сировини рослинного походження, що використовується в якості екстрактів в харчовій, фармацевтичній та парфумерній промисловості

2. Обґрунтувати застосування методу екстракції зрідженими хладами, як найбільш перспективного методу вилучення ліпідних фракцій пряно-ароматичної рослинної сировини.

3. Обґрунтувати вибір кріосублімаційного сушіння як підготовчого етапу для переробки рослинної сировини.

4. Провести експериментальні дослідження процесу кріосублімації та екстрагування рослинної сировини зрідженими хладачами.

5. Визначити хімічний склад та показники якості отриманих кріосублімаційних фракцій і хладонових екстрактів.

6. Запропонувати модель кінетики екстрагування, яка описує особливості екстракції зрідженими хладачами та перевірити її адекватність на отриманих експериментальних даних.

7. Запропонувати шляхи удосконалення екстракційної установки зрідженими газами для зниження витрати розчинника в процесі рекуперації.

8. Провести економічний розрахунок ефективності та доцільності використання технології екстрагування зрідженими хладачами та провести впровадження отриманих результатів у виробництво та навчальний процес.

#### **Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.**

Дослідження було виконано відповідно до тематики науково-дослідної роботи кафедри інтегрованих електротехнологій та енергетичного машинобудування Державного біотехнологічного університету, зокрема в межах науково-дослідних тем: № НДР № 0121U114569 «Дослідження та удосконалення процесів та обладнання для електромагнітної та холодильної обробки харчових продуктів», НДР № 0124U00044 «Удосконалення тепло-масообмінних процесів та обладнання для холодильної й електромагнітної обробки харчової сировини». Апробацію на виробництві проводили в рамках госпдоговірних тем № 54-23-24 ДП "Методичні рекомендації до заморожування курячих субпродуктів"; № 38-24-25 ДП «Методичні рекомендації щодо удосконалення виробничої лінії охолодження м'ясної продукції в умовах тривалого відключення електропостачання», що виконувались на замовлення підприємства ТОВ «М'ясний Цех», №33-25 «Надання науково-практичних послуг щодо підвищення ефективності пайки на виробництві», що виконувались на виробничих площах підприємства з виробництва промислового холодильного обладнання ТОВ «Кул Фекторі», які були підтверджено актами впровадження в

виробництво при виконанні науково-дослідної роботи «Дослідження та удосконалення процесів та обладнання для електромагнітної та холодильної обробки харчових продуктів №11-22Б (0121U114569). Автор дисертаційної роботи є одним із виконавців зазначених тем.

**Об'єкт дослідження:** процеси та технологія кріосублімаційного фракціонування та екстрагування зрідженими хладачами рослинної сировини.

**Предмет дослідження:** процеси та обладнання кріосублімаційного фракціонування та екстрагування зрідженими хладачами, рослинна сировина: амарант, лавр благородний, кмин чорний, коріандр, топінамбур, календула лікарська.

**Методи дослідження:** аналітичні методи дослідження з використанням теорії тепло-масообміну, експериментальні методи дослідження процесу екстракції зрідженими хладачами та кріосублімації з використанням автоматичних систем керування та моніторингу, визначення фізико-хімічних показників методами спектрофотометрії, високоефективної рідинної хроматографії та газової хроматографії з маспектрометричним і полум'яно-іонізаційним детекторами. Для опрацювання та узагальнення отриманих експериментальних результатів було використано спеціалізовані програми та програмні комплекси: Microsoft Office 365, PTC MathCAD, Exel, Python.

#### **Наукова новизна одержаних результатів.**

1. Теоретично обґрунтовано умови реалізації кріосублімаційного фракціонування, що дозволяє прогнозувати режими селективного виділення певних молекулярних фракцій з конденсату в процесі сублімації та експериментально підтверджено існування такого раціонального режиму.

2. Експериментально визначено енергію активації процесу екстракції, яка лежить в межах від 7 до 15 кДж/моль та залишається сталою у температурному діапазоні 15-40°C, що свідчить про сталість коефіцієнта дифузії та дозволяє віднести процес екстрагування зрідженими газами до класичного ізобарно-ізотермічного масообмінного процесу.

3. Вперше розроблено аналітичну модель процесу екстрагування зрідженими хладачами, яка враховує змінну в часі концентрацію на міжфазній поверхні

екстрагент-частинка, довільну геометричну форми частинки, задане співвідношення об'ємів екстрагент – сировина та константу розподілу фазової рівноваги системи.

4. Підтверджено адекватність розробленої моделі, яка описує експериментальні данні кінетики екстрагування з відносною похибкою 1...2%. Вперше отримано значення коефіцієнтів масообміну у середовищі хладону R406A для досліджених рослинних матеріалів.

5. Вперше аналітично та експериментально підтверджено існування оптимального режиму екстрагування зрідженими газами, який забезпечує максимальну продуктивність за виходом цільового компонента за певних співвідношень об'ємів розчинник - сировина та кількості циклів процесу екстракції.

6. Визначено компонентний склад ліпофільних компонентів з нативною структурою найбільш цінних біомолекул та число аромату хладонових екстрактів.

7. Вперше встановлено, що рідинна фракція отримана в процесі кріосублімаційного фракціонування топінамбуру містить вуглеводний комплекс з концентрацією  $0,124 \pm 0,004$  г/л, що підтверджує більш ефективне вилучення інуліну з сировини.

### **Практичне значення одержаних результатів.**

1. Розроблено апаратно-технологічну схему комплексної переробки рослинної сировини, яка доводить ефективність поєднання кріосублімаційного фракціонування та хладонової екстракції для більш повного вилучення гідрофільних і ліпофільних компонентів.

2. Визначено оптимальні технологічні режими процесу екстракції зрідженими хладонами, які забезпечує максимальну продуктивність з високими показниками якості кінцевого продукту: розмір частинок 200...300 мкм, температура 20...40°C, співвідношення розчинник-сировина 1,5/1...2,8/1, тривалість циклу екстракції 40...60 хв, число циклів 3-4.

3. Розраховано та впроваджено азотний уловлювач в контурі рекуперації розчинника для екстракційної установки зрідженими газами, який дозволяє знизити витрати розчинника в процесі рекуперації до 5% у кожному екстракційну циклі.

4. Доведено економічну ефективність інноваційної технології екстрагування зрідженими хладачами за рахунок скорочення витрат на хладон мінімум у 2 рази, зростання прибутку в 1,6–2,5 рази, скорочення періоду окупності інвестицій у середньому на 1,5–2 роки.

5. Здійснено впровадження результатів дослідження у виробництво на підприємстві ТОВ «М'ясний Цех», ТОВ «Кул Фекторі» та в початковий процес Державного біотехнологічного університету.

**Особистий внесок здобувача** полягає в проведенні літературного пошуку та аналітичній обробці науково-дослідної літератури; плануванні та проведенні експериментально-дослідної частини; обробці і інтерпретації фізико-хімічних, спектрофотометричних та хроматографічних результатів дослідження; формулюванні основних висновків, положень та рекомендацій впровадження дисертаційної роботи; розробці технологічної блок-схеми комплексної кріопереробки біологічних об'єктів; виборі відповідних об'єктів дослідження, експериментального устаткування та методів аналізу отриманих низько- і високомолекулярних ліпідних фракцій. Обговорення отриманих результатів проведених наукових досліджень, написання наукових статей і тез доповідей на конференціях проводилось спільно з науковими керівниками д.т.н, професором, Потаповим В.О, к.т.н, доценткою Петренко О.В.

**Апробація результатів дисертації.** Основні результати роботи доповідались на Науково-практичній конференції «Перспективні напрямки наукових досліджень щодо технічного та тилового забезпечення Національної гвардії України» (Харків, 2019), Міжнародної науково-практичної конференції «Розвиток харчових виробництв, ресторанного та готельного господарств і торгівлі: проблеми, перспективи, ефективність» (Харків, 2019), 43-ї щорічної міжнародній конференції молодих вчених «Холод в біології та медицині» (Харків, 2019), 2ND International scientific conference «Chemical technology and engineering» (Lviv, 2019), 7-ї Міжнародної науково-практичної конференції «Інноваційні енерготехнології» (Одеса, 2019), I Всеукраїнської науково-практичної інтернет-конференції «Нові технології і обладнання харчових та переробних виробництв» (Полтава, 2023), XIV

Всеукраїнської науково-практичної інтернет-конференції «Сучасні проблеми холодильної техніки та технології» (Одеса, 2023), Всеукраїнської науково-практичної конференції аспірантів та здобувачів вищої освіти «Стан, досягнення і перспективи холодильної техніки і технології», (Одеса, 2023), XIX Міжнародному форумі молоді «Молодь і Індустрія 4.0 в ххі столітті» (Харків, 2023), 47-ї щорічної міжнародній конференції молодих вчених «Холод в біології та медицині» (Харків, 2023), XXI Міжнародному форумі молоді «Молодь і Індустрія 4.0 в ххі столітті» (Харків, 2025), Всеукраїнської науково-технічної конференції молодих вчених та здобувачів вищої освіти «Стан і перспективи низькотемпературної техніки та еколого-енергетичні проблеми сучасності» (Одеса, 2025), Всеукраїнському науково-практичному інтернет-семінарі «Нові технології і обладнання харчових та переробних виробництв» (Полтава, 2025).

**Публікації.** За матеріалами дисертації опубліковано 21 наукових праць, з яких 7 статей у наукових виданнях, 4 з них – у наукових фахових видань України, з яких 3, які індексуються міжнародними наукометричними базами даних, 3 – в іноземних, 14 публікацій – у матеріалах і тезах конференцій; 1 патент України на корисну модель.

**Структура й обсяг роботи.** Дисертаційна робота складається зі вступу, п'яти розділів, висновків, списку використаних джерел із 326 найменувань, у тому числі 292 зарубіжних, і 2 додатків. Дисертація викладена на 244 сторінках машинописного тексту (основна частина – 158 сторінок), містить 45 таблиць та 43 рисунків.

## РОЗДІЛ 1

# АНАЛІТИЧНИЙ ОГЛЯД ТЕХНОЛОГІЙ ТА ТЕХНІКИ ОТРИМАННЯ ЕКСТРАКТІВ З РОСЛИННОЇ СИРОВИНИ В ХАРЧОВІЙ ПРОМИСЛОВOSTІ

### 1.1. Традиційні та сучасні технології екстракції рослинних компонентів

Олії з пряно-ароматичних рослин можуть бути вилучені традиційними методами екстракції такими, як гідродистиляція, парова дистиляція, холодне і гаряче пресування, екстракція органічними розчинниками, мацерація, перколяція і відвар, та передовими – надкритична флюїдна екстракція, мікрохвильова екстракція, ультразвукова екстракція, екстракція з використанням імпульсного електричного поля, екстракція під високим тиском та екстракція холодною плазмою. Існують також комбіновані методи екстрагування з'єднуючи два традиційних або передових методу (мікрохвильова паро- або гідродистиляція, CO<sub>2</sub>-ультразвукова екстракція, ультразвукова мікрохвильова екстракція, пародистиляція в поєднанні з екстракцією розчинником і т.д.).

**1.1.1 Віджимання (гаряче або холодне).** На сьогоднішній час це найпоширеніший метод виділення ліпідних фракцій з біологічної сировини. В методі холодного віджиму олія віджимається експелером за низьких температур і тиску. Оскільки цей метод екстракції оснований на механічній дії, зовнішня хімічна дія відсутня, отже, отримане масло є 100% чистим, яке зберігає всі свої первинні властивості. Метод екологічно чистий, не містить розчинників, багато чутливих до температури фенольних сполук не втрачаються. Також було продемонстровано, що холодне пресування сприяє поліфенольній та антиоксидантній активності [27, 28, 30]. Процес віджиму в основному використовується для вилучення ефірних олій з рослин, квітів, насіння та цитрусових олій, таких як лимон та мандарин [25]. У цьому процесі очищення використовується для видалення зовнішнього шару рослин, що містять олію. Потім вся рослина подрібнюється для вилучення речовини з м'якоті та ефірної олії з бульбашок. По закінченню процесу вилучання проводиться очищення центрифугуванням, де ефірна олія піднімається на поверхню речовини і

відокремлюється від нього [26]. Олія, отримана таким чином, містить більше фруктового ароматичного характеру, ніж олія, отримана будь-яким іншим способом. Але олії, вилучені в процесі холодного пресування мають короткий термін зберігання.

Існує декілька форм пресів, які пропонують більшу частину екстракції за один цикл, виділяючи лише 20% вмісту олії на виході, другий цикл становить 5–7% олії, що залишиться в кінцевому шроті [29]. Хоча пропускна здатність є високою, вихід механічного пресування зазвичай відносно низький. Характерно, що навіть при використанні холодного віджимання вихідна сировина в більшості випадків піддається механічним забрудненням. Таке забруднення, вимагає додаткового очищення кінцевого продукту, отримуваних олій. Окрім того аналіз складу олії показує, що цілий ряд біологічно активних ліпідних комплексів не вдається витягти із сировини даним методом. До явних недоліків холодного пресування відносять короткий термін придатності до 6 місяців; вихід олії менше, а процес екстракції вимагає більше часу; містить високий рівень ненасичених жирів, які розкладаються під дією високої температури, що робить її непридатною для споживання людиною [31, 33, 34].

Проте в тих випадках, коли загальна кількість ліпідних фракцій у вихідній сировині не перевищує 10% (вагових), для їх виділення використовують наступні технологічні підходи.

**1.1.2 Парова дистиляція.** Це простий, дешевий та екологічно чистий метод, що робить його ідеальним для виробництва олій у промислових масштабах. Через низьку початкову вартість та поточні експлуатаційні витрати, а також екологічно чистий підхід, парова дистиляція є найчастіше використовуваною технологією екстракції [8]. Даний метод полягає в обробці вихідної сировини перегрітою парою з наступною конденсацією парових потоків і виділенням олії із водної фракції. Здебільшого він широко використовується для вилучення ефірних олій із різних рослинних джерел через проблеми з економічною доцільністю. Однак він має обмеження щодо погіршення якості продукту, особливо для чутливих до температури активних інгредієнтів. Парова дистиляція потребує ретельного регулювання температури.

Популярність методу парової дистиляції свідчить про його застосовність до дистиляції полярних, кислотних і основних органічних сполук [12]. Однак полярні сполуки можуть бути втрачені у водному дистиляті та у воді в дистиляторі, що може вимагати відновлення шляхом повторної дистиляції води за допомогою кохобації, з вартістю додаткового споживання енергії. В той же час неселективна природа дистиляції з водяною парою призводить до небажаних екстракцій і потенційного гідролізу активних компонентів у результаті підвищених температур [13, 14]. Крім того, вилучення ефірної олії з рослинного джерела з використанням методів парової або гідродистиляції є процесом, що вимагає багато часу та енергії [9].

До основних недоліків парової дистиляції відносять малий вихід кінцевого продукту та його низька якість, як за рахунок впливу на сировину дії високих температур в діапазоні 100...150°C, так і вельми бідного спектру ароматичних компонентів. Нижчий вихід ефірної олії по суті пояснює високу ціну ефірних олій. Деякі з'єднання дуже чутливі до високої температури і можуть термічно деградувати, що призводить до зниження чистоти кінцевого продукту. І навпаки, нижчі температури призводять до більш тривалого часу дистиляції, збільшуючи витрати енергії, пов'язані з підтримкою тиску пари в дистиляторі. Істотним недоліком методу парової дистиляції є його неефективність при вилученні олій з ніжних квітів або чутливих до тепла рослин. В цих випадках високі температури можуть призвести до руйнування ароматичних сполук, що призведе до зміни аромату олій або зниження їх харчових властивостей [10, 11]. Недоліки також включають досить тривалий час екстракції (1–5 годин) і високий рівень споживання енергії, так як різним рослинам потрібні різні періоди часу для того, щоб ефірні олії досягли бажаної якості або кількості вихідного екстракту [15].

**1.1.3 Гідродистиляція** – найстаріший і найпростіший метод екстракції олій, відкритий Авіценною. Процес екстракції ефірних олій методом гідродистиляції починається з занурення рослинних матеріалів безпосередньо у воду всередині судини, а потім кип'ятіння всієї суміші. Пристрої складаються з джерела нагріву, судини, конденсатора для перетворення пари в рідину та декантера для збору конденсату та поділу ефірних олій з водою [16]. У цьому методі матеріал повністю

занурюється у воду, яка кип'ятиться шляхом нагрівання, закритою паровою сорочкою або змійовиком. Пари, що містять ефірні олії, проходять через холодоагент, а потім конденсуються, пізніше відновлюючись у посуді для відокремлення води від дистилату, який містить гідролат з ефірною олією [18]. Непряме охолодження водою конденсує парову суміш води та олії.

Гідродистиляція вважається найбільш широко використовуваним методом вилучення ефірних олій із рослин, яка широко застосовується в харчовій промисловості. Температура та рН середовища у процесі дистиляції призводить до потенційних змін хімічного складу біомолекул рослинного походження, що є результатом гідролізу або солюбілізації чутливих молекул [19, 20]. Цей процес екстракції є унікальним способом екстракції рослинних матеріалів, таких як деревина або квіти, і зазвичай застосовується для екстракцій, що вимагають натурального гідрофобного рослинного матеріалу з високою температурою кипіння. Оскільки олії оточені водою, цей процес дозволяє екстрагувати ефірні олії при контрольованій температурі без перегріву. Принцип екстракції ґрунтується на ізотропній дистиляції. Вода або інші розчинники, як і молекули олії екстрагуються під атмосферним тиском в процесі нагрівання. Здатність ізолювати рослинні компоненти нижче 100° С є основною перевагою цього підходу до екстракції [17].

Велика продуктивність дозволяє компенсувати низький вихід, який забезпечується гідродистиляцією і дорівнює від 0,015 до 2% екстракту зі свіжих ароматичних рослин [21]. Незважаючи на широке поширення, цей метод екстракції потребує більше часу і може призвести до деградації більш термолабільних молекул і забруднення залишками рослинного матеріалу [22]. Одним з ключових недоліків гідродистиляції є вимоги до температури нагріву, енергоспоживання та подальших CO<sub>2</sub> викидів [23]. Метод має тривалий час гідродистиляції та низький вихід екстрактів, що вимагає більшої кількості свіжого рослинного матеріалу [24].

Основним недоліком гідродистиляції є неможливість повної екстракції. Крім того, тривала дія гарячої води може спричинити гідроліз деяких складових ефірної олії, наприклад ефірів, а чутливі речовини, такі як альдегіди, схильні до полімеризації. Контроль температури виявляється складним, що може призвести до

змінної швидкості дистиляції. Для дистиляції води потрібна велика кількість дистиляторів, більше місця та палива для проведення екстракції. Висококиплячі та розчинні у воді компоненти олії не можуть бути повністю випарувані або потребують великої кількості пари. Таким чином, процес стає неекономічним. З цих причин дистиляція води використовується лише у випадках, коли рослинний матеріал за високих температур не може бути екстрагований парадистиляцією [35].

**1.1.4 Екстракція олій органічними розчинниками.** Екстракція олій органічними розчинниками на зразок гексану, петролейного ефіру, спирту, ацетону, перхлоретилену, дихлорметану та ін.

Типова процедура екстракції розчинником може бути виконана наступним чином: заморожений зразок подрібнюється. Отриманий порошок змішується з безводним сульфатом натрію, потім суспендується в розчиннику, і перемішується при кімнатній температурі протягом декількох годин. Екстракт відфільтровується, а нерозчинна частина знову піддається екстракції розчинником, поки екстракція не вважатиметься завершеною. Нарешті, різні частини екстрактів об'єднуються, і кінцевий розчин концентрується шляхом випарювання і піддається вакуумній перегонці [36]. В процесі екстракції розчинником органічні розчинники розривають стінки рослинних клітин або порушують силу взаємодії між ліпідами та тканинною матрицею, таким чином витягуючи олію [37].

Методи екстракції розчинником для смакових сполук у значній мірі залежать від типу матриці, з якої витягуються летючі речовини. Оскільки більшість смакових сполук неполярні, використовуються неполярні розчинники. Однак для продуктів, багатих ліпідами, ці розчинники будуть також спільно екстрагувати ліпіди та жиророзчинні сполуки. Після такої екстракції виділення летучих сполук від ліпідної фракції вимагає застосування інших методів. Тому екстракція розчинниками рідко використовується без додаткових методів, наприклад одночасної дистиляційної екстракції або екстракції Сокслета [38]. При екстракції Сокслета необхідно вибрати найбільш підходящий розчинник для екстракції цільових сполук, оскільки різна полярність розчинника розчиняє різні сполуки [54].

Екстракція Сокслета є безперервною екстракцією фітохімічних речовин з використанням гарячого розчинника. Подрібнений рослинний матеріал поміщається в пористий мішок, виготовлений із міцного фільтрувального паперу або целюлози [39]. Наперсток, заповнений подрібненим рослинним матеріалом, міститься у відсіку приладу Сокслета. Екстракційний розчинник, такий як етанол або метанол, розміщують в нижню колбу. Потім розчинник нагрівається і випаровується в наперстки для зразка, потім конденсується в конденсаторі у верхній частині апарату, а потім стікає назад, що призводить до екстракції фітохімічних речовин [40, 41].

Екстракція Сокслета є найбільш часто використовуваним методом для вилучення фенольних сполук через його більш низьку вартість обробки, простоту експлуатації, придатність до повного вилучення екстрактів, споживає менше часу і розчинника в порівнянні з іншими традиційними методами, такими як мацерація або перколяція [40]. Більше того, екстракція Сокслета є методикою, що добре зарекомендувала себе, яка має велику продуктивність порівняно з іншими традиційними методами екстракції, за винятком того, що вона добре застосовується для вилучення термолабільних речовин [43]. Аналогічно, при порівнянні цього методу з іншими традиційними методами, вищі показники виходів екстракту можуть бути отримані з використанням набагато меншої кількості розчинника [42].

Загальні недоліки пов'язані з використанням органічних розчинників, які збільшують забруднення навколишнього середовища, небезпечні для здоров'я оператора екстракційного обладнання та дорогі у використанні [41]. Основні недоліки цього методу обумовлені хімічною агресивністю даних розчинників. В результаті відбувається хімічна деградація виділюваних олій та виключається можливість повного вилучення розчинника з кінцевого продукту. Окрім того, дані розчинники мають відносно високі температури кипіння (70-90° С), що також перешкоджає випаровуванню розчинника без погіршення якості олії. Також використовуваний розчинник є єдиним параметром у процесі, який забезпечує селективність, і може знадобитися подальше концентрування або очищення екстракту [46, 50]. Потенційними недоліками екстракції Сокслета є її високе споживання енергоспоживання і самого розчинника, тривалий час екстракції з

типовим мінімальним часом екстракції приблизно 8 годин і зменшеною пропускнуою здатністю сировини [47, 48, 49].

**1.1.5 Мацерація** – екстракція рослинними оліями (оливково, соняшниковою, кукурудзяною). Цей метод екстракції, при якому рослини замочуються в базовій олії, наприклад, оливковій або соняшниковій. Підготовлена рослинна порошкоподібна сировина замочується в розчиннику, при кімнатних умовах протягом, як мінімум трьох днів з періодичним перемішуванням, шляхом збільшення дифузії та видалення концентрованого розчину з поверхні зразка для введення нового розчинника в екстракційний цикл для більшої ефективності екстракції [39, 42, 59]. Процес відбувається тільки шляхом молекулярної дифузії. Після завершення екстракції суміш проціджують через сито або сітку з дрібними отворами. Згодом вижимки пресують, а рідкий екстракт очищають за допомогою фільтрації або декантації після відстоювання [52].

Даний метод вважається поширеним, простим і найдешевшим способом отримання натуральних продуктів з рослинної сировини, який використовують для вилучення термолабільних компонентів [53]. Він вимагає лише простого контейнера, який можна розмістити в будь-якому місці для екстракції, не потребує енергоспоживання та кваліфікованого оператора, ідеально підходить для деяких речовин, які дуже погано розчиняються в розчинниках і потребують лише тривалого контакту з розчинником. Біоактивні компоненти, які можна отримати з рослин методом мацерації, можуть відрізнятися в залежності від використовуваного розчинника [55, 56, 57].

Процедура має основні недоліки у низькій ефективності, продуктивності та тривалого часу екстракції, яка може займати до кількох тижнів та великі витрати розчинника. В даному методі недоліком є неможливість отримати вихід олії 100% концентрації, а також вузький спектр отриманих біологічно активних ліпідних комплексів за рахунок низької екстракційної властивості рослинних олій. Крім того, метод мацерації, як правило, можна застосовувати тільки до сировини із термостійкими компонентами [35, 42, 58].

**1.1.6 Перколяція** – це один із найчастіше використовуваних традиційних методів отримання активних інгредієнтів при приготуванні рідких екстрактів. У процесі перколяції вузька конусоподібна посудина, відкрита з обох кінців, відома, як перколятор. Висушену і подрібнену рослину сировину зволожують протягом 4 годин шляхом змішування з екстракційним розчинником в добре закритому контейнері. Через 4 години суміш переміщують у герметичний перколятор, подають додатковий розчинник для утворення неглибокого шару над масою сировини і витримують при кімнатній температурі протягом 24 годин [35, 60]. Потім відкривається вихідний отвір на дні перколятора, і рідина, що там міститься, повільно крапельно стікає, поки суміш не досягне приблизно трьох чвертей необхідного об'єму готового продукту [42]. Потім екстракт віджимають і отриману рідину додають у перколят. Сила тяжіння використовується для вимивання розчинника із суміші шляхом додавання розчинника, доки не залишиться високий відсоток екстракту. Отриману суміш освітлюють шляхом фільтрування або відстоювання з подальшим декантуванням. Процес повторюють до тих пір, поки крапля розчинника з перколятора при випаровуванні не залишить осад [61, 62 ].

Перколяція є більш ефективною, ніж мацерація, оскільки представляє неперервний процес, у якому насичений розчинник постійно замінюється свіжим розчинником, а сам процес займає менше часу з більш повним вилученням компонентів [53]. Перколяційне обладнання та операції вилучення технічно прості, але потребує кваліфікованих фахівців. Процедура застосовна до широкого спектру рослинних матеріалів. Компоненти, які нестабільні за термічних умов, можуть бути ефективно вилучені. Однак є й недоліки, такі як висока витрата розчинника, тривалий час екстракції та високе споживання енергії у подальших процесах концентрації. Особливу увагу слід приділяти розміру частинок матеріалу та протягом усього процесу. Занадто дрібні частинки ускладняють відокремлення дрібних частинок від екстракційного розчинника, що створюють осад на дні перколятора та зроблять екстракт каламутним [35, 39, 63, 64].

**1.1.7. Відвар** – це метод вилучення на водній основі для виділення активних речовин з рослинної сировини. Відвар є методом вибору при роботі з жорсткими та

волокнистими рослинами, корою та корінням, а також з рослинами, які містять водорозчинні хімікати [35, 58]. Відвар заснований на процедурі кип'ятіння зразка рослини в певному об'ємі води. Рослинну сировину, яку необхідно екстрагувати, висушують і подрібнюють в порошок. Подрібнену рослинну сировину кип'ятять у певному об'ємі води протягом 15-20 хв. Залежно від передбачуваного використання екстракту, співвідношення маси рослини та розчинника зазвичай становить від 1:4 до 1:16. При нагріванні відбувається зменшення об'єму розчинника через випаровування. Після завершення процесу кип'ятіння суміш охолоджують, проціджують і фільтрують [65, 66, 67].

Метод відварювання придатний для вилучення термостабільних компонентів, розчинних у воді, які також не можуть бути знищені під впливом тепла [68]. Процес не вимагає додаткового та дорогого обладнання, простий у виконанні та відсутня потреба в навченому персоналі. Витяжка з відвару містить велику кількість водорозчинних домішок. Відварювання не можна використовувати для вилучення термолабільних або летючих компонентів. Так як відварювання не вважається селективним методом, то екстракт може містити широкий спектр сполук і домішок, які розчиняються у воді [70, 71]. Крім того, екстракт, отриманий з використанням методу відварювання, ймовірно, міститиме багато небажаних продуктів. Ще один недолік відварювання стосується розчинників, оскільки метод включає кип'ятіння, яке обмежує екстракцію нелетючими та нетоксичними розчинниками [69].

**1.1.8. Суперкритична рідина екстракція** є одним із методів екстракції в фармацевтичній промисловості завдяки своїй здатності витягувати цінні інгредієнти з трав з високим виходом і гарною якістю [72]. Переваги цього метода включають здатність проводити екстракцію при температурах, близьких до температури навколишнього середовища, що запобігає термічній деградації видобутих речовин [73]. Надкритичні рідини можуть сприяти значно вищим коефіцієнтам дифузії ліпідів і воску, ніж інші рідини, що дозволяє швидше проводити екстракцію. Відсутність поверхневого натягу в надкритичних рідинах у поєднанні меншою в'язкістю забезпечує краще проникнення в пори матриці порівняно з іншими рідинами [74]. Суперкритична рідина екстракція вважається екологічною технологією завдяки

використанню нетоксичних органічних розчинників, що забезпечує більш стійку обробку та зменшує споживання енергії та забруднення навколишнього середовища [78].

Суперкритичні розчинники використовуються при вищих або близьких до критичних температур і тиску для відділення розчинених речовин від рідкої або твердої матриці в умовах високого тиску. За цих умов розчинники мають проміжні властивості між газами та рідинами, що полегшує екстракцію цільових сполук [79]. Серед можливих розчинників суперкритичної екстракції, вуглекислий газ –  $\text{CO}_2$  є найбільш визнаним і широко використовуваним розчинником.  $\text{CO}_2$  має унікальні властивості, які включають нетоксичність, негорючість, відсутність залишків розчинника в кінцевому продукті та відсутність реакційної здатності з екстракційними матеріалами та обладнанням. Легко видаляється при простому зниженні тиску із сировини. Крім того, цей газ здешевлює процес екстракції, зменшує негативний вплив на навколишнє середовище та здоров'я людини, які виникають внаслідок використання органічних розчинників [75, 76, 77].

У порівнянні з традиційними методами екстракції, суперкритична екстракція забезпечує високий вихід та зберігає біологічну активність екстрактів у порівнянні з традиційними методами, такими як метод Сокслета. Крім того,  $\text{CO}_2$  екстракція не має залишкових органічних розчинників, є простим та швидким способом вилучення ліпідних фракцій, ефективно працює та дає високий вихід [80].

Тим не менш, у суперкритичної екстракції є деякі основні недоліки до яких належать розчинність жиророзчинних компонентів, низька розчинність водорозчинних високомолекулярних і полярних фітохімічних речовин, складність очищення обладнання, а саме обладнання є дорогим, що робить виробництво неекономічним [41]. Деякі недоліки також пов'язані з високим енергоспоживанням через застосування високих тисків і необхідністю підготовки матеріалу методом сублімаційної сушки [81].

**1.1.9 Мікрохвильова екстракція** є новим способом вилучення натуральних продуктів, за допомогою електромагнітних хвиль у поєднанні з екстракцією органічними розчинниками: вода, спирт, ацетон або гексан. Процес відбувається в

результаті змін у структурі рослинної клітини викликаних електромагнітними хвилями частотою від 300 МГц до 300 ГГц. Мікрохвильова енергія доставляється безпосередньо до рослинної частинки через молекулярну взаємодію з електромагнітним полем шляхом перетворення електромагнітної енергії в теплову [82, 83, 84].

Процес екстракції включає дифузію розчинників у сировину, наступне відділення розчиненої речовини від функціональної ділянки і вивільнення розчинених речовин розчинники. Відбувається прискорення екстракції у поєднанні зі швидким нагріванням суміші зразок–розчинник, що полегшує екстракцію термічно нестабільних сполук [85, 86]. Таким чином, поєднання двох транспортних явищ: градієнта тепла та маси призводить до короткого часу екстракції та високого виходу екстрактів [87].

Однією з переваг мікрохвильової екстракції є застосовність цього методу, як для великомасштабних промислових, так і для малих лабораторних систем. Вважається, що цей метод більш ефективний у вилученні активних інгредієнтів за менший час порівняно зі звичайними методами. Олія, видобута за допомогою цього методу, містить підвищену концентрацію кисневих сполук і демонструє антибактеріальну та протигрибкову дію [89, 90, 91].

Основним недоліком мікрохвильової екстракції є зниження ефективності мікрохвильових методів для неполярних цільових сполук або розчинників і високов'язких розчинників, які повинні бути здатними поглинати мікрохвилі. Наявність твердого залишку під час процесу екстракції може перешкоджати тепло- та масообміну. Крім того, вона не підходить для вилучення летких і чутливих до температури сполук. Крім того, у порівнянні з іншими сучасними методами екстракції, для видалення твердих залишків потрібна додаткова стадія фільтрування або центрифугування. Відновлення зразку є низьким, і використання високого тиску може призвести до вибуху, а після процесу екстракції необхідний тривалий час для охолодження або вентиляції [93, 94, 95, 96].

**1.1.10 Ультразвукова екстракція.** В методі ультразвукової екстракції процес екстракції здійснюється шляхом поширення звукових хвиль у екстракційному

середовище. Діапазон ультразвуку, що використовується в екстракції, становить від 20 кГц до 50 кГц. Ультразвукові хвилі поширюються шляхом розрідження і стиснення [97, 98, 99]. Таке розширення викликає негативний тиск у рідині. Якщо тиск перевищує міцність рідини на розрив, відбувається утворення бульбашок пари та наступним колапсом в ультразвуковому полі, який називається кавітацією. Механічне вплив акустичної кавітації від ультразвуку збільшує площу поверхні контакту між розчинниками та зразками рослин та проникність стінок клітин. Вибух кавітаційних бульбашок породжує макротурбулентність при високошвидкісних міжчастинкових зіткненнях і збурення в мікропористих частинках біомаси [100, 101, 102]. Кавітаційні бульбашки утворюють високошвидкісні струмені, які викликають руйнування клітинних структур і полегшують проникнення розчинника. Зіткнення цих мікроструменів призводить до відшарування поверхні, ерозії та руйнування частинок, сприяючи вивільненню біоактивних речовин або цільової сполуки з біологічної матриці. Це призводить до збільшення ефективності екстракції за рахунок збільшення масообміну за допомогою механізмів вихрової та внутрішньої дифузії. Таким чином, руйнування клітин і ефективна масовіддача являються основними факторами, що посилюють екстракцію ультразвуковими хвилями [103, 104, 105].

Загальним недоліком усіх ультразвукових ванн є розміщення контейнера, який утримує матрицю та розчинник усередині ванни, оскільки вплив ультразвукових хвиль змінюється залежно від положення. Іншим важливим аспектом, є відсутність точного контролю потужності, а звідси, недостатня ефективність передачі енергії всередині посудини, де міститься зразок [108, 109]. Обмеженням цього методу є високі температури, що можуть призвести до ризику термічної деградації молекул, потенційно обмежуючи продукти термічно стійкішими молекулами та вимагаючи систематичної оптимізації у випадку відповідного класу сполук, щоб забезпечити ефективність процесу [110, 111, 112]. Відзначено недоліки пов'язані з деградацією пігментів при обробці при високих температурах, високій потужності та амплітуді протягом тривалого часу обробки [113]. Недоліком ультразвукового методу є те, що ультразвуковий зонд може піддаватися корозії через тривале використання, а також втрата летких сполук через їх використання у відкритій системі екстракції. Крім того,

ультразвукові процеси надають непрямий вплив на зразки, тому ці процеси зазвичай виконуються в ультразвукових ваннах або потужних ультразвукових реакторах, однак ультразвукова кавітаційна енергія може спричинити структурні руйнування [114, 115]. Інші недоліки включають загасання хвилі в дисперсійній фазі та зменшення амплітуди звукової хвилі з відстанню, що є основною проблемою в ультразвукових технологіях. Фактично активована зона ультразвуку обмежена лімітованою зоною поблизу випромінювача ультразвуку [92].

**1.1.11. Екстракція в імпульсному електричному полі.** В харчовій промисловості почали набувати значення нові методи екстракції, які не використовують теплову обробку. Одним із прикладів є екстракція за рахунок імпульсного електричного поля. Екстракція імпульсним електричним полем збільшує масообмін, руйнуючи рослинну матрицю. Таким чином, час екстракції зменшується, а ефективність підвищується. Процедура екстракції залежить від кількох параметрів. Від кількості імпульсів, температури процесу, ефективності екстракції, напруженості поля та споживаної енергії. Оскільки під час екстракції в цьому методі немає термічної обробки, швидкість розкладання сполук у рослинах, які не є стійкими до температури, знижується. Крім того, обробка електричним полем дестабілізує біліпідний шар клітин, змінюючи його проникність та полегшуючи контакт між розчинником та цільовими внутрішньоклітинними компонентами. Таким чином, збільшується вихід процесу екстракції [116, 117, 118].

Обладнання, що використовується в електро-імпульсній обробці, являє собою генератор високовольтних імпульсів, камеру обробки, котушку для охолодження і зовнішню систему управління і моніторингу. Вилучення відбуваються шляхом розряду повторюваних імпульсів енергії в харчову матрицю в діапазоні від 20 до 80 кВ/см з високою інтенсивністю або від 0,1 до 0,3 кВ/см з низькою інтенсивністю протягом короткого часу (менше 1 с) [120, 121, 122, 123]. Робочі параметри обробки включають загальний час обробки, полярність, напруженість електричного поля, частоту повторення імпульсів, питому енергію, форму, ширину та кількість імпульсів [124, 125, 126, 127].

В порівнянні іншими методами екстракції, електро-імпульсна технологія використовує нижчі температури процесу, близько 30–40 °С, що сприяє зниженню шкідливого впливу термочутливих сполук у харчовій матриці та збереженню фітохімічних сполук.. Цей метод використовується для мікробної інактивації в харчових продуктах, що подовжує термін зберігання без необхідності використання консервантів або термічної обробки. Він надає безліч переваг, таких як збереження їхньої початкової харчової цінності, смаку, кольору, свіжості та аромату [129, 130, 131, 133].

Складність обладнання електро-імпульсної технології відображається у його високій ціні на впровадження цієї технології у промислових масштабах та потребує великих початкових інвестицій [128]. З іншого боку, при застосуванні цієї технології також присутні деякі негативні аспекти, такі як утворення вільних радикалів, можливе вилуговування біологічно активних сполук та ферментативне розкладання відновлених пігментів. Ще один недолік стосується її ефективності, яка залежить від провідності середовища, в яке вона міститься. Високі значення провідності знижують ефективність та специфічність явища електропорації [136, 137, 138]. Існує небезпека, пов'язана з неминучим виникненням електрохімічних реакцій на межі електрода та продукту живлення в камері обробки. Такі реакції призводять до корозії та забруднення електродів, електролізу води, міграції компонентів матеріалу електрода та хімічних змін оброблюваного харчового продукту [138, 139, 140]. Таким чином залишаються такі основні проблеми, як забезпечення однорідної обробки рослинної сировини та масштабування процесу екстракції електро-імпульсного поля для промислового застосування.

**1.1.12. Екстракція під дією надвисокого тиску.** Відома як прискорена екстракція розчинником, екстракція рідиною під тиском, екстракція розчинником під високим тиском (PLE). Умови температури та тиску, що використовують у PLE, знаходяться в діапазонах 323–473 К та 3,5–20 МПа відповідно. Підвищений тиск (10–15 МПа) викликає підвищення температури (50–200° С) розчинника вище його точки кипіння. Таким чином, дифузія розчинника збільшується в міру зниження в'язкості та поверхневого натягу, що полегшує проникнення розчинника у твердий зразок та

знижує взаємодію цільових сполук з матрицею, тим самим покращуючи масоперенесення. Підвищення температури має тенденцію до прискорення швидкості екстракції за рахунок збільшення розчинності та швидкості масообміну. Крім того, підвищена температура знижує в'язкість та поверхневий натяг розчинників, допомагаючи їм рівномірно розподілятися по біологічній матриці та покращуючи швидкість екстракції. У деяких випадках гаряча вода під тиском використовується як розчинник для екстракції, а не органічний розчинник. Такий метод називається екстракцією гарячою водою під тиском або субкритичною екстракцією води [141, 142, 145].

В процесі екстракції підтримують високу температуру та тиск, що гарантує хорошу розчинність і швидку екстракцію. Масоперенос екстрактивних речовин з матриці в розчинник відбувається шляхом регулювання визначених значень температури та тиску та підтримки постійних значень протягом визначеного часу екстракції зразка. Після закінчення часу екстракції тиск скидається. Далі отриманий екстракт надходить у збірну камеру пристрою, а екстракційна камера промивається чистим розчинником, для видалення залишків екстракту, щоб прийняти решту зразків в камеру тиску, де відбувається екстракція [58, 86, 143, 144].

Рідинна екстракція під тиском дозволяє використовувати відносно невелику кількість розчинника при високих температурах та тиску. Ці умови сприяють швидкій та ефективній екстракції за рахунок посилення дифузії, зниження в'язкості та зниження поверхневого натягу екстракційного розчинника. Цей метод використовує безпечні розчинники, таких як вода або метанол, що робить його зеленою технологією. Порівняно з традиційними методами екстракції, екстракція під високим тиском має визначні переваги, такі як більш короткий час екстракції, вищий вихід, нижчі рівні домішок та нижче споживання енергії. [145, 146, 147].

Основною перевагою рідинної екстракції під високим тиском в порівнянні з традиційними методами екстракції розчинником, що проводяться при атмосферному тиску, є те, що розчинники під тиском залишаються в рідкому стані, навіть вище за їх звичайні точки кипіння при атмосферному тиску, що дозволяє застосовувати високу температуру [151].

Основними обмеженнями екстракції рідини під тиском є висока вартість обладнання, а також необхідність оптимізації параметрів екстракції, а саме температури та тиску. Вона не може використовуватися для отримання пігментів, чутливих до температури, оскільки метод використовує високі температури [148, 150]. Селективність досягається лише варіюванням типу розчинника; необхідне очищення після кожного циклу екстракції; в даний час метод використовується лише для аналітичних цілей, оскільки промислове вилучення ще не масштабовано [150, 153].

**1.1.13. Екстракція холодною плазмою** – нова і відносно невивчена нетермічна технологія з перспективним застосуванням у різних сферах харчової промисловості, вважається інноваційним методом, який використовує високоактивні заряджені молекули та газоподібні види для інактивації забруднюючих мікроорганізмів. Плазму можна розділити на гарячу плазму від 1000 до 10 000 К та холодну плазму від 300 до 500 К [161, 162]. Холодна плазма – це нетермічна плазма атмосферного тиску робочим газом якої є сухе повітря, кисень, азот, аргон або гелій (використовуються в харчовій промисловості) її можна успішно використовувати з термочутливими сполуками [155, 156, 157, 166].

Цей спосіб широко використовується для екстракції біологічно активних сполук із рослинних матриць. Бар'єрний електричний розряд генерується двома електродами, розділеними шаром діелектрика, який працює при атмосферному тиску в діапазоні 0,1...1 атм, при частоті до 104 Гц і змінній напрузі до 100 кВт. Між двома електродами застосовується перепад тиску для полегшення іонізації гелію, водню чи азоту. [158, 159, 160, 163, 164].

Нещодавні дослідження методу холодної плазми наголошують, що уповільнена деградація чутливих до тепла біоактивних речовин, включаючи феноли, вітаміни та білки, допомагає зберегти поживні та сенсорні якості екстрактів, на відміну від традиційних методів, оскільки холодна плазма працює за температури, близької до кімнатної, що знижує необхідність в енергоємному охолодженні після цього. Холодна плазма продовжує термін придатності продуктів і підвищує ефективність екстракції деяких біоактивних сполук. Наприклад, було виявлено, що холодна плазма підвищує

вихід екстракції ефірних масел і поліфенолів при менших витратах енергії та більш короткому часі обробки [166, 167, 168, 169, 170, 171]

Технологія екстрагування холодною плазмою використовується все ще обмежено у лабораторних масштабах. До недоліків плазмової технології відносять збільшення перекисних чисел, пов'язаних з присутністю в холодній плазмі вільних радикалів, що викликає окислення ліпідів у продуктах з високим вмістом жиру. Іншим недоліком є нездатність деактивувати внутрішні ферменти в продуктах. Потрібно постійно підтримувати оптимальну швидкість потоку плазми та час процесу обробки сировини, інакше може спостерігатися зниження біоактивних сполук та складу жирних кислот. Крім того, тривалий вплив холодної плазми під час екстрагування може призвести до погіршення якості та органолептичних властивостей, що потенційно перешкоджає поширенню цієї технології. Наприклад, це може призвести до зміни текстури, кольору та смаку. Виробництво з застосуванням цієї технології потребує досвідченого персоналу та спеціальних заходів безпеки. Промислове впровадження технології екстрагування холодною плазмою вимагає крупних початкових інвестицій для проектування і створення спеціалізованого обладнання [165, 172, 173, 174].

**1.1.14 Хладонова екстракція.** Зріджені гази, як розчинники, все ширше використовуються для виробництва високоякісних ліпідних екстрактів із різної біологічної сировини [175, 176]. Це обумовлено тим фактором, що екстракти, які одержують з їх допомогою, повністю зберігають нативну структуру молекул, що вилучаються, смакові та ароматичні якості вихідної сировини, і містять менше сторонніх домішок. Крім того, технології хладонової екстракції дозволяють цілеспрямовано формувати фракційний склад одержуваних екстрактивних речовин, що особливо важливо при виробництві фармацевтичних та косметичних препаратів.

Проведений аналіз літератури дозволяє сформулювати основні переваги хладонової екстракції. Розчинники на основі зріджених хладонів є найбільш інертними із відомих на теперішній час органічних розчинників. Це включає хімічний вплив на виділювані олії, забезпечує повне видалення розчинника із кінцевого продукту, зберігає колір, аромат і смакові властивості отримуваних олій. При цьому

дуже важливо, що дякуючи низьким температурам кипіння рідких хладонів (-10...-60°C) процеси екстракції та видалення хладонів із олій можна проводити при температурах 20...30°C, що різко підвищує якість олій. Отримані натуральні масляні екстракти чисті від мікробіологічного забруднення.

Технологія екстракції олій органічними розчинниками включає декілька виробничих циклів: попереднє подрібнення сировини (як правило, до фрагментів розміром від 100 до 1000 мкм), його змішування з вибраним розчинником у екстракційній ємкості, злив місцели (суміш розчинника з олією) у випарник, випарювання розчинника із місцели, злив олії, що залишилося у випарнику, до прийомної ємкості, седиментації кінцевого продукту з метою видалення з нього залишків розчинника та дрібнодисперсних часток шроту.

Найяскравіше екстракційні властивості зріджених хладонів виявляються при виділенні особливо цінних для кожного виду сировини інгредієнтів: сквалена, азулена, ефіру, валер'янової кислоти і т.д. Їх вміст у хладонових екстрактах суттєво вище ніж в оліях, що отримані іншими методами. В окремих випадках такі екстракти представляють собою готові фармацевтичні препарати.

Дана технологія була розроблена у ВНДІХТЛЗ у м. Київ. Харкові та захищена низькою авторських свідоцтв ССРСР: 973602–1982р.; 1002350–1983р.; 1341775–1987р.; 1522489–1989р.; 1557716–1990р.

Отримані за цією технологією рослинні екстракти поліфункціональні, містять ліпофільний комплекс, жиророзчинні вітаміни, ненасичені жирні кислоти, фосфоліпіди, стерини, токоферолі, хлорофіли, терпени, поліфеноли, макро- та мікроелементи, ароматичні сполуки та ряд інших природних сполук.

Постановою ФК МОЗ України у 1993 році технологію екстрагування дозволено до медичного застосування: фармакопійна стаття (ФС) на концентрат олії обліпихової ВФС42У–125/33/37–1351–99; олії горобини чорноплідної ВФС42У–4137–966–98 та ін.

Таким чином, технологія екстрагування рослинної сировини зрідженими газами, R-12 (ГОСТ 192212–87), R-22 (ГОСТ 8502–92), в Україні має офіційне підтвердження до використання у виробництві лікарських субстанцій, харчових

лікувально-профілактичних добавок. У країнах ЄС компанією TIMATIC випускається екстракційне обладнання, що відповідає вимогам GMP, з використанням фреону R134a, маючого ЄС і FDA (Управління з санітарного нагляду за якістю харчових продуктів та медикаментів США) підтвердження використання у виробництві харчових інгредієнтів, лікарських субстанцій.

Розроблено та затверджено Технічні Умови (ТУ.У29.5–25462871–004:2010) на екстракційну установку, що реалізує цю технологію, що дозволило її сертифікувати в системі УкрСЕПРО.

Сертифіковане обладнання та технологія дозволяє надалі гармонізувати технічні стандарти ЄС, ГОСТ/ДСТУ на продукцію, що випускається у фармацевтичній, харчовій, парфумерній промисловості.

Основною особливістю розроблених та сертифікованих у системі УкрСЕПРО екстракційних установок є:

- безперервна припливна екстракція сировини, при кімнатній та нижчій температурах;
- одержання одного виду екстракту або суміші видобутих речовин, утвореної на молекулярному рівні (патент України №5789-2005) при різних видах сировини;
- одночасно з процесом екстракції з рідкої суміші видобутих речовин видаляється розчинник, який переходить в газоподібну форму при кімнатній температурі;
- багаторазове використання розчинника, що циркулює усередині замкнутої ізольованої від зовнішнього середовища системи під робочим тиском до 1,2 МПа;
- відсутність контакту з навколишнім середовищем розчинника та речовин, що витягуються з сировини, чистих від мікробіологічного забруднення на протязі всього технологічного циклу.

Однак при їх реалізації технології екстрагування зрідженими газами виникає ряд проблем, від успішного рішення яких багато в чому залежить ефективність та рентабельність даної технології. Одною з них є проблема рекуперації хладонових розчинників, що використовуються. Така рекуперація необхідна, як у зв'язку з вимогами екологічної безпеки, оскільки виключає викиди в атмосферу фтор-хлор-

містких вуглеводнів, так і з економічною точки зору, тому що суттєво зменшує втрати розчинників, що дорого коштують.

## 1.2 Фізико-хімічні властивості екстрагентів

В даний час в органічній хімії відомо біля 300 розчинників, однак виробниче значення з них мають лише декілька десятків. Їх класифікують на основі фізичних і хімічних властивостей та екстракційної здібності, тобто здібності вилучати із сировини необхідні ліпідні комплекси.

Із фізичних характеристик однією із найважливіших є діелектрична проникність  $\epsilon$ . По величині  $\epsilon$  розрізняють розчинники з високою ( $\epsilon > 50$ ), середньою (12...50) та низькою ( $\epsilon < 12$ ) діелектричною проникністю. Порівняльне значення величини  $\epsilon$  для різних розчинників приведено в табл. 1.1 [1]. При збільшенні діелектричної проникності розчинник становиться більш полярним. При цьому в групу гідрофільних розчинників входять високополярні розчинники, а гідрофобних, що використовуються для екстракції олій низькополярні (вуглеводні, дихлоретан, бензол, гексан, ряд ефірів і т.д.) [2].

Таблиця 1.1

### Діелектрична проникність ( $\epsilon$ ), дипольний момент ( $\mu$ ) найбільш розповсюджених розчинників [1]

| Розчинник         | $\epsilon$ | $\mu$ , D* |
|-------------------|------------|------------|
| 1                 | 2          | 3          |
| Ацетон            | 20,7       | 2,7        |
| Ацетонітріл       | 37,5       | 3,5        |
| Бензол            | 2,3        | 0,0        |
| Вода              | 78,5       | 1,8        |
| Гексан            | 1,9        | 0,0        |
| Диметилсульфоксид | 48,9       | 3,9        |
| Диметилформамід   | 36,7       | 3,8        |
| Діоксан           | 2,2        | 0,4        |
| 1,2-Дихлоретан    | 10,4       | 1,75       |
| Діетиловий ефір   | 4,2        | 1,25       |
| Метанол           | 32,6       | 1,65       |
| Нітробензол       | 34,8       | 4,0        |

| 1                 | 2     | 3    |
|-------------------|-------|------|
| Нітрометан        | 38,6  | 3,1  |
| Піридин           | 12,3  | 2,2  |
| Пропіленкарбонат  | 65,1  | 5,0  |
| Сульфолан         | 44,0  | 4,8  |
| Тетрагідрофуран   | 7,4   | 1,7  |
| Тетрахлорметан    | 2,2   | 0,0  |
| Оцтова кислота    | 6,2   | 1,5  |
| Формамід          | 109,5 | 3,4  |
| Хлористий метилен | 8,9   | 1,5  |
| Етанол            | 24,3  | 1,7  |
| Етилацетат        | 6,0   | 1,85 |

\* У системі СІ 1 одиниця Дебая  $D = 3.33564 \cdot 10^{-30}$  Кл·м.

Із інших фізичних характеристик перш за все враховують в'язкість і густину, так як вони контролюють процеси перенесення в розчині.

Окрім того, важливими характеристиками розчинника є такі фізичні параметри, як температура кипіння і питома теплота випаровування. Вони визначають легкість видалення розчинника із кінцевого продукту процесу екстракції.

Порівняльні значення перелічених параметрів для різних типів розчинників наведено в табл. 1.2., із таблиці випливає, що зріджені хладони (вуглеводні, що містять фтор-хлор) з точки зору перелічених параметрів є оптимальними розчинниками для реалізації технології екстракції олій.

Таблиця 1.2

## Основні фізико-хімічні властивості зріджених газів

| Показник                                              | 11<br>CCL <sub>3</sub> F | 12<br>CCL <sub>2</sub> F <sub>2</sub> | 22 CHCLF <sub>2</sub> | 114<br>C <sub>2</sub> CL <sub>2</sub> F <sub>4</sub> | 142<br>C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> CLF <sub>2</sub> | C318 ц-<br>C <sub>4</sub> F <sub>8</sub> | Пропан<br>C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> | Бутан<br>C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> | Двоокис<br>вуглецю CO <sub>2</sub> |
|-------------------------------------------------------|--------------------------|---------------------------------------|-----------------------|------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|------------------------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------|------------------------------------|
| Молекулярна маса                                      | 137,38                   | 12093                                 | 86,48                 | 170,92                                               | 100,48                                                | 200,04                                   | 44,09                                   | 58,12                                   | 44,01                              |
| Тиск критичний, МПа                                   | 4,350                    | 4,060                                 | 4,900                 | 3,250                                                | 4,200                                                 | 2,800                                    | 4,200                                   | 3,747                                   | 7,300 = 73 бар                     |
| Тиск пари при 20° С, МПа                              | 0,090                    | 0,577                                 | 0,910                 | 0,186                                                | 0,295                                                 | 0,272                                    | 0,832                                   | 0,205                                   | 5,850                              |
| Динамічна в'язкість, Па·с                             | 0,444                    | 0,260                                 | 0,238                 | 0,400                                                | 0,334                                                 | 0,425                                    | 0,108                                   | 0,177                                   | 0,069                              |
| Густина критична, мг/м <sup>3</sup>                   | 544                      | 558                                   | 525                   | 582                                                  | 435                                                   | 620                                      |                                         |                                         | 468                                |
| Густина при 20°С, кг/м <sup>3</sup>                   | 1488                     | 1329                                  | 1200                  | 1472                                                 | 1116                                                  | 1517                                     | 501                                     | 579                                     | 770                                |
| Поверхневий натяг, 1·10 <sup>-3</sup> Н/м             | 19,6                     | 9,12                                  | 8,00*                 | 12,5*                                                | 10,98                                                 | 7,84                                     | 12,00                                   | 15,70                                   |                                    |
| Температура критична, °С                              | 198,00                   | 112,00                                | 96,00                 | 145,70                                               | 136,50                                                | 115,30                                   | 96,80                                   | 152,10                                  | 31,10                              |
| Температура кипіння, °С                               | 23,80                    | -29,80                                | -40,80                | 3,60                                                 | -8,93                                                 | -5,80                                    | -42,70                                  | -0,50                                   | -78,50                             |
| Теплота випаровування, 1·10 <sup>-3</sup> , Дж/(кг·К) | 181,3                    | 167,07                                | 232,32                | 136,68                                               | 219,45                                                | 117,04                                   | 426                                     | 386                                     | 574                                |
| Питома теплоємність, Дж/(кг·К)                        | 869,44                   | 852,72                                | 1107,70               | 969,76                                               | 1333,42                                               | 1111,86                                  | 2,41                                    | 2,32                                    | 0,84                               |

Примітка. Значення поверхневого натягу представлені при температурі 20°С. \* - при температурі 25°С.

Зріджені хладони, що знаходяться при кімнатній температурі під надлишковим тиском ( $5 \dots 30 \cdot 10^5$  Па) являють собою безбарвну рідину, що майже не розчиняється у воді (менш 0,1%). Їх в'язкість значно менша за в'язкість звичайних органічних розчинників, що характеризує їх як екстрагенти з найліпшими дифузними властивостями. В хімічному відношенні вони є інертними речовинами, що виявляють хімічну індиферентність по відношенню до виділюваним ліпідним фракціям. Вони не токсичні, не утворюють вибухонебезпечні суміші з повітрям, пожежо- і вибухобезпечні [5].

Низькі значення теплоти випаровування і температури кипіння зріджених газів дозволяють швидко видаляти газ із екстрактів при незначному тепловому діянні [6], що забезпечує схоронність термолабільних молекулярних комплексів у кінцевому продукті.

До переваг цього технологічного підходу відноситься і той факт, що в даний час виробляється більше 100 марок хладонів. Це забезпечує широкий вибір розчинників на їх основі в залежності від потреб до кінцевого продукту. Більш того, здібність зріджених хладонів змішуватись між собою в будь-яких пропорціях, дає можливість створення розчинників з унікальними вибірковими властивостями, які забезпечують вилучення ліпідних фракцій певного складу.

Якщо при цьому враховувати їх інертність до екстрагованих ліпідних фракцій, можна зробити висновок, що розвиток даного технологічного підходу є вельми перспективним напрямком.

На процес екстрагування ліпідних фракцій із біологічної сировини рослинного і тваринного походження впливає безліч факторів, які можна поділити на дві групи:

- зумовлювані властивостями сировини;
- зумовлювані фізико-хімічними параметрами процесу екстрагування.

До основних факторів, зумовлюваних властивостями сировини відносяться: анатомічна побудова рослинної тканини, вміст екстрагованих речовин і їх зв'язку з рослинною тканиною, вологість, густина, об'ємна і насипна маса сировини, пористість і подрібненість сировини. До найбільш суттєвих параметрів процесу

екстрагування відносяться: фізико-хімічні властивості розчинника, гідродинамічні і температурні параметри процесу екстрагування, співвідношення сировини і розчинника, тривалість процесу екстракції.

Аналіз режимів екстракції олій різноманітними методами [4], показує, що найбільш суттєвими технологічними параметрами, що визначають процес екстракції, є властивості розчинника, співвідношення сировина-розчинник, вологість і дисперсність сировини, температура і час екстракції. Згідно з цим даним в рамках робіт по оптимізації технології екстракції олій зрідженими газами основна увага була приділена саме цим параметрам.

Проведеними дослідженнями встановлено, що процес екстракції олій зрідженими газами залежить від марки хладону. Для дослідження екстракційних здібностей хладонів різних марок були проведені експерименти з хладонами R12, R22, R134A. В якості вихідної сировини при цьому використовувались зерна амаранту сорту «Харківський-1» подрібнені до фрагментів, середній розмір яких знаходиться в межах 100...200 мкм. На рис. 1.1 наведена гістограма [7], яка відображує екстракційні властивості вибраних хладонів під час переробки зерен амаранту.

В даному випадку очевидні переваги хладонів R12 і R22. Це можна пояснити більш низькою полярністю цих розчинників при використуваних температурах екстракції (25°C):  $\epsilon(R12)=2,13$ ;  $\epsilon(R22)=6,1$ ;  $\epsilon(R134A)=9,51$  і, відповідно, низькими значеннями дипольних моментів  $\mu$ :  $\mu(R12)=0,4$ ;  $\mu(R22)=0,0$ ;  $\mu(R134A)=1,75$ . Окрім того, зріджений хладон R22 має при  $T=25^\circ\text{C}$  дуже низькі значення динамічної в'язкості ( $\eta=0,238 \text{ Па}\cdot\text{с}$ ) і поверхневого натягу ( $\sigma=8,0\cdot 10^{-3} \text{ Н/м}$ ). Це забезпечує добре проникнення розчинника в перероблювану сировину і високу дифузійну активність молекул екстрагованої речовини.

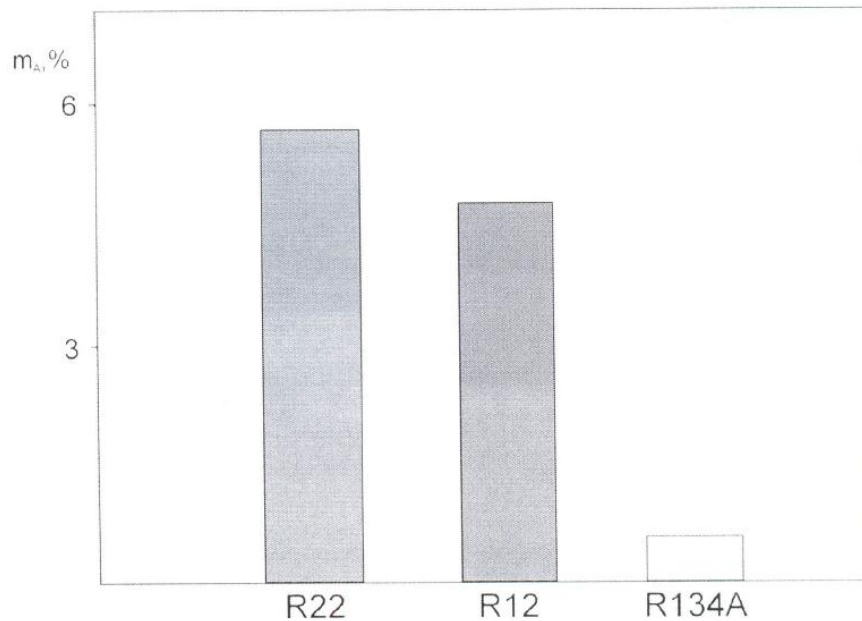


Рисунок 1.1. Гістограма екстракційних властивостей вибраних хладонів під час переробки зерен амаранту

Також необхідно враховувати відношення маси розчинника до маси сировини в екстракційній ємкості, що суттєво впливає не тільки на процес екстракції, але й на якість кінцевого продукту.

### 1.3 Технологічні властивості екстрактів з рослинної сировини, отриманих хладоновою екстракцією

**1.3.1 Технологічні властивості екстрактів петрушки кучерявої.** Петрушка містить ефірну олію у всіх частинах, яка використовується в харчовій промисловості як ароматизатор для різних харчових продуктів, головними компонентами є фенілпропан і терпенові сполуки. Переважно петрушка містить флавоноїди, апіол і міристицин у своїй ефірній олії, витягнутій із листя, стебла, кореня та насіння. Ступінь кожного з цих хімічних компонентів змінюється залежно від виду або сорту. Вона багата флавоноїдами та іншими поліфенольними сполуками, містить фуранокумарини, каротиноїди, поліацетилени, а її листя є джерелом вітамінів і мінералів [177].

Ефірна олія петрушки блідо-жовтого або безбарвного кольору, яка є сумішшю різних метаболітів, таких як фенілпропаноїди, монотерпени, сесквітерпени, спирти, альдегіди, кетони та ароматичні сполуки. Ефірна олія петрушки найбільш відома своїм використанням у харчовій, фармацевтичній, косметичній та хімічній промисловості [178, 179].

Під час дослідження [181] по збагаченню макаронів меленим листям петрушки виявлено збільшення загального фенольного вмісту та антиоксидантної активності. Результати показали, що після додавання 5% концентрації порошку кількість фенольних сполук значно зросла, що підвищило рівень біологічно активних сполук та покращило їхню антирадикальну і відновлювальну здатність. Крім того, додавання порошку листя петрушки до макаронних виробів значно зменшило їх оптимальний час варіння, твердість, розтяжність при розриві, подовження при розриві, легкість і жовтизну. Збагачення макаронних виробів екстрактом петрушки показало позитивний вплив на їх високий рівень фенолів та антиоксидантну активність при додаванні 4% концентрації вилученого з борошна екстракту листя петрушки [182, 183].

Досліди показали, що додавання порошку петрушки та її ефірної олії при виробництві до рецептури гамбургерів з яловичини в концентрації 600 мг/кг або 0,5% відповідно, для мінімізації окислення ліпідів, покращення сенсорних характеристик і підвищення цінності продукту під час зберігання в холодильнику, завдяки нижчому значенню мікробного навантаження. Рекомендовано використовувати олію або порошок петрушки, як безпечну та природну антимікробну добавку до м'яса, щоб подовжити термін зберігання гамбургерів з яловичини, перш за все, для покращення більшості сенсорних властивостей [184].

Застосування ліофілізованої петрушки, як природного антиоксиданту до м'ясних котлет під час приготування в мікрохвильовій печі знизило інтенсивність окислення під час приготування і засвоєння продукту, та сприяло збільшенню кількості антиоксидантних сполук. Спостерігалось значне підвищення рівня окислення ліпідів реактивних речовин тіобарбітурової кислоти і білків карбонілів [185].

**1.3.2. Технологічні властивості екстрактів топіамбуру.** Інулін є біоактивним з'єднанням, що представляє інтерес не тільки через його корисні для здоров'я властивості, але і тому, що він забезпечує технологічні переваги для розробки нових продуктів. Інулін та інші поліфруктозиди в основному використовуються для виробництва сиропів з високим вмістом фруктози та штучних підсолоджувачів у харчовій промисловості. Разом зі здатністю додавати текстуру і покращувати реологічні характеристики та поживні властивості їжі дозволяє виробляти функціональну їжу. Він може стимулювати в їжі ріст і активність корисних мікроорганізмів, такі як лактобактерії та біфідобактерії, відомі як пробіотики [186, 187]. Додавання інуліну до ферментованого молока може сприяти росту та забезпечувати захист лактобактерії саліваріус під час холодильного зберігання. Крім того, інулін з топіамбура використовується у виробництві біорозкладаної пластмаси, косметики та миючих засобів. Бульби рослин також можна розглядати для виробництва бурштинової кислоти та масляної кислоти [188].

Зараз інулін широко використовується в кількох галузях промисловості, зокрема харчовій і фармацевтичній. У харчовій промисловості інулін можна використовувати як замінник жиру, загусник підсолоджувача та водоутримувальний агент, тоді як він може застосовуватися у фармацевтиці, як носій ліків, стабілізатор та допоміжний терапевтичний засіб для деяких захворювань [189].

На сьогоднішній день інулін все частіше використовується як функціональний інгредієнт у оброблених харчових продуктах завдяки своїм унікальним характеристикам [190, 191]. Важливим для застосування у функціональних харчових продуктах, придатних для лікування діабету 2 типу, ожиріння та інших захворювань, пов'язаних із рівнем цукру в крові [193].

Інулін можна використовувати для заміни жиру, цукру та борошна в молочних продуктах, крупах і хлібобулочних виробах для зниження калорійності. [194, 195].

Розроблено технологію порошкових цукерок з використанням порошку з м'якоті топіамбура в кількості 9 % замість цукру, яка дозволила отримати функціональні цукерки з пребіотичним ефектом. Введення порошку м'якоті

топіамбуру у кількості від 5 до 9% сприяє: прискоренню структуроутворення помадної маси за рахунок інтенсифікації процесу кристалізації сахарози; зміни реологічних властивостей помадної маси, а саме підвищення її в'язкості та пластичної міцності; підвищенню дисперсності помадної маси; скорочення процесу висихання цукерок при зберіганні; зниження цукристості, калорійності та підвищення харчової цінності за рахунок збільшення вмісту дієтичних волокон і мінеральні речовини [196].

**1.3.3. Технологічні властивості екстрактів лавра благородного.** Лавр є рослиною промислового значення висушене листя, якого використовується в харчовій промисловості як спеція та ароматизатор, як правило, у приправі до м'ясних продуктів, супів і риби, а також для консервування харчових продуктів, завдяки своїм антимікробним та інсектицидним властивостям [198]. Лавровий лист виступає чудовою основою для виробництва високоякісних екстрактів для фармацевтичного застосування [197].

Лавр містить ефірну олію, яку можна екстрагувати різними способами, використовується в промисловості для ароматизації свічок, парфумів, кремів і мила. Завдяки наявності різноманітних антиоксидантних молекул у лаврі повідомляється про декілька біологічних і фармакологічних дій, таких як антиоксидантна, антибактеріальна, протигрибкова, противірусна та інсектицидна активність [199].

Фактично, ефірна олія вважається потужним косметичним інгредієнтом завдяки своїй високій антиоксидантній активності, яка використовується для приготування лосьйонів для волосся проти лупи та лікування псоріазу. Крім того, сполуки в леткій олії є потужними протигрибковими агентами, таким чином ефірна олія вважається самоконсервуючим інгредієнтом для косметичних засобів [200, 201].

Водні екстракти плодів і листя лавра використовуються в фітотерапії як в'язучий засіб і для лікування ряду неврологічних, дерматологічних і урологічних розладів. Крім того, ефірна олія лавра в даний час використовується в народній медицині для лікування різних проблем зі здоров'ям, таких як ревматизм і дерматит [202].

Ефірна олія використовується в харчовій промисловості для приправ і

консервування м'ясних і рибних продуктів, а також в парфумерній промисловості як компонент деяких ароматизаторів [203, 204].

Додавання екстракту лаврового листа на різних рівнях під час виробництва та зберігання може бути ефективно включено у склад ферментованих ковбас для покращення антиоксидантних та фітохімічних властивостей продукту без негативного впливу на якість або прийнятність споживача [205].

Використання ефірної олії лаврового листа, як природного консерванта замість синтетичних альтернатив може подовжити термін зберігання м'ясних виробів. Результати дослідження обробленої ефірними оліями сирогої курячої грудки показують значне сповільнення зміни текстури та кольору і зменшення втрати білків протягом зберігання [206].

Було виявлено, що обробка розпиленням 10% екстракту листів лавра на свіже м'ясо ягня збільшує термін зберігання продукту в холодильнику понад в два рази, тому його можна використовувати в якості натурального консерванта для свіжих м'ясних продуктів [205].

Використання концентрованого екстракту листа лавра з метою оптимізації рецептури мигдального напою посилило смак і запах, а також післясмак. Оптимальна рецептура з екстрактом лаврової олії має майже в 5 разів вищий загальний вміст фенолів і більш ніж у 12 разів вищу антиоксидантну активність, що дозволяє розробити продукт з високою харчовою цінністю та функціональністю [208].

Вплив екстракту лаврового листа після додавання в маринади з анчоусів зменшило мікробне навантаження, рівень загального летючого основного азоту і вміст реактивних речовини тіобарбітурової кислоти. В результаті екстракт лаврового листа з більш високою концентрацією може подовжити термін придатності маринаду з анчоусів, а також сенсорні властивості продукту [209].

**1.3.4. Технологічні властивості екстрактів кмину чорного.** Фармакологічні дослідження чорного кмину підтвердили його антидіабетичну, протикашльову, протиракову, антиоксидантну, гепатопротекторну, нейропротекторну, гастропротекторну, імуномодулюючу, анагетичну, протимікробну, протизапальну,

спазмолітичну та бронходилататорну дію [210].

У харчовому секторі антиоксидантні білки та пептиди можуть бути використані як альтернатива синтетичним антиоксидантам, оскільки вони мають порівнянну або навіть кращу здатність стримувати перекисне окислення ліпідів. Застосування біологічно активних речовин кмину в якості добавок у продуктах харчування наведено в таблиці 1.3 [211].

Таблиця 1.3

**Застосування біологічно активних речовин в харчовій промисловості,  
отриманих із насіння чорного кмину та його субпродуктів**

| Джерело                                  | Застосування                                       |
|------------------------------------------|----------------------------------------------------|
| <b>Масло чорного кмину</b>               | М'ясний фарш (запобігає окисленню ліпідів)         |
| <b>Етанольні екстракти чорного кмину</b> | Курячі фрикадельки (зменшують окислення ліпідів)   |
| <b>Екстракт чорного кмину</b>            | Інгібування окислення кукурудзяної олії            |
| <b>Чорний кмин</b>                       | Сир (підвищує харчову цінність)                    |
| <b>Ефірна олія чорного кмину</b>         | Підвищують окислювальну стійкість вершкового масла |

Заявляється, що термін придатності яловичого фаршу, збагаченого олією чорного кмину холодного віджиму, продовжується через повільне зростання патогенних мікроорганізмів. Після 15-денного зберігання в холодних умовах опір розвитку *Salmonella enteritidis* був більшим, ніж у *Listeria monocytogenes* у м'ясі, доповненому 4% олією чорного кмину [212].

В іншому дослідженні етанольні екстракти чорного кмину були об'єднані з курячими фрикадельками в кількості 1,2% м'ясної суміші. Окисні зміни були знижені при холодному зберіганні через більший загальний вміст фенолів і більш істотну здатність до поглинання радикалів [213, 214].

Повідомляється, що додавання 0,25% чорного кмину як типовий антиоксидант ефективно інгібує окислення кукурудзяної олії, ніж 0,5%. Включення чорного кмину використовується в рецептурі функціональних молочних продуктів, таких як сир, де

частина інгредієнтів кмину сприяла підвищенню поживної цінності продукту, розвитку антиоксидантної ефективності, збільшенню терміну їх зберігання [215, 216].

Одним із потенційних застосувань етанольного екстракту з чорного кмину є його використання його як натурального антиоксиданту, який запобігає окисленню ліпідів м'ясних продуктів. Екстракт чорного кмину покращує сенсорні властивості та ліпідну стабільність приготовлених яловичих котлет протягом 15-денного періоду охолодження. Екстракти чорного кмину значно зменшили утворення неприємного запаху під час зберігання, але не вплинули на колір при додаванні до свіжоздрібненої свинини [217, 218].

Олія чорного кмину використовувалася для посилення морозива та молочних продуктів за рахунок поліпшення наноемульсії «олія у воді» та харчової цінності. А коли чорне насіння було додано до майонезу, він показав кращу окисну стабільність, ніж контрольний майонез [219, 220].

Додавання чорного кмину в ковбасну промисловість мало істотний вплив на процес ферментації ковбас, включаючи значні зміни у рівнях летких сполук. Сенсорні якості ковбас ферментованих ковбас були покращені додаванням 1% насіння чорного кмину великою кількістю летючих терпенів, які значно впливають на запах сухих ферментованих ковбас. Ферментована ковбаса, збагачена 2% чорним кмином, отримала максимальні бали за інтенсивність аромату та смаку [221].

**1.3.5. Технологічні властивості екстрактів календули.** Календула містить велику кількість каротиноїдів, флавоноїдів, глікозидів, стероїдів і стеринів, хінінів, ефірної олії та амінокислот. Олія календули досі використовується в медицині як протипухлинний засіб, яка також є ранозагоювальним засобом. Серед фітопрепаратів суспензія або настоянка календули використовується для місцевого лікування прищів, зменшення запалення, зупинки кровотечі та заспокоєння подразнених тканин. Екстракт календули має низку фармакологічних властивостей, включаючи протизапальну, протинабрякову, антиоксидантну, антибактеріальну та протигрибкову дію, дію проти вірусу імунодефіциту людини та противірусну дію, загоювальну та імуностимулюючу дію [222].

Екстракти календули мають потенційне застосування у фармацевтичній, харчовій та косметичній промисловості. Календула має протизапальні, антиоксидантні та антимікробні властивості. На рис. 1.7. наведено коротку ілюстрацію фармакологічних ефектів *Calendula officinalis* [223].

Додавання до рецептури макаронів 5% ліофілізованого порошку з пелюсток календули сприяли збільшенню вмісту білка (22,3%) і жиру (31,8%). Спостерігалось значне збільшення біоактивних сполук, а також антиоксидантної активності. [224].

Застосування натуральної харчової добавки на основі інкапсульованого водного екстракту квіток календули в мікрочастинках дозволяє забезпечити безпеку харчових продуктів та підвищити їхню харчову цінність [225].

В наш час багато важливих каротиноїдів використовуються, як пігменти – харчові барвники в харчовій промисловості. Календула накопичує у своїх квітках велику кількість різних каротиноїдів, тому є перспективною рослиною для приправ для виробництва харчових продуктів, а також – харчових барвників у харчовій промисловості. Через її широке терапевтичне застосування, включення календули в дієтичне харчування представляє менший ризик для цілого ряду захворювань [226].

#### **1.4. Сублімація як підготовчий етапу до переробки рослинної сировини**

Одним із найефективніших і перспективних методів термічної обробки полідисперсних матеріалів є сублімаційне сушіння, яке дозволяє отримати високоякісний продукт, зручний для зберігання, використання в якості харчової добавки або подальшої переробки біологічних матеріалів. Ліофілізація або сублімаційне сушіння дозволяє висушити велику кількість полідисперсних матеріалів до заданої вологості, при цьому зберігаючи максимальну кількість поживних речовин у висушеному продукті [3].

Процес сублімаційного сушіння відбувається у декілька етапів [32].

Першим етапом сублімування є заморожування, що характеризується кристалізацією розчинника, який у разі біологічних об'єктів виступає вода. При

перевищенні кріоскопічної температури вода починає кристалізуватись, а клітинний сік кріоконцентрується, що призводить до перенесення компонентів з сухої речовини. Відповідна швидкість заморожування залежить від типу матеріалу, розчину, суспензії або біологічного матеріалу з клітинною структурою. Для оптимізації процесів заморожування біологічного матеріалу з структурою клітин, в якому потрібно зберегти біологічні функції клітинної мембрани, слід використовувати швидке заморожування, щоб кристали льоду не пошкодили її. Таким чином, заморожування слід проводити так, щоб уникнути концентрації градієнтів всередині замороженої тканини. З цієї причини вигідно отримати стан переохолодження – зниження температури матеріалу нижче кріоскопічної температури, що змушує його відбуватися одночасно у всьому обсязі матеріалу та прискорює процес заморожування [44, 45, 51].

Другий етап процесу сублімаційного сушіння – первинне сушіння або період сублімаційного сушіння, протягом якого відбувається процес сублімації льоду. В період сублімації кількість тепла, що підводиться, повинна відповідати кількості тепла, необхідного для сублімації льоду, яке поставляється за допомогою теплопровідності. Під час протікання процесу сублімації необхідно дотримання двох основних умов: сублімована пара повинна постійно видалятися із зони сублімації, а для підтримки перепаду тиску пари, що призводить до видалення водяної пари з камери, до матеріалу повинно безперервно подаватися необхідне для сублімації тепло. Підведена енергія має забезпечити теплоту фазового переходу, що становить 2885 кДж/кг. Чим вище рушійна сила процесу теплообміну, тим вищий тепловий потік та різниця температур між матеріалом та джерелом тепла [88, 103, 106, 107].

Процес сублімації відбувається з поверхні продукту при зниженні тиску у сублімаційній сушарці. Рушійною силою сублімації є різниця тиску пари над поверхнею матеріалу, що сублімується, і поверхнею випарника. Для початку процесу сублімації тиск у камері має бути значно нижчим за тиск пари льоду, що ресублімується на конденсаторі [119, 132]. Чим вище значення тиску, тим більше різниця температур між парою, що утворюється, і конденсатором, тобто, чим вище

температура, тим швидше водяна пара видаляється з камери. Тиск у камері сублімаційної сушарки має бути нижчим за тиск потрійної точки води. Зазвичай у разі сублімації рослинних матеріалів у діапазоні 60–120 Па при температурі від –20 до –25 °С і нижче [134, 135].

Останнім етапом сублімаційного процесу є десорбційне сушіння, яке відбувається при зниженому тиску з одночасним нагріванням продукту до необхідного вмісту води, що визначається індивідуально для кожної сировини. На цьому етапі швидкість сушіння суттєво знижується порівняно з процесом сублімації через малу кількість води, низькими значеннями коефіцієнтів тепло-масопровідності у пористому шарі матеріалу, а також зв'язуванням молекул води компонентами сухої речовини. Кінцевий вміст вологи в ліофілізаті є критичним параметром, який визначає стабільність і стійкість продукту при зберіганні продукту. Він може становити від 5 до 20% залежно від вихідного вмісту води та твердих речовин [149, 152, 200].

В процесі десорбційного сушіння температура нагріву сировини повинна бути нижче максимально допустимої для матеріалу через можливість термічної деструкції та переходу в гумоподібний стан. Таким чином, максимально допустима температура для рослинної сировини повинна бути нижчою за 40 °С. А для збільшення швидкості десорбції тиск у камері має бути якомога нижчим. З цієї причини десорбційне сушіння значною мірою визначає характеристики ліофілізованого матеріалу [154, 180, 192].

Метод сублімаційного сушіння на сьогоднішній час є найбільш високоякісним методом сушіння, який дозволяє зберегти висушену сировину майже у первинному стані. Це пов'язано з відсутністю усадки продукту, оскільки процес сублімації води відбувається у твердому стані. Низькі (негативні) температури під час заморожування та в період сублімації, відсутність кисню у камері, пригнічує хімічні, біохімічні та мікробіологічні процеси. Тому смак, запах і вміст різних поживних речовин не змінюються, зберігаються органолептичні властивості сировини, її харчова та біологічна цінність. Сублімованим продуктам притаманні цілісна структура, достатня

міцність, висока пористість, природний рівномірний колір, стерильність, відсутність пірогенів, відсутність сторонніх домішок, хімічна стабільність. Цей процес сушіння широко застосовується в першу чергу для високорентабельної продукції: виробництва термолабільних фармацевтичних та біологічних препаратів, які є або нестабільними у водних розчинах протягом тривалого періоду зберігання, або стабільними при зберіганні тільки в сухому стані. З цієї причини ліофілізація визнана найкращим методом зневоднення харчових продуктів. Таким чином, для отримання ліофілізованого продукту належної якості потрібно контролювати швидкість заморожування, рівень температури, загальний тиск газу та кінцевий середній вміст вологи [227, 228].

До переваг процесів сублімації належать: можливість виключити випаровування розчинників у разі використання газових сумішей; можливість отримання цільової продукції відразу в товарному вигляді [229].

Але зі всіх існуючих методів сушіння, сублімація є найбільш енерговитратним процесом, що пов'язано з складними та малоінтенсивними процесами тепло-масообміну, які відбуваються за низьких температур та тисків. Процес заморожування, пов'язаний з утворенням кристалів льоду, може пошкоджувати клітини сировини, леткі сполуки можуть бути втрачені при створенні високого вакууму. Тому надзвичайно важно прецизійно контролювати рівень температури та тиску під час сублімаційного сушіння, що робить його дуже кошторисним [229, 230].

### **1.5. Кріосублімаційне фракціонування як метод екстракції**

До останнього часу промислове застосування сублімаційного сушіння обмежувалося отриманням сухого продукту в сублімаційній камері, тому в дослідній роботі [207] був показаний процес отримання фітохімічних водних фракцій з рослинної сировини, які під час ліофілізації осідають на кріогенній поверхні десубліматора. Процес виділення із заморожених біологічних об'єктів, складних низькомолекулярних водних фракцій був названий кріосублімаційним

фракціонуванням.

Фракціонування – це будь-який фізичний процес термічного розділення, що включає фазовий перехід, під час якого суміш розділяється за один прохід на дві або більше фракцій із змінним складом. Суміш, яку необхідно розділити, може бути однорідною субстанцією або гетерогенною сумішшю твердої речовини та рідини. Фазові зміни можуть викликані бути конденсацією для парів і газів, кипінням і випаровуванням або заморожуванням і кристалізацією для рідин та плавленням або сублімацією для твердих речовин [231].

На основі принципів фракціонування запропонована технологія вторинної екстракції з метою отримання низькомолекулярних комплексів і високомолекулярних гідрофільних та ліпофільних фракцій в процесі багатостадійного кріосублімаційного фракціонування рослинної сировини. На відміну від класичної технології сублімаційного сушіння, ця технологія передбачає десублімацію пари, яка відсмоктується вакуумним насосом, на послідовному ланцюгу десубліматорів з різною температурою поверхні. Десублімований лід в процесі сушіння рослинної сировини, містить реструктуровані водні фракції, які складаються з біоактивних комплексів вітамінів, складних ефірів та амінокислот. Тому десублімована фракція є по суті екстрактом біологічно активних речовин, в першу чергу легколетючих, які можна використовувати в харчовій, фармацевтичній та парфумерно-косметологічній промисловості [232].

Основною особливістю десублімаційного фракціонування є можливість отримання різних за молекулярною масою легколетючих біоактивних речовин, що досягається за рахунок підтримання різної температури десублімації в процесі ліофілізації. Більша частина водяної пари десублімується в першому десубліматорі, менша частина водяних парів водних з легколетючими низькомолекулярними речовинами вловляється іншими десубліматорами. Тим самим підвищується концентрація легколетючих речовин в десубліматі до 10-15%. В зв'язку з термолабільністю цих речовин, їх верхня температурна межа обмежується діапазоном 20...50 °C. Кінетика сублімації молекули води з біологічного матеріалу

визначається складом і кількістю фракцій в газовій фазі, які мають молекулярну масу 10-300 молекулярних одиниць. Для ефективного утримування молекул на холодній поверхні десубліматора необхідно досить швидко перевести їх у твердофазний стан, при цьому не допускаючи об'єднання на охолодженій поверхні молекул в рідкі мікрофази. Це запобігається пониженням температури десубліматора до температури склування рідких мікрофаз  $-50...-80^{\circ}\text{C}$  [233, 234].

Отримані водні фракції збагачені вітамінами, мікроелементами, амінокислотами та іншими молекулярним комплексамі вагою не більше 300-500 а.е.м. є цінними напівфабрикатами для косметичного та харчового виробництва [235].

Технологія кріогенного фракціонування біологічних матеріалів дозволить отримувати продукти із заздалегідь програмованими властивостями, а описаний спосіб є унікальним кріобіологічним процесом. Амінокислотні фракції володіють низькомолекулярними біологічно активними речовинами біологічної сировини, які в первинному складі можна отримати тільки за допомогою технології кріосублімаційного фракціонування. Особливою властивістю таких фракцій є здатність тривалого зберігання протягом 2-3 років при кімнатних температурах без застосування консервантів і стабілізаторів, що є важливим критерієм при виробництві натуральних косметичних засобів [236].

## **Висновки за розділом 1**

1. Проведено порівняльний огляд традиційних та сучасних методів екстракції харчової сировини. Визначено переваги та недоліки цих методів для екстрагування рослинної сировини.

2. Обґрунтовано вибір органічної сировини рослинного походження, екстракти якої використовуються в якості добавок в харчовій промисловості. Зазначено, що екстракти з пряно-ароматичної рослинної сировини містять велику кількість фітохімічних речовини та фітонутрієнтів і є високорентабельним продуктом з великим потенціалом використання у харчовій, фармацевтичній та парфумерній

промисловості.

3. Обґрунтовано використання хладонової екстракції як найбільш перспективного методу вилучення ліпідних фракцій з пряно-ароматичної рослинної сировини.

4. Проаналізовано комплекс показників сучасних хладонів, які можуть використовуватися як екстрагенти для вилучення ліпідних фракцій пряно-ароматичної рослинної сировини. Зокрема більші коефіцієнти дифузії виникають в хладонах, які мають низьку діелектричну проникність, низькі значення дипольних моментів, поверхневого натягу та динамічної в'язкості.

5. Обґрунтовано вибір сублімаційного сушіння як підготовчого етапу для переробки рослинної сировини та кріосублімаційного фракціонування як нового методу екстракції. Застосування кріосублімаційного фракціонування дозволяє повністю використовувати рослинну сировину, отримуючи сублімовану тверду фракцію та кріосублімат - рідинну фракцію, яка є цінним продуктом для косметичного, фармацевтичного та харчового виробництва.

## РОЗДІЛ 2

### ХАРАКТЕРИСТИКА ОБ'ЄКТІВ ДОСЛІДЖЕННЯ ТА МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТІВ

#### 2.1. Основні фізико-хімічні властивості об'єктів досліджень

В експериментальному дослідженні були обрані декілька біологічних об'єктів рослинного походження, які є джерелами фітохімічних речовин та фітонутрієнтів серед яких такі як петрушка, топінабур, календула, лавр, чорний кмін та амарант.

**2.1.1. Петрушка кучерява** (*Petroselinum crispum*) — дворічна ароматна рослина з родини зонтичних, яскраво-зелена зростає в помірному кліматі, походить із Південно-Західної Європи та Західної Азії, яку культивують у всьому світі, як кулінарну пряність.

Петрушка є ароматичною рослиною, а своєрідність запаху та аромату багатьох сортів петрушки пояснюється ефірною олією, яка міститься в листі та насінні рослини. Кучерявий сорт петрушки має більш гіркий смак і менш ароматний, ніж італійський сорт.

Хімічний склад петрушки залежить від ряду факторів, тому він відрізняється не тільки в різних частинах і сортах рослини, але і в різних зразках одних і тих же частин одного сорту. Найбільш важливими сполуками петрушки є міристицин, апіол, 1-аліл-2,3,4,5-тетраметоксибензол,  $\beta$ -фелландрен, 1,3,8- $\gamma$ -ментатрієн,  $\beta$ -пінен, терпінолен, апіїн, оксипевцеданін і фалькаринол.

Листя петрушки містять 0,02-0,9% ефірної олії з основними сполуками фенілпропаноїдами (до 80%) і монотерпенами. Сесквітерпени присутні в менших кількостях, до 4%. Фенілпропаноїди та монотерпени сприяють запаху. Основні компоненти ефірної олії з листя, трави, кореня і плодів петрушки представлені в табл. 2.1 [177].

Таблиця 2.1.

## Основні компоненти ефірної олії петрушки

| Назва компоненту                    | Частина рослини |       |        |       |
|-------------------------------------|-----------------|-------|--------|-------|
|                                     | листок          | трава | корінь | фрукт |
| Фенілпропаноїди                     |                 |       |        |       |
| апіол                               | +               | +     | +      | +     |
| міристицин                          | +               | +     | +      | +     |
| елеміцин                            | +               | -     | +      | +     |
| 1-аліл-2,3,4,5-тетраметоксибензол   | -               | +     | -      | +     |
| евгенол                             | -               | -     | -      | +     |
| $\beta$ -фелландрен                 | +               | +     | +      | +     |
| Монотерпени                         |                 |       |        |       |
| <i>с</i> тор-мента-1,3,8-трієн      | +               | +     | -      | -     |
| 4-ізопропеніл-1-метилбензол         | +               | -     | -      | -     |
| мірцен                              | +               | +     | -      | +     |
| $\alpha$ -пінен                     | +               | +     | +      | +     |
| $\beta$ -пінен                      | +               | +     | +      | +     |
| $\alpha$ -фелландрен                | +               | +     | -      | -     |
| p-цимол                             | +               | -     | -      | +     |
| терпінолен                          | +               | +     | +      | -     |
| $\alpha$ -терпінен                  | +               | -     | -      | -     |
| міртенілацетат                      | +               | -     | -      | -     |
| лімонен                             | +               | +     | +      | +     |
| $\alpha$ , p - диметилстирол        | -               | +     | -      | -     |
| сабінен                             | +               | -     | -      | +     |
| $\gamma$ -терпінен                  | +               | -     | -      | +     |
| (E)- $\beta$ -фернесен              | +               |       |        |       |
| Сесквітерпени                       |                 |       |        |       |
| гермакрен D                         | +               |       |        |       |
| ефіри ангельської кислоти           | +               |       |        |       |
| $\alpha$ -копайн                    | +               |       | -      |       |
| $\alpha$ і $\beta$ -кубебен         | +               |       |        | -     |
| $\gamma$ -елемен                    | +               |       | -      |       |
| $\alpha$ -гумулен                   | +               |       |        |       |
|                                     |                 |       |        |       |
| $\gamma$ -аморфен                   | +               |       |        |       |
| $\alpha$ -, $\gamma$ - і $\delta$ - | +               |       |        |       |
| кадиненгермакрен A                  | -               |       | +      |       |
| $\beta$ -бісаболен                  | +               |       | +      |       |
| каротол                             | -               |       | -      | +     |

Важливі поживні речовини, такі як вітамін С містяться в кількості 0,12-0,4%, а

також комплекси вітамінів А і В, вітамін К, токоферолі, ергостерин. Рослина багата мінералами (Fe, Zn, Ca, Mg, Na, K, P), жирними кислотами (ліноленою та пальмітиною), каротиноїдами та фуранокумаринами [237, 238, 239].

Ароматоутворювачі листя петрушки були перераховані дослідженнях [240]. Аромат петрушки значною мірою зумовлений домінуванням компонентів, а саме р-мента-1, 3,8-трієн і міристицин у зв'язку з додатковими компонентами вже в надзвичайно високих концентраціях, зокрема, 2-секбутил-3-метокси-піразин, ліналоол, (Z) 6-деценал і (Z) 3-гексенал.

**2.1.2. Топінамбур.** Топінамбур (*Helianthus tuberosus*), який також називають сонячним чагарником, сонячним коренем, топінамбуром або земляним яблуком, є багаторічним видом, що належить до сімейства айстрових, що походить із східної частини Північної Америки, тісно пов'язаний із соняшником, відомий своїми бульбами, багатими на інулін. Інулін є полімером моносахариду фруктози.

Топінамбур має цікаві поживні характеристики, пов'язані з його високим вмістом фенольних сполук, флавоноїдів, інуліну, клітковини і мінеральних солей. Фармацевтична промисловість переважно використовує листя топінамбура [241].

Бульби топінамбура містять 2-3% сухої маси білка. У той же час топінамбур є багатим джерелом біомолекул, таких як білки, леткі ефірні олії, поліацетиленові похідні, сесквітерпенові сполуки, фенольні сполуки, флавоноїди та хлорофіли, каротиноїди. Незважаючи на цінну зелену біомасу, пряме вживання в свіжому вигляді або сушене консервування топінамбура не є кращим через вкрите колючками та волосками листя [242, 243].

Свіжий бульби топінамбури містять приблизно від 75 до 80% води, від 2 до 3% білка та від 15 до 16% вуглеводів. Білки містять майже всі незамінні амінокислоти, такі як треонін і триптофан наведено в табл. 2.2 [244].

Таблиця 2.2.

**Вміст незамінних амінокислот топінамбура (%)**

| Назва           | Лізін | Трипто-<br>фан | Метіонін | Треонін | Ізолей-<br>цин | Гісти-<br>дин | Аргінін | Фенілала-<br>нін |
|-----------------|-------|----------------|----------|---------|----------------|---------------|---------|------------------|
| Свіжа<br>бульба | 0.09  | 0.24           | 0.09     | 0.80    | 0.09           | 0.06          | 0.12    | 0.13             |

Таблиця 2.3.

**Хімічний склад бульби топінамбура**

| Відсоток маси абсолютно сухої речовини |        |               |           |                  |                      |           |      |      |
|----------------------------------------|--------|---------------|-----------|------------------|----------------------|-----------|------|------|
| Назва                                  | Вода/% | Сирий протеїн | Сирий жир | Груба клітковина | Екстракція без азоту | Сира зола | Ca/% | P/%  |
| Свіжа бульба                           | 72.8   | 11.76         | 3.61      | 11.76            | Екстракція без азоту | 12.58     | 0.05 | 0.04 |
|                                        | 72.5   | 12.63         | 4.90      | 7.37             |                      | 4.21      | 0.05 | 0.03 |
|                                        | 87.4   | 11.11         | 5.08      | 7.94             |                      | 10.32     | 0.05 | 0.02 |
| Суша бульба                            | 7.5    | 10.16         | 1.95      | 29.95            | 46.7                 | 11.24     |      |      |
|                                        | 5.3    | 11.83         | 1.37      | 27.88            | 46.88                | 12.04     | -    | -    |

Бульби містять достатню кількість макро- і мікроелементів. Хімічний склад свіжих і сухих бульб наведено в табл. 2.3 [244].

**2.1.3. Лавр благородний.** Лавр благородний (*Laurus nobilis* L.) — вічнозелена рослина родини лаврових, походить із південного Середземномор'я. Вирощуються, як цінна пряна культура в Європі та Америці.

Листя лавру містять численні незамінні елементи, деякі вітаміни та багато вторинних метаболітів, таких як ефірні олії, фенольні сполуки, зокрема фенольні кислоти та флавоноїди і алкалоїди. Деякі складові, знайдені в листях лавра містять поліфенольні сполуки, алкалоїди, норизопреноїди, цукру, полісахариди, органічні кислоти і токоферолі. Листя також містять леткі олії, які накопичуються в клітинах частоколу та мезофілу та присутні у відсотках 1–3% від свіжої ваги. Основним компонентом з близько 150, ідентифікованих за допомогою газової хроматографії та маспектрометрії в ефірній олії, зазвичай є 1,8-цинеол із вмістом до 50% або навіть 70%. Листя також містить невелику частину нелетких олій з 25 ідентифікованими жирними кислотами з рівнем поліненасичених жирних кислот, вищим, ніж насичених жирних кислот [245, 246, 247].

Лавровий лист має гострий і гіркий смак. Різниця в запаху і ароматі пояснюється наявністю ефірних олій в листі та інших частинах рослини. Лавр містить флавоноїди, дубильні речовини, еugenol, лимонну кислоту, вуглеводи, стероїди, алкалоїди, тритерпеноїди та ефірні олії. В екстракті лаврового листа містяться антиоксидантні властивості фенольних сполук. Кожна з цих хімічних складових змінюється залежно від типу виду [248, 249].

Сухе листя містить 5-10% води, 65% вуглеводів, 8-11% білка, 5-9% жиру і 4% золи. Олія містить понад 140 різних компонентів. У лавровому листі виявлено чотири цукру (фруктоза, сахароза, глюкоза і трегалоза), три полісахариди (альгінат, фукоїдан і ламінаран) і три органічні кислоти (щавлева, яблучна і аскорбінова). Оскільки вони також містять кілька жирних кислот; пальмітинова кислота є основною, за нею йде лінолева кислота. Насіння лавра багаті харчовими волокнами. У лавровому листі такі сполуки, як евгенол 11%-12%, метилевгенол 9%-12% і елеміцин 1%-12% є значущими дляпряного аромату лаврового листа, а для визначення ефективної якості лаврового листа вони використовуються як істотні фактори впливу. Ефірні олії в листі коливаються від 0,8%-3%, а в сухих лаврових плодах від 0,6% до 10% [279]. Поживний склад листя лавра представлено в табл. 2.4 [281].

Таблиця 2.4

### Склад і харчова цінність листя лавра

| Складова частина                                      | Вміст в 100 г сухої речовини |
|-------------------------------------------------------|------------------------------|
| 1                                                     | 2                            |
| Вода (г)                                              | 5.44                         |
| Енергетична цінність (ккал)                           | 313                          |
| Білок (г)                                             | 7.61                         |
| Вуглеводи (г)                                         | 74,96                        |
| Зола (г)                                              | 3.62                         |
| Жир (г)                                               | 8.36                         |
| Загальна кількість насичених жирних кислот (г)        | 2.28                         |
| Загальна кількість моно-насичених жирних кислот (г)   | 1.64                         |
| Загальна кількість полі-ненасичених жирних кислот (г) | 2.29                         |
| Кальцій (мг)                                          | 834                          |
| Залізо (мг)                                           | 43                           |
| Магній (мг)                                           | 120                          |
| Фосфат (мг)                                           | 113                          |
| Калій (мг)                                            | 529                          |
| Натрій (мг)                                           | 23                           |
| Цинк (мг)                                             | 3.70                         |
| Фолієва кислота (мкг)                                 | 180                          |
| Ніацин (мг)                                           | 2,005                        |
| Рибофлавін (мг)                                       | 0,421                        |
| Тіамін (мг)                                           | 0,009                        |
| Вітамін А, IU (IU)                                    | 6185                         |
| Вітамін А (мкг)                                       | 309                          |
| Вітамін В (мг)                                        | 1,740                        |

Продовження табл. 2.4

| 1              | 2    |
|----------------|------|
| Вітамін С (мг) | 46.5 |

Аромат ефірної олії, в кількості 0,8-3%, зумовлений терпенами, з листя містить в основному 1,8-цинеол (до 50%), але також містить евгенол, ацетил і метилевгенол, альфа і бета-пінен, фелландрен, ліналоол, гераніол і терпіненол. Вміст ефірної олії в сухих плодах лавра коливається від 0,6 до 10% [250, 251].

**2.1.4. Кмин чорний.** Кмин чорний (*Nigella sativa* L.) належить до родини лютикових, однорічна трав'яниста квіткова рослина, що досягає висоти 20–30 см, з лінійним листям, блакитними квітами, плодами у формі коробочки та дрібним чорним насінням. Чорний кмин походить з північної Африки та Південно-Західної Азії. Насіння *Nigella sativa* має характерний ароматний запах і пряний, злегка гострий смак. Насіння дводольне, гостре, ароматне на запах і гірке на смак. Запах подрібненого насіння чорного кмину нагадує лимон із відтінком моркви. [280].

Насіння чорного кмину, зокрема його ефірна олія, містить тимохінон, тимогідрохінон, тимол, карвакрол, нігеллідін, нігеліцин і  $\alpha$ -гедерин, які в основному відповідають за його фармакологічні ефекти та харчові переваги. Він містить достатню кількість білків і жирів, а також значну кількість незамінних жирних кислот, амінокислот, вітамінів і мінералів наведено в табл. 2.5 [252].

Таблиця 2.5

#### Хімічні складові чорного кмину [210].

| Група          | Підгрупи                 | Активні компоненти                                                                |
|----------------|--------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|
| 1              | 2                        | 3                                                                                 |
| Фіксована олія | Ненасичені жирні кислоти | Олеїнова кислота, лінолева кислота, дигомолінолева кислота, ейкодадієнова кислота |
|                | Насичені жирні кислоти   | Пальмітинова кислота, стеаринова кислота                                          |

Продовження табл. 2.5

| 1                        | 2                       | 3                                                                                                                     |
|--------------------------|-------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Терпени                  | Аліфатичні              | Тимохінон, р-цимен, α-пінен, дитимохінон, тимогідрохінон, карвакрол, карвон, лімонен, 4-терпінеол, цитронелол, анетол |
| Алкалоїди                | Ізохінолін алкалоїди    | Нігеліцимін, нігеліцимін N-оксид                                                                                      |
|                          | Піразол алкалоїди       | Нігеллідин, нігелліцин                                                                                                |
| Кумарини                 | Метоксі кумарин         | 6-метокси-кумарин                                                                                                     |
|                          | Гідрокси кумарин        | 7-гідрокси-кумарин                                                                                                    |
|                          | Окси кумарин            | 7-окси-кумарин                                                                                                        |
| Сапоніни                 | Тритерпени              | Стерилглюкозиди, Ацетилстерил-глюкозид                                                                                |
|                          | Стероїдні               | Альфа-гедрин                                                                                                          |
| Флавоноїди               | Флавоноїдний глікозид   | Кемпферол 3-глюкозил галактозил глюкозид, кверцетин 3-галактозил глюкозид, триглілін кверцетин-3-глюкозид             |
|                          | Флавоноїдний пігмент    | Кверцетин                                                                                                             |
| Фенольні речовини        | Кислі фенольні речовини | ванільна кислота, гідроксибензойна кислота, сиринова кислота, п-кумарові кислоти                                      |
| Амінокислоти             | Незамінні амінокислоти  | Валін, фенілаланін, треонін, метіонін, гістидин, триптофан, лейцин, ізолейцин, лізин                                  |
| Метали і сліди елементів |                         | Кальцій, залізо і калій, фосфор, цинк                                                                                 |

Поживний склад (рис. 2.1), отриманий з різних джерел, показав 20-85% білка, 38,20% жиру, 7-94% клітковини та 31,94% вуглеводів. Серед різних амінокислот визначено глютамат, аргінін і аспартат, тоді як цистеїн і метіонін були основними і другорядними амінокислотами відповідно. Насіння чорного кмину також містить значні рівні заліза, міді, цинку, фосфору, кальцію, тіаміну, ніацину, піридоксину та фолієвої кислоти [253, 254].



Рисунок 2.1. Поживний склад чорного кмину

До складу насіння чорного кмину входить: нелетка олія – 32-40% (насичені жирні кислоти – близько 30%; пальмітинова кислота, міристинова кислота; ненасичені жирні кислоти: арахідонова, ейкозадієнова – 3%, лінолева – 50-60%; олеїнова кислота – 20%; дигомолінолева жирні кислоти – 10%), ефірна олія - 0,4-0,45% (нігеллон, тимохінон, тимогідрохінон, дитимохінон, тимол, карвакрол,  $\beta$ -і  $\beta$ -пінен, лімонен, d-цитрнелол, p-цимен), білки 16-19,9% (аргінін, глутамінова кислота, лейцин, лізин, метіонін, тирозин, пролін, треонін), мінерали 1,79-3,74% (кальцій, фосфор, калій, натрій, залізо), вуглеводи 33,9%, клітковина 5,50% і вода 6,0% [255].

**2.1.5. Календула.** Календула лікарська (*Calendula officinalis*), член сімейства складноцвітих, часто відома як чорнобривці.

У хімічному складі рослини виявлено сапоніни, ефіри тритерпенеолу та флавоноїди. Календула лікарська має високий вміст каротинідів у квітках, які мають переважно помаранчевий колір. В екстракті листя містяться жирні кислоти, тритерпени та стерини, сапоніни, фенольні сполуки, алкалоїди, флавоноїди та терпеноїди [256].

Найбільш поширеними компонентами є терпеноїди, флавоноїди, сапоніни, стерини, фенолкарбонові кислоти, кумарини, хініни, амінокислоти, ефірна олія та каротиноїди, як показано в табл. 2.6 [257].

Таблиця 2.6

**Список фітохімічних речовин, присутніх в календулі**

| Хімічні складові | Ізольована сполука                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |
|------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1                | 2                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |
| Терпеноїди       | Фарадіол-3-О-пальмітат, фарадіол-3-О-міристант, фарадіол-3-О-лаурат, арнідіол-3-О-пальмітат, арнідіол-3-О-міристант, арнідіол-3-О-лаурат, календуладіол-3-О-пальмітат, календуладіол-3-О-міристант, календулозиди А-Н                                                                                                                                                               |
| Флавоноїди       | Кверцетин, ізорамнетин, ізокверцетин, ізорамнетин-3-ОД-глікозид, нарцисин, календофлазид, календофлавозид, рутин, ізокверцетин неогесперидозид, ізорамнетин-3-О-2G-рамнозил рутинозид, ізорамнетин-3-О-2G кверцетин, ізорамнетин, ізокверцетин, ізорамнетин-3-ОД-глікозид, нарцисин, календофлавозид, календофлавобіозид, ізорамнетин-3-О-2G-рамнозил рутинозид, ізорамнетин-3-О-2G |
| Кумарини         | Скополетин, умбеліферон, ескулетин Пластохінон,                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |
| Хінони           | Філохінон, токоферол, убіхінон                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
| Каротиноїди      | Неоксантин, 9Z-неоксантин, віолаксантин, лютеоксантин, ауроксантин, 9Z-віолаксантин, флавоксантин, мутатоксантин, 9Z-антроксантин, лютеїн, 9/9А-лютеїн, 13/13 Z-лютеїн, Z-криптоксантин, 13 Z-віолаксантин, антраксантин, мутатоксантин епімер 1, мутатоксантин епімер 2, лютеїн, 9/92-лютеїн, криптоксантин, каротин                                                               |
| Аміно-кислоти    | Аланін, аргінін, аспарагінова кислота, аспарагіни, валін, гістидин, глутамінова кислота, лейцин, лізин, пролін, серин, тирозин, треонін, метіонін, фенілаланін                                                                                                                                                                                                                      |
| Ефірні масла     | Туєн, пієнен, сабієнен, пієнен, лімонен, 1,8-цинеол, п-цимен, транс-оцимен, терпенен, 3-карен, нонанал, терпен-4-ол, 3-цило, кадинен, кадинол, т-мууролол, лімонен                                                                                                                                                                                                                  |
| Вуглеводи        | (1_3)-D-галактам, арабан(1_3)-арабан, альфа-L-рамнан-(1_3)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |
| Ліпіди           | Лауринова, міристинова, пальмітинова, стеаринова, олеїнова, лінолева та ліноленова кислоти, D-(+)-9-гідрокси-10,12-окатдекадієнова кислота                                                                                                                                                                                                                                          |

Загалом приблизно 5% амінокислот міститься в листі, 3,5% - у стеблах і 4,5% — у квітках. У квітах календули були знайдені п'ятнадцять амінокислот: аланін, аргінін, аспарагінова кислота, аспаргін, валін, гістидин, глутамінова кислота, лейцин, лізин, пролін, серин, тирозин, треонін, метіонін і фенілаланін, кверцетин, ізорамнетин, ізокверцетин та інші флавоноїди (табл. 2.7) [258].

**Складові частини екстрактів квітів календули лікарської**

| Основні компоненти                              | Підкомпоненти        |
|-------------------------------------------------|----------------------|
| Календуладіол-3-О-пальмітат                     | -                    |
| Календуладіол-3-О-міристат                      | -                    |
| Сапоніни олеанової кислоти                      | Календулозид АН      |
| Тритерпеновий глікозид олеанану                 | Календула-глікозид А |
| Календули-глікозид А6'-Он-метиловий ефір        | -                    |
| Календули-глікозид А6'-Он-бутиловий ефір        | -                    |
| Глікозид календули В                            | -                    |
| Календули глікозид В 6'-Он-бутиловий ефір       | -                    |
| Глікозид календули С                            | -                    |
| Календули-глікозид С 6'-Он-бутиловий ефір       | -                    |
| Календулозид F6'-Он-бутиловий ефір              | -                    |
| Календулозид G6'-Он-метиловий ефір              | -                    |
| 3-моноефіри тараксастеролу                      | -                    |
| Еритродіол                                      | -                    |
| Лупеол                                          | -                    |
| Брейн                                           | -                    |
| Урсадіол                                        | -                    |
| Фарадіол-3-О-пальмітат                          | -                    |
| Фарадіол-3-О-міристат                           | -                    |
| Фарадіол-3-О-лаурат                             | -                    |
| Арнідіол-3-О-пальмітат                          | -                    |
| Арнідіол-3-О-міристат                           | -                    |
| Арнідіол-3-О-лаурат                             | -                    |
| Глюкозиди олеанової кислоти I, II, III, VI, VII | -                    |
| Глюкуроніди F, D, D2, C, B і A                  | -                    |

**2.1.6. Амарант.** Амарант (*Amaránthus*) відноситься до сімейства *Amaranthacea*, багатоцільова культура: насіннєвого, овочевого, кормового, декоративного, технічного та лікарського призначення. Листя і насіння харчових видів амаранту багате на водорозчинний білок, що не містить глютену, і різноманітними есенціальними компонентами, необхідними для функціонування організму людини. Насіння амаранту є цінним джерелом біологічно активної речовини — сквалену та відрізняється та багатством мікроелементів та органічних речовин [259].

Основними біологічними сполуками, що містяться в амаранті, є білки, жири, вуглеводи, вітаміни та мінерали. Вміст білка 18% у насінні амаранту вищий, ніж у традиційних злаках, і змінюється залежно від сорту рослини, клімату, ґрунтових умов та способу удобрення. Білок містить усі незамінні амінокислоти, необхідні організму, особливо багато лізину та триптофана. Крахмаль є основним вуглеводом, що міститься в амаранті. Кількість крохмалю в насінні амаранту становить приблизно 45–65%. Важливою групою сполук, що містяться в амаранті, є високий рівень клітковини, що складається з лігніну, целюлози та геміцелюлози, які мають сприятливий вплив на травну систему. Кількість клітковини в насінні, залежно від джерела походження, становить у середньому 2–8% від сухої ваги. Харчова цінність насіння амаранту головним чином зумовлена ліпідами – 7% з хорошим співвідношенням насичених та ненасичених жирних кислот і високим вмістом білка [260, 261, 26, 263, 264]. Серед ненасичених жирних кислот найпоширенішими є лінолева – 62%, олеїнова – 20%, ліноленова – 1% та арахідонова кислоти. Амарант містить насичені жирні кислоти: пальмітинову – 13%, стеаринову 2,6%, арахідинову 0,7% та міристинову 0,1%. Відсотковий вміст сквалену в олії, отриманій за амаранту, становить 6–8%. Насіння амаранту є дуже добрим джерелом мінералів, що становить середню 3,3% від їхньої ваги [262, 263, 265, 266, 267, 268].

Амарантова олія, яка багата скваленом, що містить необхідні для організму людини рутин та вітамін Р, має антимікробні фунгіцидні та протипухлинні властивості. Олія містить 77% ненасичених жирних кислот, 50% з яких – лінолева та ліноленова кислоти. Вітамін Е у формі токоферолів у жирах має антиоксидантну дію, має здатність знижувати рівень холестерину в крові. Серед багатьох властивостей сквалену слід зазначити, що він є похідним вітаміну А, який під час синтезу холестерину перетворюється на 7-дегідрохолестерин, його біохімічний аналог, що під дією сонячного світла проявляє радіозахисні властивості та виробляє вітамін D. Крім того, вітамін А добре засвоюється при розчиненні в сквалені. Оскільки сквален є природним компонентом сальних залоз людського

організму, він має здатність легко засвоюватися організмом та прискорює надходження поживних речовин у косметичні засоби [269, 270, 271].

Амарантова олія, яка, будучи багатим джерелом ненасичених жирних кислот, токоферолів та поліфенолів, може використовуватись в якості чудового функціонального харчового продукту. Більше того, екстракти, отримані з амаранту в період вегетації та на початку цвітіння, завдяки високому вмісту похідних гідроксикоричної кислоти та рутину, можуть бути цінним джерелом антиоксидантів, які можна використовувати для виробництва нутрицевтиків або використовувати як функціональний харчовий інгредієнт. Найважливіші цінності амаранту для використання в якості харчової добавки представлені в табл. 2.8 [268, 272].

Таблиця 2.8

**Властивості амаранту для використання в харчових добавках**

| Зміст                                                            | Джерело                                     | Основні типи продукції                       |
|------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------|----------------------------------------------|
| Відсутність глютену                                              | Насіння, борошно                            | Їжа, харчовий інгредієнт                     |
| Високий вміст заліза                                             | Будь-які препарати для приготування насіння | Їжа, харчові добавки                         |
| Багате джерело ненасичених жирних кислот та поліфенольних сполук | Насіння, олія                               | Харчування, харчові добавки (нутрикосметика) |
| Цінне джерело антиоксидантів                                     | Олія                                        | Харчові добавки (нутрикосметика)             |
| Велика кількість сквалену                                        | Олія                                        | Харчові добавки (нутрикосметика)             |

**2.1.7. Хладоновий розчинник R406A.** В дослідженні в якості екстрагента застосовується хімічно і екологічно безпечний, негорючий та вибухобезпечний R406A хладон. Холодоагент R406A (табл. 2.9) розроблений як ефективна заміна R-12 і R-22, який являє собою зеотропну суміш трьох відомих хладонів (R-22, R-142b і R-600a у співвідношенні 55/41/4 %) з температурним глайдом 9К. Він має досить низький потенціал руйнування озону  $ODP = 0,057$  та потенціал глобального потепління  $GWP = 1760$ , що означає його використання здійснює менше

негативного впливу на зміну клімату. Низький рівень токсичності знижує ризик для здоров'я людей у разі витоку хладону.

Таблиця 2.9.

### Основні параметри 406А хладону

| Параметр                                         | Значення                    |
|--------------------------------------------------|-----------------------------|
| Тип газу                                         | безбарвний та негорючий газ |
| Масова доля, %                                   | R22-55; R142b-41; R600a-4   |
| Молекулярна маса, г/моль                         | 89,86                       |
| Температура випаровування при атм. тиску, °С     | – 32,7                      |
| Критична температура, °С                         | 116,5                       |
| Критичний тиск, МПа                              | 4,88                        |
| Щільність при 20 °С                              | 1142,94                     |
| Гранично допустима концентрація в повітрі, мг/м³ | 3000                        |

## 2.2. Методи підготовки рослинної сировини до кріопереробки

В даному експериментальному дослідженні для попереднього заморожування біологічної сировини використовували морозильну шафу моделі PROFESSIONAL AD LB (рис. 2.2), української компанії-виробника «UBC GROUP», внутрішнім об'ємом камери 712 літрів, температурним діапазоном -18... -23°C.



Рисунок 2.2. Морозильна шафа моделі PROFESSIONAL AD LB

Згідно з наявними літературними даними [273, 274, 275, 276, 277] для реалізації високоякісного диспергування початкової сировини необхідно використовувати кріогенні млини. У зв'язку з цим в експериментах по вивченню процесу кріосублімації і хладонової екстракції проводилось на роторно-ударних кріогенних млинах, які використовують у якості холодоагенту рідкий азот.

Міра руйнування біологічної тканини ( $X_{зр}$ ) виражається відношенням кількості видобутих речовин, які знаходяться на поверхні подрібненої сировини, що вільно переходить у розчинник при зменшені твердої та рідкої фаз, до кількості цих речовин, які містяться у сировині, показано у формулі 2.1:

$$X_{зр} = \frac{M}{M_0} * 100\%, \quad (2.1)$$

де  $M_0$  – кількість речовин, які містяться у сировині, %;

$M$  – кількість речовин, які знаходяться на поверхні подрібненої сировини, %.

Зображений на рис. 2.3, кріомлин забезпечує подрібнення свіжозамороженої біологічної сировини з продуктивністю 50–150 кг/год [234, 236].

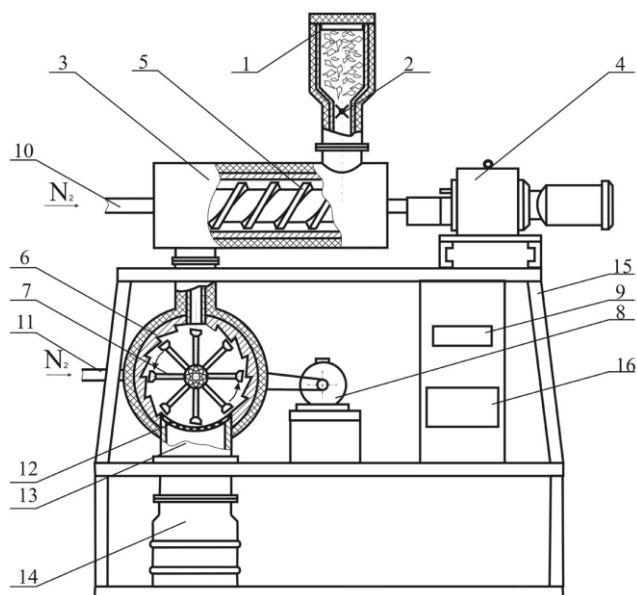


Рисунок 2.3. Кріогенний подрібнювач: 1 – бункер; 2 – дозатор; 3 – шнековий живильник; 4 – мотор-редуктор; 5 – шнек; 6 – камера подрібнення; 7 – біли; 8 – електродвигун; 9 – регулятор температури; 10, 11 – штуцера; 12 – вихідна сітка; 13 – рукав; 14 - приймальна ємність; 15 – опорна станина; 16 – пульт керування.

Кріоподрібнювач працює за наступною схемою: заморожена сировина подається в завантажується в бункер 1, звідки за допомогою дозатора 2 поступово подається в шнековий живильник 3. Мотор-редуктор 4 обертає шнек 5, який переміщує сировину в камеру подрібнення 6. Для додаткового охолодження сировини до потрібних температур в камеру подрібнення подається азотна парорідинна суміш через штуцер 10. Подрібнення сировини відбувається в камері 6 за допомогою рухомих білів 7 з швидкістю 55 м/с, за рахунок електродвигуна 8. Автоматичний регулятор температури 9 контролює температуру середовища в камері подрібнення і живильнику в межах  $-40 \dots -150$  °С, який регулює подачу холодоагенту

через штуцера 10 і 11. За рахунок відцентрових сил і надлишкового тиску парів азоту, які створюються в камері подрібнення, подрібнена сировина виштовхується через вхідну сітку 12 і рукав 13 в приймальну ємкість 14. Робочі електричні вузли кріоподрібнювача, які розміщуються на опорній станині 15 керуються пультом 16. Ступень подрібнення і розмір сировини визначається температурою середовища в камері подрібнення та розміром вхідної сітки, які можна змінювати в діапазоні 0,5-5 мм. Таким чином від умов експериментального дослідження середній розмір часток може приймати величину від 10 до 500 мкм.

### **2.3. Методика та обладнання для кріосублімаційного фракціонування рослинної сировини**

Сублімування фракціонуванням використовували для сушіння біологічної сировини та отримання водних фракцій, застосовуючи установку з декількома десубліматорами, принципова схема якої показана на рис. 2.4. Під час першої фази роботи установки молекулярні потоки прямують із сублімаційної камери SC і осідають на кріопанелях першого десубліматора DS<sub>1</sub>, поки інші десубліматори перекриті відповідними вентилями В. Через встановлений час перший десубліматор DS<sub>1</sub> перекривається та починає робити другий десубліматор DS<sub>2</sub>, який за певний час приймає молекулярні потоки фракції. Інші десубліматори вмикаються послідовно за попереднім алгоритмом. Після сублімування та відтаювання десубліматорів водні фракції, що накопичилися зливаються з усіх десубліматорів в окремі приймальні ємності [207].

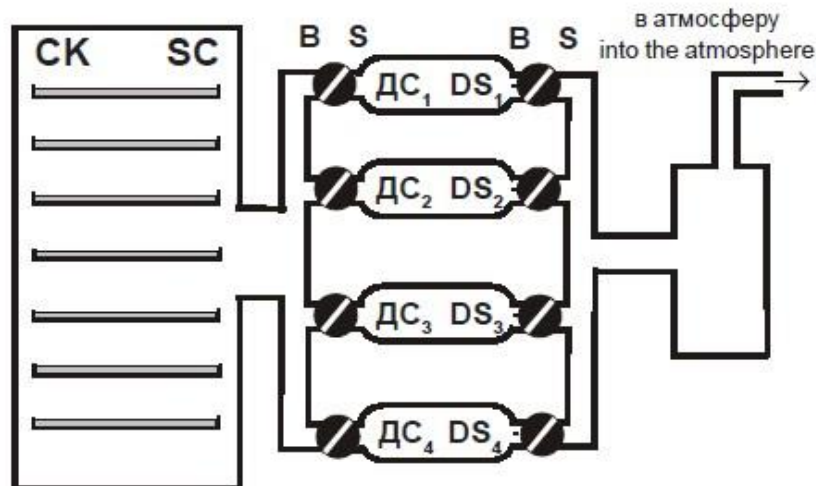


Рисунок 2.4. Принципова схема установки для криосублимаційного фракціонування біологічних об'єктів

Принцип роботи установки для криосублимації фракціонуванням наступний (рис. 2.5): заморожену сировину криодисперговану на роторно-ударній кріомельниці у спеціальних піддонах 1 поміщають в сублімаційну камеру 2, де при температурі  $-20^{\circ}\text{C}$  і тиску 100 Па, який створюється за допомогою форвакуумних насосів 4, починається процес сушіння та фракціонування сировини за допомогою інфрачервоних нагрівачів 5. Високолетючі молекулярні водні комплекси, що випаровуються з замороженої сировини осаджуються на зовнішніх поверхнях кріогенних панелей, розташованих в першому десубліматорі 6. Кріопанелі за допомогою каскадної холодильної установки 3 охолоджуються до температури  $-60\ldots-80^{\circ}\text{C}$ , які починають адсорбувати молекули олії, що містяться в летких водних комплексах. Перший етап процесу ліофілізації складає 12 годин, після чого вакуумні трубопроводи лівого десубліматора перекриваються запірними вентилями та відкриваються вентилялі правого десубліматора. Аналогічним чином починається другий етап процесу ліофілізації на правому десубліматорі. Після закінчення процесів ліофілізації та відігріву десубліматорів водні фракції, що утворилися зливаються в окремі приймальні ємності 7. В сублімаційній камері залишається сухий порошок з вологістю 3-5% від початкової сировини, що переробляється. Весь період ліофілізації в 12-24 години (залежно від біологічної сировини), що закінчується при температурі

сировини 40°C та тиску 100 Па в камері, для поділу низькомолекулярних водних фракцій розбивається на 2-4 часових інтервалу по 6-12 годин кожен. [236].

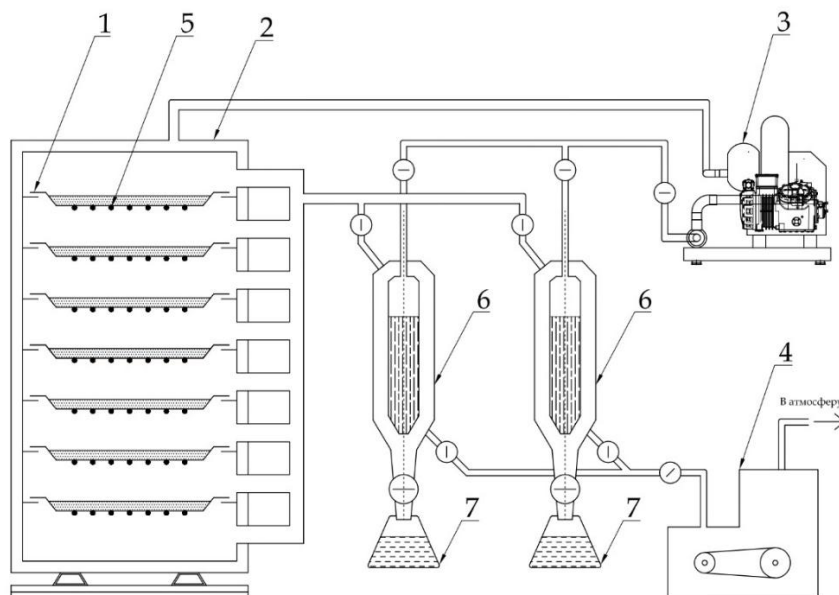


Рисунок 2.5. Схема установки для криосублимації рослинної сировини

Отримані водні фракції є екстрактами легколітучих фракцій і в подальшому можуть використовуватися в функціональному і лікувально-профілактичному харчуванні. Сухий порошок, що залишився в камері сублиматора далі прямує до наступного технологічного етапу переробки біологічної сировини – екстрагування зрідженими хладами, або додаватися в якості натуральної добавки у виробництві харчових продуктів.

#### **2.4. Методика та обладнання для екстрагування рослинної сировини зрідженими хладами**

Технологія екстрагування однорідних ліпофільних комплексів з рослинної сировини зрідженим хладою була розроблена у Державному біотехнологічному університеті [278].

Для екстракції ліпідних фракцій зрідженими газами використовувалась установка, яка була розроблена Інститутом проблем кріобіології і кріомедицини НААН України [279].

Попередньо висушену або сублімовану і подрібнену сировину поміщають в екстрактори 3 (рис. 2.6) і вакуумним насосом 6 відкачується повітря з екстракторів протягом 40-60 хвилин. В екстрактори 3 зі шротом під тиском 8-20 атмосфер, з напірної ємності 2 подають рідкий хладон [236, 281].

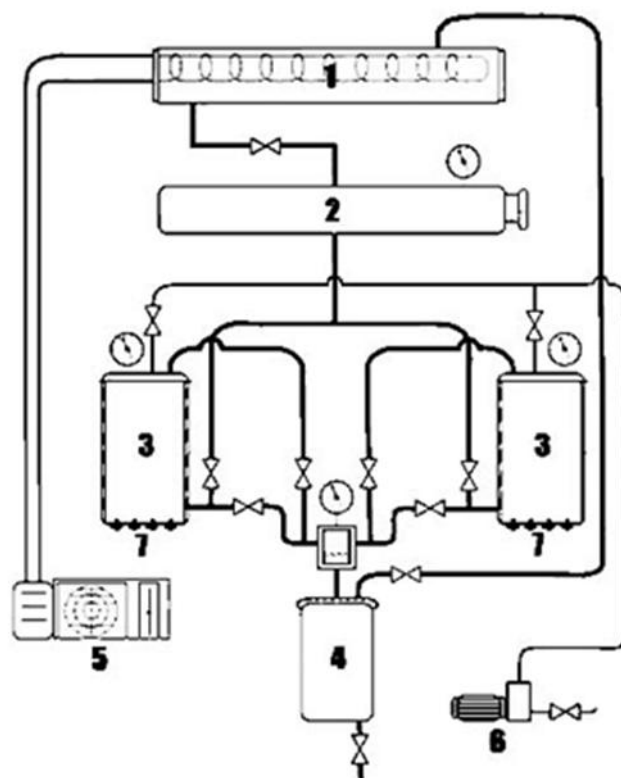


Рисунок 2.6. Схема устаткування для екстракції ліпідних фракцій з біологічної сировини зрідженими хладонами

Процес дифузії і розчинення виділених речовин відбувається при температурі  $+2...+30^{\circ}\text{C}$  та тиском  $1,5 \pm 0,1$  МПа. Після заданого часу екстракції, який визначається видом сировини та вимогами до складу екстракту, хладон разом із розчиненими в ньому речовинами, через фільтр тонкого очищення, міцелу зливають у випарник 4. За допомогою електронагрівачів підводиться тепло до стінок випарника, де поступово

зменшується робочий тиск парів хладону, що призводить до випаровування рідкого хладону. Пари хладону по трубопроводам надходять у конденсатор 1, який охолоджується холодильним агрегатом 5, де хладон рекуперується і знову надходять у напірну ємність 2. Після повного випаровування хладону з олієрозчинних фракцій, які залишилися у випарнику, відкривається запірний вентиль і екстрагована фракція зливається в приймальну ємність. Після завершення першого етапу вилучення екстракційний цикл повторюється декілька разів протягом 20-24 годин в залежності від виду біологічної сировини.

Після одержання хладонових екстрактів проводиться процес очищення олії від остатків шроту – процедура седиментації з використанням центрифуги для осадження дрібних частинок сировини.

Для підтримання оптимальних технологічних режимів екстракції використовувався спеціалізований автоматичний регулятор АРТ-УЕМ-20, розроблений на базі Інституті проблем кріобіології та кріомедицини НАН України.

Принципова схема пульта управління АРТ-УЕМ-20 представлена на рис. 2.7. Трьох каналний автоматичний регулятор температури установки екстракції зрідженими газами АРТ-УЕМ-20 представляє собою блок з регуляторами подачі нагріву на екстрактори 1 і 3 та випарник 2, поточна температура яких може бути виведена на електронне табло 5 за допомогою послідовного перемикання кнопки А, результат якого відобразиться на лампах-індикаторах 6, 7 та 8. Лампи-індикатори 6, 7 та 8 показують, параметри якого з термодатчиків в даний час виводяться на табло 5 – індикатор 6 відповідає термодатчику екстракторів, індикатор 7 – термодатчику на днищі випарника, індикатор 8 показує кімнатну температуру. За допомогою кнопки В та кнопок управління 4 (+ і/ або -) для кожного з термодатчиків задається необхідна гранична температура. Індикація нагріву екстракторів та випарника відбувається за допомогою ламп 11, 12 та 13. Автомат 9 подає живлення для нагріву кожуху випарника. 10 – кнопка живлення.

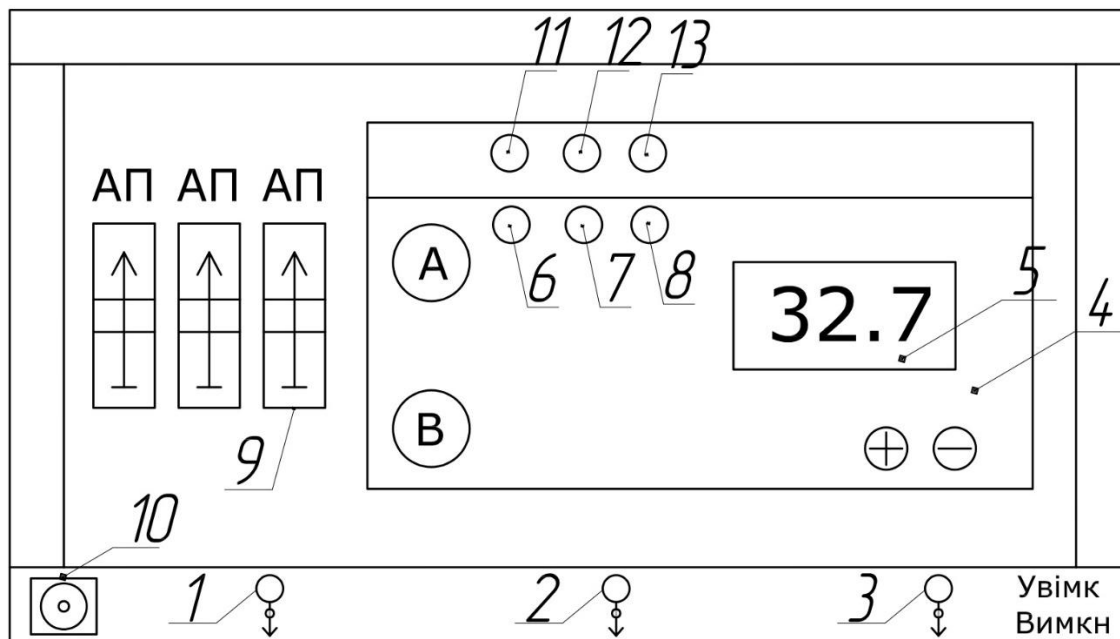


Рисунок 2.7. Принципова схема трьох каналного регулятора температури установки екстракції олій зрідженими газами АРТ-УЕМ-20

Згідно з представленою схемою установки (рис. 2.6) процес екстракції олій зрідженими газами включає в себе три основні технологічні етапи: екстракція олій розчинником в екстракторах 3, випарювання розчинника із міцели у випарнику 4, та його рекуперація у конденсаторі 1. При цьому процес конденсації розчинника багато в чому визначає як продуктивність установки, так і собівартість кінцевого продукту. Це пов'язано зі складністю реалізації даного процесу, на яку, зокрема впливає сильна залежність температури конденсації хладону від його парціального тиску в контурі рекуперації. В табл. 2.10 наведено залежність температури кипіння для деяких хладонів [282].

В даному випадку важливим технологічним моментом є узгодження роботи холодильного агрегату 5 з постійним зменшенням тиску в конденсаторі 1 в міру перебігу процесу.

Таблиця 2.10

**Залежність температури кипіння фреону від тиску**

| t, °C | R22, бар | R12, бар | R134, бар | R404, бар |
|-------|----------|----------|-----------|-----------|
| 1     | 2        | 3        | 4         | 5         |
| -70   | -0,81    | -0,88    | -0,92     | -0,74     |
| -65   | -0,74    | -0,83    | -0,88     | -0,63     |
| -60   | -0,63    | -0,77    | -0,84     | -0,52     |
| -55   | -0,49    | -0,69    | -0,77     | -0,35     |
| -50   | -0,35    | -0,61    | -0,70     | -0,18     |
| -45   | -0,2     | -0,49    | -0,59     | -0,11     |
| -40   | 0,05     | -0,36    | -0,48     | 0,32      |
| -35   | 0,25     | -0,18    | -0,32     | 0,68      |
| -30   | 0,64     | 0,00     | -0,15     | 1,04      |
| -25   | 1,05     | 0,26     | -0,06     | 1,56      |
| -20   | 1,46     | 0,51     | 0,33      | 2,02      |
| -15   | 2,01     | 0,85     | 0,67      | 2,67      |
| -10   | 2,55     | 1,19     | 1,01      | 3,32      |
| -5    | 3,27     | 1,64     | 1,47      | 4,18      |
| 0     | 3,98     | 2,08     | 1,93      | 5,03      |
| 5     | 4,89     | 2,66     | 2,54      | 6,11      |
| 10    | 5,80     | 3,23     | 3,14      | 7,18      |
| 15    | 6,95     | 3,95     | 3,93      | 8,52      |
| 20    | 8,10     | 4,67     | 4,72      | 9,86      |
| 25    | 9,50     | 5,39     | 5,71      | 11,50     |
| 30    | 10,90    | 6,45     | 6,70      | 13,14     |
| 35    | 12,60    | 7,53     | 7,93      | 15,13     |
| 40    | 14,30    | 8,60     | 9,16      | 17,11     |
| 45    | 16,30    | 10,25    | 10,67     | 19,51     |
| 50    | 18,30    | 11,90    | 12,18     | 21,90     |
| 55    | 20,75    | 13,08    | 14,00     | 24,76     |
| 60    | 23,20    | 14,25    | 15,81     | 27,62     |
| 70    | 29,00    | 17,85    | 20,16     | -         |
| 80    | -        | 22,04    | 25,32     | -         |
| 90    | -        | 26,88    | 31,43     | -         |

*Примітка.* «—» вакууметричний тиск, + барометричний тиск.

Для більш ефективного управління даним процесом використовувався спеціалізований блок управління конденсації розчинника ХА-УЕМ-20 розроблений в Інституті проблем кріобіології та кріомедицини НАН України. Принципова схема пульта управління цим блоком представлена на рис. 2.8.

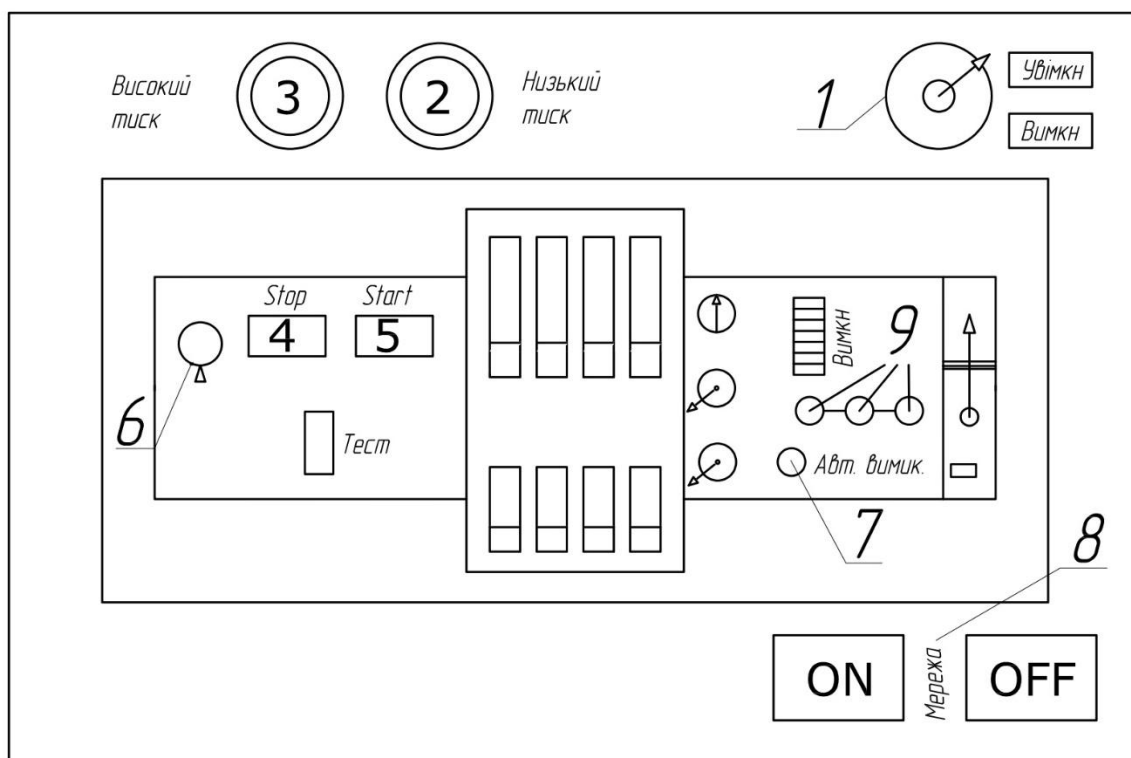


Рисунок 2.8. Принципова схема пульта управління блока ХА-УЕМ-20: 1 – тумблер включення/виключення, 2 – лампа-індикатор низького тиску хладону в ХА, 3 – лампа-індикатор високого тиску хладону в ХА, 4 – кнопка виключення живлення ХА, 5 – кнопка подання живлення на ХА, 6 – регулятор подаваної сили струму з блоку управління на ХА, 7 – лампа-індикатор автовідключення ХА, 8 – кнопка включення/виключення живлення блоку управління, 9 – лампа-індикатор фаз електромережі.

## 2.5. Методи аналізу отриманих результатів дослідження

Для ідентифікації та визначення летких органічних сполук у суміші найбільш зручним і поширеним методом є газова хроматографія з мас-спектрометричним детектуванням (ГХ-МС) [149]. Цей метод дозволяє розділяти леткі органічні сполуки за відмінністю їх фізичних і хімічних властивостей. Перевагами методу є менший час і відсутність реагентів для пробопідготовки, можливість визначення орієнтовного відсоткового співвідношення компонентів у пробі методом внутрішньої нормалізації. Однак метод дозволяє лише приблизно оцінити відносну концентрацію речовин. Для

отримання більш точної оцінки вмісту летких органічних сполук методом внутрішньої нормалізації бажано використовувати метод газової хроматографії з полум'яно-іонізаційним детектуванням (ГХ-ПІД). Для точного визначення концентрацій компонентів екстрактів необхідно мати еталони відповідних речовин для калібрування ПІД або МС детекторів. Таким чином, було обрано методологію визначення складу екстрактів та субліматів за допомогою газової хроматографії з мас-спектрометричним та полум'яно-іонізаційним детекторами [175].

ГХ-МС забезпечує високу роздільну здатність і відтворюваність у хроматографічному аналізі [284, 285, 286]. Використання цього методу в аналізі рослинних екстрактів є популярним через його здатність ідентифікувати безліч біологічно активних фітохімічних речовин із певної сировини за допомогою великих спектральних бібліотек [287]. Останні дослідження [288, 289, 290] підкреслюють потужність ГХ-МС як аналітичного інструменту для ідентифікації комерційно життєздатних, біоактивних і терапевтичних молекул із рослинних екстрактів.

Однією з кількісних характеристик вмісту речовини, що визначає аромат сировини і харчових продуктів, є кількість ароматизаторів, умовно виражена в мілілітрах триоксоетиосульфату натрію на 100 г продукту. Для визначення сумарного вмісту речовин, що визначають аромат хладонового екстракту лаврового листа, адаптовано методику визначення кількості ароматів, наведену в ГОСТ 8756.7-70. В основі визначення кількості аромату лежить реакція взаємодії ефірних олій із сумішшю хрому, під час якої відбувається їх окислення.

Речовини, що викликають аромат екстракту лаврового листа, викидають з водяною парою в димохідну приймальну камеру. Отриманий дистилят кип'ятять на водяній бані 1 годину, після охолоджують, додають 0,25 мл 10% розчину йодистого калію і залишали на 3 хвилини в темряві. Йод, який виділяють, титрують 0,2 н розчином тіосульфату триоксиду натрію. У результаті титрування розраховують кількість смаків [175].

Визначення вмісту вологи у субліматах водної та сухій фракціях проводили згідно ДСТУ 7804:2015 «Продукти перероблення фруктів та овочів. Методи

визначання сухих речовин або вологи».

Кількісне оцінювання вмісту інуліну у свіжих бульбах топінамбура сорту «Скороспілка», а також у сухій та рідкій фракціях, одержаних шляхом кріосублімаційного розділення, проводилося спектрофотометричним методом. Для створення калібрувальної кривої готували п'ять робочих зразків: у конічні колби об'ємом 503 см<sup>3</sup> послідовно вносили 0,5, 1, 1,5, 2 та 2,5 см<sup>3</sup> стандартного розчину інуліну 0,0100 г на 100 см<sup>3</sup> води), додаючи до кожного 19,5 см<sup>3</sup> 77% розчину сірчаної кислоти. Після десятихвилинної витримки суміші охолоджували льодом, збагачували 0,28 см<sup>3</sup> 10% розчином тимолу в етанолі, додавали 2,5 см<sup>3</sup> води і термічно обробляли протягом 20 хвилин при 100°C. Охолоджені реакційні суміші переносили у мірні колби на 253 та доводили об'єм дистильованою водою. Через 25 хвилин здійснювали вимірювання оптичної густини на спектрофотометрі СФ-46 при довжині хвилі 513 нм, використовуючи кювети з оптичною товщиною шару 10-2 м, на основі чого будували графічну залежність [283].

Для кількісного визначення інуліну в рідкій фракції, одержаній після кріосублімаційного розділення, було використано 0,8 см<sup>3</sup> зразка. Сам аналіз проводився за раніше описаною методологією. З метою забезпечення статистичної достовірності кожен етап дослідження виконувався у п'ятиразовій повторюваності. Обробка отриманих даних здійснювалася відповідно до загальноприйнятих (стандартних) статистичних методик.

Для кількісного визначення інуліну у формі порошку використовували точну наважку масою 0,5 г (з точністю до 0,001 г}). Цей зразок змішували з 500 см<sup>3</sup> дистильованої води, після чого витримували протягом 10 хвилин на водяній бані. Отриману суміш фільтрували, а потім 0,5 см<sup>3</sup> фільтрату використовували для встановлення вмісту інуліну за раніше викладеним протоколом. Для забезпечення статистичної надійності всі вимірювання виконувалися у п'ятикратній реплікації, а обробка отриманих числових даних здійснювалася відповідно до загальноприйнятих статистичних методик [283].

Статистичну обробку результатів проводили за стандартними методиками із

застосуванням спеціалізованих програм PTC MathCAD, Exel, Python 3.

## **Висновки за розділом 2**

1. Дано загальну характеристику об'єктам дослідження: петрушка кучерява (*Petroselinum crispum*), топінамбур (*Helianthus tuberosus*), лавр благородний (*Laurus nobilis* L.), кмин чорний (*Nigella sativa* L.), календула лікарська (*Calendula officinalis*), амарант (*Amaránthus*) – походження, будову та хімічний склад.

2. Описано методики підготовки рослинної сировини до комплексної переробки: кріоподрібнення, сублімаційне сушіння і їх вплив на подальшу екстракцію.

3. Описано методику та обладнання для проведення експериментального дослідження процесів кріосублімаційного фракціонування та екстрагування рослинної сировини зрідженими хладагентами.

4. Розглянуто методики аналізу фізико-хімічних показників хладонових екстрактів й сублімованої твердої та рідинної фракції рослинної сировини за допомогою газової хроматографії, спектрофотометрії, вмісту сухих речовин, визначення числа аромату.

## РОЗДІЛ 3

### ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСІВ КРІОПЕРЕРОБКИ РОСЛИННОЇ СИРОВИНИ

#### 3.1. Експериментальні дослідження процесу хладонової екстракції

**3.1.1. Основні досліджувані параметри.** Використання фреонових екстрактів у харчових технологіях неможливе без вивчення їх складу та властивостей, що дозволить прогнозувати властивості кінцевого продукту. Для цих цілей створено основний перелік (табл. 3.1) визначальних параметрів процесів переробки та результатів досліджуваних продуктів переробки, які надані у вигляді графіків, таблиць, діаграм, хроматограм та схематичного супроводу використовуюваного обладнання.

Таблиця 3.1.

#### Основні досліджувані параметри процесів переробки, хімічні та фізико-хімічні показники досліджуваних продуктів

| Сировина                                                           | Фізико-хімічні параметри процесу хладонової екстракції |                                    |                     |                                                     |                                               |
|--------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|------------------------------------|---------------------|-----------------------------------------------------|-----------------------------------------------|
| 1                                                                  | 2                                                      |                                    |                     |                                                     |                                               |
| Кмин<br>Лавр                                                       | Температура, °<br>С, К                                 | Тиск, Ра                           | Масовий<br>вихід, % | Тривалість<br>процесу, годин                        | Енергія активації,<br>кДж/моль                |
| Амарант<br>Коріандр<br>Кмин<br>Лавр                                | Продуктивність<br>процесу<br>екстракції, П             | Число<br>циклів<br>екстакції,<br>п | Масовий<br>вихід, % | Тривалість<br>процесу, годин                        | співвідношення<br>об'ємів хладон-<br>сировина |
|                                                                    | Хімічні параметри процесу хладонової екстракції        |                                    |                     |                                                     |                                               |
| Лавр                                                               | Компонент та його<br>формула                           |                                    | Вміст<br>компоненту | Органолептичн<br>і властивості                      | Число аромату, мл.                            |
| Фізико-хімічні параметри процесу кріосублімаційного фракціонування |                                                        |                                    |                     |                                                     |                                               |
| Топінамбур                                                         | Температура, °<br>С, К                                 | Тиск, Ра                           | Вміст<br>вологи, %  | Масовий вихід<br>сухої та<br>рідинної<br>фракцій, % | Вміст інуліну, %                              |

Продовження табл. 3.1

| 1        | 2                      |          |                                                  |                              |
|----------|------------------------|----------|--------------------------------------------------|------------------------------|
| Петрушка | Температура, °<br>С, К | Тиск, Ра | Масовий вихід<br>сухої та рідинної<br>фракцій, % | Тривалість процесу,<br>годин |

Дослідження кінетики екстрагування, а саме залежності виходу екстракту від тривалості процесу, співвідношення об'ємів хладон-сировина, продуктивності процесу екстрагування від числа циклів за багаторазової екстракції наведено у розділі 4.

**3.1.2. Вплив температури та тиску на вихід екстракту.** В ході експериментів застосовувалася установка для низькотемпературної екстракції ліпідних фракцій зрідженими газами. В результаті проведених досліджень були отримані експериментальні дані. В табл. 3.2 і 3.3 наведено результати дослідження впливу температур та тиску хладону на процес екстракції чорного кмину та лавру.

Таблиця 3.2

**Вплив температури та тиску хладону на процес екстракції**

| Температура, °С, | Температура, К | Тиск екстракції,<br>атм. | Маса екстракту,<br>гр. | Вихід<br>екстракту, % |
|------------------|----------------|--------------------------|------------------------|-----------------------|
| 15.0             | 288.0          | 5.1                      | 1180.0                 | 11.8                  |
| 20.0             | 293.0          | 6.0                      | 1240.0                 | 12.4                  |
| 25.0             | 298.0          | 7.1                      | 1380.0                 | 13.8                  |
| 30.0             | 303.0          | 8.2                      | 1530.0                 | 15.3                  |
| 35.0             | 308.0          | 9.3                      | 1700.0                 | 17.0                  |
| 40.0             | 313.0          | 10.5                     | 1810.0                 | 18.1                  |
| 45.0             | 318.0          | 12.4                     | 1900.0                 | 19.0                  |

Таблиця 3.3

**Вплив температури та тиску хладону на процес екстракції листя лавру**

| Температура, °С | Температура, К | Тиск екстракції,<br>атм. | Маса екстракту,<br>гр. | Вихід<br>екстракту, % |
|-----------------|----------------|--------------------------|------------------------|-----------------------|
| 1               | 2              | 3                        | 4                      | 5                     |
| 20.0            | 293.0          | 6.0                      | 108.0                  | 1.8                   |
| 25.0            | 298.0          | 7.1                      | 114.0                  | 1.9                   |

Продовження табл. 3.3

| 1    | 2     | 3    | 4     | 5   |
|------|-------|------|-------|-----|
| 30.0 | 303.0 | 8.2  | 120.0 | 2.0 |
| 35.0 | 308.0 | 9.3  | 131.0 | 2.2 |
| 40.0 | 313.0 | 10.5 | 138.0 | 2.3 |
|      |       |      |       |     |

**3.1.3. Визначення енергії активації процесу екстракції.** Енергія активації — це мінімальна кількість енергії, яка необхідна для того, щоб почати хімічну реакцію або інший процес, зокрема екстракцію. Вона є бар'єром, який має бути подоланий, щоб молекули набули достатньої кінетичної енергії для здійснення взаємодії або розчинення.

У нашій формулі для швидкості екстракції:

$$k=A \cdot \exp(-Q/RT), \quad (3.1)$$

де  $k$  – швидкість екстракції;

$A$  – передекспоненційний фактор (константа частоти), який пов'язаний з кількістю молекул, що мають правильну орієнтацію для реакції;

$Q$  – енергія активації (в кілоджоулях на моль);

$R$  – універсальна газова стала, яка дорівнює 8,314 Дж/(моль·К);

$T$  – абсолютна температура в Кельвінах.

За результатами проведених досліджень були побудовані залежності виходу екстрактів від температури та тиску екстракції (рис. 3.1 і 3.2), які свідчать про те, що за більш високих температур вихід екстракту збільшується. На підставі цих даних було визначено енергію активації процесу екстракції.

Енергія активації характеризує, наскільки "важко" процесу або реакції відбутися. Чим вища енергія активації, тим більше енергії потрібно, щоб процес почався. Для екстракції чорного кмину енергія активації становить 15,1 кДж/моль, що свідчить про дещо більшу складність у порівнянні з лавровим листом (рис. 3.1 і 3.2),

для якого енергія активації лише 7,5 кДж/моль.

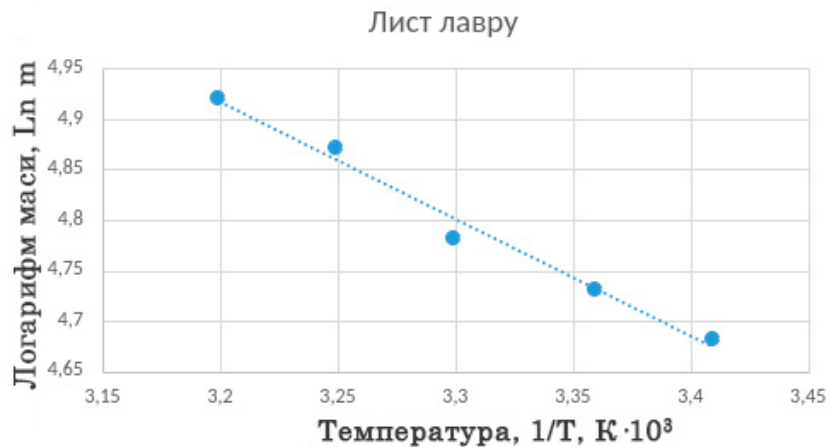


Рисунок 3.1. Енергія активації екстракції листа лавру  $Q=7,5$  кДж/моль

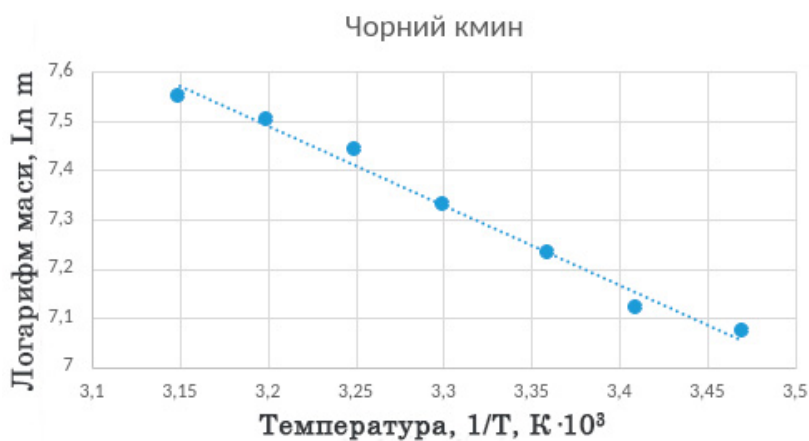


Рисунок 3.2. Енергія активації екстракції чорного кмину,  $Q=15,1$  кДж/моль

Факт того, що енергія активації є сталою величиною на протязі всього екстракційного циклу свідчить про сталість коефіцієнта дифузії не залежно від температури, що дозволяє віднести процес екстрагування зрідженими газами до класичного ізобарно-ізотермічного масообмінного процесу і використовувати цю фізичну модель для отримання відповідної математичної моделі процесу.

Характерним для процесів екстракції є те, що підвищення температури сприяє поліпшенню розчинності ліпідних фракцій та інших біоактивних речовин. Вищі температури не тільки збільшують тиск, але й активують екстракційний процес за рахунок посилення кінетичної активності молекул, що сприяє більш ефективному

вилученню цільових компонентів рослинної сировини (рис. 3.2). Чорний кмин містить значну кількість поліненасичених жирних кислот, які можуть бути чутливі до підвищених температур, що пояснює необхідність контролю температури для запобігання їх термічній деградації.

В разі лаврового листа залежність активації екстракції логарифма маси екстракту лавра благородного від температури показує (рис. 3.3) незначне збільшення маси при підвищенні температури. Така залежність може вказувати на те, що при нижчих температурах екстракція трохи сповільнюється, проте вплив температури на процес екстракції для лаврового листа менш виражений у порівнянні з чорним кмином. Це підтверджує, що процес екстракції для лаврового листа демонструє стабільніші характеристики при зміні температури, що може пояснюватися хімічним складом сировини та її більшою стійкістю до термічних змін. Лавровий лист містить більш стійкі до термічного впливу компоненти, такі як 1,8-цинеол та сабінен, що може пояснювати стабільність екстракції при зміні температури.

Для обох видів сировини підвищення температури сприяє збільшенню тиску та покращенню виходу екстракту, що підтверджує загальні закони екстракції при підвищених температурах. Підвищення температури збільшує кінетичну енергію молекул, що сприяє збільшенню швидкості екстракції та розчинності ліпідних фракцій. Збільшення тиску сприяє ефективнішій екстракції за рахунок поліпшення контакту розчинника з сировиною, що посилює вилучення біоактивних речовин. Однак динаміка для чорного кмину більш виражена, що може свідчити про його більш високу реактивність в умовах екстракції. Коли лавровий лист демонструє стабільні результати при різних температурних режимах, чорний кмин значно змінює свої характеристики при зміні температури. Такі дані вказують на необхідність більш точного контролю температури при екстракції чорного кмину для запобігання термічній деградації.

На підставі отриманих даних можна зробити висновок, що раціональні параметри екстракції для обох видів сировини лежать у температурному діапазоні 30-35°C і при тиску 1,2-1,3 МПа. Для чорного кмину використання температури вище

35°C може призвести до термічної деградації чутливих до температури компонентів, таких як ефірні олії та поліненасичені жирні кислоти. Лавровий лист, навпаки, виявляє більшу стійкість і може екстрагуватися при ширшому діапазоні температур без істотних втрат та погіршення якості екстрактів.

Таким чином, процес екстракції ефективний при підвищених температурах, проте для чорного кмину важливо контролювати температуру, щоб уникнути руйнування активних компонентів. Лавровий лист завдяки своїм стабільним характеристикам допускає більший діапазон температур для оптимальної екстракції.

### **3.2. Аналіз результатів дослідження хладонових екстрактів**

**3.2.1. Результати хроматографічного аналізу.** Хладоновий екстракт лаврового листа являв собою зелену в'язку рідину з виразним лавровим смаком і запахом, без стороннього запаху і присмаку. Хроматограми парів і розчину хладонового екстракту лаврового листа, отриманого за допомогою ГХ-МС та ГХ-ПД, показані на рис. 3.3 і 3.4 відповідно. На отриманих хроматограмах помічаються незначні відмінності у значеннях часу утримання компонентів. Ці відмінності викликані різницею у внутрішньому діаметрі колонок і властивостями газів-носіїв, але вони не впливають на порядок розташування компонентів на хроматограмах [175].

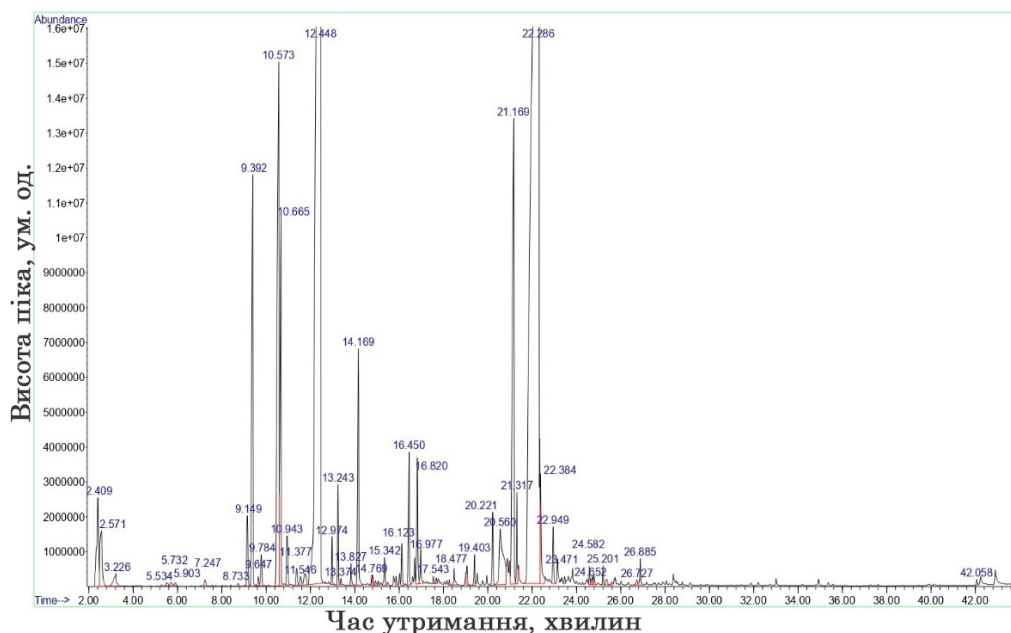


Рисунок 3.3. Хроматограма парів хладоногового екстракту лаврового листа

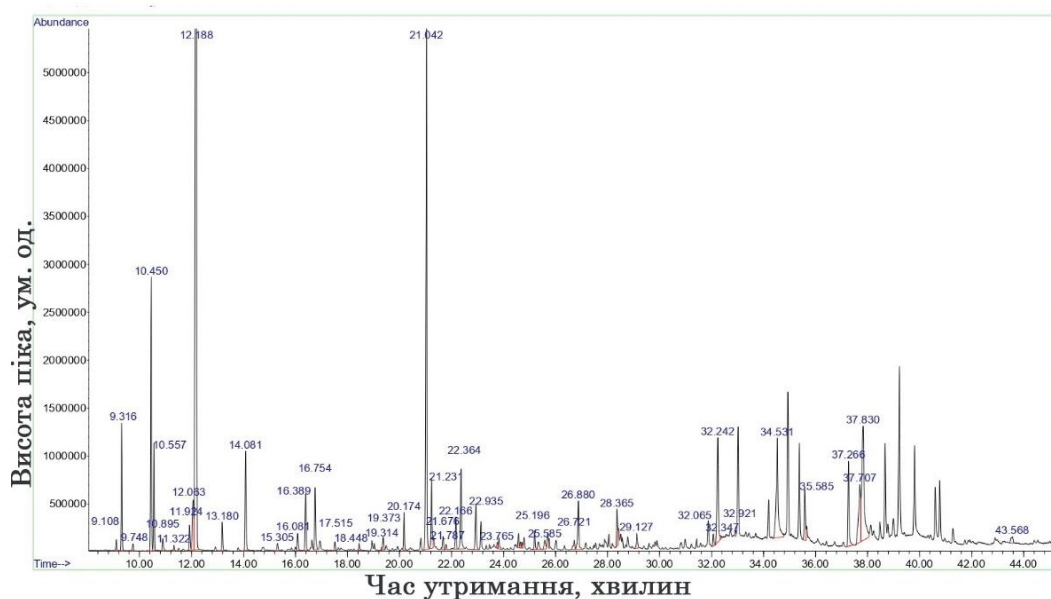


Рисунок 3.4. Хроматограма розчину хладоногового екстракту лаврового листа

В результаті проведеного нами дослідження було ідентифіковано 68 компонентів хладоногового екстракту лаврового листа (табл. 3.4). На хроматограмі (рис. 3.8) спостерігаються два дуже інтенсивних піки з часом утримування 12,188 і 21,042 хв, які відповідають 1,8-цинеолу та камфену відповідно. Дані сполуки виявилися домінуючими в досліджуваному зразку [281].

Таблиця 3.4.

**Компонентний склад хладонового екстракту лавра**

| Компонент                                     | Час утримування компонента (хв) під час введення проби |                   |
|-----------------------------------------------|--------------------------------------------------------|-------------------|
|                                               | у вигляді парів                                        | у вигляді розчину |
| 1                                             | 2                                                      | 3                 |
| Оцтова кислота                                | 3,225                                                  | —                 |
| 2,3-бугандіол                                 | 5,534                                                  | —                 |
| Гексаналь                                     | 5,903                                                  | —                 |
| 3-гексен-1-ол                                 | 7,247                                                  | —                 |
| Дигідро-2(3Н)-фуранон                         | 8,731                                                  | —                 |
| $\alpha$ -туйєн                               | 9,149                                                  | 9,108             |
| $\alpha$ -пінен                               | 9,392                                                  | 9,316             |
| 2,4(10)-туядієн                               | 9,646                                                  | —                 |
| Камфен                                        | 9,783                                                  | 9,748             |
| Сабінен                                       | 10,573                                                 | 10,450            |
| $\beta$ -пінен                                | 10,665                                                 | 10,557            |
| $\beta$ -мірцен                               | 10,942                                                 | 10,895            |
| $\alpha$ -феландрен                           | 11,377                                                 | 11,324            |
| $\alpha$ -терпінен                            | 11,755                                                 | —                 |
| о-цимол                                       | —                                                      | 11,924            |
| DL-лімонен                                    | —                                                      | 12,063            |
| 1,8-цинеол                                    | 12,448                                                 | 12,188            |
| 5-ізопропіл-2метил-біцикло[3.1.0.]гексан-2-ол | 13,243                                                 | 13,180            |
| Ліналоол оксид                                | 13,374                                                 | —                 |
| $\alpha$ -терпінолен                          | 13,826                                                 | —                 |
| ( $\pm$ )-ліналоол                            | 14,169                                                 | 14,081            |
| Мента-1,4,8-трієн                             | 14,770                                                 | —                 |
| $\beta$ -феландрен                            | 14,809                                                 | —                 |
| 1-(4-метил-3-циклогексен-1-іл)етанон          | 15,068                                                 | —                 |
| 5-(1-метилетил)-біцикло[3.1.0.]гексан-2-он 5  | 15,866                                                 | —                 |
| Терпінен-4-ол                                 | 16,450                                                 | 16,389            |
| $\alpha$ -терпінеол                           | 16,821                                                 | 16,754            |
| Метилхавікол                                  | 16,977                                                 | —                 |

Продовження табл. 3.4

| 1                                             | 2                | 3      |
|-----------------------------------------------|------------------|--------|
| γ-терпінен                                    | 12,974<br>17,543 | 17,515 |
| S-(+)-карвон                                  | 18,264           | —      |
| δ-3-карен                                     | 11,547<br>18,478 | 18,448 |
| 4-туйен-2-α-іл ацетат                         | 19,060           | 19,033 |
| Борнілацетат                                  | 19,404           | 19,373 |
| 1-метилен-4-(1-метилетеніл)-<br>циклогексан   | 20,222           | 20,174 |
| Тріацетин                                     | 20,560           | —      |
| Камфен                                        | 21,168           | 21,042 |
| Евгенол                                       | 21,316           | 21,231 |
| α-уланген                                     | —                | 21,676 |
| α-копасн                                      | —                | 21,791 |
| β-елемен                                      | —                | 22,166 |
| Тетрадекан                                    | 22,302           | —      |
| Метилевгенол                                  | 22,384           | 22,364 |
| β-каріофілен                                  | 22,950           | 22,935 |
| 3,7-гуаядієн                                  | 23,470           | —      |
| 1,5,9,9-тетраметил-1,4,7-<br>циклоундекатрієн | —                | 23,769 |
| β-гвайєн                                      | —                | 23,823 |
| β-селінен                                     | 24,581           | 24,574 |
| цис-метилізоевгенол                           | 24,652           | —      |
| Ізогомогенол                                  | —                | 24,650 |
| Валенсен                                      | 24,726           | 24,718 |
| α-селінен                                     | 24,794           | 24,790 |
| γ-кадінен                                     | 25,200           | 25,196 |
| γ-муролен                                     | 25,342           | 25,338 |
| Копасн                                        | 25,593           | 25,585 |
| α-бісаболен                                   | 25,757           | 25,753 |
| Спатуленол                                    | 26,726           | 26,721 |
| Каріофілен оксид                              | 26,885           | 26,880 |
| β-евдесмол                                    | 28,369           | 28,365 |

Закінчення табл. 3.4

| 1                                                                               | 2      | 2      |
|---------------------------------------------------------------------------------|--------|--------|
| Неофітадієн                                                                     | —      | 32,065 |
| 6-етеніл-6-метил-3-метиліден-7-(проп-1-ен-2-іл)гексагідро-1-бензофуран-2(3H)-он | —      | 32,242 |
| Дегідрозауссурея лактон                                                         | —      | 32,348 |
| Костунолід                                                                      | —      | 32,921 |
| Пальмітинова кислота                                                            | —      | 34,531 |
| Ванілосмін                                                                      | —      | 35,584 |
| Неофітадієн                                                                     | —      | 37,266 |
| Лінолева кислота                                                                | —      | 37,707 |
| Ліноленова кислота                                                              | —      | 37,829 |
| Біс(2-етилгексил)ефір адипінової кислоти                                        | 42,058 | —      |
| Октадекан                                                                       | —      | 43,571 |

Таким чином, за низькотемпературної екстракції хладон R406A здатний вилучати широкий спектр неполярних речовин (монотерпенів, сесквітерпенів, терпеноїдів, жирних кислот) з лаврового листа.

Відповідно до таблиці, основними компонентами із вмістом понад 2,0 % були такі речовини: 1,8-цинеол, камфен, сабінєн, дегідрозасурея лактон, пальмітинова кислота, лінолева кислота, ліноленова кислота та три неідентифіковані сполуки, що містять 2,34–2,56% (рис. 3.5) [175].

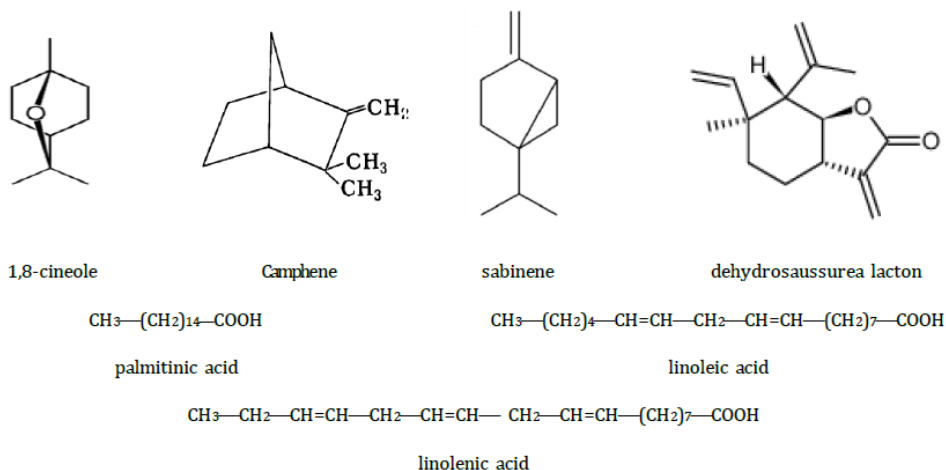


Рисунок 3.5. Хімічна структура основних сполук хладонового екстракту лаврового листа

Хроматографічні дослідження екстракту лаврового листа дають змогу оцінити його склад: терпени – 25,07 %, терпеноїди – 40,5 %, жирні кислоти – 7,93 %, ароматичні вуглеводні – 0,53 %, алкани – 0,22 % (рис. 3.6). Загальний вміст неідентифікованих речовин становив 25,75% від загальної кількості ідентифікованих сполук.

Єдиним представником ідентифікованих ациклічних монотерпенів був  $\beta$ -мірцен. Склад моноциклічних монотерпенів був дуже різноманітним. Сполукою з найвищим вмістом 1,21% був лімонен. Серед біциклічних сполук домінуючим був камфен із вмістом 7,77 %. Єдиним представником дитерпенів був неофітадієн із вмістом 2,84 %. Десять сполук хлордифторметанового екстракту лаврового листа були сесквітерпенами. Їх загальний вміст становив 2,9% [175].



Рисунок 3.6. Вміст різних класів сполук в хладоновому екстракті лаврового листа

Відомо, що кисневмісні сполуки мають більший вплив на аромат ефірних олій, ніж монотерпени [291]. У хладоновому екстракті лаврового листа виявлено 16

кисневмісних терпенових сполук (оксиди, спирти, лактони, естери, кетони), сумарна кількість яких становить 40,5% від загального вмісту компонентів. Тому екстракт лаврового листа, отриманий хладоною екстракцією, має гарний аромат. Як показали результати хроматографічного аналізу, домінуючими терпеновими сполуками були оксиди – 1,8-цинеол та каріофіленоксид. Терпенові лактони були представлені трьома сполуками – дегідрозауссуреа лактон, костунлід, еремантин. Два терпенових ефіри – борнілацетат і 4-туен-2альфа-ілацетат були представниками естерів, один – метилхавікол – представником простих ефірів. Встановлено, що хлордифторметановий екстракт містить один терпенкетон – кетон сабіна (0,15%). Екстракт містив незначну кількість ароматичних вуглеводнів, таких як о-симол (0,42%), мента-1,4,8-трієн (0,11%). Єдиним представником алканів був октадекан [175].

Важливими компонентами екстракту були жирні кислоти, цей клас представлений пальмітиною (2,38%), лінолевою (2,30%) та ліноленовою (3,25%) кислотами.

Для підтвердження перспективності запропонованого методу екстрагування було проведено порівняння отриманого хімічного складу хладонових екстрактів з відомими з літературних джерел даними про екстракцією CO<sub>2</sub>. Таке порівняння є доцільним, оскільки тільки екстракція CO<sub>2</sub> за температурним режимом може бути порівняна з екстракцією зрідженими хладачами.

Хімічний профіль хладонового екстракту лаврового листа, відрізнявся від профілю CO<sub>2</sub>-екстракту [292]. Виявлено, що 32 компоненти були селективно екстраговані хлордифторметаном, включаючи пальмітинову, лінолеву та ліноленову кислоти. В обох зразках було визначено 17 компонентів, а саме: 1,8-цинеол, ліналоол, терпінен-4-ол,  $\alpha$ -терпінеол, 4-туен-2альфа-ілацетат, борнілацетат, евгенол,  $\beta$ -елемен, метилелегенол,  $\beta$ -каріофілен,  $\beta$ -селінен,  $\gamma$ -кадинен, спатуленол, каріофіленоксид,  $\beta$ -евдесмол, дегідрозазуреа лактон, еремантин. Істотна відмінність полягала в тому, що в хладоновому екстракті переважали сполуки 1,8-цинеол і камфен, а в CO<sub>2</sub> екстракті – метиллінолеат,  $\alpha$ -терпенілацетат, ліналоол, метилевгенол [175].

Проведено також порівняльний аналіз хімічного складу хлордифторметанового екстракту лаврового листа з екстрактом традиційного методу парової дистиляції [292]. Виявилося, що в обох зразках ідентифіковано 19 сполук. Їх загальний вміст у хладоновому екстракті становив 51,48 %, в екстракті, отриманому перегонкою з водяною парою – 78,69 %. 29 сполук селективно екстрагували хладоном, включаючи жирні кислоти. Сполукою з максимальним вмістом в обох випадках був 1,8-цинеол, інші домінуючі сполуки були різними. Для екстракту парової дистиляції це були ліналоол і  $\alpha$ -терпенілацетат [175].

Таким чином, хладон здатний екстрагувати з лаврового листа широкий спектр неполярних речовин (монотерпени, сесквітерпени, терпеноїди, жирні кислоти). Отримані результати свідчать, що завдяки своєму хімічному складу хлордифторметановий екстракт лаврового листа може бути використаний у харчових технологіях як смакова, консервуюча та збагачувальна добавка [175].

**3.2.2. Визначення вмісту ароматичних речовин.** Згідно методики описаною в 2 розділі було визначено число аромату для екстракту лаврового листа отриманого хладоною екстракцією та наноекстракту. У хладоновому екстракті лаврового листа міститься низка терпенів та ароматичних сполук, включаючи 1,8-цинеолу, ліналоолу, бета-мірцену, лимонену,  $\alpha$ - та  $\beta$ -піненів, камфену,  $\delta$ -3-карену, сабінену,  $\gamma$ -кадінену,  $\alpha$ -терпінеолу, евгенолу. Однією з кількісних метрик для оцінки концентрації летких речовин, що надають сировині та харчовим продуктам відповідного аромату, є число аромату. За результатами проведеного дослідження встановлено, що для хладонового екстракту лаврового листа цей показник становить  $(1122 \pm 20)$  мл  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/100$  г [281].

Відповідно до опублікованих даних [293], кількісна характеристика аромату (число аромату) для водно-спиртового екстракту та наноекстракту, отриманих з лаврового листа за звичайних температур, є ідентичною і фіксується на рівні 234,8 мл  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/100$  г. Таким чином, застосування методики низькотемпературного хладонового вилучення дає змогу отримати кінцевий продукт, в якому концентрація ароматичних сполук перевищує цей показник у 4,8 рази порівняно з екстракційними процесами, що відбуваються при плюсових температурах. Включення хладонового

екстракту лаврового листа навіть у мінімальних дозах, як добавок у харчове виробництво не лише посилить їхній аромат, але й значно підвищить безпечність та оптимізує технологічні аспекти його використання.

**3.2.3. Ключові результати порівняльного аналізу та рекомендації для застосування та подальших досліджень.** Хладонова екстракція дозволяє витягувати широкий спектр біологічно активних речовин, включаючи моно- і сесквітерпени, жирні кислоти, терпеноїди, що робить її більш універсальною у порівнянні з традиційними методами. Висока концентрація кисневмісних терпенів забезпечує винятковий аромат екстракту, що особливо важливо для харчових і косметичних застосувань. Однак хладонова екстракція потребує спеціального обладнання, що дозволяє отримати концентровані та якісні екстракти без використання токсичних розчинників.

В порівнянні з CO<sub>2</sub> та паровою дистиляцією хладонова екстракція забезпечує унікальні результати, комбінуючи переваги високої селективності та насиченості неполярними сполуками.

В результаті проведених досліджень встановлено, що одержаний хладоновий екстракт лаврового листа містив такі класи сполук: терпенові оксиди, монотерпени, жирні кислоти, монотерпеноли, сесквітерпени, феноли, сесквітерпенові лактони, дитерпени, сесквітерпеноли, складні ефіри тощо.

Згідно з отриманими результатами, вміст одинадцяти ідентифікованих речовин перевищував межу 1,5%. домінуючими складовими виявилися: 1,8-цинеол — 27,83%, камфен — 7,65%, сабінен — 4,83%, ліноленова кислота — 3,25%, пальмітинова кислота — 2,38%, 6-етеніл-6- метил-3-метиліден-7-(проп-1-ен-2-іл)гекса-гідро-1-бензофуран-2 (3H)-он — 2,73%, ліолева кислота — 2,30%, α-пінен — 2,09%, β-пінен — 1,89%, неофітадієн — 1,89%, ліналоол — 1,89%. Додатково було зафіксовано п'ять невстановлених сполук, частка яких варіювалася в діапазоні 1,60–2,56% [281].

Таким чином використання хладонових екстрактів у харчовій промисловості в якості смакових і ароматичних добавок завдяки їх високій концентрації терпенів та жирних кислот дозволить підвищити біологічну цінність харчових продуктів. А

застосування екстрактів збагачених біологічно активними комплексами у фармацевтиці сприяє створенню препаратів з антисептичними й протизапальними властивостями, завдяки високому вмісту 1,8-цинеолу. Актуальним стає дослідження стабільності отриманих екстрактів у тривалому зберіганні для підтвердження практичної цінності.

### **3.3. Експериментальні дослідження процесу кріосублімації**

**3.3.1. Теоретична модель процесу кріосублімації.** В публікації [207] дослідники експериментально засвідчили функціональність технології кріосублімаційного розділення (фракціонування), продемонструвавши здатність виділяти фракції з молекулярною масою до 300 атомних одиниць маси (а.о.м.) з природної біологічної сировини. Зокрема, було встановлено хімічний склад десяти водних фракцій, одержаних шляхом сублімації свіжозаморожених квітів олійної троянди та лікарської ромашки, а також фрагментів плаценти людини. Водночас, варто відзначити, що описана робота не містить жодного математичного апарату чи моделі, який би дозволив прогнозувати оптимальні технологічні режими зміни траєкторії «тиск-температура».

Відповідно, основна мета даного дослідження полягає у розробці теоретичних засад для опису процесу кріосублімаційного розділення. Для фундаменту такого підходу ми обрали працю [294], де для аналізу ефективності енергоспоживання сушіння використовувався молекулярно-кінетичний метод.

Оскільки технологія кріосублімаційного розділення біоматеріалів ґрунтується на гіпотезі, що газова суміш, яка утворюється над замороженим біооб'єктом, являє собою складну композицію молекул різного походження (вода, амінокислоти, ефіри, вітаміни, мінеральні компоненти, фрагменти комплексних молекулярних структур), то динаміка зміни як температурного режиму об'єкта, так і тиску у сублімаційній камері, повинна бути залежною від спектра енергетичних рівнів, з яких відбувається сублімація водних молекул. Припустимо, що асоційовані біомолекули розміщені у

певних «потенційних полях», кожне з яких має відмінну енергію зв'язку, що визначається відповідним питомим потенціалом. На противагу цьому, молекули вільної вологи характеризуються «нульовою» (або мінімальною) енергією взаємодії із «сухим каркасом» матеріалу [295].

Отже, вільні молекули вологи, перебуваючи у стані динамічної рівноваги, демонструють «броунівське тепловий рух», яке, згідно з концепцією Альберта Ейнштейна, кількісно описується певним коефіцієнтом дифузії  $D$  [296]:

$$D = \beta kT, \quad (3.2)$$

де  $k$  – постійна Больцмана,

$T$  – термодинамічна температура,

$K; \beta$  – рухливість молекули, що визначається, як співвідношення між швидкістю переміщення молекули та прикладеною до неї силою, і її значення, загалом, залежить від просторових координат.

Рівняння (3.2) було виведено Альбертом Ейнштейном для сценарію, коли молекулярна система перебуває у стані термодинамічної рівноваги, що визначається умовою, коли варіація її вільної енергії  $\delta F = 0$ . Проте, у ситуації, коли молекула розташована в певному потенційному полі, зміна її вільної енергії буде еквівалентна роботі, необхідній для подолання відповідного «потенційного бар'єра». Цей бар'єр, своєю чергою, характеризується питомим потенціалом  $u(x)$ , що припадає на одну молекулу.

Грунтуючись на рівнянні для варіації вільної енергії при довільному переміщенні молекул в умовах динамічної рівноваги, що є характерною для вищеописаного процесу кріосублімаційного фракціонування біоматеріалів, у праці [294] було отримано наступну формулу для коефіцієнта дифузії в присутності потенційного бар'єру:

$$D = \beta(kT - u), \quad (3.3)$$

Аналізуючи отриманий вираз, можна зробити висновок, що за відсутності потенційної взаємодії ( $u = 0$ ) формула (3.3) перетворюється на (3.2), і, отже, максимальний коефіцієнт дифузії відповідає процесу сублімації “вільної” (чистої) води. По мірі зниження парціального тиску газу у капілярах біологічного об’єкту, зростає потенціал взаємодії біомолекул і для певного тиску, що відповідає температурі  $kT_{min} = u(p_{min})$  коефіцієнт дифузії  $D = 0$ , тобто за таких умов неможливо сублімація певних фракцій з енергією зв’язку молекули більшої ніж  $u(p_{min})$ . Для того щоб подолати цей бар’єр треба або знизити тиск у субліматорі, або збільшити температуру об’єкту що сублімується. Саме це передбачає технологія кріосублімаційного фракціонування біоматеріалів.

Отже, рівняння (3.3) є придатним для подальшого застосування у процесі аналізу та обчислення технологічних параметрів кріосублімаційного фракціонування біоматеріалів [295].

**3.3.2. Результати дослідження процесу кріосублімації.** Експериментальні дослідження проводилися з використанням кріосублімаційної установки, яка оснащена трикаскадною низькотемпературною холодильною системою. В результаті зміни параметрів процесу кріосублімації були отримані дані представлені в табл. 3.5.

Таблиця 3.5

**Параметри процесу кріосублімації петрушки**

| Температура<br>об’єкту, °C | Температура<br>об’єкту, K | Тиск, Па | Час кріосублімації, годин |
|----------------------------|---------------------------|----------|---------------------------|
| 1                          | 2                         | 3        | 4                         |
| -20                        | 253                       | 85       | 2                         |
| -20                        | 253                       | 90       | 4                         |
| -20                        | 253                       | 95       | 6                         |
| -20                        | 253                       | 95       | 8                         |
| -15                        | 258                       | 100      | 10                        |
| -10                        | 263                       | 120      | 12                        |
| -5                         | 268                       | 125      | 14                        |

| 1  | 2   | 3   | 4  |
|----|-----|-----|----|
| 0  | 273 | 85  | 16 |
| 5  | 278 | 90  | 18 |
| 15 | 288 | 95  | 20 |
| 25 | 298 | 95  | 21 |
| 35 | 308 | 100 | 22 |
| 42 | 315 | 120 | 24 |
| 45 | 318 | 125 | 26 |

Графік залежності температури від тривалості кріосублімаційного циклу (рис. 3.7) показує, що за низьких температур сублімація проходить швидше, що свідчить про те, що лід у замороженому об'єкті ефективно переходить у пару, мінаючи рідку фазу, що є ключовим аспектом сублімації.

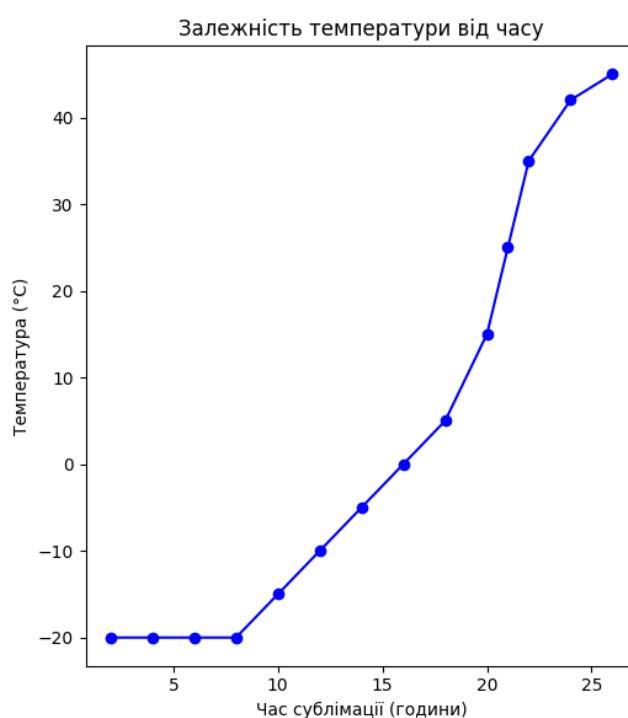


Рисунок 3.7. Графік залежності температури від тривалості кріосублімаційного циклу

Однак з підвищенням температури процес сповільнюється, і час сублімації

значно зростає. Це пов'язано з тим, що в системі потрібно більше енергії для видалення вологи, що залишилася з матеріалу. При цьому високі температури можуть негативно вплинути на збереження термолабільних біологічно активних речовин. Ідеальний баланс між часом і якістю процесу може спостерігатися в діапазоні температур від -20 до 0°C, при якому процес сублімації відбувається за прийнятний час, а активні речовини залишаються в стабільному стані. Таким чином, для ефективної сублімації з мінімальними втратами біологічно активних речовин варто вибирати діапазон температур від -20 до 0°C і тримати тиск на рівні близько 100 Па.

В результаті експерименту отримали такі результати: 16 літрів водної фракції і 3,6 кілограма сухого порошку.

**3.3.3. Результати спектрофотометричного аналізу рідинної фракції кріосублімату.** Для дослідження використовувались результат сублімаційного сушіння з фракціонування топінамбуру. Об'єм отриманої рідкої фракції становив 3,5 л. У сублімаційній камері лишився сухий залишок сировини, призначений для подальшої обробки або екстракції. Маса цієї сухої фракції становила 892,386 г. Рідка фракція, одержана внаслідок кріосублімаційного фракціонування, була безбарвною, прозорою рідиною, позбавленою запаху. Натомість, суха фракція являла собою розсипчастий білий порошок без грудок, який мав ледь відчутний, приємний аромат топінамбура.

Метою дослідження було встановлення кількості інуліну, який залишився у рідинній фракції. Методика визначення інуліну полягала в наступному. Під впливом концентрованого розчину сірчаної кислоти, інулін піддається реакції гідролізу, кінцевим продуктом якого є D-фруктоза. Внаслідок процесу дегідратації (зневоднення) утворюється моносахаридна сполука у 5-оксиметилфурфурол. Далі, зазначена речовина в присутності сірчаної кислоти конденсується з тимолом, формуючи сполуку насиченого червоного відтінку. Саме цей барвник має здатність до абсорбції світла при довжині хвилі 513 нм, що використовується для спектрофотометричного вимірювання (рис. 3.8) [283].

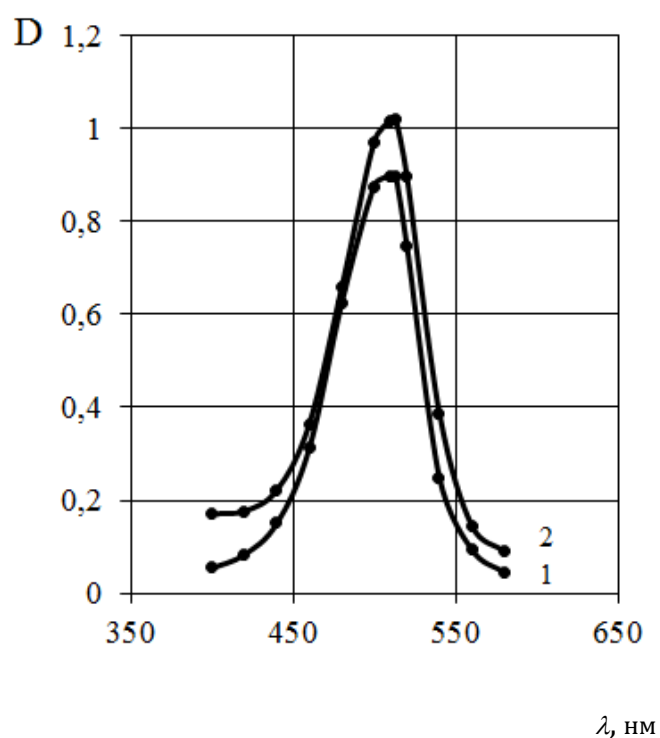


Рисунок 3.8. Спектри поглинання продуктів реакції досліджуваного розчину з тимолом у сильноокислому середовищі: 1 - водний розчину інуліну (контроль); 2 - рідинна фракція отримана криосублімаційним фракціонуванням

Результати кількісного визначення вмісту води та інуліну у досліджуваних зразках наведено у табл. 3.6 [283].

Таблица 3.6.

**Вміст води та інуліну у досліджуваних зразках (n=5, P=0,95)**

| Зразок                                | Вміст води, % | Вміст інуліну, % | Вміст інуліну в перерахунку на суху речовину, % |
|---------------------------------------|---------------|------------------|-------------------------------------------------|
| Свіжий топінамбур сорту «Скороспілка» | 75,3±1,2      | 9,7±0,5          | 39,3                                            |
| Суха фракція (порошок)                | 4,0±0,1       | 54,3 ± 1,6*      | 56,6*                                           |

\*сумарний вміст інуліну та фруктози є ключовим показником.

Відповідно до доступних літературних джерел [297, 298] під впливом низьких температур відбувається часткова деструкція (руйнування) інуліну, в результаті чого утворюється фруктоза.

Зафіксовано, що концентрація вуглеводного комплексу в рідкій фракції досягала  $0,124 \pm 0,004$  г/л. На підставі цієї інформації, орієнтовно 0,9 % від початкової кількості інуліну, що містився в бульбах топінамбура, втрачається разом із сублімованою парою. Тобто саме цю кількість інуліну можна зберегти, якщо проводиться кріосублімаційне фракціонування. Крім того, це дослідження слугує доказом того, що сублімаційне фракціонування є ефективним для вловлювання більшості летких речовин. Ці сполуки можуть бути відібрані шляхом конденсації пари на поверхнях десубліматорів, а потім розділені на фракції з конкретною молекулярною масою. Експериментально підтверджено ефективне вилучення з досліджуваного топінамбура фракції з необхідною концентрацією інуліну, придатної для використання, як харчової чи лікувально-профілактична добавки у харчовій та фармацевтичній промисловості.

В сухій фракції субліматів отримано високий вміст інуліну (понад 50%), що є конкурентним у порівнянні з іншими методами. А низький вміст вологи близько 4,0%, забезпечує довговічність зберігання. Сублімаційне фракціонування забезпечує вловлювання більшості летких компонентів, які зазвичай втрачаються при традиційних методах (наприклад, при гарячій екстракції).

Таким чином кріосублімаційне фракціонування є ефективним методом сушіння топінамбура, який дозволяє отримати суху фракцію з високим вмістом інуліну (56,6%) та рідинну фракцію з якої містить частину вуглеводів у тому числі інуліну. Метод забезпечує мінімальні втрати інуліну і сприяє збереженню летких ароматичних сполук. Отримані результати доводять, що технологія кріосублімації є перспективною для промислового впровадження в харчовій та фармацевтичній індустріях. Подальші дослідження можуть бути спрямовані на підвищення виходу інуліну в сухій фракції та оцінку біоактивності отриманих продуктів.

### **Висновки за розділом 3**

1. Проведено дослідження впливу температури та тиску на вихід екстрактивних

речовин в процесі хладонової екстракції. Визначено енергію активації для процесу екстракції чорного кмину - 15,1 кДж/моль та лаврового листу - 7,5 кДж/моль, що свідчить про більшу екстракційну здатність лавру. Встановлено, що раціональні параметри екстракції для дослідженої сировини лежать у температурному діапазоні 30-35°C і при тиску 1,2-1,3 МПа.

2. Встановлено, що енергія активації є сталою величиною на протязі всього екстракційного циклу, що свідчить про сталість коефіцієнта дифузії не залежно від температури, що дозволяє віднести процес екстрагування зрідженими газами до класичного ізобарно-ізотермічного масообмінного процесу і використовувати цю фізичну модель для отримання відповідної математичної моделі процесу.

3. Проведено хроматографічний аналіз хладонових екстрактів лавра. Ідентифіковано 65 компонентів, де домінуючими компонентами із вмістом понад 2,0 % є 1,8-цинеол, камфен, сабінен, дегідрозасурея лактон, пальмітинова кислота, лінолева кислота, ліноленова кислота.

4. Проведено порівняльний аналіз хімічного складу хладонового екстракту лаврового листа з CO<sub>2</sub>-екстрактом. Виявлено в хладоновому екстракті перевагу сполук 1,8-цинеолу і камфену у порівнянні CO<sub>2</sub>-екстрактом, що підтверджує перевагу хладонової екстракції для створення препаратів з антисептичними й протизапальними властивостями, завдяки високому вмісту 1,8-цинеолу.

5. Проведено порівняльний аналіз числа аромату хладонового екстракту лаврового листа з водно-спиртовим екстрактом та наноекстрактом. Встановлено, що концентрація ароматичних сполук у хладоновому екстракті перевищує ароматоутворюючий показник для водно-спиртового екстракту та наноекстракту у 4,8 рази.

6. Вперше проведено теоретичний аналіз процесу кріосублімаційного фракціонування та встановлено фізичний механізм перебігу цього процесу, який полягає у підтриманні балансу між термодинамічними параметрами (тиском і температурою) та специфічною енергією зв'язку молекул. Запропоновано використовувати модифіковане рівняння дифузії, яке дозволяє теоретично

прогнозувати умови «відсікання» або виділення конкретних фракцій, яке є основою для визначення оптимальних траєкторії «тиск-температура», забезпечуючи вибіркове виділення цінних компонентів (ефірних олій і субліматів) із мінімальними енерговитратами. Експериментально підтверджено існування такого раціонального режиму кріосублімаційного процесу.

7. Проведено спектрофотометричний аналіз рідинної фракції топінамбуру отриманої кріосублімаційним фракціонуванням. Вперше встановлено, що рідинна фракція отримана з конденсованої пари містить вуглеводний комплекс з концентрацією  $0,124 \pm 0,004$  г/л. Це орієнтовно 0,9 % від початкової кількості інуліну, що містився в бульбах топінамбуру, що підтверджує ефективне вилучення фракцій з необхідною концентрацією інуліну, придатної для промислового впровадження в харчову та фармацевтичну індустрію.

## РОЗДІЛ 4

### ТЕОРЕТИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСІВ ЕКСТРАКЦІЇ ЗРІДЖЕНИМИ ХЛАДОНАМИ

#### 4.1. Кінетична модель процесу екстракції зрідженими хладами

Як зазначалось у попередніх розділах технологія екстракції зрідженими газами має декілька специфічних особливостей, які суттєво відрізняють її від традиційних технологій екстракції. Оптимізація цього процесу та його промислове масштабування неможливо без відповідних теоретичних та експериментальних досліджень. Це передбачає складну задачу оптимізації, де цільовими функціями є не лише загальний вихід, а й чистота та фракційний склад екстракту.

Одним з таких важливих напрямків є аналітичне моделювання та експериментальне дослідження кінетики екстрагування, що є незамінним інструментом для розуміння механізмів екстракції. Процес екстрагування є складним фізико-хімічним явищем, що охоплює низку взаємопов'язаних етапів, таких як змочування, набухання, розчинення, хімічна взаємодія, адсорбція, абсорбція та дифузія.

Кінетика екстрагування є багатофакторним процесом, на який впливають численні фактори: обраний спосіб екстрагування та апаратурне оформлення, термодинамічні параметри процесу, тривалість екстрагування, співвідношення екстрагент - сировина, хімічний склад та концентрація екстрагенту, фізико-хімічні особливості сировини.

Існуючі фізико-хімічні моделі, які базуються на законах термодинаміки масоперенесення та хімічної кінетики занадто складні для аналітичного аналізу та оптимізації процесу екстракції. Вони використовують пряме моделювання процесу екстракції в системі тверда фаза – розчинник шляхом розв'язання рівнянь нестационарної дифузії з відповідними граничними та початковими умовами та

урахуванням можливих хімічних реакцій цільової речовини з розчинником [299, 300]. Однак експериментальна перевірка отриманих даних про поля концентрацій у твердій фазі та розчиннику практична неможлива. Тому, як правило, отримані значення нестационарних полів осереднюються за об'ємом твердої фази та розчинника і після цього ці дані порівнюються з експериментальною кінетикою екстракції [301, 302].

Тому існує компроміс між складністю моделі та її практичною застосовністю. Крім моделей, які ґрунтуються на диференціальних рівняннях тепло - масообміну, використовуються більш простіші емпіричні моделі, які складені із залученням експериментальних даних кінетики екстракції. Більш точні феноменологічні моделі вимагають більше даних та обчислювальних ресурсів, тоді як простіші емпіричні моделі можуть бути достатніми для прогнозування та оптимізації в певних діапазонах [303, 304, 305].

Більш прості емпіричні моделі для опису кінетики процесу екстрагування ґрунтуються на регресійному аналізі експериментальних даних та дозволяють визначити певні кінетичні коефіцієнти. Дані про деякі поширені моделі [306] наведено в табл. 4.1.

Таблиця 4.1

### Емпіричні кінетичні моделі

| Кінетична модель           | Кінетичне рівняння<br>(вихід екстракта як<br>функція часу $q(t)$ ) | Лінеаризоване<br>регресійне рівняння                              |
|----------------------------|--------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|
| Параболічна                | $\bar{q} = A_0 + A_1 t^{1/2}$                                      | $\bar{q} = A_0 + A_1 t^{1/2}$                                     |
| Степенева                  | $\bar{q} = B t^n$                                                  | $\ln \bar{q} = \ln B + n \ln t$                                   |
| Гіперболічна (Peleg's)     | $\bar{q} = \frac{C_1 t}{1 + C_2 t}$                                | $\frac{1}{q} = \frac{1}{C_1} \cdot \frac{1}{t} + \frac{C_2}{C_1}$ |
| Модель Єловича (Elovich's) | $\bar{q} = E_0 + E_1 \ln t$                                        | $\bar{q} = E_0 + E_1 \ln t$                                       |

Параболічна модель описує двоступеневий процес екстракції, який полягає у промиванні слабозв'язаного матеріалу, який миттєво вилугується, з подальшим дифузійним вивільненням. У цьому сенсі параметр моделі параболічної дифузії  $A_0$  є коефіцієнтом промивання, а  $A_1$  являє собою константу швидкості дифузії ( $\text{хв}^{-0,5}$ ).

Степенева модель описує механізм екстракції дифузією розчиненої речовини через матеріал, який не набухає. В цьому рівнянні,  $n$  та  $B$  – показник дифузії та константа моделі відповідно. Коли екстракція проводиться з рослинних матеріалів показник  $n < 1$ .

В рівнянні гіперболічної моделі  $C_1$  – швидкість екстракції на початку ( $\text{хв}^{-1}$ ), а  $C_2$  – константа, пов'язана з максимальним виходом в процесі екстракції ( $\text{хв}^{-1}$ ).

В логарифмічній моделі Єловича  $E_0$  та  $E_1$  деякі параметри кінетичного рівняння.

Перевага таких простих емпіричних моделей в тому, що вони є лінійними або такими що лінеаризуються відносно параметрів цих моделей і дозволяють за даними експериментальної кінетики екстракції  $q(t)$  визначити відповідні параметри. Однак основний недолік цих моделей полягає в тому, що отримані коефіцієнти кінетичних рівнянь не містять певного фізичного сенсу, а являють собою тільки параметри ідентифікації “чорної скрині”, яка моделює систему тверда фаза – розчинник. Результати такого моделювання не дозволяють виявляти вплив фізико-хімічних процесів, які впливають на кінетику екстрагування.

Більш перспективним є метод моделювання, який базується на основних законах тепло-масоперенесення, хімічної кінетики, балансових співвідношеннях для відповідних потоків, застосованих для середньоб'ємних значень відповідних фізичних величин. Для спрощення моделювання та отримання аналітичних рішень в цьому разі найчастіше роблять наступні припущення:

1. Цільова речовина міститься виключно у внутрішньому об'ємі твердої частинки сировини. Концентрація цільової речовини вважається постійною за координатою і залежить лише від часу.

2. Концентрація цільової речовини в екстрагенті вважається досить малою порівняно з концентрацією її в межах твердої фази і залежить тільки від часу.

3. Частинка твердої фази має форму кулі.

4. Тверді частинки рівномірно розподілені в розчиннику.

5. Коефіцієнт дифузії в твердій і рідинній фазі є постійним.

6. Основний опір процесу масопередачі зосереджений всередині твердої фази.

7. Найчастіше не враховуються можливі хімічні реакції.

Саме такі припущення використані в класичній кінетичній моделі професора Аксельруда Г.А., яка багаторазово була перевірена експериментально і використовувалась у низці робіт присвячених процесам екстрагування [307, 308]. Відповідне рівняння кінетики екстракції має наступний вигляд

$$\tau = \frac{1}{T} = \frac{1 - 3\phi_0^2 + 2\phi_0^3 + \frac{6}{\varepsilon}(1 - \phi_0) + \frac{2}{Bi}(1 - \phi_0^3)}{1 + \frac{6}{\varepsilon} + \frac{2}{Bi}}, \quad (4.1)$$

де  $\tau$  – поточний час екстрагування;

$T$  – час повного екстрагування;

$\phi_0 = \frac{r_0}{R}$ ;  $r_0$  – радіус внутрішньої ділянки частинки, в якій міститься цільовий

компонент;

$R$  – радіус сферичної частинки;

$Bi = \frac{K \cdot R}{D_M}$  – критерій Біо;

$\varepsilon = \frac{K_r \cdot R}{D_M}$  – критерій хімічної взаємодії;

$D_M$  – коефіцієнт стислої дифузії;

$K_r, K$  – коефіцієнти хімічної реакції і масовіддачі відповідно.

При одержанні рівняння (4.1) прийнято, що фронт концентрації цільової компоненти рухається за радіусом сферичної частинки сировини під дією різниці концентрацій  $\Delta C = C_s - C_1$  ( $C_s$  – концентрація насичення цільового компонента у розчиннику;  $C_1$  – поточна концентрація). Значення безрозмірного радіуса  $\phi_0$  визначають з рівняння матеріального балансу виду:

$$M_0(1 - \phi_0^3) = WC_1,$$

$$\frac{M_0}{W} = \beta,$$

де  $M_0$  – вміст цільового компонента в пористому матеріалі;

$W$  – об'єм екстрагента.

За експериментальними даними кінетики екстракції описана модель дозволяє визначити коефіцієнт ефективної дифузії цільового компоненту в сировині, кінетичний коефіцієнт хімічної реакції (за її наявності).

Подібний підхід до моделювання кінетики наведений в роботі [309]. Модель кінетики екстракції побудована на наближеному розв'язанні рівняння дифузії у плоскому шарі сировини та балансових співвідношеннях для змінювання концентрацій цільової компоненти у сировині та екстрагенті.

$$c_p(\tau) = \frac{K_e V_m \Delta c_p}{(K_e + \beta F_v) V_p} (1 - e^{-K\tau}) + c_{p0}. \quad (4.2)$$

де  $c_p(\tau)$  – поточна концентрація цільового компоненту у розчиннику;

$K_e$  - екстракційний коефіцієнт у твердій фазі;

$K$  – кінетичний коефіцієнт екстракції;

$V_m, V_p$  – об'єми твердої фази та розчинника відповідно;

$\Delta c_p$  – різниця початкової та рівноважної концентрації цільового компоненту у розчиннику;

$c_{p0}$  – рівноважна концентрація цільового компоненту у розчиннику;

$\beta$  – коефіцієнт масовіддачі;

$F_v$  – площа міжфазної поверхні масообміну;

$\tau$  - біжучий час.

Перевагою описаних останніх двох методів моделювання полягає в тому, що за даними регресійного аналізу експериментальних даних кінетики екстрагування можливо отримати всі тепло-масообмінні коефіцієнти і, таким чином, подалі

оптимізувати процес екстракції за режимами його проведення.

В той же час при застосуванні зазначених моделей для опису кінетики екстрагування рослинної сировини в зрідженому газі виявилася одна особливість не врахована в цих рівняннях. Як зазначалось вище, екстракція зрідженими газами відбувається в режимі настоювання, використання великого об'єму фреону не доцільно з економічної та екологічної точки зору, тому при невеликих відношеннях екстрагент - тверда фаза концентрація цільової речовини на міжфазній поверхні та в об'ємі екстрагенту не залишається постійною в часі а поступово збільшується. Сама ця особливість не враховано у рівняннях (4.1) та (4.2).

Як було встановлено у попередньому розділі, енергія активації є сталою величиною на протязі всього екстракційного циклу, що свідчить про сталість коефіцієнта дифузії не залежно від температури, що дозволяє віднести процес екстрагування зрідженими газами до класичного ізобарно-ізотермічного масообмінного процесу і використовувати цю фізичну модель для отримання відповідної математичної моделі процесу.

Скористуємось викладеними вище припущеннями, але додатково будемо враховувати зміну концентрації цільового компонента на міжфазній границі та у розчині з часом, а також будемо вважати, що частинки твердої фази мають довільну форму.

Для цього запишемо рівняння масоперенесення у твердій фазі в інтегральній формі

$$\int \frac{d}{d\tau} c_S dV_S = \int D_{efS} \cdot grad(c_{SF}) dF_S \quad (4.3)$$

де  $c_S$ - концентрація цільового компонента у твердій фазі;

$V_S$  - об'єм твердої фази;

$\tau$  - біжучий час;

$grad(c_{SF})$  – градієнт концентрації цільового компонента на міжфазній поверхні;

$D_{efS}$  - ефективний коефіцієнт дифузії у твердій фазі;

Для окремої частинки після інтегрування для середніх за об'ємом концентрацій і середніх градієнтів на поверхні маємо

$$V \cdot \frac{d}{d\tau} \overline{c_S} = F \cdot D_{efS} \cdot \overline{grad(c_{SF})} \quad (4.4)$$

або

$$\frac{d}{d\tau} \overline{c_S} = \frac{D_{efS}}{R_V} \cdot \overline{grad(c_{SF})}, \quad (4.5)$$

де  $\overline{c_S}$  – середньоб'ємна концентрація цільового компонента у твердій фазі;

$\overline{grad(c_{SF})}$  – середнє значення градієнту концентрації на поверхні частинки;

$R_V$  - відношення об'єму твердої частинки до її поверхні.

Будемо вважати, що основний опір процесу масопередачі зосереджений всередині твердої фази, тому коефіцієнт масопередачі може бути прийнятий рівним коефіцієнту масовіддачі в рідинній фазі. З урахуванням цього для масоперенесення у рідинній фазі та середніх концентрацій цільового компонента маємо наступне рівняння

$$V_L \cdot \left( \frac{d}{d\tau} c_L \right) = -\beta \cdot F_S \cdot (c_{LF} - c_{Lequ}), \quad (4.6)$$

де  $c_L$  – середня концентрація цільового компонента у розчиннику;

$\beta$  - коефіцієнт масовіддачі у рідкій фазі;

$V_L$  – об'єм розчинника;

$c_{LF}$  – концентрація цільового компонента на міжфазній поверхні,

$c_{Lequ}$  – рівноважна концентрація цільового компонента у розчиннику.

Перейдемо до безрозмірних концентрацій у записаних рівняннях. Для цього поділимо рівняння (4.5), (4.6) на густину суміші тверда фаза – розчинник, яка є величина сталою протягом усього процесу.

$$\rho_{SL} = \frac{m_S + m_L}{V_S + V_L} = \frac{m_0}{(V_S + V_L)} = const, \quad (4.7)$$

де  $\rho_{SL}$  – густина системи тверда фаза – розчинник;

$m_S$  – маса цільової речовини в сировині;

$m_L$  – маса цільової речовини в розчиннику;

$m_0$  – початкова маса цільової речовини (в процесі екстрагування;  $m_S$  зменшується, а  $m_L$  збільшується але  $m_S + m_L = m_0 = const$ , як і  $V_S + V_L = const$ );

Тоді концентрації цільового компонента будуть пов'язані з відносною часткою цільової речовини наступними формулами

$$c_S = \rho_{SL} \cdot X_S \cdot (1 + \varphi), \quad (4.8)$$

$$c_L = \rho_{SL} \cdot (1 - X_S) \cdot \left(1 + \frac{1}{\varphi}\right), \quad (4.9)$$

де  $\varphi = V_L/V_S$  – відношення об'ємів розчинник – тверда фаза (обернене відношення  $V_S/V_L$  називають гідромодулем);

$X_S = m_S/m_0$  – частка цільової речовини в твердій фазі;

$X_L = m_L/m_0$ ; – частка цільової речовини в розчиннику при цьому  $X_L = 1 - X_S$ .

З урахуванням співвідношень між концентраціями та безрозмірними частками отримуємо наступні диференціальні рівняння у безрозмірних концентраціях. Для

твердої фази:

$$\frac{d}{d\tau} \overline{X_S} = \frac{D_{efs}}{R_V} \cdot \overline{grad(X_{SF})}. \quad (4.10)$$

Для рідинної фази, з урахуванням (4.8), (4.9):

$$-\frac{d}{d\tau} X_L = \frac{d}{d\tau} X_S = -\frac{1}{R_V \varphi} \cdot \beta \cdot (X_{SF} - X_{sequ}), \quad (4.11)$$

де  $X_{SF}$  – частка цільової речовини на міжфазній поверхні;

$X_{sequ}$  – рівноважна частка цільової речовини у твердій фазі.

Рівняння (4.10), (4.11) містять дві невідомих величини – змінну з часом частку цільової речовини на міжфазній поверхні та змінне середнє значення градієнту концентрації на поверхні частинки.

Середні за об'ємом значення концентрацій залежать від функції розподілу концентрацій за координатами. Будемо розглядати одновимірну задачу із заданим довільним профілем безрозмірних концентрацій  $X(r)$  такого вигляду:

$$X_S(r) = \left[ 1 - \left( \frac{r}{R_V} \right)^n \right] \cdot (X_{Sc} - X_{SF}) + X_{SF}, \quad (4.12)$$

де  $X_{Sc}$  – частка цільової речовини в центрі твердої частинки;

$X_{SF}$  – частка цільової речовини на міжфазній поверхні;

$r$  – поточна координата,

$n$  – показник профілю концентрацій, який залежить від форми твердої частинки.

Виконуючи осереднення профілю концентрацій за координатою  $r$  отримуємо

$$\overline{X_S} = \frac{1}{R_V} \cdot \int_0^{R_V} \left[ 1 - \left( \frac{r}{R_V} \right)^n \right] \cdot (X_{Sc} - X_{SF}) + X_{SF} dr = \frac{X_{SF} + X_{Sc} \cdot n}{n+1}. \quad (4.13)$$

Середнє значення градієнту безрозмірної концентрації на міжфазній поверхні має такий вигляд

$$\overline{grad(X_{SF})} = \frac{d}{dr} \left[ 1 - \left( \frac{r}{R_V} \right)^n \right] \cdot (X_{Sc} - X_{SF}) + X_{SF} = \frac{X_{SF} \cdot n - X_{Sc} \cdot n}{R_V}. \quad (4.14)$$

Виключаючи з рівнянь (4.13), (4.14) величину  $X_{Sc}$ , отримуємо

$$\overline{grad(X_{SF})} = \frac{(X_S - X_{SF}) \cdot (n+1)}{R_V} \quad (4.15)$$

З урахуванням (4.15) перепишемо рівняння масоперенесення (4.10), (4.11) в системі тверда фаза – розчинник для середньоб'ємних значень концентрацій (позначення осереднення над  $X$  надалі не будемо вказувати):

$$\frac{d}{d\tau} X_S = \frac{\Gamma \cdot D_{efS} \cdot (X_S - X_{SF})}{R_V^2}, \quad (4.16a)$$

$$-\frac{d}{d\tau} X_L = \frac{d}{d\tau} X_S = -\frac{1}{R_V \phi} \cdot \beta \cdot (X_{SF} - X_{sequ}). \quad (4.16b)$$

Рівняння (4.16a) описує масоперенесення у твердій фазі, рівняння (4.16b) у розчиннику, де введено позначення для коефіцієнта форми частинки:  $\Gamma = n+1$ . Зауважимо, що в системі рівнянь (4.16a), (4.16 b) всі змінні є функціями часу крім рівноважного значення  $X_{sequ}$ . Порівнюючи праві частини системи рівнянь, знаходимо значення частки цільової речовини на міжфазній поверхні  $X_{SF}$ ,

$$X_{SF} = \frac{R_V X_{sequ} \cdot \beta + D_{efS} \cdot X_S \cdot \phi \cdot \Gamma}{R_V \beta + D_{efS} \cdot \phi \cdot \Gamma} \quad (4.17)$$

Підставляючи (17) в (16а) отримуємо диференціальне рівняння кінетики екстракції у наступному вигляді:

$$\frac{d}{d\tau} X_S = -k_X \cdot (X_S - X_{sequ}), \quad (4.18)$$

де 
$$k_X = \frac{D_{efs} \cdot \Gamma \cdot Bi_m}{R_V^2 (Bi_m + \Gamma \cdot \varphi)}, \quad (4.19)$$

де  $k_X$  – кінетичний коефіцієнт екстракції, 1/с;

$Bi_m = \beta R_V / D_{efs}$  – масообмінне число Біо.

Рішення диференціального рівняння (4.18) за початкової умови  $X_S(0)=1$  має наступний вигляд

$$X_S = (1 - X_{sequ}) \cdot e^{-Fo_m \cdot \frac{\Gamma \cdot Bi_m}{(Bi_m + \Gamma \cdot \varphi)}} + X_{sequ}, \quad (4.20)$$

де  $Fo_m = D_{efs} \tau / R_V^2$  – масообмінне число Фурьє.

Рівняння (4.20) описує кінетику екстрагування в твердій фазі. Відповідно кінетика цільового компоненту в розчиннику описується наступним рівнянням

$$X_L = \chi \cdot \left[ 1 - e^{-Fo_m \cdot \frac{\Gamma \cdot Bi_m}{(Bi_m + \Gamma \cdot \varphi)}} \right], \quad (4.21)$$

де  $\chi = (1 - X_{sequ})$  – рівноважна частка цільової речовини у розчиннику або коефіцієнт вилучення.

Наступним кроком треба врахувати залежність рівноважної концентрації цільової речовини у розчиннику від співвідношення об'ємів рідинної та твердої фази.

Для цього скористаємося законом розподілу Нерста [310], відповідно до якого, у рівноважному стані цільова речовина розподіляється між твердою і рідинною фазою в постійному відношенні. Це відношення для ідеальних систем залежить тільки від температури і природи речовини, а для неідеальних систем, ще від об'ємного співвідношення фаз. В ідеальному випадку константа розподілу за фазової рівноваги

$$\psi = \frac{c_{Lequ}}{c_{Sequ}} = const. \quad (4.22)$$

де  $\psi$  - константа розподілу за фазової рівноваги в системі тверда фаза – розчинник.

Для неідеальних систем ця величина є ще функцією об'ємного співвідношення фаз

$$\psi = \frac{c_{Lequ}}{c_{Sequ}} = f(\phi). \quad (4.23)$$

Розрахуємо зв'язок коефіцієнта вилучення з об'ємним співвідношення рідинної та твердої фаз, якщо система тверда фаза – розчинник ідеальна, тобто  $\psi = const$ . З урахуванням (4.22) маємо

$$\chi = \frac{m_{Lequ}}{m_0} = \frac{(V_L \cdot c_{Lequ})}{(V_L \cdot c_{Lequ} + V_S \cdot c_{Sequ})} = \frac{(V_L \cdot \psi \cdot c_{Sequ})}{[V_L \cdot (\psi \cdot c_{Sequ}) + V_S \cdot c_{Sequ}]}. \quad (4.24)$$

Звідки остаточно отримуємо для коефіцієнта вилучення наступну формулу

$$\chi = \frac{\psi \cdot \phi}{1 + \psi \cdot \phi}. \quad (4.25)$$

За умов багаторазової екстракції коефіцієнт вилучення збільшується, в цьому

випадку формула (4.26) приймає наступний вигляд

$$\chi = \frac{(1+\varphi\cdot\psi)^n - 1}{(1+\varphi\cdot\psi)^n}, \quad (4.26)$$

де  $n$  – число екстракційних циклів.

Врахуємо, що в експерименті вимірюється не коефіцієнт вилучення, а вихід цільового компоненту, тобто відношення маси цільової речовини до маси сировини. Тоді з урахуванням (4.25, 4.26) рівняння кінетики екстрагування в розчиннику (4.21) прийме наступний вигляд

$$\chi_m = \varepsilon_s \cdot \frac{\psi \cdot \varphi}{1 + \psi \cdot \varphi} \cdot \left[ 1 - e^{-F_0 m \cdot \frac{\Gamma \cdot Bi_m}{(Bi_m + \Gamma \cdot \varphi)}} \right], \quad (4.27)$$

де  $\chi_m$  – вихід цільового компоненту відносно маси сировини,  $\varepsilon_s$  – початкова частка цільової речовини у сировині ( $\varepsilon_s = m_0/m$ , де  $m$  – маса сировини),

або за умов багаторазової екстракції

$$\chi_m^{(n)} = \varepsilon_s \cdot \left[ 1 - \frac{1}{(1 + \varphi \cdot \psi)^n} \right] \left[ 1 - e^{-F_0 m \cdot \frac{\Gamma \cdot Bi_m}{(Bi_m + \Gamma \cdot \varphi)}} \right] \quad (4.27a)$$

## 4.2. Теоретичний аналіз впливу фізико-хімічних характеристик на кінетику процесу екстракції зрідженими хладачами

Проаналізуємо отримане рівняння кінетики (4.27). По-перше воно отримано на строгих законах термодинаміки і масообміну і відображає добре відому експоненціальну залежність від часу для виходу цільового компоненту, містить

визначальні числа подібності  $Fo_m$  та  $Bi_m$ , що цілком відповідає точному розв'язанню крайової задачі масообміну за подібних граничних та початкових умов.

По-друге, це рівняння враховує фазову рівновагу в системі цільова речовина - екстрагент через константу розподілу  $\psi$  та відношення фазових об'ємів (гідромодуль). Це, як зазначалось при формулюванні моделі, є особливістю екстрагування зрідженими газами, коли відношення об'ємів екстрагенту та сировини є кінцевим, а концентрація на поверхні твердої фази ні є рівноважною, а постійно збільшується. Як було зазначено вище, існуючі моделі кінетики екстрагування не враховують цю особливість.

По-третє, рівняння (4.27) отримано для частинки твердої фази довільної форми, що враховано коефіцієнтом форми  $\Gamma$  та характерним розміром частинки  $R_V$  – відношенням об'єму частинки до площі її поверхні. Це теж є перевагою отриманого рівняння, бо існуючі моделі кінетики отримані або для частинок сферичної форми, або іншої правильної геометричної форми.

Проаналізуємо граничні випадки кінетики екстракції за рівнянням (4.27) залежно від умов зовнішнього масообміну. За великих чисел Біо ( $Bi_m \gg \psi \cdot \varphi$ ) кінетичний коефіцієнт  $k_x$  залежить тільки від масоперенесення у твердій фазі - ефективного коефіцієнту дифузії ( $Fo_m = D_{efs} \tau / R_V^2$ ), характерного розміру частинок  $R_V$  та коефіцієнту форми  $\Gamma$ .

$$\chi_m = \varepsilon_s \cdot \frac{\psi \cdot \varphi}{1 + \psi \cdot \varphi} \cdot (1 - e^{-\Gamma \cdot Fo_m}). \quad (4.28)$$

За малих  $Bi_m \ll \psi \cdot \varphi$  кінетичний коефіцієнт збільшується із зростанням числа Біо але зменшується із збільшенням співвідношення об'ємів фаз  $\varphi$

$$\chi_m = \varepsilon_s \cdot \frac{\psi \cdot \varphi}{1 + \psi \cdot \varphi} \cdot \left(1 - e^{\frac{-Bi_m \cdot Fo_m}{\varphi}}\right). \quad (4.29)$$

Це також відповідає граничним випадкам за числом Біо у показнику експоненти

для точних рішень рівняння дифузії для тіл правильної геометричної форми, що підтверджує адекватність запропонованої кінетичної моделі екстракції.

Проаналізуємо умови досягнення рівноважного стану в процесі екстракції. Для цього рівняння кінетики екстракції (4.27) запишемо у скороченому вигляді

$$\chi_t = \chi_{max}(1 - e^{-k_X \cdot \tau}) \quad (4.30)$$

де введено позначення:  $\chi_{max} = \varepsilon_S \frac{\psi \cdot \varphi}{1 + \psi \cdot \varphi}$  (4.30a)

Очевидно, що значення максимального виходу цільової речовини  $\chi_{max}$  монотонно зростає зі збільшенням константи розподілу та відношення об'ємів екстрагент – сировина. За великих значень об'єму екстрагенту по відношенню до сировини ( $\psi\varphi \gg 1$ ) максимальний вихід екстракту  $\chi_{max} = \varepsilon_S$ , тобто дорівнює початковому вмісту цільової речовини у сировині. За малих значень ( $\psi\varphi \ll 1$ ) вихід цільової речовини менший і дорівнює  $\chi_{max} = \varepsilon_S \psi \cdot \varphi$ , тобто залежить від константи розподілу та гідромодуля. Це означає, що за малих значень константи розподілу  $\psi$  треба намагатись збільшувати об'єм розчинника для збільшення виходу цільової речовини.

Як впливає з (4.30), рівноважний стан в процесі екстракції настає коли  $\tau \rightarrow \infty$ , але практично при  $k_X \cdot \tau = 3$ , оскільки величина  $(1 - e^{-3} = 0.95)$ , тобто вихід цільового компоненту складає 95% від максимально можливого. Відповідну тривалість екстракції слід вважати раціональною, оскільки, наприклад для досягнення виходу 99% значення дорівнює  $k_X \cdot \tau = 4.6$ , а це означає збільшення тривалості екстрагування в 1.5 рази.

Відповідно до цього визначимо раціональну тривалість екстрагування із умови  $k_X \cdot \tau_{max} = 3$

$$\tau_{max} = \frac{3R_V^2}{D_{efs}} \frac{(Bi_m + \Gamma \cdot \varphi)}{\Gamma \cdot Bi_m} \quad (4.31)$$

Проаналізуємо вплив числа Біо на раціональну тривалість екстрагування. За великих чисел Біо,  $Bi_m \gg \psi \cdot \varphi$ , максимальна тривалість екстрагування залежить тільки від масоперенесення у твердій фазі (ефективного коефіцієнту дифузії  $D_{efs}$ ) та геометрії частинок ( $R_V^2/\Gamma$ ) і не залежить від гідромодуля.

$$\tau_{max} = \frac{3}{\Gamma} \frac{R_V^2}{D_{efs}} \quad (\text{при } Bi_m \rightarrow \infty) \quad (4.32)$$

Тобто зменшити тривалість процесу екстракції можна тільки зменшенням характерного розміру частинок, оскільки коефіцієнт дифузії в твердій фазі в першу чергу залежить від виду сировини і розчинника. Впливати на нього можна тільки збільшуючи температуру, що не доцільно за умов екстрагування зрідженими газами, бо саме низька температура процесу дозволяє зберегти цінні фітохімічні речовини.

За малих чисел Біо  $Bi_m \ll \psi \cdot \varphi$ , максимальна тривалість екстрагування залежить як від масоперенесення у твердій фазі, так і масообміну у рідинній фазі (числа  $Bi_m$ ), а також гідромодуля – при збільшенні величини  $\varphi$  тривалість екстрагування буде збільшуватись.

$$\tau_{max} = \frac{3R_V^2}{D_{efs}} \frac{\varphi}{Bi_m} \quad (\text{при } Bi_m \rightarrow 0) \quad (4.33)$$

Це означає, що за поганих умов зовнішнього масообміну (відсутності примусової циркуляції розчинника) бажано застосовувати менші співвідношення об'ємів екстрагент – сировина, але треба враховувати, що менші значення  $\varphi$  зменшують вихід цільової речовини згідно (4.30а).

Визначимо вплив режимів екстрагування на максимальну швидкість екстракції. Очевидно, що максимальна швидкість екстракції досягається у початковий період за

малих чисел Фур'є. Дійсно, якщо взяти похідну від рівняння кінетики (4.27) в початковий момент часу ( $F_{O_m}=0$ ) маємо для безрозмірної швидкості екстрагування

$$\left( \frac{d}{dF_{O_m}} \chi_m(0) \right)_{max} = \varepsilon_S \cdot \frac{\psi \cdot \varphi}{1 + \psi \cdot \varphi} \cdot \frac{Bi_m \cdot \Gamma}{(Bi_m + \varphi \cdot \Gamma)} \quad (4.34)$$

Як випливає з (4.34) за великих чисел  $Bi_o$  ( $Bi_m \gg \varphi \cdot \Gamma$ ) збільшення об'єму екстрагента до сировини  $\varphi$  збільшує початкову швидкість екстракції, але до певної межі. Якщо  $\psi \cdot \varphi \gg 1$ , то максимальна швидкість екстракції наближається до постійного значення яке дорівнюється  $\varepsilon_S$ . Якщо числа  $Bi_o$  невеликі ( $Bi_m \ll \varphi \cdot \Gamma$ ), то максимальна швидкість екстракції буде зменшуватись із збільшенням гідромодуля. Тобто можливо існування оптимальних режимів за продуктивністю процесу екстрагування.

Для виявлення такого оптимального режиму проаналізуємо кінцеву продуктивність процесу екстрагування за його раціональної тривалості, яка визначається рівнянням (4.31). Цю продуктивність розрахуємо як відношення виходу цільової речовини на відповідний проміжок часу

$$П = \frac{\Delta \chi_m}{\Delta \tau_{max}} = \frac{0.95 \cdot \varepsilon_S \cdot \frac{\psi \cdot \varphi}{1 + \psi \cdot \varphi}}{3 \cdot \frac{R_V^2}{D_{efS}} \cdot \frac{(Bi_m + \Gamma \cdot \varphi)}{\Gamma \cdot Bi_m}} = 0.317 \cdot \frac{D_{efS}}{R_V^2} \cdot \left( \varepsilon_S \cdot \frac{\psi \cdot \varphi}{1 + \psi \cdot \varphi} \right) \cdot \left( \frac{\Gamma \cdot Bi_m}{Bi_m + \Gamma \cdot \varphi} \right) \quad (4.35)$$

де  $П$  – продуктивність процесу екстракції, 1/с (частка цільової речовини,  $\Delta \chi_m$ , яка екстрагувалась за час  $\Delta \tau_{max}$ , коефіцієнт 0,95 враховує вихід цільової речовини за раціональної тривалості екстракції, а величина  $\Delta \tau_{max} = \tau_{max}$ )

Очевидно, що функція  $П(\varphi)$  має максимум. Дорівнюючи похідну від (4.35) нулю маємо

$$0.317 \cdot \frac{D_{efs}}{R_V^2} \cdot \frac{\varepsilon_S \cdot \Gamma \cdot Bi_m \cdot \psi (Bi_m - \varphi^2 \cdot \psi \Gamma)}{(\varphi - \psi + 1)^2 \cdot (Bi_m + \varphi \cdot \Gamma)^2} = 0 \quad (4.36)$$

Звідки отримуємо оптимальне значення відношення об'ємів екстрагент-сировина

$$\varphi_{opt} = \sqrt{\frac{Bi_m}{\psi \Gamma}} \quad (4.37)$$

де  $\varphi_{opt}$  - оптимальне значення відношення об'ємів екстрагент-сировини за якого досягається максимум продуктивності.

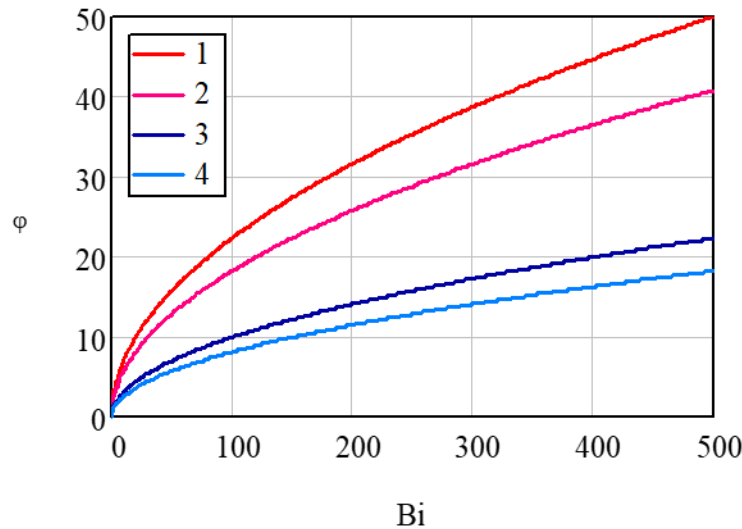


Рисунок 4.1. Розраховані значення оптимального співвідношення розчинник – сировина  $\varphi_{opt}$  в залежності від числа Біо за наступних умов: 1 -  $\psi=0.1$ ,  $\Gamma=2$ ; 2 -  $\psi=0.1$ ,  $\Gamma=3$ ; 3 -  $\psi=0.5$ ,  $\Gamma=2$ ; 4 -  $\psi=0.5$ ,  $\Gamma=3$

Як впливає з рис. 4.1 оптимальне значення гідромодуля сильно залежить від константи фазової рівноваги  $\psi$  та масообмінного числа Біо і слабо змінюється від коефіцієнта форми  $\Gamma$ . Тому для пошуку оптимальних режимів екстракції в першу чергу треба визначити з експериментальних даних величини  $\psi$  та  $Bi_m$ .

Підставимо оптимальне співвідношення об'ємів екстрагент- сировини (4.37) у рівняння (4.35) та отримуємо оптимальну (максимальну) продуктивність процесу екстрагування

$$P_{opt} = 0.317 \cdot \varepsilon_S \frac{DefS}{R_V^2} \cdot \frac{Bi_m \cdot \psi \Gamma \sqrt{\frac{Bi_m}{\psi \Gamma}}}{\left( \psi \sqrt{\frac{Bi_m}{\psi \Gamma}} + 1 \right) \cdot \left( Bi_m + \Gamma \cdot \sqrt{\frac{Bi_m}{\psi \Gamma}} \right)} \quad (4.38)$$

де  $P_{opt}$  - максимально можлива продуктивність за оптимального гідромодуля  $\varphi_{opt}$ .

Як видно з отриманого рівняння оптимальна продуктивність монотонно зростає зі збільшенням числа Біо і за умови  $Bi_m \rightarrow \infty$  досягає свого максимального значення, яке дорівнює

$$Bi_m \lim_{\rightarrow \infty} P_{opt} = 0.317 \cdot \varepsilon_S \frac{DefS}{R_V^2} \quad (4.39)$$

Очевидно, що значення максимальної продуктивності залежить тільки від внутрішнього масоперенесення і геометрії частинок сировини. Це значення використаємо, щоб запровадити коефіцієнт продуктивності процесу екстракції - безрозмірну величину, яка дорівнює відношенню продуктивності до її максимального значення. Поділивши рівняння (4.35) на (4.39), отримуємо

$$K_{\Pi} = \left( \frac{\psi \varphi}{1 + \psi \varphi} \right) \cdot \left( \frac{Bi_m}{Bi_m + \Gamma \cdot \varphi} \right) \quad (4.40)$$

де  $K_{\Pi}$  – безрозмірний коефіцієнт продуктивності процесу екстракції.

Запроваджений коефіцієнт продуктивності процесу екстракції залежить тільки від виду розчинника (коефіцієнт розділення  $\psi$ ), гідромодуля та умов зовнішнього масообміну та змінюється в межах від 0 до 1, тому ще має сенс «коефіцієнта корисної дії» для процесу екстракції, оскільки тільки за нескінченно великої інтенсивності зовнішнього масообміну і нескінченно великого гідромодуля він може досягти одиниці.

На рис. 4.2 побудована залежність коефіцієнту продуктивності екстракції (4.40) від значення гідромодуля для різних чисел Біо. Як видно зі збільшенням числа Біо максимум продуктивності процесу екстракції досягається за більших значень гідромодуля і одночасно збільшується продуктивність процесу екстрагування. Наявність такого максимуму пояснюється протилежним впливом відношення об'ємів розчинник – сировина на продуктивність. З одного боку збільшення величини  $\varphi$  призводить до збільшення виходу цільового компоненту згідно рівняння (4.30а), з іншого боку це призводить до зменшення швидкості екстракції, як впливає з рівняння (4.34)

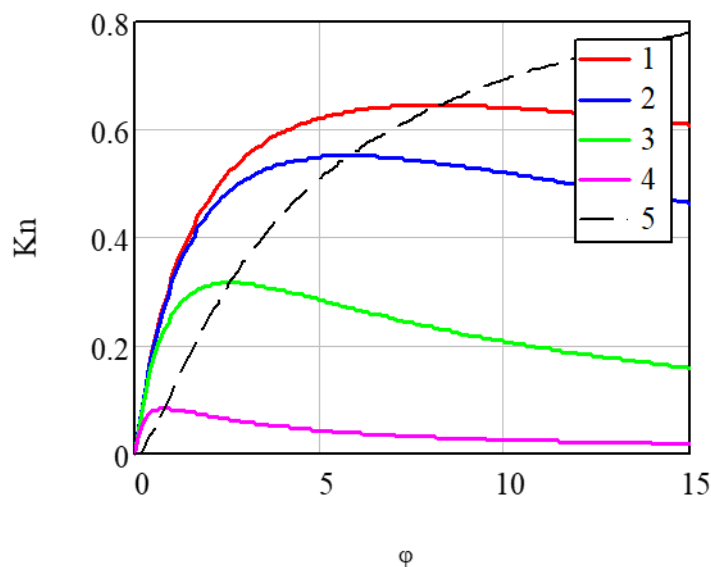


Рисунок 4.2. Коефіцієнт продуктивності екстракції залежно від відношення об'ємів розчинник - сировина  $\varphi$  для різних чисел Біо і сталих значень  $\psi$  та  $\Gamma$ : 1 –  $Bi_m=100$ ; 2 –  $Bi_m=50$ ; 3 –  $Bi_m=10$ ; 4 –  $Bi_m=1$ ; (5 - пунктирною лінією позначено положення максимумів продуктивності)

За умов багаторазової екстракції рівняння для продуктивності теж має максимум, але воно не має аналітичного розв'язку відносно оптимального співвідношення розчинник-сировина, але аналіз показує, що значення  $\phi_{opt}$  за багаторазової екстракції повинно бути меншим, чим розраховане за рівнянням (4.37).

Цей теоретичний результат отримано вперше, що є безпосереднім наслідком запропонованої моделі екстракції зрідженими газами, яка враховує умови фазової рівноваги в системі екстракт-екстрагент за змінної в часі концентрацією цільової речовини в екстрагенті.

Зазвичай значення гідромодуля обирають експериментально, аналізуючи вихід цільового компоненту при збільшенні співвідношення розчинник – сировина. Так наприклад в роботі [310] досліджено вихід екстракту з меленого листя *Artemisia annua* у хладоні HFC134a при зміні гідромодуля від 1:5 до 1:20 та знайдено, що співвідношення 1:20 продемонструвало максимальний вихід цільової речовини.

В іншому дослідженні [311] вивчався вплив гідромодуля в діапазоні від 1:5 до 1:50 для 5-ти різних розчинників на процес екстрагування пагонів виноградної лози. Встановлено, що максимальний вихід екстракту ресвератролу спостерігається при гідромодулі 1:44. Також визначено, що максимальна продуктивність екстрагування в режимі мацерації відповідає часу екстрагування 96 годин, а при подальшому збільшенні тривалості процесу в 3 рази вона зменшується в 4 рази.

Таким чином даними незалежних дослідників експериментально підтверджується наявність оптимального співвідношення розчинник - сировина та оптимальної продуктивності екстрагування, що співпадає з аналітичними рішеннями отриманими в рамках запропонованої моделі екстрагування. Це особливо важливо у випадку екстракції зрідженими хладонами, оскільки збільшення об'єму розчинника та часу екстрагування збільшує енерговитрати на його зрідження та наступного випаровування в циклі регенерації. Тому запропонований коефіцієнт продуктивності процесу екстракції (4.40), максимум якого за оптимального співвідношення об'ємів розчинник – сировина забезпечує максимум продуктивності процесу екстрагування,

є одночасно показником енергоефективності процесу екстрагування зрідженими хладачами,

#### **4.3. Застосування кінетичної моделі екстракції зрідженими хладачами для регресійного аналізу експериментальних даних**

Ще однією з переваг запропонованої моделі екстрагування є те, що отримані аналітичні рівняння дозволяють за експериментальними даними кінетики екстрагування знайти всі фізичні величини, які впливають на ефективність реалізації процесу екстрагування.

Представимо рівняння (4.30) у лінійаризованому вигляді

$$-\ln\left(1 - \frac{\chi_m(\tau)}{\chi_{max}}\right) = k_X \tau \quad (4.41)$$

Відношення поточного виходу цільової речовини  $\chi_m(\tau)$  до її максимального виходу  $\chi_{max}$  відомо з експериментальних даних. Таким чином кут нахилу прямої (4.41) є кінетичним коефіцієнтом  $k_X$ .

На другому етапі аналізу можна застосувати процедуру нелінійного регресійного аналізу безпосередньо до рівняння (4.30) та уточнити значення коефіцієнтів  $\chi_m$  та  $k_X$ .

Наступним етапом регресійного аналізу є визначення коефіцієнтів масообміну. Якщо отримана кінетика екстрагування за різних значень гідромодуля і сталої геометрії частинок сировини, то рівняння (4.19) для кінетичного коефіцієнту представимо у такому вигляді

$$\frac{1}{k_X(\varphi)} = \frac{R_V^2}{D_{effS} \cdot \Gamma} + \frac{R_V^2}{D_{effS}} \cdot \frac{\varphi}{Bi_m} \quad (4.42)$$

За сталих коефіцієнтів масообміну і геометрії частинки ця залежність є лінійною відносно відношення об'ємів розчинника та сировини  $\varphi$ .

$$\frac{1}{k_X} = a_1 + a_2 \cdot \varphi, \quad (4.43)$$

де  $a_1$  та  $a_2$  – регресійні коефіцієнти.

Якщо апроксимувати експериментальну залежність кінетичного коефіцієнта екстракції рівнянням (4.43) за різного гідромодуля, то можна визначити коефіцієнти масообміну за відомої геометрії частинок ( $R_V$ ,  $\Gamma$ ) з наступних формул

$$D_{effS} = \frac{R_V^2}{\Gamma \cdot a_1}, \quad (4.44)$$

$$Bi_m = \frac{\Gamma \cdot a_1}{a_2}. \quad (4.45)$$

Якщо в експерименті отримано залежність кінетичного коефіцієнта як функції розміру частинок сировини за сталого значення  $\varphi$ , то з рівняння (4.19) маємо

$$\frac{1}{k_{X(R_V)}} = \frac{1}{D_{effS} \cdot \Gamma} \cdot R_V^2 + \frac{\varphi}{\beta} \cdot R_V \quad (4.46)$$

Що відповідає лінійному регресійному рівнянню

$$\frac{1}{k_X} = a_3 \cdot R_V^2 + a_4 \cdot R_V \quad (4.47)$$

Звідки можна отримати значення коефіцієнту масовіддачі та коефіцієнту ефективної дифузії цільової речовини в твердій фазі

$$\beta = \frac{\varphi}{a_4} \quad (4.48)$$

$$D_{efS} = \frac{1}{a_3 \cdot \Gamma} \quad (4.49)$$

Якщо в експерименті отримано дані про кінетику екстрагування одночасно для різних значень характерного розміру частинок та різного гідромодуля, то маємо наступне рівняння для кінетичного коефіцієнта

$$\frac{1}{k_{X(R_V, \varphi)}} = \frac{1}{D_{efS} \cdot \Gamma} \cdot R_V^2 + \frac{1}{\beta} \cdot \varphi \cdot R_V \quad (4.50)$$

Що відповідає лінійному регресійному рівнянню

$$\frac{1}{k_X} = a_5 \cdot R_V^2 + a_6 \cdot \varphi \cdot R_V \quad (4.51)$$

Звідки отримуємо зв'язок регресійних коефіцієнтів з масообмінними коефіцієнтами

$$D_{efs} = \frac{1}{a_5 \cdot \Gamma} \quad (4.52)$$

$$\beta = \frac{1}{a_6} \quad (4.53)$$

На останньому етапі апроксимації експериментальних даних всі масообмінні характеристики можна уточнити застосувавши процедуру нелінійного регресійного аналізу безпосередньо до рівняння (4.19), яке можна представити в такому вигляді

$$k_{X(R_V, \varphi)} = \frac{D_{efs}}{R_V^2} \cdot \frac{1}{\left(\frac{1}{\Gamma} + \frac{1}{Bi_m} \cdot \varphi\right)} \quad (4.54)$$

$$k_X = \frac{a_7}{R_V^2} \cdot \frac{1}{a_8 + a_9 \cdot \varphi} \quad (4.55)$$

де всі регресійні коефіцієнти  $a_7$ ,  $a_8$ ,  $a_9$  пов'язані з величинами  $D_{efs}$ ,  $\Gamma$ ,  $Bi_m$ .

Якщо отримати експериментальну залежність для виходу цільової речовини  $\chi_m$  залежно від відношення об'ємів розчинник-сировина  $\varphi$ , то можна знайти константу розподілу фазової рівноваги  $\psi$  та вміст цільової речовини у сировині  $\varepsilon_S$ . Як слідкує з (4.30a)

$$\frac{1}{x_{max}} = \frac{1}{\varepsilon_S} + \frac{1}{\psi \cdot \varepsilon_S} \frac{1}{\varphi} \quad (4.56)$$

$$\frac{1}{x_{max}} = a_{10} + a_{11} \frac{1}{\varphi} \quad (4.57)$$

Звідки отримуємо параметри фазової рівноваги

$$\varepsilon_S = \frac{1}{a_{10}}, \quad (4.58)$$

$$\psi = \frac{a_{10}}{a_{11}}. \quad (4.59)$$

Таким чином запропонована модель кінетики екстрагування дозволяє дослідити вплив всіх фізичних факторів та режимів процесу шляхом регресійного аналізу експериментальних даних, що є потужним інструментом для вивчення механізмів екстракції та пошуку оптимальних умов проведення екстрагування зрідженими газами.

#### **4.4. Перевірка адекватності кінетичної моделі процесу екстракції зрідженими хладачами**

В даному розділі наведено результати аналізу експериментальних даних процесу хладонової екстракції досліджених об'єктів шляхом регресійного аналізу даних за методикою описаною у попередньому розділі.

**4.4.1. Аналіз даних за одноразового екстрагування пряно-ароматичної сировини у хладоні R406A.** На рис. 4.3 – 4.6 представлені експериментальні данні дослідження кінетики екстракції амаранту, чорного кмину, коріандру та лавру за одноразової екстракції – точками позначено експериментальні дані, суцільними лініями - апроксимація отриманим кінетичним рівнянням (4.27).

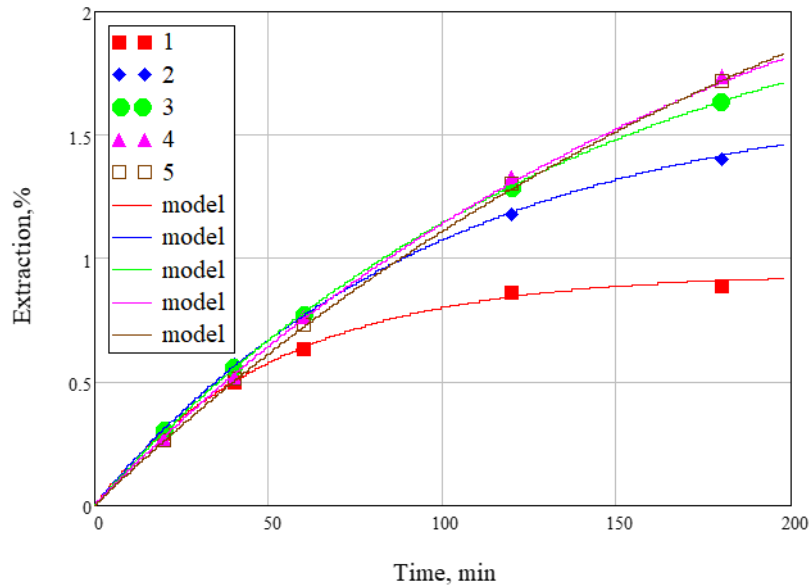


Рисунок 4.3. Кінетика екстрагування амаранту за одноразової екстракції залежно від співвідношення розчинник - сировина: 1 –  $m_L/m_0 = 0,5$  ( $\varphi = 0,55$ ); 2 –  $m_L/m_0 = 1,0$  ( $\varphi = 1,09$ ); 3 –  $m_L/m_0 = 1,5$  ( $\varphi = 1,64$ ); 4 –  $m_L/m_0 = 2,0$  ( $\varphi = 2,19$ ); 5 –  $m_L/m_0 = 2,5$  ( $\varphi = 2,73$ ).

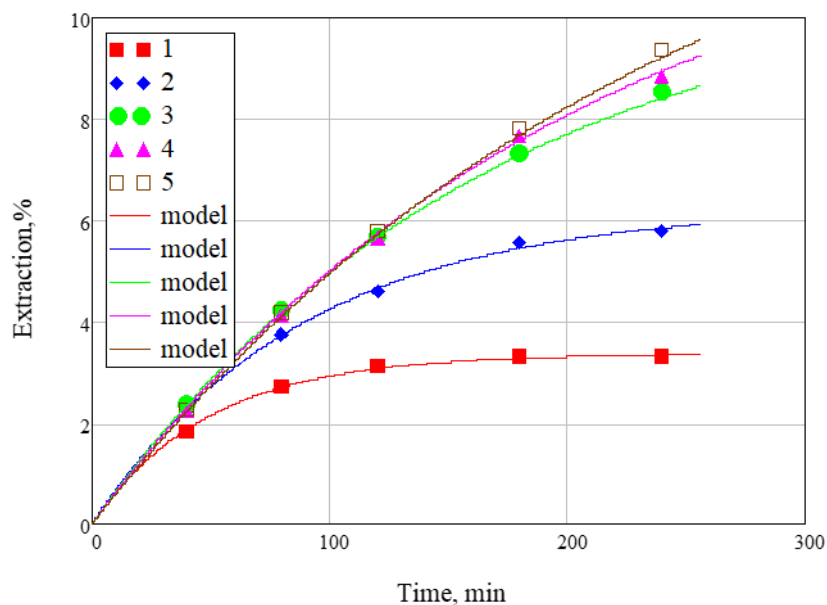


Рисунок 4.4. Кінетика екстрагування чорного кмину за одноразової екстракції залежно від співвідношення розчинник - сировина: 1 –  $m_L/m_0 = 0,5$  ( $\varphi = 0,55$ ); 2 –  $m_L/m_0 = 1$  ( $\varphi = 1,09$ ); 3 –  $m_L/m_0 = 2$  ( $\varphi = 2,19$ ); 4 –  $m_L/m_0 = 2,5$  ( $\varphi = 2,73$ ); 5 –  $m_L/m_0 = 3$  ( $\varphi = 3,28$ ).

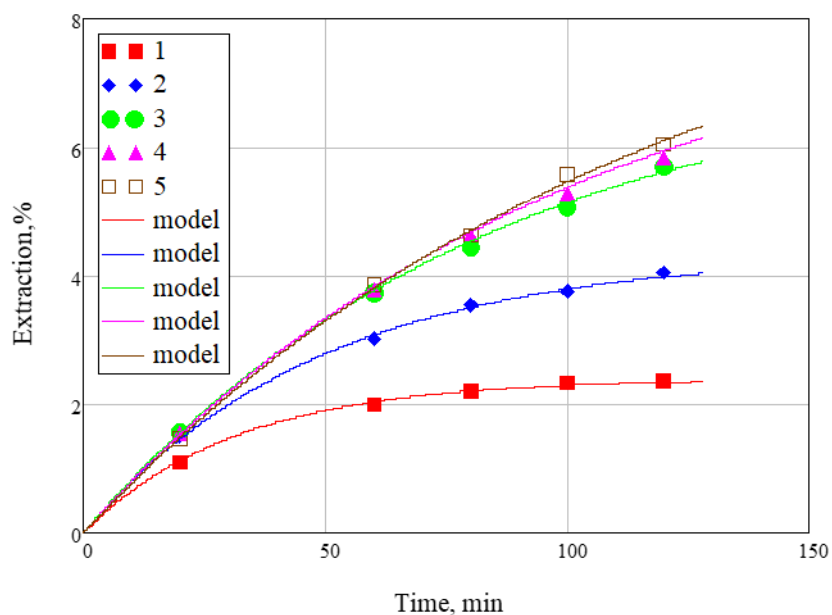


Рисунок 4.5. Кінетика екстрагування коріандру за одноразової екстракції залежно від співвідношення розчинник - сировина: 1 –  $m_L/m_0 = 0,5$  ( $\varphi=0,55$ ); 2 –  $m_L/m_0 = 1$  ( $\varphi=1,09$ ); 3 –  $m_L/m_0 = 2$  ( $\varphi=2,19$ ); 4 –  $m_L/m_0 = 2,5$  ( $\varphi=2,73$ ); 5 –  $m_L/m_0 = 3$  ( $\varphi=3,28$ ).

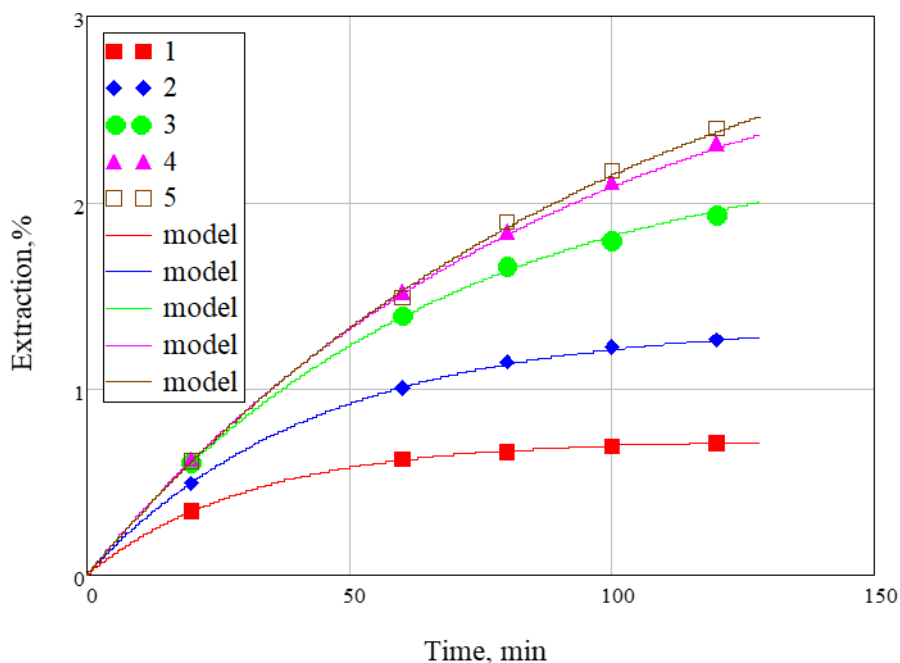


Рисунок 4.6. Кінетика екстрагування лавру за одноразової екстракції залежно від співвідношення розчинник - сировина: 1 –  $m_L/m_0 = 0,5$  ( $\varphi=0,55$ ); 2 –  $m_L/m_0 = 1$  ( $\varphi=1,09$ ); 3 –  $m_L/m_0 = 2$  ( $\varphi=2,19$ ); 4 –  $m_L/m_0 = 3$  ( $\varphi=3,28$ ); 5 –  $m_L/m_0 = 3,5$  ( $\varphi=3,83$ ).

Похибка апроксимації даних наведених на рис. 4.3-4.6 рівнянням (4.27) складає в середньому 1,0...1,4 %, що підтверджує адекватність запропонованої моделі кінетики екстрагування.

Загальною властивістю кінетики екстрагування є зменшення швидкості екстракції з часом внаслідок зменшення різниці концентрацій екстрагент- екстракт. Максимальна швидкість має місце у перші 40-60 хвилин екстрагування. Зі збільшенням співвідношення розчинник - сировина вихід екстракту майже не збільшується (криві 4,5 на рис. 4.3-4.6 практично співпадають). Це є наслідком встановлення фазової рівноваги в системі екстракт-екстрагент за певного співвідношення фаз. Відповідні данні наведено на рис. 4.7.

Як впливає з наведених даних при певному масовому співвідношенні розчинник – сировина вихід екстракту практично не залежить від об'єму розчинника. Для амаранту та лавру це співвідношення  $m_L/m_0 > 2$ , для чорного кмину та коріандру  $m_L/m_0 > 2,5$ .

Вихід екстракту з сировини залежить від початкового вмісту цільового компонента у відповідній сировині. Як видно з рис. 4.7 найбільший вихід екстракту спостерігається для чорного кмину (9%) та коріандру (6%), найменший для екстракту з амаранту та лавру (~2%).

За результатами регресійного аналізу наведених кінетичних кривих екстрагування були визначенні всі масообмінні характеристики дослідженої сировини. Цей аналіз проводився за методикою описаною у розділі 4.3. Відповідні дані наведено у таблиці 4.2.

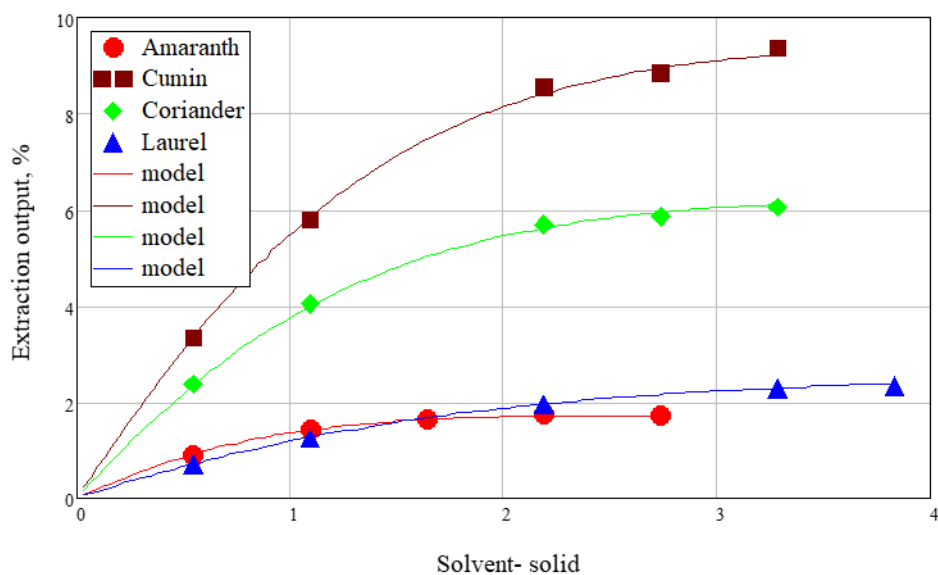


Рисунок 4.7. Графік фазової рівноваги в системі екстрагент (сировина) – хладон R406A за одноразової екстракції.

Таблица 4.2.

**Масообмінні характеристики дослідженої рослинної сировини при екстрагуванні у хладоні R406**

| Сировина    | Характерний розмір частинок, $R_V$ , м | Масообмінні коефіцієнти |        |                      |          | Константи рівняння фазової рівноваги |                     |
|-------------|----------------------------------------|-------------------------|--------|----------------------|----------|--------------------------------------|---------------------|
|             |                                        | $D_{efS}$ , $m^2/c$     | $Bi_m$ | $\beta$ , м/с        | $\Gamma$ | $\psi$                               | $\varepsilon_S$ , % |
| Амарант     | $2 \cdot 10^{-4}$                      | $3,47 \cdot 10^{-11}$   | 1,36   | $3,93 \cdot 10^{-8}$ | 3,06     | 0,23                                 | 8,33                |
| Чорний кмин | $2,5 \cdot 10^{-4}$                    | $4,7 \cdot 10^{-11}$    | 0,42   | $5,81 \cdot 10^{-8}$ | 2,26     | 0,14                                 | 45,9                |
| Коріандр    | $3 \cdot 10^{-4}$                      | $3,47 \cdot 10^{-11}$   | 1,35   | $1,57 \cdot 10^{-7}$ | 3,06     | 0,2                                  | 24,1                |
| Лавр        | $3,5 \cdot 10^{-4}$                    | $3,05 \cdot 10^{-11}$   | 2,65   | $2,63 \cdot 10^{-7}$ | 3,48     | 0,15                                 | 9,48                |

Як слідкує з даних таблиці найбільший коефіцієнт дифузії має місце при екстрагуванні чорного кмину, найменший при екстрагуванні лавру. Для амаранту та коріандру коефіцієнт дифузії виявився однаковим. Слід зазначити що максимальний та мінімальний коефіцієнти дифузії для досліджених зразків рослинної сировини

відрізняються приблизно на 40%.

Масообмінне число  $Bi$  порядку одиниці означає, що процес екстрагування відбувається в низько інтенсивному режимі мацерації, що відповідає умовам експериментальної установки. Це також підтверджується значенням коефіцієнту форми  $\Gamma \approx 3$ , тобто квадратичному профілю концентрації цільового компонента у сировині в процесі екстрагування.

Коефіцієнт масовіддачі у рідкій фазі  $\beta$  корелює з коефіцієнтом дифузії, що відомо з теорії тепло-масообміну. Отримані значення  $\beta$  є відповідними тільки умовам, які були реалізовані в експериментальній екстракційній установці, а саме режим мацерації у зрідженому хладоні R406A.

Отримані значення для констант розподілу фазової рівноваги  $\psi$  у досліджених системах екстрагент-екстракт вказують на те, що найбільшу екстракційну здатність мають амарант ( $\psi=0,23$ ) та коріандр ( $\psi=0,2$ ), тобто для цих речовин концентрація екстракту у розчиннику приблизно в 1,5 рази більше за тих самих об'ємів розчинника ніж для чорного кмину ( $\psi=0,14$ ) та лавру ( $\psi=0,15$ ).

За результатами регресійного аналізу було також визначено початковий вміст цільової речовини у сировині  $\varepsilon_s$ . Ця величина є асимптотою кривої фазової рівноваги при  $\varphi \rightarrow \infty$ . Як видно з порівняння з таблиці величина  $\varepsilon_s$  у декілька разів більше максимальних значень виходу екстракту за умов одноразової екстракції. Як впливає з проведеного вище теоретичного аналізу вихід цільової речовини можна збільшити за умов багаторазової екстракції.

**4.4.2. Аналіз даних за багаторазового екстрагування пряно-ароматичної сировини у хладоні R406A.** Було проведено серію експериментів по впливу числа циклів екстрагування та співвідношенні розчинник – сировина. Ідея багаторазового екстрагування полягає в тому, що коефіцієнт вилучення екстрактивних речовин зростає зі збільшенням кількості циклів  $n$  (рівняння 4.27а). При цьому тривалість одного циклу обиралась в межах 40...60 хвилин, оскільки при більшій тривалості екстрагування вихід екстракту збільшувався незначно, як впливає з аналізу даних кінетики одноразової екстракції, наведених у попередньому розділі. Відповідні

результати наведено на рис. 4.8 - 4.11.

Добре видно, що збільшення числа циклів від  $n=1$  до  $n=5$  збільшує вихід екстракту з дослідженої рослинної сировини в 6...7 разів, що свідчить про доцільність застосування режиму багаторазової екстракції. Причому залежність виходу цільової речовини від числа циклів практично лінійна.

В той же час, як слідкує з отриманих даних, існує максимум виходу екстракту при певному співвідношенні об'ємів розчинник-сировина. Так наприклад, масове співвідношення розчинник - сировина  $m_L/m_0 = 1,5...2$  забезпечує більший вихід амарантової олії у всьому діапазоні дослідженої кількості циклів за багаторазової екстракції ( $n = 1...5$ ).

Для інших зразків пряно-ароматичної сировини також видно, що збільшення співвідношення об'ємів розчинник-сировина не збільшує вихід екстракту за багаторазової екстракції (рис. 4.9 - 4.11.)

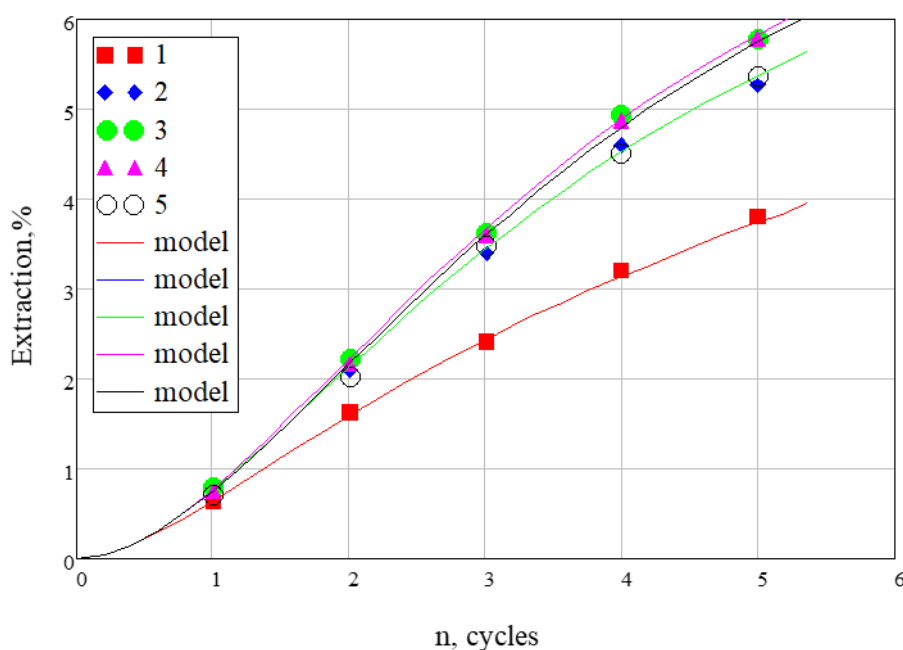


Рисунок 4.8. Вихід екстракту з амаранту залежно від числа циклів та співвідношення розчинник – сировина: 1 –  $m_L/m_0 = 0,5$  ( $\varphi = 0,55$ ); 2 –  $m_L/m_0 = 1,0$  ( $\varphi = 1,09$ ); 3 –  $m_L/m_0 = 1,5$  ( $\varphi = 1,64$ ); 4 –  $m_L/m_0 = 2,0$  ( $\varphi = 2,19$ ); 5 –  $m_L/m_0 = 2,5$  ( $\varphi = 2,73$ ) (тривалість циклу 60 хв., розчинник R406A)

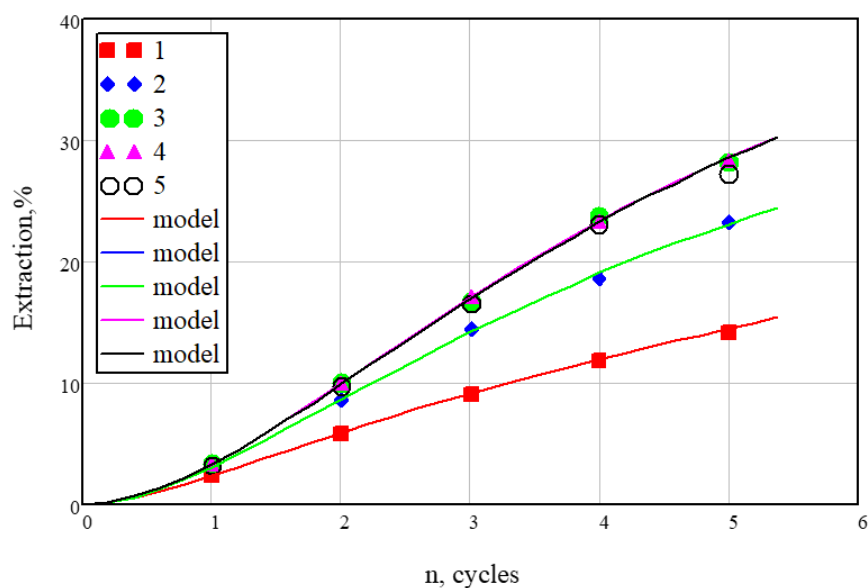


Рисунок 4.9. Вихід екстракту з чорного кмину залежно від числа циклів та співвідношення розчинник – сировина: 1 –  $m_L/m_0 = 0,5$  ( $\varphi = 0,55$ ); 2 –  $m_L/m_0 = 1$  ( $\varphi = 1,09$ ); 3 –  $m_L/m_0 = 2$  ( $\varphi = 2,19$ ); 4 –  $m_L/m_0 = 2,5$  ( $\varphi = 2,73$ ); 5 –  $m_L/m_0 = 3$  ( $\varphi = 3,28$ ) (тривалість циклу 60 хв., розчинник R406A)

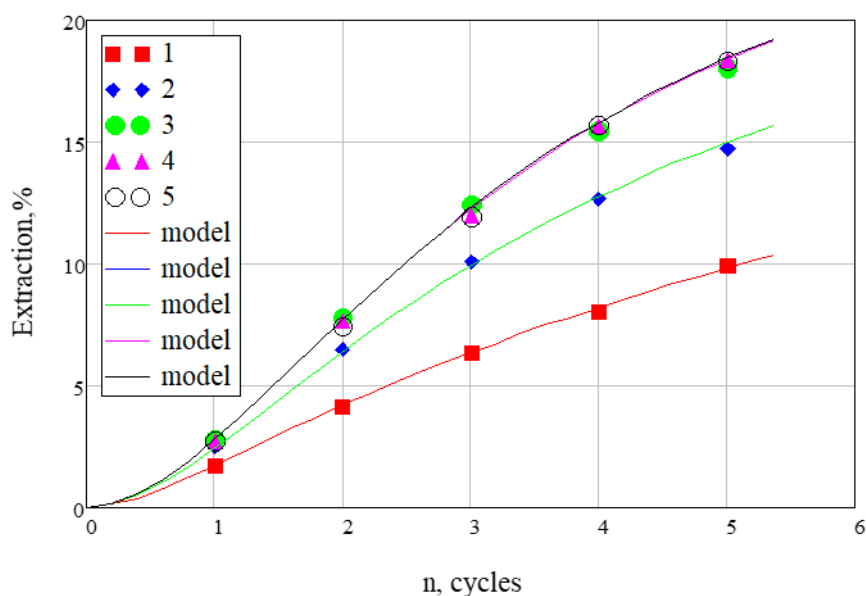


Рисунок 4.10. Вихід екстракту з коріандру залежно від числа циклів та співвідношення розчинник – сировина: 1 –  $m_L/m_0 = 0,5$  ( $\varphi = 0,55$ ); 2 –  $m_L/m_0 = 1$  ( $\varphi = 1,09$ ); 3 –  $m_L/m_0 = 2$  ( $\varphi = 2,19$ ); 4 –  $m_L/m_0 = 2,5$  ( $\varphi = 2,73$ ); 5 –  $m_L/m_0 = 3$  ( $\varphi = 3,28$ ) (тривалість циклу 40 хв., розчинник R406A)

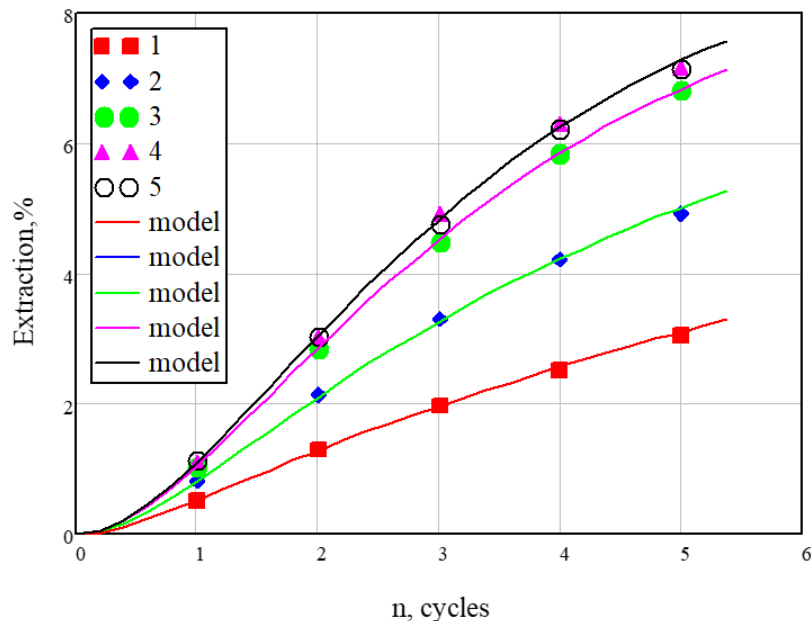


Рисунок 4.11. Вихід екстракту з лавру залежно від числа циклів та співвідношення розчинник – сировина: 1 –  $m_L/m_0 = 0,5$  ( $\varphi=0,55$ ); 2 –  $m_L/m_0 = 1$  ( $\varphi=1,09$ ); 3 –  $m_L/m_0 = 2$  ( $\varphi=2,19$ ); 4 –  $m_L/m_0 = 3$  ( $\varphi=3,28$ ); 5 –  $m_L/m_0 = 3.5$  ( $\varphi=3,83$ ) (тривалість циклу 40 хв., розчинник R406A)

В той же час треба враховувати, що зі збільшенням числа циклів зростає тривалість процесу екстракції, якщо загальна тривалість одного циклу 60 хвилин, то відповідно 5 циклів - 300 хвилин. Тому треба проаналізувати продуктивність екстракційного циклу залежно від кількості циклів. Як було показано у розділі 4.2 існує оптимальна (максимальна) продуктивність екстрагування за певного співвідношення тривалості процесу та співвідношення розчинник – сировина.

Експериментальне значення продуктивності розраховувалось за формулою:

$$\text{Продуктивність} = \text{Вихід екстракту} / (\text{число циклів } n).$$

Теоретична продуктивність у багаторазовому процесі екстрагування розраховувалась за рівнянням, яке впливає з (4.27a)

$$Productivity = \frac{\varepsilon_S}{n} \cdot \left[ 1 - \frac{1}{(1 + \varphi \cdot \psi)^n} \right] \cdot \left[ 1 - e^{-n \cdot \Delta F_0 m \cdot \frac{\Gamma \cdot Bim}{(Bim + \Gamma \cdot \varphi)}} \right] \quad (4.60)$$

де  $\Delta F_0 m$  – масообмінне число Фурьє розраховано за тривалістю одного екстракційного циклу.

Відповідні дані наведено на рисунках 4.12 - 4.15. Похибка апроксимації даних продуктивності процесу багаторазової екстракції рівнянням (4.60) складає в середньому 1,2...1.5 %

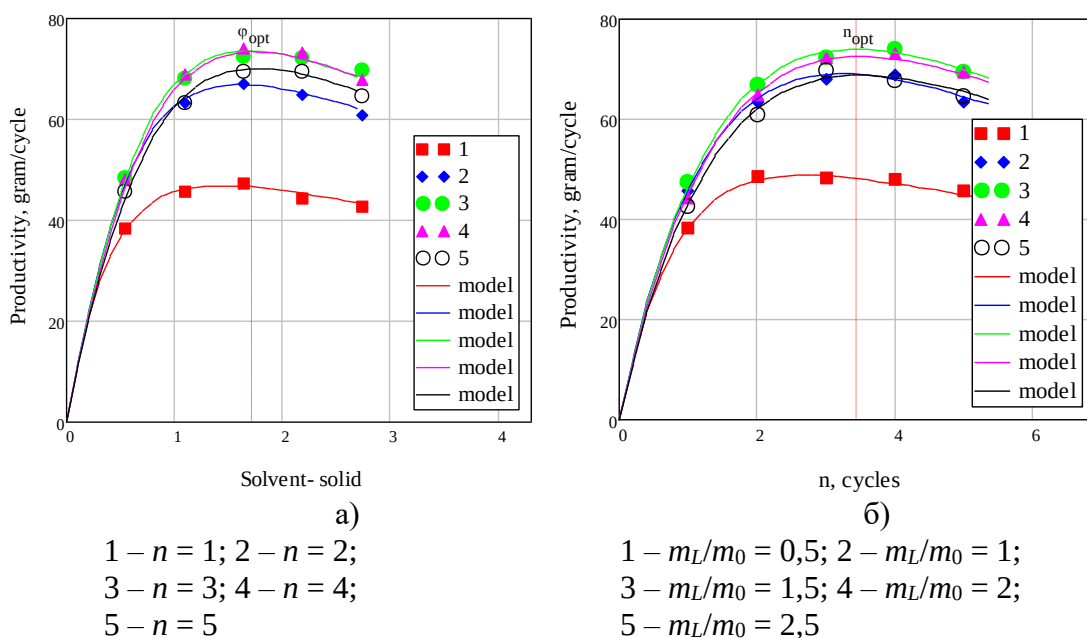


Рисунок 4.12. Продуктивність процесу багаторазової екстракції амаранту (грам екстракту за цикл) залежно: а) - від числа циклів ( $n$ ); б) - масового співвідношення розчинник – сировина ( $m_L/m_0$ )

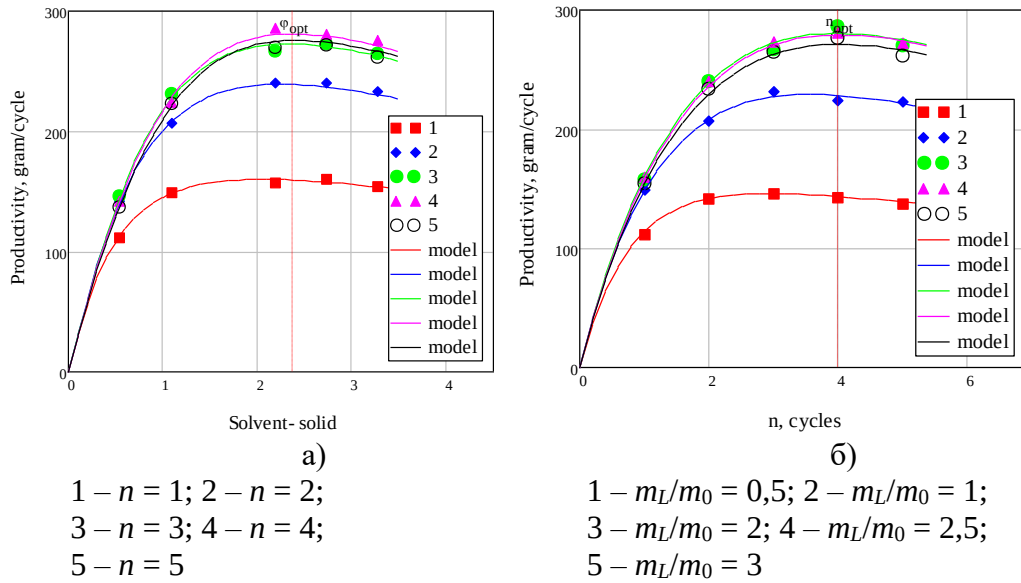


Рисунок 4.13. Продуктивність процесу багаторазової екстракції чорного кмину (грам екстракту за цикл) залежно: а) - від числа циклів ( $n$ ); б) - масового співвідношення розчинник – сировина ( $m_L/m_0$ )

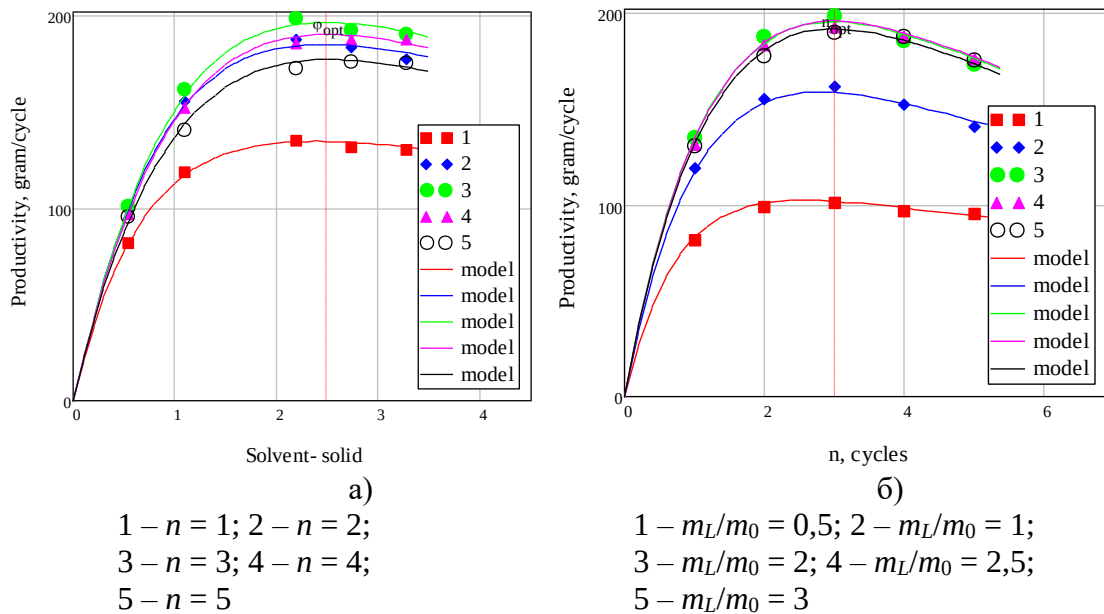


Рисунок 4.14. Продуктивність процесу багаторазової екстракції коріандру (грам екстракту за цикл) залежно: а) - від числа циклів ( $n$ ); б) - масового співвідношення розчинник – сировина ( $m_L/m_0$ )

На наведених графіках позначено положення оптимальної (максимальної продуктивності) процесу багаторазового екстрагування пряно-ароматичної сировини у зрідженому хладоні R406A. Оптимальні значення числа циклів ( $n_{opt}$ ) та об'ємного співвідношення розчинник – сировина ( $\varphi_{opt}$ ) були розраховані шляхом пошуку максимуму функції продуктивності (рівняння 4.60). Ця задача вирішувалась з використанням стандартних процедур в системі Mathcad

З наведених результатів випливає, що оптимальними режимами багаторазової екстракції в хладоні R406A є наступні: для амаранту  $\varphi_{opt} = 1,7$ ;  $n_{opt} = 3,4$ ; для чорного кмину  $\varphi_{opt} = 2,4$ ,  $n_{opt} = 4$ ; для коріандру  $\varphi_{opt} = 2,5$ ;  $n_{opt} = 3,0$ ; для лавру  $\varphi_{opt} = 3,5$ ;  $n_{opt} = 3,0$ .

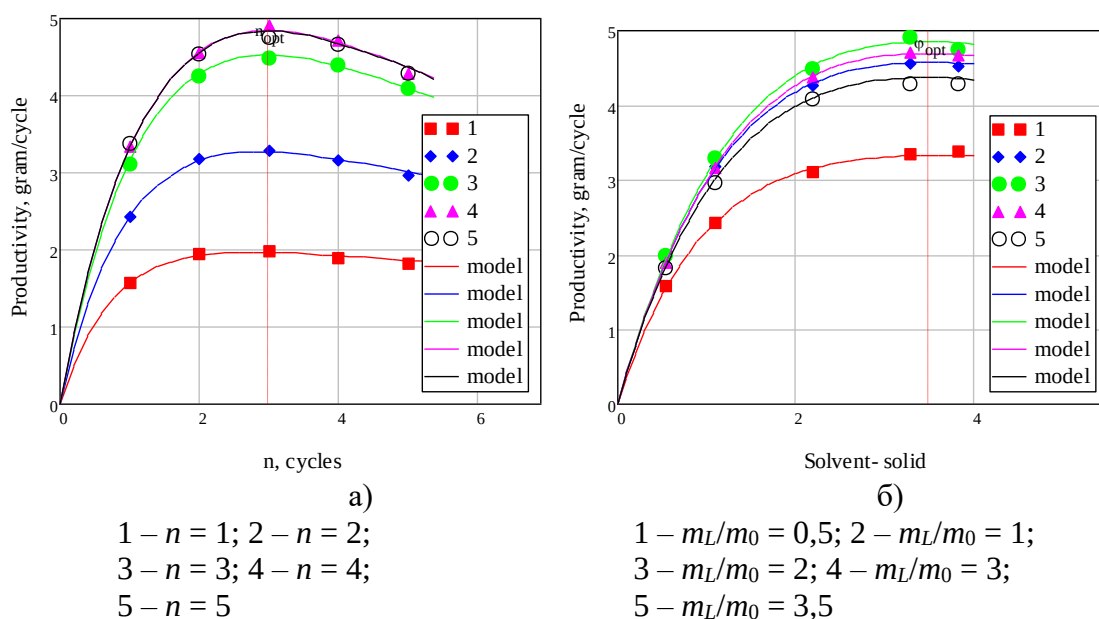


Рисунок 4.15. Продуктивність процесу багаторазової екстракції лавру (грам екстракту за цикл) залежно: а) - від числа циклів ( $n$ ); б) - масового співвідношення розчинник – сировина ( $m_L/m_0$ )

Ці данні було округлено для цілих значень для зручності користування на практиці. Узагальнюючи всі теоретичні та експериментальні дослідження проведені у роботі рекомендовано оптимальні режими екстрагування у зрідженому хладоні R406A дослідженої пряно-ароматичної сировини.

Таблиця 4.3.

**Оптимальні режими екстрагування у зрідженому хладоні R406A  
дослідженої пряно-ароматичної сировини**

| Сировина | Початкова вологість, % | Розмір часток, мкм | Співвідношення: сировина/хладон, кг/кг | Темпера-тура екстракції, °C, min...max | Тиск екстракції, МПа, min...max | Тривалість циклу, хв. | Кількість циклів | Вихід екстракту, % |
|----------|------------------------|--------------------|----------------------------------------|----------------------------------------|---------------------------------|-----------------------|------------------|--------------------|
| Амарант  | 7...8                  | 200                | 10/15                                  | 20...45                                | 8...16                          | 60                    | 3                | 5...7              |
| Тмин     | 7...8                  | 250                | 8/17                                   | 20...45                                | 8...16                          | 60                    | 4                | 28...35            |
| Коріандр | 7...8                  | 250                | 8/17                                   | 20...45                                | 8...16                          | 40                    | 3                | 16...17            |
| Лавр     | 7...8                  | 350                | 13/37                                  | 20...45                                | 8...16                          | 40                    | 3                | 6...7              |

### Висновки за розділом 4

1. Проаналізовано 3 основних підходи до фізико-математичного моделювання процесу екстракції та зроблено висновок про те, що існуючі моделі отримані для часток сировини правильної геометричної форми за умов сталої концентрації речовини на міжфазній поверхні та в об'ємі розчинника, що не виконується в режимі мацерації, характерного для процесу екстрагування зрідженими газами.

2. Вперше запропонована модель кінетики екстрагування у вигляді системи двох звичайних диференціальних рівнянь для середньооб'ємних концентрацій, яка враховує змінну в часі концентрацію на міжфазній поверхні системи та в об'ємі розчинника, довільну геометричну форму часток, яка враховується коефіцієнтом форми. Отримано аналітичний розв'язок системи рівнянь, який описує кінетику екстракції в твердій та рідинній фазах та містять визначальні масообмінні числа подібності, враховує співвідношення об'ємів екстрагент – сировина та константу розподілу фазової рівноваги.

3. Проведена перевірка адекватності отриманих рівнянь шляхом регресійного аналізу експериментальних даних кінетики екстрагування. Відносна похибка апроксимації експериментальних даних лежить в межах 1...2%. Отримано всі

масообмінні характеристики дослідженої рослинної сировини при екстрагуванні у хладоні R406A: коефіцієнт дифузії лежить в межах  $2 \cdot 10^{-7} \dots 5 \cdot 10^{-8}$  м/с; масообмінне число Біо - 0,4...2,6; константа розподілу фазової рівноваги у досліджених системах екстрагент-екстракт змінюється від  $\psi=0,2$  до  $\psi=0,1$ ; а початковий вміст цільової речовини у сировині  $\varepsilon_s = 8,3 \dots 46\%$ .

4. Вперше отримано оптимальні режими проведення багаторазової екстракції у зрідженому хладоні R406A, які забезпечують максимум виходу екстракту з досліджених зразків пряно-ароматичної сировини, де визначено оптимальні технологічні режими процесу екстракції зрідженими хладонами, які забезпечує максимальну продуктивність з високими показниками якості кінцевого продукту: розмір частинок 200...300 мкм, температура 20...40°C, співвідношення розчинник-сировина 1,5/1...2,8/1, тривалість циклу екстракції 40...60 хв, число циклів 3-4.

## РОЗДІЛ 5

### ПЕРСПЕКТИВИ ПРАКТИЧНОЇ РЕАЛІЗАЦІЇ ДОСЛІДЖЕНЬ З КРІОПЕРЕРОБКИ РОСЛИННОЇ СИРОВИНИ

#### 5.1. Показники безпеки хладонових екстрактів і кріосубліматів, отриманих в результаті кріосублімації та хладової екстракції

Використання харчових добавок, які не дотримувались технологічної безпеки і не пройшли перевірку якості протягом виробництва можуть становити небезпеку для виготовлення майбутніх харчових продуктів. Тому забезпечення контролю якості та придатності харчової продукції під час її виробництва повинно відповідати конкретним стандартам якості та безпечності продукції на всіх етапах виробництва, транспортування, зберігання, реалізації для запобігання псування продуктів, що може викликати різноманітні захворювання споживачів і штрафні санкції виробників, аж до банкрутства підприємства.

Якість харчових продуктів повинна відповідати встановленим вимогам законів України «Про якість і безпечність харчових продуктів і продовольчої сировини» і "Про основні принципи та вимоги до безпечності та якості харчових продуктів" та основними вимогами до безпеки продовольчої продукції, що регламентуються наступними нормативними актами [312, 313]:

- окремі розділи "Медико-биологических требований и санитарных норм качества продовольственного сырья и пищевых продуктов" N 5061-89 від 01.08.89 р. (в редакції від 06.09.2016);

- «Параметри безпечності м'яса птиці», затверджені Наказом МОЗ України № 695 від 06.08.2013;

- Державні санітарні правила ДСП 4.4.5.078-2001 «Мікробіологічні нормативи та методи контролю продукції громадського харчування», затверджені постановою МОЗ України № 139 від 07.11.2001;

– Державні гігієнічні нормативи ДГН 6.6.1.1-130-2006 «Допустимі рівні вмісту радіонуклідів  $^{137}\text{Cs}$  і  $^{90}\text{Sr}$  у продуктах харчування та питній воді. Державні гігієнічні нормативи», затверджені наказ МОЗ № 256 від 03.05.2006;

– Вимоги до меду, затверджені наказом Мінагрополітики України № 330 від 19.06.2019 р.;

– Державні гігієнічні правила і норми "Регламент максимальних рівнів окремих забруднюючих речовин у харчових продуктах", затверджені наказом МОЗ України 13.05.2013 р. № 368.

Екстракція ліпідних фракцій із сировини рослинного походження за допомогою зріджених газів має високу безпеку для споживача. Однією важливою обставиною є можливість зберегти нативну структуру і властивості ліпідних комплексів, що виділяються за рахунок унікальності застосовуваних розчинників, що забезпечують безпеку продукції, є повне видалення залишків хладону з екстракту і шроту після завершення процесу [282, 314]. Хладони, що використовуються в екстракції (наприклад, R22, R406A), не вступають у хімічну взаємодію з ліпідними компонентами сировини, що гарантує:

– збереження нативної структури біологічно активних речовин (в тому числі термочутливих);

– відсутність побічних продуктів реакції;

– повну нетоксичність екстрактів, підтверджену рядом токсикологічних та гігієнічних досліджень.

Більше того, хладонові екстракти мають такі переваги:

– не містять органічних розчинників (наприклад, гексан, спирт), які важко видаляються та часто залишають сліди розчинників;

– володіють природним смаком, ароматом і кольором, що особливо важливо при виробництві продуктів харчування та косметики.

При правильно організованих режимах роботи та рекуперації в установці з азотним уловлювачем хладону, його залишковий вміст становить менше 0,01%, що відповідає нижче гранично допустимого рівня згідно Європейської фармакопеї (Ph.

Eur.): для летких органічних розчинників класу 2 (включаючи хлорфторвуглеводні) – не більше 50 ppm.

Регламент Європейського союзу (ЕС) № 1223/2009 про косметичну продукцію забороняє залишкову присутність токсичних летких речовин у складі готової продукції. Стандарт ISO 22716, що описує вимоги до процесів виробництва косметичної продукції, вимагає дотримання GMP при виробництві, включаючи контроль за чистотою та безпекою інгредієнтів.

Технології рекуперації та повторного використання хладону в замкнутому циклі зводять його втрати до мінімуму, що робить процес не лише економічно вигідним, а й екологічно безпечним — виключаються викиди у навколишнє середовище.

Завдяки безконтактній обробці та герметичності робочого середовища, ліпідні фракції, що витягуються в процесі хладонової екстракції, відповідають мікробіологічним вимогам Європейської фармакопеї, 10-е видання 2023р. (Розділи 5.1.4 «Мікробіологічна якість нестерильних фармацевтичних препаратів і субстанцій для фармацевтичного застосування», 2.6.12 «Мікробіологічне дослідження нестерильних продуктів: загальна життєздатна аеробна кількість»; 2.6.13 «Мікробіологічне дослідження нестерильних виробів: тест на специфічні мікроорганізми») та Державної фармакопеї України, 2-ге видання 2015р. (Розділи 2.6.12 «Визначення загальної кількості мікроорганізмів», 2.6.13 «Виявлення специфічних мікроорганізмів»). Основні вимоги для рослинних екстрактів позначені:

- загальна кількість аеробних мезофільних мікроорганізмів (ТАМС) — не більше  $10^3$  КУО / гр.;
- дріжджі та плісняви (ТУМС) — не більше  $10^2$  КУО / гр.;
- випробування на відсутність шкідливих бактерій: *E. coli*, *Salmonella*, *S. aureus*, *P. aeruginosa*.

Оцінка та виготовлення рослинних екстрактів, як харчових або БАР добавок, регулюються документами: Законом України №771/97-ВР, ДСанПіН (Державні санітарні норми та правила), ГФУ (Державна фармакопея України), ДСТУ ISO 22000

і Регламентами ЄС для харчової промисловості та БАДів №178/2002, 1333/2008, 852/2004, 2015/2283, в яких позначаються недопустимі рівні забруднювачів, остаточних розчинників, мікробіологічних показників, а також вимоги до гігієни та безпеки.

Для легального та безпечного застосування рослинних екстрактів у харчовій промисловості у вигляді харчових добавок необхідно керуватися нормативними документами: вимоги ЄС 178/2002, 1333/2008, 852/2004, 1169/2011 та НАССР; ЗУ «Про безпеку та якість харчових продуктів» № 771/97-ВР, Технічний регламент з харчових добавок (Постанова КМУ № 1123 від 4 грудня 2019 р.), ДСТУ 7076:2009 «Добавки харчові», ДСТУ ISO 22000:2019 «Системи управління безпекою харчової продукції (НАССР)», ДСТУ EN 1130:2021 «Гігієна харчових продуктів» (адаптація EN 1130), Приказ МЗ № 368 від 13.05.2013 «Про затвердження гігієнічних норм і допустимих рівнів вмісту хімічних речовин у харчових продуктах».

Основні порівняльні показники ліпідних фракцій (табл. 5.1), які вилучені методом хладонової екстракції з використанням кріосублімаційної сушки, при дотриманні всіх технологічних етапів комплексної переробки сировини, повністю відповідають вимогам: Фармакопеї (Ph. Eur., GFV), Законодавця ЄС та України (ЄС № 178/2002, № 1333/2008, ЗУ № 771/97 та др.), Міжнародних стандартів (Codex Alimentarius, ISO 22000, НАССР).

Таблиця 5.1.

**Порівняльні показники ліпідних фракцій відповідно вимогам стандартів ЄС і України**

| Показник                | Хладонові екстракти та кріосублімати | Нормативні вимоги (харчові/фармацевтичні/косметичні)                                           |
|-------------------------|--------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1                       | 2                                    | 3                                                                                              |
| Залишковий розчинник    | < 0,01%                              | < 10–50 ppm (Ph. Eur., Наказ МОЗ № 400 (2015), FDA Q3C)                                        |
| Токсичні домішки        | Відсутні                             | Не допускаються (ЄС № 1333/2008, Техн. регл. харч. доб. (Пост. КМУ №1123), Codex Alimentarius) |
| Мікробіологічна чистота | Відповідає вимогам                   | ОБК < 10 <sup>3</sup> , дріжджі < 10 <sup>2</sup> (Ph. Eur. 2.6.12, ДФУ, ДСанПіН)              |

| 1                           | 2                                                            | 3                                                                                                 |
|-----------------------------|--------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Температура обробки         | Низька, щадна                                                | Важлива для збереження БАП (Codex Alimentarius, ЕС № 852/2004)                                    |
| Натуральність екстракту     | Зберігається                                                 | Обов'язкова для біоекстрактів (Регл. ЕС № 1334/2008, ДСТУ ISO 22000)                              |
| Органолептичні властивості  | Зберігаються смак, аромат, колір                             | Повинні бути стабільними та характерними (Codex Alimentarius, Регл. ЕС № 1169/2011)               |
| Харчова придатність         | Безпечний, нетоксичний, придатний до вживання                | Обов'язковою є доведена безпека (Регл. ЕС № 178/2002, ЗУ № 771/97)                                |
| Алергенність                | Не виявлено (при рослинному походженні)                      | Вказівка обов'язкова за наявності (Регл. ЕС № 1169/2011, ЗУ № 2639-VIII)                          |
| Харчова цінність            | Зберігаються БАВ, ПНЖК, вітаміни                             | Бажана збереження корисних речовин (Codex Alimentarius, Регламент ЕС № 1924/2006)                 |
| Стабільність при зберіганні | Висока при герметичній упаковці і виконанні вимог зберігання | Забезпечується терміном придатності та умовами зберігання (ISO 22000, НАССР, ДСТУ ISO 22000:2019) |

Досліджувані хладонові екстракти пройшли контроль якості на які було отримано свідоцтва якості екстрактів ліофілізованих з рослинної сировини, які засвідчують повну відповідність продукту технічним вимогам.

Центром кріогенних технологій (ТОВ) розроблено технічні умови від 01.08.2013 року – ТУ У 10.3-37762332-001:2013 «Екстракти ліофілізовані із фруктово-ягідної, овочевої та рослинної сировини», ТУ У 10.4-37762332-003:2013 «Олії із ліофілізованої із фруктово-ягідної, овочевої та рослинної сировини», що регламентують вимоги до виготовлення продукції, її упаковки, транспортування, зберігання, підготовки сировини і використання технологічного обладнання в процесі виробництва продукції.

## **5.2. Органолептична та фізико-хімічна оцінка хладонових екстрактів і кріосубліматів**

Органолептичні властивості лавра. Екстракт лаврового листа, отриманий методом хладонової екстракції, являє собою зеленувато-в'язку рідину з вираженим ароматом і смаком, характерним для свіжого лаврового листа, без сторонніх запахів і

присмаків. Збереження натурального аромату та кольору обумовлено щадними умовами екстракції та відсутністю термічної деградації компонентів. Високий вміст терпенів, особливо 1,8-цинеолу та камфену, формує насичений і стійкий аромат, що перевищує за інтенсивністю водно-спиртові та парові дистиляти майже в 5 разів (за показником «числа аромату» - 1122 мл Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/100 г.).

Фізико-хімічні характеристики хладонових екстрактів включають:

1. Кислотність – у межах норми, завдяки відсутності кислотних розчинників.
2. Вміст вологи – незначний, оскільки екстракт є концентратом неполярних сполук.
3. Щільність – характерна для ефірних фракцій, що не перевищує стандартних значень для екстрактів жиророзчинних речовин.
4. Розчинність – гарна у неполярних середовищах (олії, жирові матриці), що важливо при введенні екстрактів в харчових та косметичних продуктах.

Хладонові екстракти порівняно з екстрактами, отриманими водно-спиртовою екстракцією та паровою дистиляцією (табл. 5.2):

- містять ширший спектр неполярних біологічно активних речовин (монотерпени, сесквітерпени, терпеноїди, жирні кислоти);
- переважають за леткими ароматичними речовинами, які забезпечують кращу ароматичну насиченість;
- виключено наявність залишкових органічних розчинників (гексан, етанол), що підвищує екологічність та безпеку продукту.

Таблиця 5.2

**Порівняння органолептичних та фізико-хімічних показників екстрактів лаврового листа, отриманих різними методами [315-319]**

| Показник | Хладонова                     | Надкритична<br>CO <sub>2</sub> | Водно-спиртова    | Парова<br>дистиляція |
|----------|-------------------------------|--------------------------------|-------------------|----------------------|
| 1        | 2                             | 3                              | 4                 | 5                    |
| Колір    | Зелений, в'язкий екстракт     | Світло-жовтий                  | Темно-коричневий  | Світло-жовтий        |
| Запах    | Сильний, натуральний лавровий | Помірний, м'який               | Помірно виражений | Слабкий, нестійкий   |

Продовження табл. 5.2

| 1                                          | 2                                             | 3           | 4                                  | 5                                    |
|--------------------------------------------|-----------------------------------------------|-------------|------------------------------------|--------------------------------------|
| Смак                                       | Яскравий, характерний                         | Нейтральний | Гіркуватий, із спиртовим відтінком | Пряний, слабкий                      |
| Вміст 1,8-цинеолу (%)                      | 27,8                                          | 33,4        | <1                                 | До 50                                |
| Жирні кислоти (у т.ч. ПНЖК)                | Присутні (лінолева, ліноленова, пальмітинова) | Присутні    | Відсутні                           | Відсутні                             |
| Залишкові розчинники                       | Відсутні (менше 0,01%)                        | Відсутні    | Присутні (спирт)                   | Відсутні                             |
| Мікробіологічна чистота                    | Висока                                        | Висока      | Потребує додаткової очистки        | Висока (завдяки високій температурі) |
| Розчинність                                | Висока                                        | Середня     | Висока у водно-спиртовій суміші    | Низька                               |
| Термостабільність компонентів              | Збережена                                     | Висока      | Часткове руйнування                | Часткове руйнування                  |
| Придатність для харчових продуктів / БАДів | Висока                                        | Висока      | Обмежена (через залишки спирту)    | Помірна                              |

Суха фракція, отримана методом криосублімаційного фракціонування, є розсипчастим порошком білого кольору, без грудок, з м'яким приємним ароматом, характерним для свіжого топінамбуру. Відсутність стороннього запаху та висока сипкість вказують на якісне сушіння без перегріву. Рідинна фракція — прозора, без кольору та запаху, без ознак осаду чи помутніння.

Фізико-хімічні показники субліматів топінамбуру:

1. Вологість сухої фракції становить  $4,0 \pm 0,1\%$ , що відповідає вимогам для порошоків із тривалим терміном зберігання.

2. Вміст інуліну:  $54,3 \pm 1,6\%$  (у перерахунку на суху речовину –  $56,6\%$ ), що є високим показником порівняно з іншими методами (спиртове осадження – до  $16\%$ ).

3. Висока розчинність у воді завдяки збереженій структурі інуліну.

4. Стабільність – при правильній упаковці та зберіганні зберігає структуру та властивості без агломерації та втрати аромату.

Криосублімація фракціонуванням демонструє кращі органолептичні та фізико-

хімічні показники висушеної сировини. Вона дозволяє зберегти структуру інуліну, смакові властивості та забезпечує стабільність продукту при зберіганні. В порівнянні з іншими методами сушіння (табл. 5.3), є найбільш ефективною для одержання цільових функціональних харчових інгредієнтів.

Таблиця 5.3.

**Порівняльна характеристика порошків з топінамбуру, одержаних різними методами [320-324]**

| Показник                      | Кріо-сублімація           | Ультразвукова екстракція             | Мікрохвильова екстракція | Спиртове осадження          | Гідротермальна екстракція (гаряча вода) |
|-------------------------------|---------------------------|--------------------------------------|--------------------------|-----------------------------|-----------------------------------------|
| Колір                         | Білий, рівномірний        | Світло-бежевий                       | Світло-коричневий        | Жовтий                      | Кремовий                                |
| Аромат                        | Свіжий, натуральний       | Помірно виражений, трохи карамельний | Ослаблений, варений      | Майже відсутній             | Слабкий, трав'янистий                   |
| Вологість (%)                 | 4,0 ± 0,1                 | 5–8                                  | 6–9                      | 5–6                         | 6–8                                     |
| Зміст інуліну, % на СР        | 56,6                      | 80–85                                | 60–70                    | 15–20                       | 45–55                                   |
| Розчинність у воді            | Відмінна                  | Відмінна                             | Гарна                    | Середня                     | Середня                                 |
| Втрати інуліну, %             | <1                        | ~5–8                                 | ~10–12                   | ~20–30                      | ~10–15                                  |
| Смак                          | Натуральний, солодкуватий | Солодкуватий, чистий                 | Ослаблений, нейтральний  | Гіркий                      | Помірно солодкий                        |
| Застосовність у продуктах/БАД | Висока                    | Висока                               | Середня                  | Обмежена (залишковий спирт) | Помірна                                 |
| Стабільність при зберіганні   | Висока                    | Середня                              | Середня                  | Низька                      | Середня                                 |

Хладонові екстракти та кріосублімати, згідно з проведеними дослідженнями, відповідають вимогам діючих національних (ДСТУ, ДФУ) та міжнародних стандартів (ISO, Codex Alimentarius, регламенти ЄС) до органолептичних показників харчових добавок та БАДів (табл. 5.4). Їх використання в харчовій, косметичній та фармацевтичній промисловості припустимо за дотримання зазначених нормативів.

Таблиця 5.4.

**Оцінка екстрактів та кріосубліматів згідно з нормативними документами**

| Показник                    | Хладонові екстракти                            | Кріосублімати топінамбура            | Норма / Документ                            |
|-----------------------------|------------------------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------------------|
| Запах                       | Натуральний, характерний для лавра             | Легкий, натуральний, характерний     | ДСТУ ISO 22000, Фармакопея, САС/GL 56-2005  |
| Смак                        | Пряний, чистий, без сторонніх домішок          | Солодкуватий, м'який                 | ДСТУ 7076:2009, Codex Alimentarius          |
| Колір                       | Зеленувато-жовтий, однорідний                  | Білий, однорідний                    | ДСТУ ISO 6658:2005 (метод сенсорної оцінки) |
| Консистенція / текстура     | В'язка рідина                                  | Розсипчастий порошок                 | Фармакопея України, ДСТУ 7804:2015          |
| Органолептична стабільність | Висока при зберіганні в герметичному пакуванні | Висока при відносній вологості < 60% | Codex Alimentarius, НАССР                   |
| Розчинність                 | Висока в неполярних середовищах                | Висока в воді                        | ДСТУ 7076:2009                              |

**5.3. Дослідна апробація хладонових екстрактів**

Мета дослідження полягала у визначенні ефективності використання концентрованого хладонового екстракту лаврового листа, як натурального антиоксиданта та консерванта для збільшення терміну зберігання м'ясних продуктів під час холодильного зберігання. Основні завдання включали:

- оцінку впливу екстракту на органолептичні характеристики продукції (смак, запах, текстуру, колір тощо);
- визначення стабільності біологічно активних речовин у складі продуктів протягом зберігання;
- оцінку мікробіологічної безпеки та технологічної ефективності додавання екстракту.

Ці роботи проводились згідно плану науково-дослідних робіт на кафедрі інтегрованих електротехнологій та енергетичного машинобудування ДБТУ в рамках науково-дослідних тем № 0124U00044 та «Дослідження та удосконалення процесів та обладнання для електромагнітної та холодильної обробки харчових продуктів», № 0124U000442 «Удосконалення тепло-масообмінних процесів та обладнання для

холодильної й електромагнітної обробки харчової сировини».

Апробацію на виробництві проводили на дослідно-промисловій партії курячого м'яса та м'яса ягня в рамках госпдоговірних тем № 54-23-24 ДП "Методичні рекомендації до заморожування курячих субпродуктів"; № 38-24-25 ДП «Методичні рекомендації щодо удосконалення виробничої лінії охолодження м'ясної продукції в умовах тривалого відключення електропостачання», які виконувались на замовлення підприємства ТОВ «М'ясний Цех», що підтверджено відповідними актами впровадження в виробництво при виконанні науково-дослідної роботи «Дослідження та удосконалення процесів та обладнання для електромагнітної та холодильної обробки харчових продуктів №11-22Б (0121U114569).

Апробація передбачала:

1. Додавання екстракту: поверхнева обробка розпиленням 10% розчину хладонового екстракту лаврового листа (2% об'ємної частки) перед холодильним зберіганням.

2. Умови зберігання: температура  $+4\pm 1$  °C, контроль за вологістю, тривалість дослідження — 30 діб.

3. Контрольні зразки: без додавання екстракту.

За результатами дослідження були виявлені показники виходу, стабільності та якості досліджуваної продукції:

- Органолептичні властивості: збереження природного аромату, смаку і текстури протягом усього періоду зберігання; продукти не мали сторонніх запахів або ознак псування.

- Фізико-хімічні показники: мінімальна втрата білкових речовин та кольору м'яса, відсутність утворення окиснених запахів.

- Мікробіологічна стабільність: уповільнення росту шкідливих мікроорганізмів у порівнянні з контрольними зразками.

- Тривалість зберігання: збільшення терміну придатності у 2–2,2 рази залежно від типу м'ясного продукту.

- Біохімічні показники: підвищений вміст фенольних сполук та збільшення

антиоксидантної активності (підтверджено тестами на активність DPPH).

За результатами виробничих випробувань, промисловий партнер підтвердив:

- ефективність застосування хладонового екстракту для поліпшення якості та безпеки м'ясних продуктів;
- позитивний вплив на подовження терміну реалізації продукції без використання синтетичних консервантів;
- економічну доцільність впровадження технології на стадії остаточного охолодження та пакування продукції.

Рекомендується впровадження технології обробки м'ясної продукції хладоновим екстрактом лавра для преміум-сегмента натуральних харчових продуктів із продовженим терміном зберігання та підвищеною харчовою цінністю.

#### **5.4. Розробка технологічної схеми та удосконаленої установки для комплексної переробки рослинної сировини**

##### **5.4.1. Технологічна схема комплексної переробки рослинної сировини.**

Завдання створення кріокомплексів із переробки біологічної сировини зводиться до розробки технологічної блок-схеми етапів різних методів вилучення багатокомпонентних сумішей.

Проблема синтезу схеми методів переробки багатокомпонентних сумішей полягає в тому, що кількість можливих варіантів технологічних схем зі зростанням кількості продуктів та способів їх одержання багаторазово збільшується. Тому побудована оптимальна структура кріокомплексу для вилучення ліпофільних комплексних сполук та фракцій.

Запропонована технологічна схема (рис. 5.1.) включає наступні основні етапи: підготовка сировини та заморожування; кріоподрібнення; сублімаційне фракціонування замороженої подрібненої сировини і концентрування; екстракційне вилучення з твердофазного компонента ліпофільної фракції зрідженими газами; седиментація кінцевого продукту.

Першим етапом є підготовка до переробки, що включає в себе заморожування та кріоподрібнення сировини.

Заморожування біологічної сировини проводиться за допомогою використання конвеєрних кріотунелей з попереднім охолодженням до  $+25...5^{\circ}\text{C}$  і наступним заморожуванням в інтервалі  $0...-50^{\circ}\text{C}$ , що використовують в якості холодильного агенту пари рідкого азоту. Поетапне охолодження необхідно для збереження активності ферментів та нативної структури вітамінно-мінеральних комплексів. З іншого боку, швидке заморожування скорочує час контакту біомолекул з концентрованою рідкою фазою під час утворення кристалів льоду, що перешкоджає зневодненню клітин при позаклітинній кристалізації, що викликає незворотну деформацію клітин [1].

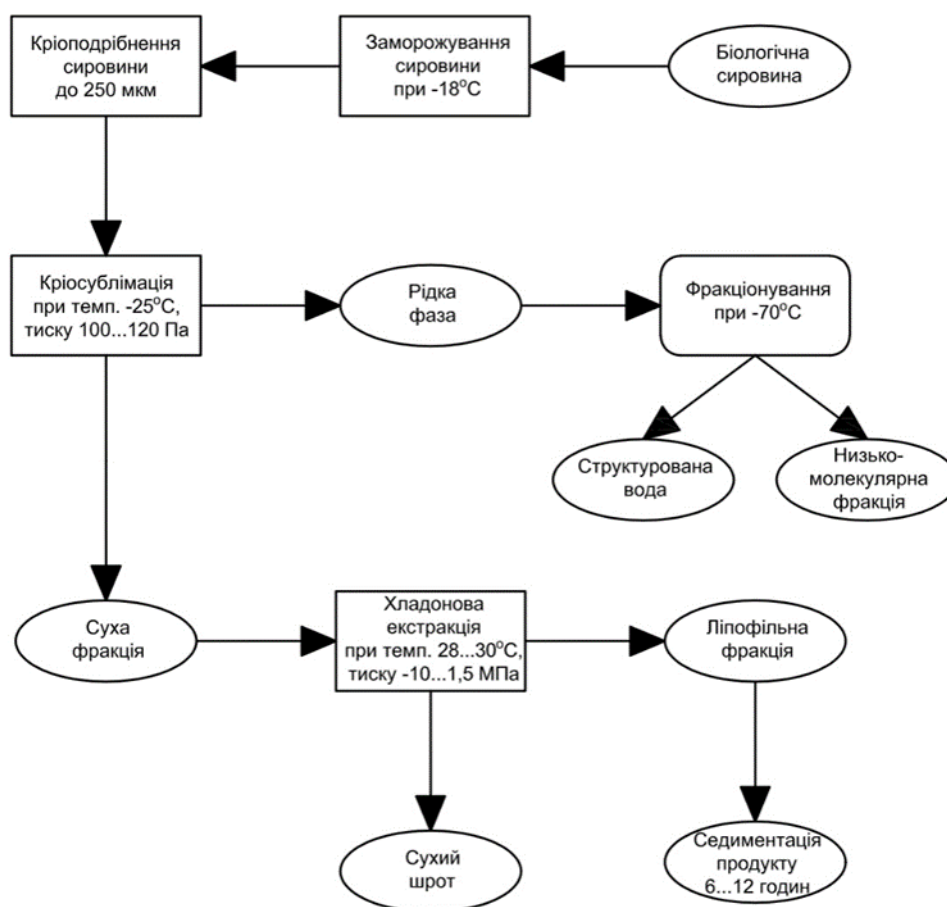


Рисунок 5.1. Технологічна схема комплексної переробки біологічних об'єктів для отримання ліпофільних комплексних сполук та фракцій

Важливою стадією підготовки сировини до фракціонування та екстрагування є його кріогенне подрібнення. Технологія має ряд основних переваг, що дозволяє оптимізувати процес кріоподрібнення: отримання менших розмірів часток біологічної сировини в кінцевому продукті не змінюючи вихідних сіток; повне запобігання перегріву продукту в місцях розриву тканини сировини та виділення теплової енергії за рахунок компенсації плавлення льоду; можливість роботи кріомлина при більш високих температурах в камері подрібнення завдяки пластичним деформаціям та утворенню розколин в кристалах льоду для фрагментації біологічних компонентів крижаної матриці; виключає попадання атмосферної вологи на готовий охолоджений продукт [8].

Сублімаційне фракціонування є одним з найважливіших етапів низькотемпературної переробки біологічних об'єктів. Оскільки біоактивні комплекси складаються з термолабільних речовин, то верхня температурна межа для них обмежена 40...50°C. На основі термодинамічних параметрів біологічної сировини в умовах рівноважного стану процесів нижче потрійної точки здійснюється сублімаційне зневоднення (при температурі -25...20°C та тиску 100...120 Па) і конденсаційне фракціонування (при температурі -70°C), які вирішують завдання виділення багатокомпонентних гідрофільних комплексів або окремих їх компонентів.

Експериментальна технологія поділу фракцій з різною молекулярною масою з натуральної біологічної сировини дозволяє одержувати низькомолекулярні водні фракції, недоступні в даний час іншими відомими методами вилучення. А продукти, одержувані в процесі фракціонування, можуть стати основою для виробництва нових продуктів харчової та фармацевтичної промисловості.

Збереження нативних властивостей сировини біологічного походження та продуктів, що отримуються в результаті їх переробки в середовищах інертних зріджених газів, можливе лише в умовах низьких температур нижче за фізіологічну.

Наступний важливий технологічний етап переробки – виділення ліпідних фракцій із фракціонованого біоматеріалу з використанням хладонових розчинників, що відбувається при температурі +2...30°C та тиску -10...1,5 МПа.

Вилучення з біологічної сировини гідрофільних фракцій з параметрами стану нижче потрійної точки дозволяє ефективно отримати ліпофільні комплекси методом екстрагування зрідженими гідрофторвмісними вуглеводнями.

Заключний етап комплексної переробки біологічної сировини, що називається седиментацією або гравітаційним очищенням, проводиться примусовим видаленням дрібних домішок і залишків шроту в процесі осідання частинок дисперсної фази в дисперсійному середовищі під дією сили тяжкості. Швидкість механічного поділу частинок залежить від маси, розміру, форми та щільності речовини, в'язкості та щільності дисперсного середовища, де у полі гравітаційних сил седиментують частинки грубодисперсних систем, який займає від 6...12 годин. Сам спосіб очищення здійснюється за допомогою використання промислових центрифуг різноманітної конфігурації та продуктивності.

Таким чином запропонована технологічна схема комплексної переробки багатостадійним фракціонуванням та екстрагуванням рослинної сировини дозволяє отримати комплекси низькомолекулярних та високомолекулярних гідрофільних та ліпофільних фракцій.

**5.4.2. Розробка удосконаленої установки для екстракції зрідженими газами з кріогенною пасткою.** Установка хладонова екстракційна призначена для отримання натуральних масляних екстрактів із пряно-ароматичних та лікарських рослин із збереженням природних, ароматичних та смакових характеристик активних компонентів вихідної сировини, що описана у розділі 2 даної роботи має негативний аспект, що характеризується значною втратою хладону.

Недоліком установки є витрати розчинника (від 1% до 5%, в залежності від виду сировини) при рекуперації за рахунок:

- високого залишкового змісту розчинника в шроті, екстракті, ємкостях і трубопроводах установки, що неминуче при пасивній конденсації на охолоджуваному холодильним агрегатом змішувачу;

- неможливості різкого зниження тиску в процесі екстрагування без скидання розчинника в атмосферу [325];
- неможливості примусового усунення залишкового хладону із екстрактора і випарника шляхом його відкачки вакуумним насосом, оскільки в цьому випадку він не встигає конденсуватися на змійовику конденсатора, температура поверхні якого в даній установці на 10-15°C нижче температури конденсації залишкового хладону.

Відмічені недоліки усунуті у новій розробленій установці, схема який представлена на рис. 5.2. [281]. В даній екстракційній установці використовується спеціально сконструйована азотна пастка для ретельного видалення хладону зі шроту і міцели, що виключає втрати хладону в навколишнє середовище, повністю повертає його в напірну ємність екстракційної установки. Вона містить екстрактор 3, випарник 4 з нагрівачем, конденсатор з охолоджуванням змійовиком 1, холодильний агрегат 5, напірну 2 і збірну ємності 8, трубопроводи з вентилями, а також додатково обладнана кріогенним теплообмінником 6 з рідким азотом, що охолоджуються панелями, вакуумним насосом 7, пов'язаним з іншою зливною ємністю.

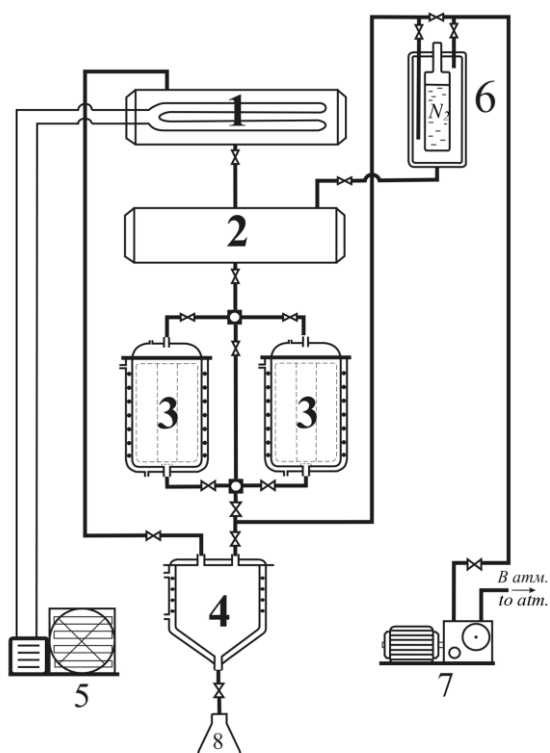


Рисунок 5.2. Установка для екстракції ліпідних фракцій зрідженими газами з азотним уловлювачем в контурі рекуперації розчинника

Розроблена установка [326] дозволяє знизити витрати розчинника в процесі рекуперації на 3...5% в процесі кожного екстракційного циклу за рахунок зменшення його вмісту в екстракті і шроті до 0,01% після 30...40 хвилин вакуумної відкачки екстрактора, випарника та трубопроводів, і на 50...60% при скиданні тиску в екстракторі зі швидкостями відкачки від 0,5 до 1 МПа/хв., безпосередньо в процесі екстракції.

Для того, щоб витягти відпрацьований хладон, пропонується витіснити його інертним азотом. Рівняння заміщення газів описує взаємозв'язок мас двох газів (азоту та холодоагенту R406A) при однаковому обсязі, враховуючи їх питомі об'єми:

$$M_n = M_r \frac{G_r}{G_n} = 1,173 \cdot M, \quad (5.1)$$

де  $M_n$  – маса азоту ( $N_2$ , кг),  $M_r$  – маса холодоагенту R406 (кг),  $G_r$  та  $G_n$  – питомі об'єми R406A та азоту відповідно ( $m^3/kg$ ) ( $G_r/G_n = 1,17$ ).

Розрахунок показує, що маса азоту, необхідна для заповнення того ж обсягу, що і холодоагент R406A, буде більшою за масу самого холодоагенту на 17,3% внаслідок різниці у питомих об'ємах двох газів.

Використання такого пристрою, здатного уловлювати технологічні пари, за допомогою використання теплоти кипіння кріогенних рідин, є економічно обґрунтованим. При атмосферному тиску температура насичення рідкого азоту становить  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ , а температури насиченої пари хладонів набагато вищі і лежать у діапазоні  $-20...+50\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Такої різниці температур при конденсації хладонів неможливо досягти в звичайному холодильному обладнанні. Тому в запропонована конструкція кріогенної пастки для охолодження поверхні рекуперації дозволить підвищити

економічну ефективність розробленої екстракційної установки та її екологічність завдяки зменшенню викидів хладону у атмосферу.

### **5.5. Економічна ефективність екстракції рослинної сировини з використанням хладону**

Економічну ефективність у виробничих процесах слід розуміти як співвідношення отриманого результату до витрат, які є необхідними для його досягнення. Для виробничих процесів у проєктах результативність інновацій визначається наступним:

- зниження собівартості та ресурсоемності виробництва;
- збільшення обсягів виробництва продукції та відповідно тим самим й продуктивності;
- збільшення маси прибутку та підвищення показників ефективності, зокрема рівня рентабельності;
- підвищення інвестиційної привабливості виробничого проєкту (скорочення строку окупності інвестицій у проєкт, формування відповідного рівня прибутковості, перспективи масштабування проєкту тощо).

У сучасній практиці при обґрунтуванні інвестиційних проєктів широко застосовують статичні методи оцінювання ефективності, які враховують строк окупності, рівень рентабельності виробництва та реалізації продукції, отриманий прибуток та ін. Використання саме ряду визначених показників, а не одного окремого критерію, зумовлює необхідність проведення комплексної оцінки ефективності проєкту, що надаватиме ширшу оцінку ефективності запропонованих інноваційних рішень, як на коротко-, так і на довгострокову перспективу.

При формуванні інвестиційного проєкту використано курсові припущення. Це спричинено тим, що частина вихідних показників у проєкті задається в іноземній валюті (ринкова вартість обладнання доступна у євро; вартість сировини – у доларовому еквіваленті), у розрахунках фіксуються курси для приведення до гривні.

Орієнтиром для підтвердження офіційних курсів є дані Національного банку України (НБУ). У дослідженні було використано курс IV кварталу 2025 євро – 48 грн, курс долара – 42 грн.

Для дослідження ефективності запропонованих інноваційних рішень в технології екстракції доцільно застосувати підхід, який полягає у порівнянні витрат та отриманих економічних результатів у двох сценаріях:

- базовий – традиційний виробничий процес (вищі втрати хладону);
- проєктний (інноваційний) – удосконалення виробничого процесу, що зменшує втрати хладону і, тим самим, поточні витрати.

Економічний ефект інновації формується насамперед як зменшення змінних витрат, якими, в першу чергу, є витрати на хладон, що впливає на собівартість, прибуток і рентабельність.

Підхід до визнання витрат і їх групування (прямі матеріальні, витрати на оплату праці, інші операційні тощо) в українській практиці регламентується національними положеннями (стандартами) бухгалтерського обліку, зокрема НП(С)БО 16 «Витрати». У контексті виробництва екстрактів основними елементами витрат є наступні:

- амортизаційні витрати як елемент виробничої собівартості при обліку основних засобів;
- витрати на оплату праці та нарахування;
- витрати на електроенергію;
- витрати на сировину (рослинна сировина);
- витрати на екстрагент (хладон).

**5.5.1. Загальна структура витрат.** Сумарні річні витрати на виробництво екстракту в моделі включають наступні:

1. Амортизаційні витрати (А), тис. грн/рік

$$A = \frac{B_{\text{п}}}{T} \quad (5.2)$$

де Вп - первісна вартість обладнання;

Т - строк використання (роки).

2. Витрати на оплату праці та нарахування ЄСВ:

$$ЗП = ЗП_{міс} \cdot 12/1000 \quad \quad \quad \text{ЄСВ} = 0,22 \cdot ЗП \quad \quad \quad (5.3)$$

де ЗП – заробітна плата, тис. грн/рік;

ЗП<sub>міс</sub> - заробітна плата, грн/міс;

ЄСВ – єдиний соціальний внесок 22%, грн.

3. Витрати на електроенергію:

$$E = \frac{P \cdot h \cdot T}{1000} \cdot C_E / 1000 \quad \quad \quad (5.4)$$

де E - витрати на електроенергію, тис. грн/рік,

P - потужність, кВт;

h – потужність, год/добу;

T – тривалість дн.;

C<sub>E</sub> - ціна за 1МВт·год електроенергії.

4. Витрати на сировину:

$$C = Q_c \cdot C_c / 1000 \quad \quad \quad (5.5)$$

де C – витрати на сировину, тис. грн/рік;

Q<sub>c</sub>- річний обсяг сировини, кг;

C<sub>c</sub> - ціна 1 кг сировини, грн.

5. Витрати на хладон (в приведених розрахунках дані витрати залежать від кількості циклів на рік):

$$X = (M_o + M_{\text{ц}} \cdot N) \cdot \text{Цх} / 1000 \quad (5.6)$$

де  $X$  - витрати на хладон, тис. грн/рік;

$M_o$  - маса на цикл, кг;

$M_{\text{ц}}$  - втрати на цикл, кг;

$N$  - кількість циклів на рік, од.;

$\text{Цх}$  - ціна хладону, грн/кг.

**5.5.2. Показники ефективності.** В дослідженні використано наступні показники ефективності:

1. Прибуток:

$$\Pi = \text{Д} - \text{В} \quad (5.7)$$

де  $\Pi$  – прибуток від реалізації продукції, тис. грн;

$\text{Д}$  – дохід (виручка) від реалізації продукції, тис. грн;

$\text{В}$  – витрати, понесені на виробництво та реалізацію продукції, тис. грн.

2. Рентабельність:

$$P_p = \Pi / \text{В} \cdot 100\% \quad (5.8)$$

де  $P_p$  – рівень рентабельності, %;

$\Pi$  – прибуток від реалізації продукції, тис. грн.

3. Період окупності інвестицій:

$$O_i = I / (П + А) \quad (5.9)$$

де  $O_i$  – період окупності інвестицій, років;

$I$  – інвестиції, тис. грн;

$П$  – прибуток від реалізації продукції, тис. грн;

$А$  – амортизація, тис. грн.

**5.5.3. Витрати на виробництво.** Методика нарахування амортизації та визначення строку корисного використання визначена у НП(С)БО 7 «Основні засоби», який передбачає можливість застосування, зокрема, прямолінійного методу. Прямолінійний метод у прикладних техніко-економічних обґрунтуваннях використовується найчастіше через простоту і зручність для сценарного аналізу, який ми використовуємо в даному дослідженні. Дані розрахунків для проєкту представлені в табл. 5.5.

Таблиця 5.5

**Амортизація за прямолінійним методом для проєкту**

| Показник                                             | Термін реалізації проєкту (років) |             |             |             |
|------------------------------------------------------|-----------------------------------|-------------|-------------|-------------|
| Період використання, років                           | 1                                 | 3           | 5           | 10          |
| Первісна вартість обладнання                         | 60 000 євро                       | 60 000 євро | 60 000 євро | 60 000 євро |
| Первісна вартість обладнання в еквіваленті, тис. грн | 2880                              | 2880        | 2880        | 2880        |
| Амортизація (прямолинійний метод), тис. грн/рік      | 2880                              | 960         | 576         | 288         |

Джерело – розраховано автором (на основі ринкових даних)

Витрати на оплату праці приведені у табл. 5.6. У розрахунках витрат важливе значення має ставка єдиного внеску на загальнообов’язкове державне соціальне страхування (ЄСВ – 22%).

Таблиця 5.6

**Витрати на оплату праці з нарахуванням ЄСВ (22 %)**

| Показник                                   | Значення |
|--------------------------------------------|----------|
| Заробітна плата 1 працівника, грн/місяць   | 15000    |
| Заробітна плата 1 працівника, тис. грн/рік | 180      |
| Єдиний соціальний внесок (ЄСВ), 22%        | 39,6     |
| Витрати на оплату праці, тис. грн /рік     | 219,6    |

Джерело – розраховано автором (на основі ринкових даних)

Важливим показником для розрахунку ефективності проєкту є використання електроенергії. Вартість електроенергії в Україні формується під впливом ринкових цін та регуляторних обмежень. У дослідженні застосовано значення 8250 грн/МВт·год, що кореспондує з регуляторно визначеними граничними цінами на «балансуючому» ринку для виробничих підприємств. Розрахункові дані представлені в табл. 5.7.

Таблиця 5.7

**Витрати на електроенергію**

| Показник                                                      | Значення |
|---------------------------------------------------------------|----------|
| Споживання, кВт                                               | 5        |
| Тривалість роботи на день, год.                               | 24       |
| Середньодобове споживання електроенергії, кВт                 | 120      |
| Середньорічне споживання електроенергії, МВт                  | 31,2     |
| Вартість 1 МВт («балансуючий ринок»), грн                     | 8250     |
| Середньорічні витрати на електроенергію (без ПДВ), тис. грн   | 257,4    |
| Середньорічні витрати на електроенергію з ПДВ (20%), тис. грн | 308,88   |

Джерело – розраховано автором (на основі ринкових даних)

Сутність інноваційного рішення та економічний ефект (на базі технології екстракції) полягає в зниженні втрат хладону на кожному циклі. Економічна логіка полягає в тому, що витрати на хладон мають характер умовно-змінних та є прямо пропорційними до кількості циклів. Крім того, варто розуміти, що зменшення втрат екстрагента призводитиме до зменшення витрат й, тим самим, зниження собівартості, що в кінцевому результаті призведе до зростання прибутку та підвищення рівня

рентабельності при незмінних обсягах виробництва.

В табл. 5.8-5.11 представлено результати розрахунків екстрагування рослинної сировини хладоном.

Таблиця 5.8

**Екстрагування рослинної сировини хладоном (амарант)**

| Показник                                      | Значення |
|-----------------------------------------------|----------|
| Маса завантаження сировини, кг                | 6        |
| Тривалість одного циклу екстракції, хв.       | 60       |
| Кількість циклів екстракції                   | 3        |
| Загальна тривалість процесу екстрагування, хв | 180      |
| Вихід екстракту, кг                           | 0,36     |
| Продуктивність по екстракту, кг/добу          | 2,88     |
| Кількість циклів / завантажень за добу, од.   | 8        |
| Річний обсяг сировини, кг                     | 12480    |
| Вартість 1 кг сировини, грн                   | 1260     |
| Витрати на сировину, тис. грн/рік             | 15724,8  |
| Річний обсяг екстракту, кг                    | 748,8    |
| Кількість циклів на рік, од.                  | 2080     |

Джерело – розраховано автором (на основі ринкових даних)

Таблиця 5.9

**Екстрагування рослинної сировини хладоном (тмин чорний)**

| Показник                                      | Значення |
|-----------------------------------------------|----------|
| Маса завантаження сировини, кг                | 4,80     |
| Тривалість одного циклу екстракції, хв.       | 60       |
| Кількість циклів екстракції                   | 4        |
| Загальна тривалість процесу екстрагування, хв | 240      |
| Вихід екстракту, кг                           | 1,512    |
| Продуктивність по екстракту, кг/добу          | 9,07     |
| Кількість циклів / завантажень за добу, од.   | 6        |
| Річний обсяг сировини, кг                     | 7488     |
| Вартість 1 кг сировини, грн                   | 420      |
| Витрати на сировину, тис. грн/рік             | 3144,96  |
| Річний обсяг екстракту, кг                    | 2358,2   |
| Кількість циклів на рік, од.                  | 1560     |

Джерело – розраховано автором (на основі ринкових даних)

Таблиця 5.10

**Екстрагування рослинної сировини хладоном (коріандр)**

| Показник                                      | Значення |
|-----------------------------------------------|----------|
| Маса завантаження сировини, кг                | 4,80     |
| Тривалість одного циклу екстракції, хв.       | 40       |
| Кількість циклів екстракції                   | 3        |
| Загальна тривалість процесу екстрагування, хв | 120      |
| Вихід екстракту, кг                           | 0,792    |
| Продуктивність по екстракту, кг/добу          | 9,50     |
| Кількість циклів / завантажень за добу, од.   | 8        |
| Річний обсяг сировини, кг                     | 9984     |
| Вартість 1 кг сировини, грн                   | 420      |
| Витрати на сировину, тис. грн/рік             | 4193,28  |
| Річний обсяг екстракту, кг                    | 2470     |
| Кількість циклів на рік, од.                  | 2080     |

Джерело – розраховано автором (на основі ринкових даних)

Таблиця 5.11

**Екстрагування рослинної сировини хладоном (лавр)**

| Показник                                      | Значення |
|-----------------------------------------------|----------|
| Маса завантаження сировини, кг                | 3,60     |
| Тривалість одного циклу екстракції, хв.       | 40       |
| Кількість циклів екстракції                   | 3        |
| Загальна тривалість процесу екстрагування, хв | 120      |
| Вихід екстракту, кг                           | 0,234    |
| Продуктивність по екстракту, кг/добу          | 2,80     |
| Кількість циклів / завантажень за добу, од.   | 8        |
| Річний обсяг сировини, кг                     | 7488     |
| Вартість 1 кг сировини, грн                   | 420      |
| Витрати на сировину, тис. грн/рік             | 3144,96  |
| Річний обсяг екстракту, кг                    | 728      |
| Кількість циклів на рік, од.                  | 2080     |

Джерело – розраховано автором (на основі ринкових даних)

Інноваційність проекту передбачає використання хладоноу, основні розрахункові показники якого представлені в табл. 5.12.

Таблиця 5.12

**Витрати на хладон**

| Показник                                                        | Значення |
|-----------------------------------------------------------------|----------|
| Маса хладону на 1 цикл екстракції, кг                           | 12       |
| Вартість, грн/кг                                                | 256      |
| Втрати хладону (базові) на кожному циклі, %                     | 10       |
| Маса базових втрат хладону на кожен додатковий цикл, кг         | 1,2      |
| Втрати (за проєктом, з урахуванням 3-5% відсотків та 50-60%), % | 4,85     |
| Маса витрат хладону (за проєктом) на кожному циклі, кг          | 0,582    |

Джерело – розраховано автором (на основі ринкових даних)

В табл. 5.13 представлені результати проведених розрахунків та визначено економію витрат (хладон) за базовими та запропонованим проєктом.

Таблиця 5.13

**Витрати на хладон (амарант, тмин чорний, коріандр, лавр)**

| Показник                                                         | Значення |
|------------------------------------------------------------------|----------|
| <b>Амарант</b>                                                   |          |
| Витрати хладону Амарант (базові), кг                             | 2508     |
| Витрати хладону Амарант (за проєктом), кг                        | 1222,56  |
| Витрати на сировину / Амарант хладон (базова), тис. грн          | 642,05   |
| Витрати на сировину / Амарант хладон (за проєктом), тис. грн     | 312,98   |
| Економія Амарант, тис. грн/рік                                   | -329,07  |
| <b>Тмин чорний</b>                                               |          |
| Витрати хладону Тмин чорний (базові), кг                         | 1884     |
| Витрати хладону Тмин чорний (за проєктом), кг                    | 919,92   |
| Витрати на сировину / Тмин чорний (базова), тис. грн             | 482,30   |
| Витрати на сировину / Тмин чорний хладон (за проєктом), тис. грн | 235,50   |
| Економія Тмин чорний, тис. грн/рік                               | -246,80  |
| <b>Коріандр</b>                                                  |          |
| Витрати хладону Коріандр (базові), кг                            | 2508     |
| Витрати хладону Коріандр (за проєктом), кг                       | 1222,56  |
| Витрати на сировину / Коріандр хладон (базова), тис. грн         | 642,05   |
| Витрати на сировину / Коріандр хладон (за проєктом), тис. грн    | 312,98   |
| Економія, тис. грн/рік                                           | -329,07  |
| <b>Лавр</b>                                                      |          |
| Витрати хладону Лавр (базові), кг                                | 2508     |
| Витрати хладону Лавр (за проєктом), кг                           | 1222,56  |
| Витрати на сировину / Лавр хладон (базова), тис. грн             | 642,05   |
| Витрати на сировину / Лавр хладон (за проєктом), тис. грн        | 312,98   |
| Економія Лавр, тис. грн/рік                                      | -329,07  |

Джерело – розраховано автором (на основі ринкових даних)

**5.5.4. Розрахунок економічної ефективності.** Економічна ефективність запропонованих інноваційних рішень та період окупності інвестиційних проєктів з відповідними розрахунками представлено в табл. 5.14 – 5.17.

Розрахунки показують, що у всіх моделях переважають матеріальні витрати, але їх структура відрізняється. Так, наприклад, для амаранту витрати на сировину формують приблизно 90 % загальних витрат, що можна пояснити через високу ціну сировини у доларовому еквіваленті та значний річний обсяг переробки. За такої структури економія хладону підвищує рентабельність, але не робить її надвисокою, тобто проєкт більше забезпечує стабільність та зменшує чутливість до коливань змінних витрат. Що стосується тмину чорного, коріандру та лавру, то слід відзначити, що частка хладону у витратах значно вища і складає приблизно 10–13% у базовому сценарії, тому зменшення втрат екстрагента дає більший відносний економічний ефект на прибуток і рівень рентабельності. Також слід відзначити, що за проєктом зниження втрат хладону є більш ефективним за умови, що буде більша частка витрат на хладон у структурі собівартості та більш інтенсивно використовуватиметься обладнання, тобто матиме більше виробничих циклів на рік.

Таблиця 5.14

**Економічна ефективність та окупність проєкту (амарант)**

| Показник                                  | Базова   | За проєктом |
|-------------------------------------------|----------|-------------|
| Витрати (всього)                          | 17471,33 | 17142,26    |
| Амортизаційні витрати, тис. грн (5 років) | 576      | 576         |
| Витрати на електроенергію, тис. грн       | 308,88   | 308,88      |
| Витрати на оплату праці, тис. грн         | 180      | 180         |
| Нарахування ЄСВ (22%), тис. грн           | 39,6     | 39,6        |
| Витрати на хладон, тис. грн               | 642,05   | 312,98      |
| Витрати на сировину, тис. грн             | 15724,8  | 15724,8     |
| Річний обсяг екстракту, кг                | 748,8    | 748,8       |
| Ціна реалізації 1 кг екстракту, грн. /кг  | 24000    | 24000       |
| Дохід (виручка) від реалізації, тис. грн  | 17971,2  | 17971,2     |
| Прибуток, тис. грн                        | 499,87   | 828,94      |
| Рівень рентабельності, %                  | 2,86     | 4,84        |
| Період окупності інвестицій, років        | 2,68     | 2,58        |

Джерело – розраховано автором (на основі ринкових даних)

За проєктом має відбутись збільшення прибутку з 499,87 до 828,94 тис. грн/рік, а рівень рентабельності зростатиме відповідно з 2,86 до 4,84 %. Період окупності інвестицій зменшиться з 2,68 до 2,58 років, що да змогу зробити висновок про ефективність та проєктне збільшення грошового потоку. Такий сценарій прискорюватиме повернення інвестицій й підвищуватиме інвестиційну привабливість проєкту, загалом.

Таблиця 5.15

**Економічна ефективність та окупність проєкту (тмин чорний)**

| Показник                                  | Базова  | За проєктом |
|-------------------------------------------|---------|-------------|
| Витрати (всього)                          | 4731,74 | 4484,94     |
| Амортизаційні витрати, тис. грн (5 років) | 576     | 576         |
| Витрати на електроенергію, тис. грн       | 308,88  | 308,88      |
| Витрати на оплату праці, тис. грн         | 180     | 180         |
| Нарахування ЄСВ (22%), тис. грн           | 39,6    | 39,6        |
| Витрати на хладон, тис. грн               | 482,30  | 235,50      |
| Витрати на сировину, тис. грн             | 3144,96 | 3144,96     |
| Річний обсяг екстракту, кг                | 2470    | 2470        |
| Ціна реалізації 1 кг екстракту, грн. /кг  | 2000    | 2000        |
| Дохід (виручка) від реалізації, тис. грн  | 4940    | 4940        |
| Прибуток, тис. грн                        | 208,26  | 455,06      |
| Рівень рентабельності, %                  | 4,40    | 10,15       |
| Період окупності інвестицій, років        | 5,80    | 3,88        |

Джерело – розраховано автором (на основі ринкових даних)

За проєктним сценарієм спостерігається суттєве покращення фінансових показників. Так, прибуток збільшується з 208,26 до 455,06 тис. грн/рік. Аналогічно зростає й рівень рентабельності – з 4,40 до 10,15 %, таке зростання забезпечується, в першу чергу, скороченням витрат на хладон з 482,30 до 235,50 тис. грн та зменшенням загальних витрат на виробничий цикл з 4731,74 до 4484,94 тис. грн. Термін окупності інвестицій тим самим зменшився з 5,80 до 3,88 років, що говорить про високий рівень інвестиційної привабливості та формування більш стабільного річного грошового потоку.

Таблиця 5.16

**Економічна ефективність та окупність проєкту (коріандр)**

| Показник                                  | Базова  | За проєктом |
|-------------------------------------------|---------|-------------|
| Витрати (всього)                          | 5939,81 | 5610,74     |
| Амортизаційні витрати, тис. грн (5 років) | 576     | 576         |
| Витрати на електроенергію, тис. грн       | 308,88  | 308,88      |
| Витрати на оплату праці, тис. грн         | 180     | 180         |
| Нарахування ЄСВ (22%), тис. грн           | 39,6    | 39,6        |
| Витрати на хладон, тис. грн               | 642,05  | 312,98      |
| Витрати на сировину, тис. грн             | 4193,28 | 4193,28     |
| Річний обсяг екстракту, кг                | 2470    | 2470        |
| Ціна реалізації 1 кг екстракту, грн. /кг  | 2500    | 2500        |
| Дохід (виручка) від реалізації, тис. грн  | 6175    | 6175        |
| Прибуток, тис. грн                        | 235,19  | 564,26      |
| Рівень рентабельності, %                  | 3,96    | 10,06       |
| Період окупності інвестицій, років        | 5,50    | 3,38        |

Джерело – розраховано автором (на основі ринкових даних)

Проведені розрахунки доводять, що реалізація даного інноваційного рішення призведе до значного зростання ефективності виробництва. Отриманий прибуток збільшиться з 235,19 до 564,26 тис. грн/рік, що є більш ніж у 2 рази, а рентабельність зросте з 3,96 до 10,06 %. Одночасно це пояснюється зниженням у витратах з 5939,81 до 5610,74 тис. грн при оптимізації використання хладону у фінансовому еквіваленті з 642,05 до 312,98 тис. грн. Дохід від реалізації залишається незмінним, що підтверджує саме витратну модель економічного ефекту. Період окупності зменшиться з 5,50 до 3,38 років, що дає змогу зробити висновок про наявну ефективність реалізації проєкту та посилення його інвестиційного потенціалу.

Таблиця 5.17

**Економічна ефективність та окупність проєкту (лавр)**

| Показник                                  | Базова  | За проєктом |
|-------------------------------------------|---------|-------------|
| 1                                         | 2       | 3           |
| Витрати (всього)                          | 4891,49 | 4562,42     |
| Амортизаційні витрати, тис. грн (5 років) | 576     | 576         |
| Витрати на електроенергію, тис. грн       | 308,88  | 308,88      |
| Витрати на оплату праці, тис. грн         | 180     | 180         |
| Нарахування ЄСВ (22%), тис. грн           | 39,6    | 39,6        |

Продовження табл. 5.17

| 1                                        | 2       | 3       |
|------------------------------------------|---------|---------|
| Витрати на хладон, тис. грн              | 642,05  | 312,98  |
| Витрати на сировину, тис. грн            | 3144,96 | 3144,96 |
| Річний обсяг екстракту, кг               | 728     | 728     |
| Ціна реалізації 1 кг екстракту, грн. /кг | 7000    | 7000    |
| Дохід (виручка) від реалізації, тис. грн | 5096    | 5096    |
| Прибуток, тис. грн                       | 204,51  | 533,58  |
| Рівень рентабельності, %                 | 4,18    | 11,70   |
| Період окупності інвестицій, років       | 5,85    | 3,51    |

Джерело – розраховано автором (на основі ринкових даних)

Для даного проєктного сценарію впровадження інновацій забезпечує значне покращення фінансових показників, зокрема, прибуток збільшиться з 204,51 до 533,58 тис. грн/рік, рівень рентабельності – з 4,18% до 11,70%, при чому загальні витрати зменшаться з 4891,49 до 4562,42 тис. грн (через скорочення витрат на хладон з 642,05 до 312,98 тис. грн). За умови незмінного доходу від реалізації продукції відбувається зростання прибутковості, що є показником зменшення змінних витрат. Період окупності інвестицій скорочується з 5,85 до 3,51 років, таким чином даний проєктний сценарій забезпечує повернення вкладених інвестицій більш швидкими темпами та підвищує економічну ефективність запропонованих інноваційних рішень.

Отже, проведені розрахунки підтверджують, що впровадження запропонованих сценаріїв для інноваційних проєктних рішень у технології екстракції рослинної сировини з використанням хладону є економічно ефективними. У проєктних сценаріях спостерігається зниження витрат, в першу чергу, за рахунок оптимізації витрат хладону, що й передбачає зростання прибутку та рівня рентабельності для всіх досліджуваних видів сировини. В результаті такі проєкти також забезпечують зниження періоду окупності інвестицій, що свідчить про їх інвестиційну привабливість та можливості спрямування на подальшу реалізацію у виробництві.

Реалізація даного інноваційного проєкту має важливе прикладне значення для різних сфер через можливості отримання якісних рослинних екстрактів із високою доданою вартістю, а також сприяння ресурсозбереженню, зниженню виробничих витрат і формуванню сучасної економічно вигідної технологічної бази, що є

актуальним для відновлення та виробничої інноватизації економіки країни.

### **Висновки за розділом 5**

1. Проведений аналіз показників безпеки хладонових екстрактів і кріосубліматів, отриманих методом хладонової екстракції та кріосублімаційного сушіння, свідчить про їх відповідність чинним вимогам національного та міжнародного законодавства у сфері харчової, фармацевтичної та косметичної продукції.

2. Встановлено, що застосування зріджених газів (хладонів), як екстрагентів забезпечує збереження нативної структури біологічно активних речовин, відсутність побічних хімічних реакцій і мінімальний рівень залишкових розчинників, є безпечними, нетоксичними та придатними для використання у харчовій, фармацевтичній та косметичній промисловості.

3. Проведено порівняння органолептичний та фізико-хімічних показників екстрактів лаврового листа, отриманих екстракцію у зрідженому хладоні та водно-спиртовою екстракцією та паровою дистиляцією. Встановлено, що хладонові екстракти містять ширший спектр неполярних біологічно активних речовин; забезпечують кращу ароматичну насиченість; виключають наявність залишкових органічних розчинників.

4. Проведено порівняння порошків з топінамбуру, одержаних різними методами. Показано, що отримані кріосублімати характеризуються високою стабільністю, біологічною цінністю та безпечністю, що обґрунтовує їх доцільність використання у харчовій, фармацевтичній і косметичній промисловості.

5. Проведена дослідно-промислова апробація концентрованого хладонового екстракту лаврового листа, підтвердила його високу ефективність як натурального антиоксиданта та консерванта при холодильному зберіганні м'ясної продукції, що підтверджено актами впровадження № 54-23-24 ДП "Методичні рекомендації до заморожування курячих субпродуктів"; № 38-24-25 ДП «Методичні рекомендації щодо удосконалення виробничої лінії охолодження м'ясної продукції в умовах

тривалого відключення електропостачання», що виконувались на замовлення підприємства ТОВ «М'ясний Цех», №33-25 «Надання науково-практичних послуг щодо підвищення ефективності пайки на виробництві» на підприємстві ТОВ «Кул Фекторі». Розроблена технологія рекомендована для м'ясної продукції хладоновим екстрактом лавра для преміум-сегмента натуральних харчових продуктів із продовженим терміном зберігання та підвищеною харчовою цінністю.

6. Розроблено технологічну схему комплексної переробки біологічних об'єктів для отримання ліпофільних комплексних сполук та фракцій, яка поєднує низькотемпературну підготовку сировини (заморожування, кріоподрібнення), сублімаційне фракціонування та подальшу екстракцію ліпофільних компонентів зрідженими газами з наступною седиментаційною очисткою. Така послідовність операцій забезпечує комплексне вилучення як гідрофільних, так і ліпофільних фракцій із збереженням їх нативних властивостей.

7. Розроблена удосконалена екстракційна установка з азотною кріогенною пасткою. Використання рідкого азоту для конденсації парів хладону дозволяє: знизити втрати розчинника на 3–5% за цикл рекуперації; зменшити залишковий вміст хладону в екстракті та шроті до 0,01%; скоротити викиди розчинника в атмосферу; підвищити безпечність і замкнутість технологічного циклу.

8. Проведена комплексна техніко-економічна оцінка підтвердила, що інноваційна технологія екстракції рослинної сировини із застосуванням удосконаленої установки є економічно доцільним та фінансово ефективним рішенням, завдяки зниженню втрат екстрагента при рекуперації. Проведені економічні розрахунки показали: скорочення витрат на хладон у 2 рази та більше залежно від виду сировини; зростання прибутку в 1,6–2,5 рази; підвищення рівня рентабельності до 10–12% для більшості видів дослідженої сировини; скорочення періоду окупності інвестицій у середньому на 1,5–2 роки.

## ВИСНОВКИ

1. Показано сучасні та традиційні методи екстракції мають ряд недоліків, серед яких основними є температурна деструкція біологічно-активних речовин та залишок розчинника в екстрактах. Обґрунтовано вибір окремих видів пряно-ароматичної рослинної сировини, екстракти яких містять велику кількість фітохімічних речовини та мають великий потенціал використання у харчовій, фармацевтичній та парфумерній промисловості.

2. Проведеними дослідженнями встановлено, що хладонові екстракти містять ширший спектр неполярних біологічно активних речовин, забезпечують кращу ароматичну насиченість, виключають наявність залишкових органічних розчинників у порівнянні з традиційними методами екстракції.

3. Експериментально підтверджено вибір методу кріосублімаційного сушіння з фракціонуванням, як підготовчого етапу переробки рослинної сировини та повного її використання шляхом отримання кріосубліматів, які характеризуються високою стабільністю, біологічною цінністю та безпечністю.

4. Обґрунтовано фізичні моделі процесу кріосублімації та екстрагування рослинної сировини зрідженими газами. Теоретично обґрунтовано умови реалізації кріосублімаційного фракціонування, що дозволяє теоретично прогнозувати умови селективного виділення певних молекулярних фракцій з конденсату в процесі кріосублімації. Встановлено що енергія активації для процесу екстракції лежить в межах від 7 до 15 кДж/моль та залишається сталою у температурному діапазоні 15-45°C, що свідчить про сталість коефіцієнта дифузії та дозволяє віднести процес екстрагування зрідженими газами до класичного ізобарно-ізотермічного масообмінного процесу.

5. Визначено хімічний склад та показники якості отриманих хладонових екстрактів та встановлено їх перевагу у порівнянні з надкритичною екстракцією в CO<sub>2</sub>. Досліджено якісний та кількісний склад екстрактів сухих та водних фракцій рослинної сировини отриманих кріосублімаційним фракціонуванням топіамбуру.

Вперше встановлено, що рідинна фракція містить вуглеводний комплекс з концентрацією  $0,124 \pm 0,004$  г/л, що підтверджує більш ефективне вилучення інуліну з сировини.

6. Вперше розроблена аналітична модель екстрагування, яка враховує змінну концентрацію на міжфазній поверхні екстрагент-частинка, довільну геометричну форми частинки, задане співвідношення об'ємів екстрагент – сировина, константу розподілу фазової рівноваги системи. Експериментально підтверджено адекватність запропонованого кінетичного рівняння та отримано всі масообмінні характеристики процесу екстракції. Підтверджено існування оптимальних умов екстрагування, за яких досягається максимальна продуктивність за виходом екстракту за певних співвідношень об'ємів розчинник - сировина та кількості екстракційних циклів.

7. Удосконалено екстракційну установку шляхом встановлення азотного уловлювача, який дозволяє знизити втрати розчинника на 3–5% за цикл рекуперації, зменшити залишковий вміст хладону в екстракті та шроті до 0,01%, скоротити викиди розчинника в атмосферу та підвищити безпечність і замкнутість технологічного циклу.

8. Розроблено апаратно-технологічну схему комплексної переробки рослинної сировини, яка поєднує кріосублімаційне фракціонування та хладонову екстракцію. Доведено економічну ефективність іноваційної технології екстрагування зрідженими хладонами за рахунок скорочення витрат на хладон мінімум у 2 рази, зростання прибутку в 1,6–2,5 рази, скорочення періоду окупності інвестицій у середньому на 1,5–2 роки. Здійснено впровадження результатів дослідження у виробництво на підприємстві ТОВ «М'ясний Цех» та в початковий процес Державного біотехнологічного університету.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНІХ ДЖЕРЕЛ

1. Райхардт К. Растворители в органической химии. Ленинград: Химия, 1973. 150 с.
2. Касьянов Г. И., Пехов А. Е., Таран А. А. Натуральные пищевые ароматизаторы – CO<sub>2</sub> – экстракты. М.: Пищ. пром. 1978. 176 с.
3. Różyło R. Recent trends in methods used to obtain natural food colorants by freeze-drying. *Trends in Food Science & Technology*. 2020. Vol. P 39-50. URL: <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2020.06.005> (date of access: 10.11.2025).
4. Чепига А. П. Справочник технолога эфирномасличного производства. М.: Легкая и пищевая промышленность, 1981. 184 с.
5. Томановская В.Ф., Колотова Б. Е. Фреоны: свойства и применение. Ленинград: Химия, 1970. 182 с.
6. Молчанов Г. И. Интенсивная обработка лекарственного сырья. М.: Медицина, 1981. 206 с.
7. Осецький О. І. Експериментальне вивчення оптимальних параметрів процесу екстракції зрідженими хладагентами і аналіз особливостей його реалізації при молекулярному фракціонуванні біологічної сировини рослинного і тваринного походження. *Звіт про науково-дослідну роботу*. 2017. С. 1-39.
8. Junior E., Siqueira L., Almeida R. Comparison of different extraction techniques of Zingiber officinale essential oil. *Brazilian Archives of Biology and Technology*. 2020. Vol. 63, no. 4. P. 1-14. URL: <https://doi.org/10.1590/1678-4324-2020190213> (date of access: 10.11.2025).
9. Yitbarek R., Admassu H., Idris F., Fentie E. Optimizing the extraction of essential oil from cinnamon leaf (*Cinnamomum verum*) for use as a potential preservative for minced beef. *Applied Biological Chemistry*. 2023. Vol. 66, no. 47. P. 1-13. URL: <https://doi.org/10.1186/s13765-023-00798-y> (date of access: 10.11.2025).
10. Barceloux D. Cinnamon (*Cinnamomum* Species). *Disease-a-Month*. 2009. Vol. 55, no. 6. P. 327-335. URL: <https://doi.org/10.1016/j.disamonth.2009.03.003> (date of access: 10.11.2025).

11. Stratakos A., Koidis A. Methods for extracting essential oils. *Essential oils in food preservation, flavor and safety*. London: Elsevier, 2016. P. 31-38. URL: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-416641-7.00004-3> (date of access: 10.11.2025).
12. Richard J., Junk G. Steam distillation, solvent extraction, and ion exchange for determining polar organics in shale process waters. *Analytical Chemistry*. 1984. Vol. 56, no. 9. P. 1625-1628. URL: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ac00273a020> (date of access: 10.11.2025).
13. Irmak S., Erbatur O. Additives for Environmentally Compatible Active Food Packaging. *Environmentally Compatible Food Packaging* / ed. by E. Chiellini. Woodhead Publishing: Cambridge, 2008. P. 263-293. URL: <https://doi.org/10.1533/9781845694784.2.263> (date of access: 10.11.2025).
14. Conventional Extraction / J. Prado, R. Vardanega, I. Debien, M. Meireles, L. Gerschenson, H. Sowbhagya, S. Chemat. *Food Waste Recovery* / ed. by P. Osborn. Academic Press: Cambridge, 2015. P. 127-148. URL: [https://bibliotecadigital.exactas.uba.ar/collection/paper/document/paper\\_97801280\\_v\\_n\\_p\\_127\\_Prado](https://bibliotecadigital.exactas.uba.ar/collection/paper/document/paper_97801280_v_n_p_127_Prado) (date of access: 10.11.2025).
15. Vidic D., Copra-Janicijevic A., Miloš M., Maksimovic M. Effects of Different Methods of Isolation on Volatile Composition of *Artemisia Annua* L. *International Journal of Analytical Chemistry*. 2018. Vol. 2018, no. 11. P. 1-6. URL: <https://doi.org/10.1155/2018/9604183> (date of access: 10.11.2025).
16. Essential oils: From extraction to encapsulation / A. Asbahani, K. Miladi, W. Badri, M. Sala, E. Addi, H. Casabianca, [et al.]. *International Journal of Pharmaceutics*. 2015. Vol. 483, no. 1-2. P. 220-243. URL: <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2014.12.069> (date of access: 10.11.2025).
17. Golmakani M., Rezaei K. Comparison of microwave-assisted hydrodistillation with the traditional hydrodistillation method in the extraction of essential oils from *Thymus vulgaris* L. *Food Chemistry*. 2008. Vol. 109, no. 4. P. 925-930. URL: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2007.12.084> (date of access: 10.11.2025).
18. Lo C., Han J., Wong E. Chemistry in aromatherapy-Extraction and analysis of

essential oils from plants of *Chamomilla recutita*, *Cymbopogon nardus*, *Jasminum officinale* and *Pelargonium graveolens*. *Biomedical and Pharmacology Journal*. 2020. Vol. 13, no. 3. P. 1339-1350. URL: <https://dx.doi.org/10.13005/bpj/2003> (date of access: 10.11.2025).

19. Comparison between Different Techniques for the Isolation of Rosemary Essential Oil / M. Presti, S. Ragusa, A. Trozzi, P. Dugo, F. Visinoni, A. Fazio A. Dugo, L. Mondello. *Journal of Separation Science*. 2005. Vol. 28, no. 3. P. 273-280. URL: <https://doi.org/10.1002/jssc.200400037> (date of access: 10.11.2025).

20. Temelli F., Saldaña M.D.A., Comin L. Application of Supercritical Fluid Extraction in Food Processing. *Comprehensive Sampling Sample Preparation*. 2012. Vol. 4. P. 415-440. URL: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-381373-2.00142-3> (date of access: 10.11.2025).

21. Tisserand R., Young R. Essential Oil Composition. *Essential Oil Safety*. 2013. P. 5-22. URL: <https://shop.elsevier.com/books/essential-oil-safety/tisserand/978-0-443-06241-4> (date of access: 10.11.2025).

22. Efficiency of Ohmic assisted hydrodistillation for the extraction of essential oil from oregano (*Origanum vulgare* subsp. *viride*) spices / S. M. B. Hashemi, N. Nikmaram, S. Esteghlal, A. M. Khaneghah, M. Niakousari [et al.]. *Innovative food science & emerging technologies*. 2017. Vol. 41. P. 172-178. URL: <https://doi.org/10.1016/j.ifset.2017.03.003> (date of access: 10.11.2025).

23. Périno-Issartier S., Ginies C., Cravotto G., Chemat F. A Comparison of Essential Oils Obtained from Lavandin via Different Extraction Processes: Ultrasound, Microwave, Turbohydrodistillation, Steam and Hydrodistillation. *Journal of Chromatography A*. 2013. Vol. 1305. P. 41-47. URL: <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2013.07.024> (date of access: 10.11.2025).

24. Chávez M., Rodríguez-Herrera R., Aguilar C. Essential oils: A natural alternative to combat antibiotics resistance. *Antibiotic Resistance* / ed. by Kon, K., Rai, M. Elsevier, 2016. P. 227-337. URL: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803642-6.00011-3> (date of access: 10.11.2025).

25. Arnould-Taylor WE. Aromatherapy for the Whole Person. UK: Stanley Thornes,

1981. P. 22-26.

26. Rassem H., Nour A., Yunus R. Techniques for extraction of essential oils from plants: A review. *Australian Journal of Basic and Applied Sciences*. 2016. Vol. 10, no. 16. P. 117-127. URL: <https://www.ajbasweb.com/old/ajbas/2016/November/117-127.pdf> (date of access: 10.11.2025).

27. Geramitcioski T., Mitrevski V., Mijakovski V. Design of a Small Press for Extracting Essential Oil According VDI 2221. *IOP Conference Series: materials science and engineering*, [Novi Sad, Serbia], 6-8 June 2018 / ed. by IOP Publishing Ltd. Novi Sad, 2018. P. 1-8. URL: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1757-899X/393/1/012131> (date of access: 10.11.2025).

28. Can Agronomic Practices and Cold-Pressing Extraction Parameters Affect Phenols and Polyphenols Content in Hempseed Oils? / S. Faugno, S. Piccolella, N. Sannino, L. Principio, G. Crescente, G.M. Baldi, N. Fiorentino, S. Pacifico. *Industrial Crops and Products*. 2019. Vol. 130. P. 511-519. URL: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.12.084> (date of access: 10.11.2025).

29. Kristoferson L., Bolkalders V. Production of Biomass Engine Fuels. *Renewable Energy Technologies: Their Applications in Developing Countries*. Amsterdam: Elsevier, 1986. Vol. 25, no. 4. P. 131-149. URL: [https://books.google.com.ua/books/about/Renewable\\_Energy\\_Technologies.html?id=jDEbusKdCtMC&redir\\_esc=y](https://books.google.com.ua/books/about/Renewable_Energy_Technologies.html?id=jDEbusKdCtMC&redir_esc=y) (date of access: 10.11.2025).

30. Çakaloğlu B., Özyurt V., Ötleş S. Cold press in oil extraction. A review. *Ukrainian Food Journal*. 2018. Vol. 7, no. 4. P. 640-654. URL: <https://nuft.edu.ua/doi/doc/ufj/2018/4/9.pdf> (date of access: 10.11.2025).

31. Wandhekar S., Pawar V. , Shinde S., Gangakhedkar P. Extraction of oil from oilseeds by cold pressing: A review. *Indian Food Industry*. 2022. Vol. 14, no. 5. P. 63-69. URL: [https://www.researchgate.net/publication/371608331\\_Extraction\\_of\\_oil\\_from\\_oilseeds\\_by\\_cold\\_pressing\\_A\\_review](https://www.researchgate.net/publication/371608331_Extraction_of_oil_from_oilseeds_by_cold_pressing_A_review) (date of access: 10.11.2025).

32. Haseley P., Oetjen G. Freeze-Drying. Weinheim: Wiley-VCH, 2018. 421 p. URL: [https://scholar.google.com/scholar\\_lookup?title=Freeze-](https://scholar.google.com/scholar_lookup?title=Freeze-)

[Drying&author=P.%20Haseley&author=G.W.%20Oetjen&publication\\_year=2018&](#) (date of access: 10.11.2025).

33. El-Haggar S. M. Sustainable Industrial Design and Waste Management: Cradle-to-cradle for Sustainable Development. *Journal of Cleaner Production*. 2007. Vol. 7, no. 5. P. 21-84. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2008.07.003> (date of access: 10.11.2025).

34. Balaman S. Biomass-Based Production Systems. *Decision-Making for Biomass-Based Production Chains* / ed. by R. Zanol. Cambridge, 2019. P. 25-54. URL: <https://doi.org/10.1016/C2017-0-00910-2> (date of access: 10.11.2025).

35. Rasul M. Conventional Extraction Methods Use in Medicinal Plants, their Advantages and Disadvantages. *International Journal of Basic Sciences and Applied Computing*. 2018. Vol. 2, no. 6. P. 10-14. URL: <https://www.ijbsac.org/wp-content/uploads/papers/v2i6/F0082122618.pdf> (date of access: 10.11.2025).

36. Extraction of High-Value Chemicals from Plants for Technical and Medical Applications / P. Kapadia, A. Newell, J. Cunningham, M. Roberts, J. Hardy. *International Journal of Molecular Sciences*. 2022. Vol. 23, no. 18. P. 1-27. URL: <https://doi.org/10.3390/ijms231810334> (date of access: 10.11.2025).

37. Costa R., Dugo P., Mondello L. Sampling and Sample Preparation Techniques for the Determination of the Volatile Components of Milk and Dairy Products. *Comprehensive Sampling and Sample Preparation. Analytical Techniques for Scientists*. 2012. Vol. 4. P. 43-59. URL: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-381373-2.00127-7> (date of access: 10.11.2025).

38. Jeleń H., Majcher M., Dziadas M. Sample Preparation for Food Flavor Analysis (Flavors/Off-Flavors). *Comprehensive Sampling and Sample Preparation Analytical Techniques for Scientists*. 2012. Vol. 4. P. 119-145. URL: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-381373-2.00130-7> (date of access: 10.11.2025).

39. Azwanida N. A review on the extraction methods use in medicinal plants, principle, strength and limitation. *Med. Aromat. Plants*. 2015. Vol. 10, no. 4. P. 1-6. URL: <https://doi.org/10.4172/2167-0412.1000196> (date of access: 10.11.2025).

40. Alara O., Abdurahman N., Ukaegbu C. Soxhlet extraction of phenolic compounds

from *Vernonia cinerea* leaves and its antioxidant activity. *Journal of Applied Research on Medicinal and Aromatic Plants*. 2018. Vol. 11. P. 12-17. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jarmap.2018.07.003> (date of access: 10.11.2025).

41. Bitwell C., Indra S., Luke C., Kakoma M. A review of modern and conventional extraction techniques and their applications for extracting phytochemicals from plants. *Scientific African*. 2023. Vol. 19. P. 1-19. URL: <https://doi.org/10.1016/j.sciaf.2023.e01585> (date of access: 10.11.2025).

42. Handa S. Khanuja S., Longo G., Rakesh D. Decoction and Hot Continuous Extraction Techniques. *Extraction technologies for medicinal and aromatic plants*. Trieste: United Nations Industrial Development Organization and the International Centre for Science and High Technology, 2008. P. 93-106. URL: [https://www.unido.org/sites/default/files/2009-10/Extraction\\_technologies\\_for\\_medicinal\\_and\\_aromatic\\_plants\\_0.pdf](https://www.unido.org/sites/default/files/2009-10/Extraction_technologies_for_medicinal_and_aromatic_plants_0.pdf) (date of access: 10.11.2025).

43. Luque de Castro M. D., García-Ayuso L. E. Soxhlet extraction of solid materials: an outdated technique with a promising innovative future. *Analytica Chimica Acta*. 1998 Vol. 369, no. 1-2. P. 1-10. URL: [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(98\)00233-5](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(98)00233-5) (date of access: 10.11.2025).

44. Petzold G., Aguilera J. M. Ice morphology: Fundamentals and technological applications in foods. *Food Biophysics*. 2009. Vol. 4, no. 4. P. 378-396. URL: <https://doi.org/10.1007/s11483-009-9136-5> (date of access: 10.11.2025).

45. Kasper J. C., Friess W. The freezing step in lyophilization: Physico-chemical fundamentals, freezing methods and consequences on process performance and quality attributes of biopharmaceuticals. *European Journal of Pharmacy Biopharm*. 2011. Vol. 78, no. 2. P. 248-263. URL: <https://doi.org/10.1016/j.ejpb.2011.03.010> (date of access: 10.11.2025).

46. Ridgway K. Sample. Preparation for Food Contaminant Analysis. *LCGC Europe*. 2012. Vol. 25, no. 2. P. 1-8. URL: <https://www.chromatographyonline.com/view/sample-preparation-food-contaminant-analysis> (date of access: 10.11.2025).

47. De Castro M. L., Garcia-Ayuso L. E. Soxhlet Extraction of Solid Materials: An Outdated Technique with a Promising Innovative Future. *Analytica Chimica Acta*. 1998. Vol. 369, no. 1-2. P. 1-10. URL: [http://dx.doi.org/10.1016/S0003-2670\(98\)00233-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0003-2670(98)00233-5) (date of access: 10.11.2025).
48. Worsfold P., Townshend A., Poole C., Miró M. Encyclopedia of Analytical Science / ed. by R. Conway. 3rd Ed. Amsterdam: Elsevier, 2019. 271 p. URL: [https://www.researchgate.net/publication/334050352\\_Encyclopedia\\_of\\_Analytical\\_Science\\_3rd\\_Ed\\_Eds\\_P\\_Worsfold\\_C\\_Poole\\_A\\_Townshend\\_M\\_Miró\\_Elsevier\\_Vol\\_7\\_152-167\\_2019](https://www.researchgate.net/publication/334050352_Encyclopedia_of_Analytical_Science_3rd_Ed_Eds_P_Worsfold_C_Poole_A_Townshend_M_Miró_Elsevier_Vol_7_152-167_2019) (date of access: 10.11.2025).
49. Mussatto S. I. Generating Biomedical Polyphenolic Compounds from Spent Coffee or Silverskin. *Coffee in Health and Disease Prevention*. Cambridge, 2015. P. 93-106. URL: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409517-5.00011-5> (date of access: 10.11.2025).
50. Gopalasatheeskumar K. Significant Role of Soxhlet Extraction Process in Phytochemical Research. *Mintage Journal of Pharmaceutical & Medical Sciences*. 2018. Vol. 7, no. 2. P. 43-47. URL: <https://surli.cc/gyhcyi> (date of access: 10.11.2025).
51. Assegehegn G., Brito-de la Fuente E., Franco J. M., Gallegos C. The importance of understanding the freezing step and its impact on freeze-drying process performance. *Journal of Pharmaceutical Sciences*. 2019. Vol. 108, no. 4. P.1378-1395. URL: <https://doi.org/10.1016/j.xphs.2018.11.039> (date of access: 10.11.2025).
52. Techniques for extraction of bioactive compounds from plant materials: A review /J. Azmir, M. Z. I. Sarker. M. M. Rahman [et. al.]. *Journal of Food Engineering*. 2013. Vol. 117, no. 4. P. 426-436. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2013.01.014> (date of access: 10.11.2025).
53. Hidayat R., Wulandar P. Methods of Extraction: Maceration, Percolation and Decoction. *Eureka Herba Indonesia*. 2021. Vol. 2, no. 1. P. 73-79. URL: <https://doi.org/10.37275/ehi.v2i1.15> (date of access: 10.11.2025).
54. Zarnowski R., Suzuki Y. Expedient Soxhlet extraction of resorcinolic lipids from wheat grains. *Journal of Food Composition and Analysis*. 2004. Vol 17, no. 5. P. 649-663.

URL: <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2003.09.007> (date of access: 10.11.2025).

55. Naviglio D., Scarano P., Ciaravolo M., Gallo M. Rapid Solid-Liquid Dynamic Extraction (RSLDE): A Powerful and Greener Alternative to the Latest Solid-Liquid Extraction Techniques. *Foods*. 2019. Vol. 8, no. 7. P. 1-22. URL: <https://doi.org/10.3390/foods8070245> (date of access: 10.11.2025).

56. Patel K., Panchal N., Ingle P. Techniques Adopted for Extraction of Natural Products Extraction Methods: Maceration, Percolation, Soxhlet Extraction, Turbo distillation, Supercritical Fluid Extraction. *International Journal of Advanced Research in Chemical Science*. 2019. Vol. 6, no. 4. P. 1-12. URL: <http://dx.doi.org/10.20431/2349-0403.0604001> (date of access: 10.11.2025).

57. Abegunde S., Ayodele-Oduola R. Comparison of Efficiency of Different Solvents Used for the Extraction of Phytochemicals from the Leaf, Seed and Stem Bark of Calotropis Procera. *International Journal of Science and Research*. 2015. Vol. 4, no. 7. P. 835-838. URL: <https://www.ijsr.net/getabstract.php?paperid=SUB156311> (date of access: 10.11.2025).

58. Verep D., Ateş S., Karaoğul E. A Review of Extraction Methods for Obtaining Bioactive Compounds in Plant-Based Raw Materials. *Journal of Bartın Faculty of Forestry*. 2023. Vol. 25, no. 3. P. 492-513. URL: <https://doi.org/10.24011/barofd.1303285> (date of access: 10.11.2025).

59. Tambunan A., Bahtiar A., Tjandrawinata R. Influence of Extraction Parameters on the Yield, Phytochemical, Tlc-Densitometric Quantification of Quercetin, and LC-MS Profile, and How to Standardize Different Batches for Long Term from Ageratum conyzoides L. Leaves. *Pharmacognosy Journal*. 2014. Vol. 9, no. 6. P. 767-774. URL: <http://dx.doi.org/10.5530/pj.2017.6.121> (date of access: 10.11.2025).

60. Majekodunmi S. Review of extraction of medicinal plants for pharmaceutical research. *Merit research journal of medicine and medical sciences*. 2015. Vol. 3, no. 11. P. 521-527. URL: <https://surl.li/pzjuxd> (date of access: 10.11.2025).

61. Modern extraction methods for medicinal plant raw material (review) / S. S. Belokurov, I. A. Narkevich, E. V. Flisyuk, I. E. Kaukhova, M. V. Aroyan.

*Pharmaceutical Chemistry Journal*. 2019. Vol. 53, no. 6. P. 48-53. URL: <https://doi.org/10.1007/s11094-019-02037-5> (date of access: 10.11.2025).

62. Antimicrobial Efficacy of Extemporaneously Prepared Herbal Mouthwashes / K. Dua, R. Sheshala, H.A. Al-Waeli, D.K. Chellappan, G. Gupta. *Recent patents on drug delivery & formulation*. 2015. Vol. 9, no. 3. P. 201-205. URL: <https://doi.org/10.2174/1872211309666150608095106> (date of access: 10.11.2025).

63. Wang WY., Qu HB., Gong XC. Research progress on percolation extraction process of traditional Chinese medicines. *China Journal of Chinese Materia Medica*. 2020. Vol. 45, no. 5. P. 1039-1046. URL: <https://doi.org/10.19540/j.cnki.cjcmm.20191221.305> (date of access: 10.11.2025).

64. Jeevanandam J. Phytochemical-based approaches for the synthesis of nanomaterials. *Emerging Phytosynthesized Nanomaterials for Biomedical Applications*. Scrivener Publishing LLC, 2023. P. 1-29. URL: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-824373-2.00009-X> (date of access: 10.11.2025).

65. Ultrasound assisted extraction of food and natural products. Mechanisms, techniques, combinations, protocols and applications. A review / F. Chemat, N. Rombaut, A.G. Sicaire, A. Meullemiestre, A. S. Fabiano-Tixier, M. Vian. *Ultrasonics Sonochemistry*. 2017. Vol. 34. P. 540-560. URL: <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2016.06.035> (date of access: 10.11.2025).

66. Phytochemicals: Extraction methods, identification and detection of bioactive compounds from plant extracts / K. P. Ingle, A. G. Deshmukh, D. A. Padole, M. S. Dudhare, M. P. Moharil, V. C. Khelurkar. *Journal of Pharmacognosy and Phytochemistry*. 2017. Vol. 6, no. 1. P. 32-36. URL: <https://www.phytojournal.com/archives/2017/vol6issue1/PartA/6-1-23-924.pdf> (date of access: 10.11.2025).

67. Hussain M., Saquib M., Khan M. Techniques for extraction, isolation, and standardization of bio-active compounds from medicinal plants. *Natural Bio-active compounds*. Singapore: Springer, 2019. P. 179-200. URL: <https://doi.org/10.1007/978-981-13-7205-6> (date of access: 10.11.2025).

68. Comparison of different extraction methods for the extraction of major bioactive

flavonoid compounds from spearmint (*Mentha spicata* L.) leaves / M. Bimakr, R. A. Rahman, F.S. Taip, A. Ganjloo, J. Selamat, A. A. Hamid, M.Z.I. Sarker. *Food and Bio products processing*. 2011. Vol. 89, no. 1. P. 67-72. URL: <https://doi.org/10.1016/j.fbp.2010.03.002> (date of access: 10.11.2025).

69. An evaluative review on *Stryphnodendron adstringens* extract composition: Current and future perspectives on extraction and application / M. S. Ribeiro, L. C. Santos, N. S. Novais, J. Viganó, P. C. Veggi. *Industrial Crops and Products*. 2022. Vol. 187, no. 4. P. 115-325. URL: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2022.115325> (date of access: 10.11.2025).

70. Farmacognosia do produto natural ao medicamento / C. M. O. Simões, E. P. Schenkel, J. C. P. Mello, L. A. Mentz, P. R. Petrovick. Artmed: Porto Alegre, 2017. 470 p. URL: <https://surl.li/sprnjy> (date of access: 10.11.2025).

71. Zhang Q.W., Lin L.G., Ye W.C. Techniques for extraction and isolation of natural products: a comprehensive review. *Chinese Medicine*. 2018. Vol. 13, no. 1. P. 1-26. URL: <https://doi.org/10.1186/s13020-018-0177-x> (date of access: 10.11.2025).

72. Supercritical extraction of carob kibbles (*Ceratonia siliqua* L.) / M.G. Bernardo-Gil, R. Roque, L.B. Roseiro, L.C. Duarte, F. Gírio, P. Esteves. *The Journal of Supercritical Fluids*. 2011. Vol. 59. P. 36-42. URL: <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2011.08.007> (date of access: 10.11.2025).

73. An overview of supercritical fluid extraction for herbal drugs / C. K. Karale, P. J. Dere, S. Dhonde, B. S. Honde, A. P. Kote. *International journal of pharmaceutical innovations*. 2011. Vol. 1, no. 3. P. 93-106. URL: <https://pharmacologyonline.silae.it/files/newsletter/2011/vol2/052.karale.pdf> (date of access: 10.11.2025).

74. Yang Y.; Hu B. Bio-Based Chemicals from Biorefining: Lipid and Wax Conversion and Utilization. *Advances in Biorefineries: Biomass and Waste Supply Chain Exploitation*. Woodhead Publishing: Cambridge, 2014. P. 693-720. URL: <https://doi.org/10.1533/9780857097385.2.693> (date of access: 10.11.2025).

75. Zaynab M. Role of Secondary Metabolites in Plant Defense against Pathogens /

M. Zaynab, M. Fatima, S. Abbas, Y. Sharif, M. Umair, M.H. Zafar, K. Bahadar. *Microbial Pathogenesis*. 2018. Vol. 124. P. 198-202. URL: <https://doi.org/10.1016/j.micpath.2018.08.034> (date of access: 10.11.2025).

76. Winska K. Essential Oils as Antimicrobial Agents – Myth or Real Alternative? / K. Winska, W. Maczka, J. Łyczko, M. Grabarczyk, A. Czubaszek, A. Szumny. *Molecules*. 2019. Vol. 24, no. 11. P. 1-21. URL: <https://doi.org/10.3390/molecules24112130> (date of access: 10.11.2025).

77. Schnitzler P. Essential Oils for the Treatment of Herpes Simplex Virus Infections. *Chemotherapy*. 2019. Vol. 64, no. 1. P. 1-7. URL: <https://doi.org/10.1159/000501062> (date of access: 10.11.2025).

78. Green and innovative techniques for recovery of valuable compounds from seafood by-products and discards: A review / S. F. Bruno, F.J.A.A. Ekorong, S. S. Karkal, M. S. B. Cathrine, T. G. Kudr. *Trends in Food Science & Technology*. 2019. Vol. 85. P. 10-22. URL: <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2018.12.004> (date of access: 10.11.2025).

79. PUFAs in fish: Extraction, fractionation, importance in health / F. Sahena, I. S. M. Zaidul, S. Jinap, N. Saari, H. A. Jahurul, K. A. Abbas, N. A. Norulaini. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*. 2009. Vol. 8, no. 2. P. 59-74. URL: <https://doi.org/10.1111/j.1541-4337.2009.00069.x> (date of access: 10.11.2025).

80. Trentini C., Cuco R., Cardozo-Filho L., Silva C. Extraction of macauba kernel oil using supercritical carbon dioxide and compressed propane. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*. 2019. Vol. 97, no. 3. 785-792. URL: <https://doi.org/10.1002/cjce.23236> (date of access: 10.11.2025).

81. Extraction of fish oil from the skin of Indian mackerel using supercritical fluids / F. Sahena, I.S.M. Zaidul, S. Jinap, M.H.A. Jahurul, A. Khatib, N.A.N. Norulaini. *Journal of Food Engineering*. 2010. Vol. 99, no. 1. P. 63-69. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2010.01.038> (date of access: 10.11.2025).

82. Guntero V., Mancini M., Kneeteman M. Introducing Organic Chemistry Students to the Extraction of Natural Products Found in Vegetal Species. *World Journal of Chemical Education*. 2017. Vol. 5, no. 4. P. 142-147. URL: <https://doi.org/10.12691/wjce-5-4-5> (date

of access: 10.11.2025).

83. Veggi P. C., Martinez J., Meireles M. A. A. Fundamentals of Microwave Extraction. *Microwave-assisted Extraction for Bioactive Compounds*. Springer: Berlin, 2013. P 15-52. URL: <https://link.springer.com/book/10.1007/978-1-4614-4830-3> (date of access: 10.11.2025).

84. Thostenson E., Chou T.-W. Microwave processing: Fundamentals and applications. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 1999. Vol. 30, no. 9. P. 1055-1071. URL: [https://doi.org/10.1016/S1359-835X\(99\)00020-2](https://doi.org/10.1016/S1359-835X(99)00020-2) (date of access: 10.11.2025).

85. Kataoka H. Pharmaceutical Analysis Sample Preparation. *Encyclopedia of Analytical Science*. Amsterdam: Elsevier, 2018. P. 231-255. URL: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409547-2.14358-6> (date of access: 10.11.2025).

86. Kaufmann B., Christen P. Recent extraction techniques for natural products: microwave-assisted extraction and pressurized solvent extraction. *Phytochemical Analysis*. 2002. Vol. 13, no. 2. P. 105-113. URL: <https://doi.org/10.1002/pca.631> (date of access: 10.11.2025).

87. Chemat F., Abert- Vian M., Zill-e-Huma Y. Microwave Assisted Separations: Green Chemistry in Action. *Green Chemistry Research Trends*. New York: Nova Science Publishers, 2009. P. 33-62. URL: <https://surl.li/eiuxwx> (date of access: 10.11.2025).

88. Assegehegn G., Brito-de la Fuente E., Franco J. M., Gallegos C. Freeze-drying: A relevant unit operation in the manufacture of foods, nutritional products, and pharmaceuticals. *Advances in Food and Nutrition Research*. 2020. Vol. 93. P. 1-58. URL: <https://doi.org/10.1016/bs.afnr.2020.04.001> (date of access: 10.11.2025).

89. Antimicrobial activity of the essential oils of Brazilian species of the genus *Cunila* against foodborne pathogens and spoiling bacteria / I. Sandri, J. Zacaria, F. Fracaro, A. Delamare, S. Echeverrigaray. *Food Chemistry*. 2007. Vol. 103, no. 3. P. 823-828. URL: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2006.09.032> (date of access: 10.11.2025).

90. Antimicrobial activity of essential oil and methanol extracts of *Achillea sintenisii* Hub. Mor. (Asteraceae) / A. Sökmen, G. Vardar-Ünlü, M. Polissiou, D. Daferera, M.

Sökmen, E. Dönmez. *Phytotherapy Research*. 2003. Vol. 17, no. 9. P. 1005-1010. URL: <https://doi.org/10.1002/ptr.1274> (date of access: 10.11.2025).

91. Deba F., Xuan T. D., Yasuda M., Tawata S. Chemical composition and antioxidant, antibacterial and antifungal activities of the essential oils from *Bidens pilosa* Linn. var. *Radiata*. *Food Control*. 2008. Vol. 19, no. 4. P. 346-352. URL: <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2007.04.011> (date of access: 10.11.2025).

92. Arsad A., Danlami J., Zaini M., Sulaiman H. comparative study of various oil extraction techniques from plants. *Reviews in Chemical Engineering*. 2014. Vol. 30, no. 6. P. 605-626. URL: <https://doi.org/10.1515/revce-2013-0038> (date of access: 10.11.2025).

93. Wang L., Weller C. Recent advances in extraction of nutraceuticals from plants. *Trends in Food Science & Technology*. 2006. Vol. 17, no. 6. P. 300-312. URL: <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2005.12.004> (date of access: 10.11.2025).

94. Improved extraction of vegetable oils under highintensity ultrasound and/or microwaves / G. Cravotto, L. Boffa, S. Mantegna, P. Perego, M. Avogadro, P. Cintas. *Ultrasonics Sonochemistry*. 2008. Vol. 15, no. 5. P. 898-902. URL: <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2007.10.009> (date of access: 10.11.2025).

95. Huie C.W. A review of modern sample-preparation techniques for the extraction and analysis of medicinal plants. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 2002. Vol. 373, no.1-2. P. 23-30. URL: <https://doi.org/10.1007/s00216-002-1265-3> (date of access: 10.11.2025).

96. Cintas P., Gaudino E., Cravotto G. Pharmaceutical and nutraceutical compounds from natural matrices. *Microwave-assisted extraction for bioactive compounds*. Vol. 4. New York: Springer, 2013. P. 181-206. URL: <https://doi.org/10.1007/978-1-4614-4830-3> (date of access: 10.11.2025).

97. Avşar G., Topallar S., Özdemir S., Külekçi B. Uçucu Bileşen İçeren Bitkilerden Süperkritik Ekstraksiyon Yöntemi ile Özütleme. *4 Kozmetik Kimyası, Üretimi, Standardizasyonu Kongresi, Kimyagerler Derneği*. Antalya, 14-16 Şubat. 2014. P. 1. URL: [https://apbseski.mersin.edu.tr/files/gavsar/Scientific\\_Meetings\\_006.pdf](https://apbseski.mersin.edu.tr/files/gavsar/Scientific_Meetings_006.pdf) (date of access: 10.11.2025).

98. Valorisation of plant seed as natural bioactive compounds by various Extraction methods: A review / N. M. Daud, N.R. Putra, R. Jamaludin, N.S.Md. Norodin, N.S. Sarkawi, M.H.S. Hamzah, H.M. Nasir, D.N.A. Zaidel, M.A.C. Yunus, L.Md. Salleh. *Trends in Food Science & Technology*. 2022. Vol.119, no. 4. P. 201-214. URL: <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2021.12.010> (date of access: 10.11.2025).
99. Extraction of polyphenols and antioxidants from pomegranate peel using ultrasound: influence of temperature, frequency and operation mode / A.P.F. Machado, B.R. Sumere, C. Mekaru, J. Martinez, R.M.N. Bezerra, M.A. Rostagno. *International Journal of Food Science and Technology*. 2019. Vol. 54, no. 9. P. 2792-2801. URL: <https://doi.org/10.1111/ijfs.14194> (date of access: 10.11.2025).
100. Luque de Castro M. D., Priego C. Soxhlet extraction: past and panacea. *Journal of Chromatography A*. 2010. Vol. 1217, no. 16. P. 2383-2389. URL: <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2009.11.027> (date of access: 10.11.2025).
101. Luque-García J. L., Luque de Castro M. D. Ultrasound: a powerful tool for leaching. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 2003. Vol. 22, no. 1. P. 41-47. URL: [https://doi.org/10.1016/S0165-9936\(03\)00102-X](https://doi.org/10.1016/S0165-9936(03)00102-X) (date of access: 10.11.2025).
102. Shirsath S, Sonawane S, Gogate P. Intensification of extraction of natural products using ultrasonic irradiations – a review of current status. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*. 2012. Vol. 53. P. 10-23. URL: <https://doi.org/10.1016/j.cep.2012.01.003> (date of access: 10.11.2025).
103. Ciurzyńska A., Lenart A. Freeze-drying-application in food processing and biotechnology—A Review. *Polish Journal of Food and Nutrition Sciences*. 2011. Vol. 61, no. 3. P. 165-171. URL: <https://doi.org/10.2478/v10222-011-0017-5> (date of access: 10.11.2025).
104. Vilkhuk K., Manasseh R., Mawson R., Ashokkumar M. Ultrasonic recovery and modification of food ingredients. *Ultrasound technologies for food and bioprocessing*. New York: Springer, 2011. P. 345-368. URL: [https://doi.org/10.1007/978-1-4419-7472-3\\_13](https://doi.org/10.1007/978-1-4419-7472-3_13) (date of access: 10.11.2025).
105. Picot-Allain C., Mahomoodally M., Ak G., Zengin G. Conventional versus green

extraction techniques – a comparative perspective. *Current Opinion in Food Science*. 2021. Vol. 40. P. 144-156. URL: <https://doi.org/10.1016/j.cofs.2021.02.009> (date of access: 10.11.2025).

106. Freeze drying of apple slices with and without application of microwaves / R. J. Li, L.L. Huang, M. Zhang, A. S. Mujumdar, Y. C. Wang. *Drying Technology*. 2014. Vol. 32, no. 15. P. 1769-1776. URL: <https://doi.org/10.1080/07373937.2014.934831> (date of access: 10.11.2025).

107. Changes in non-volatile taste components of button mushroom (*Agaricus bisporus*) during different stages of freeze drying and freeze drying combined with microwave vacuum drying / F. Pei, Y. Shi, X.Y. Gao, F.N. Wu, A.M. Mariga, W.J. Yang. *Food Chemistry*. 2014. Vol. 165. P. 547-554. URL: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.05.130> (date of access: 10.11.2025).

108. Nascentes C. C., Korn M., Arruda M.A.Z. A fast ultrasound-assisted extraction of Ca, Mg, Mn and Zn from vegetables. *Microchemical Journal*. 2001. Vol. 69, no. 1. P. 37-43. URL: [https://doi.org/10.1016/S0026-265X\(00\)00192-2](https://doi.org/10.1016/S0026-265X(00)00192-2) (date of access: 10.11.2025).

109. Nascentes C., Korn M., Sousa C. S., Arrud M.A.Z. Use of Ultrasonic Baths for Analytical Applications: A New Approach for Optimisation Conditions. *Journal of the Brazilian Chemical Society*. 2001. Vol. 12, no. 1. P. 57-63. URL: <https://doi.org/10.1590/S0103-50532001000100008> (date of access: 10.11.2025).

110. Subcritical Water Extraction and Its Prospects for Aflatoxins Extraction in Biological Materials / S. Gbashi, N. E. Madala, O. A. Adebo, L. Piater, J. Z. Phoku, P. B. Njobeh. In *Aflatoxin-Control, Analysis, Detection and Health Risks*. London: IntechOpen, 2017. URL: <https://doi.org/10.5772/intechopen.68706> (date of access: 10.11.2025).

111. Pressurized Hot Water Extraction (PHWE) / C. C. Teo, S. N. Tan, J. W. H. Yong, C. S. Hew, E. S. Ong. *Journal of Chromatography A*. 2010. Vol. 1217, no. 16. P. 2484-2494. URL: <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2009.12.050> (date of access: 10.11.2025).

112. Zakaria S. M., Kamal S. M. M. Subcritical Water Extraction of Bioactive

Compounds from Plants and Algae: Applications in Pharmaceutical and Food Ingredients. *Food Engineering Reviews*. 2016. Vol. 8, no. 1. P. 23-34. URL: <https://doi.org/10.1007/s12393-015-9119-x> (date of access: 10.11.2025).

113. Linares G., Rojas M. Ultrasound-Assisted Extraction of Natural Pigments From Food Processing By-Products: A Review. *Frontiers in Nutrition*. 2022. Sec. Nutrition and Food Science Technology. Vol. 9. P. 1-17. URL: <https://doi.org/10.3389/fnut.2022.891462> (date of access: 10.11.2025).

114. Wibetoe G., Takuwa D. T., Lund W., Sawula G. Coulter particle analysis used for studying the effect of sample treatment in slurry sampling electrothermal atomic absorption spectrometry. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*. 1999. Vol. 363. P. 46-54. URL: <https://link.springer.com/article/10.1007/s002160051136> (date of access: 10.11.2025).

115. Micro-focused ultrasonic solid-liquid extraction (muFUSLE) combined with HPLC and fluorescence detection for PAHs determination in sediments: optimization and linking with the analytical minimalism concept / J.L. Capelo, M.M. Galesio, G.M. Felisberto, C. Vaz, J.C. Pessoa. *Talanta*. 2005. Vol. 66, no. 5. P. 1272-1280. URL: <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2005.01.046> (date of access: 10.11.2025).

116. Guerrero-Beltrán J. Á., Welte-Chanes J. Pulsed Electric Fields. *Encyclopedia of Food and Health*. Academic Press, Oxford, 2016. P. 561-565. URL: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-384947-2.00579-1> (date of access: 10.11.2025).

117. Ağçam E., Akyıldız A., Evrendilek G. A. Vurgulu Elektrik Alan Teknolojisi (PEF): Sistem ve Uygulama Odacıkları. *Academic Food Journal*. 2014. Vol. 12, no. 2. P. 69-78. URL: <https://dergipark.org.tr/tr/pub/akademik-gida/issue/55790/763715> (date of access: 10.11.2025).

118. Anthocyanins from Agro-Industrial Food Waste: Geographical Approach and Methods of Recovery-A Review / Z. Diaconeasa, C. I. Iuhas, H. Ayvaz, M. Mortas, A. Farcas, M. Mihai, C. Danciu, A. Stanila. *Plants*. 2023. Vol. 12, no. 1: 74. P. 1-15. URL: <https://doi.org/10.3390/plants12010074> (date of access: 10.11.2025).

119. Franks F., Auffret T. Freeze-Drying of Pharmaceuticals and Biopharmaceuticals.

Cambridge, UK: RSC Publishing, 2008. 218 p. URL: [https://api.pageplace.de/preview/DT0400.9781847557704\\_A26561593/preview-9781847557704\\_A26561593.pdf](https://api.pageplace.de/preview/DT0400.9781847557704_A26561593/preview-9781847557704_A26561593.pdf) (date of access: 10.11.2025).

120. Xi J., Li Z., Fan Y. Recent advances in continuous extraction of bioactive ingredients from food processing wastes by pulsed electric fields. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*. 2021. Vol. 61, no. 6. P. 1738-1750. URL: [https://doi.org/10.1080/10408398.2020.1765308?urlappend=%3Futm\\_source%3Dresearchgate](https://doi.org/10.1080/10408398.2020.1765308?urlappend=%3Futm_source%3Dresearchgate) (date of access: 10.11.2025).

121. Aplicação de campos elétricos pulsados de alta intensidade na conservação de alimentos / A. M. Ramos, L. J. Q. Teixeira, P. C. Stringheta, J. B. P. Chaves, J. C. Gomes. *Ceres*. 2006. Vol. 53. P. 425-438. URL: <https://www.redalyc.org/pdf/3052/305226674001.pdf> (date of access: 10.11.2025).

122. Recent advances on application of ultrasound and pulsed electric field technologies in the extraction of bioactives from agro-industrial by-products / B. Kumari, B.K. Tiwari, M.B. Hossain, N.P. Brunton, D.K. Rai. *Food and Bioprocess Technology*. 2018. Vol. 11, no. 8. P. 223-241. URL: <https://doi.org/10.1007/s11947-017-1961-9> (date of access: 10.11.2025).

123. Saldaña M. D. A., Silva E. K., Olmos Cornejo J. E., Orozco Lopez C. L. Green Processes in Foodomics: Biorefineries in the Food Industry. *Comprehensive Foodomics*. Vol. 2. Elsevier: Oxford, 2021. P. 808-824. URL: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100596-5.22821-7> (date of access: 10.11.2025).

124. Pulsed electric fields as a green technology for the extraction of bioactive compounds from thinned peach by-products / D. Redondo, M. E. Venturini, E. Luengo, J. Raso, E. Arias. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*. 2018. Vol. 45. P. 335-343. URL: <https://doi.org/10.1016/j.ifset.2017.12.004> (date of access: 10.11.2025).

125. Pulsed electric field: An emerging pretreatment technology in a biogas production / Đ. Kovačić, S. Rupčić, D. Kralik, D. Jovičić, R. Spajić, M. Tišm. *Waste Management*. 2021. Vol. 120. P. 467-483. URL: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2020.10.009> (date of access: 10.11.2025).

126. Kumar P., Barrett D., Delwiche M., Stroeve P. Methods for pretreatment of lignocellulosic biomass for efficient hydrolysis and biofuel production. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2009. Vol. 48, no. 8. P. 3713-3729. URL: <https://doi.org/10.1021/ie801542g> (date of access: 10.11.2025).

127. Recommendations guidelines on the key information to be reported in studies of application of PEF technology in food and biotechnological processes / J. Raso, W. Frey, G. Ferrari, G. Pataro, D. Knorr, J. Teissie, D. Miklavčič. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*. 2016. Vol. 37, no. 1. P. 312-321. URL: <https://doi.org/10.1016/j.ifset.2016.08.003> (date of access: 10.11.2025).

128. Puértolas E., Barba F. J. Electrotechnologies applied to valorization of by-products from food industry: Main findings, energy and economic cost of their industrialization / E. Puértolas. *Food and Bioprocess Processing*. 2016. Vol. 100. P. 172-184. URL: <https://doi.org/10.1016/j.fbp.2016.06.020> (date of access: 10.11.2025).

129. Pulsed electric field assisted extraction of intracellular valuables from microalgae / M. Goettel, C. Eing, C. Gusbeth, R. Straessner, W. Frey. *Algal Research*. 2013. Vol. 2, no. 4. P. 401-408. URL: <https://doi.org/10.1016/j.algal.2013.07.004> (date of access: 10.11.2025).

130. Pulsed electric field assisted extraction of nutritionally valuable compounds from microalgae *Nannochloropsis* spp. using the binary mixture of organic solvents and water / O. Parniakov, F.J. Barba, N. Grimi, L. Marchal, S. Jubeau, N. Lebovka, E. Vorobiev. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*. 2015. Vol. 27. P. 79-85. URL: <https://doi.org/10.1016/j.ifset.2014.11.002> (date of access: 10.11.2025).

131. Pulsed electric fields as a green technology for the extraction of bioactive compounds from thinned peach by-products / D. Redondo, M.E. Venturini, E. Luengo, J. Raso, E. Arias. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*. 2018. Vol. 45. P. 335-343. URL: <https://doi.org/10.1016/j.ifset.2017.12.004> (date of access: 10.11.2025).

132. Nowak D. The Innovative Measurement System of the Kinetic of Freeze-Drying and Sorption Properties of Dried Products as a Tool for Controlling and Assessing the Course of Freeze-drying. Warsaw, Poland: Warsaw University of Life Sciences Press, 2017.

217 p.

133. Hegde S., Sivamani Y., Muthuraman A., Elayaperumal S. Pulsed Electric Field Extraction. *Bioactive Extraction and Application in Food and Nutraceutical Industries*. Humana: New York, 2024. P. 223-253. URL: [https://doi.org/10.1007/978-1-0716-3601-5\\_10](https://doi.org/10.1007/978-1-0716-3601-5_10) (date of access: 10.11.2025).

134. Hua T. C., Liu B. L., Zhang H. Freeze-Drying of Pharmaceutical and Food Products. *Amsterdam, The Netherlands: Elsevier Science Bv*, 2010. 257 p. URL: [https://www.researchgate.net/publication/298082180\\_Freeze-Drying\\_of\\_Pharmaceutical\\_and\\_Food\\_Products](https://www.researchgate.net/publication/298082180_Freeze-Drying_of_Pharmaceutical_and_Food_Products) (date of access: 10.11.2025).

135. Genin N., Rene F. Influence of freezing rate and the ripeness state of fresh courgette on the quality of freeze-dried products and freeze-drying time. *Journal of Food Engineering*. 1996. Vol. 29, no. 2. P. 201-209. URL: [https://doi.org/10.1016/0260-8774\(95\)00041-0](https://doi.org/10.1016/0260-8774(95)00041-0) (date of access: 10.11.2025).

136. Barba F. J., Grimi N., Vorobiev E. New approaches for the use of non-conventional cell disruption technologies to extract potential food additives and nutraceuticals from microalgae. *Food Engineering Reviews*. 2015. Vol. 7, no. 1. P. 45-62. URL: <https://doi.org/10.1007/s12393-014-9095-6> (date of access: 10.11.2025).

137. The first ESR observation of radical species generated under pulsed electric fields processing / S. Zhang, R. Yang, W. Zhao, Q. Liang, Z. Zhang. *Lwt - Food Science and Technology*. 2011. Vol. 44, no. 4. P. 1233-1235. URL: <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2010.11.016> (date of access: 10.11.2025).

138. Martínez J. M., Delso C., Álvarez I., Raso J. Pulsed electric field-assisted extraction of valuable compounds from microorganisms. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*. 2020. Vol. 19, no. 2. P. 530-552. URL: <https://doi.org/10.1111/1541-4337.12512> (date of access: 10.11.2025).

139. Ranjha M. A Critical Review on Pulsed Electric Field: A Novel Technology for the Extraction of Phytoconstituents / M. Ranjha, R. Kanwal, B. Shafique, B. Shafique, [et. al.]. *Molecules*. 2021. Vol. 26, no. 16. P. 1-23. URL: <https://doi.org/10.3390/molecules26164893> (date of access: 10.11.2025).

140. Pataro G., Ferrari G. Limitations of pulsed electric field utilization in food industry. *Pulsed Electric Fields to Obtain Healthier and Sustainable Food for Tomorrow*. Springer Nature, 2020. P. 283-310. URL: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816402-0.00013-6> (date of access: 10.11.2025).

141. Nieto A., Borrull F., Pocurull E., Marcé R. M. Pressurized liquid extraction: a useful technique to extract pharmaceuticals and personal-care products from sewage sludge. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 2010. Vol. 29, no. 7. P. 752-764. URL: <https://doi.org/10.1016/j.trac.2010.03.014> (date of access: 10.11.2025).

142. Eskilsson C. S., Hartonen K., Mathiasson L., Riekkola M-L. Pressurized hot water extraction of insecticides from process dust – comparison with supercritical fluid extraction. *Separation Science*. 2004. Vol. 27, no. 1-2. P. 59-64. URL: <https://doi.org/10.1002/jssc.200301566> (date of access: 10.11.2025).

143. Mustafa A., Turner C. Pressurized liquid extraction as a green approach in food and herbal plants extraction: A review. *Analytica Chimica Acta*. 2011. Vol. 703, no. 1. P. 8-18. URL: <https://doi.org/10.1016/j.aca.2011.07.018> (date of access: 10.11.2025).

144. Accelerated solvent extraction: A technique for sample preparation / B. E. Richter, B. A. Jones, J. L. Ezzell, N. L. Porter, N. Avdalic, C. Poh. *Analytical Chemistry*. 1996. Vol. 68, no. 6. P. 1033-1039. URL: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ac9508199> (date of access: 10.11.2025).

145. Višnjevec A., Barp L., Lucci P., Moret S. Pressurized liquid extraction for the determination of bioactive compounds in plants with emphasis on phenolics. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 2024. Vol. 173, no. 117620. URL: <https://doi.org/10.1016/j.trac.2024.117620> (date of access: 10.11.2025). .

146. Rahmanian N., Jafari S., Wani T. Bioactive profile, dehydration, extraction and application of the bioactive components of olive leaves. *Trends in Food Science & Technology*. 2015. Vol. 42, no. 2. P. 150-172. URL: <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2014.12.009> (date of access: 10.11.2025).

147. Agarwalla A., Komandur J., Mohanty K. Current trends in the pretreatment of microalgal biomass for efficient and enhanced bioenergy production. *Bioresource*

*Technology*. 2023. Vol. 369, no. 128330. URL: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2022.128330> (date of access: 10.11.2025).

148. Picot-Allain C., Mahomoodally M., Ak G., Zengin G. Conventional versus green extraction techniques – a comparative perspective. *Current Opinion in Food Science*. 2021. Vol. 40. P. 144-156. URL: <https://doi.org/10.1016/j.cofs.2021.02.009> (date of access: 10.11.2025).

149. Al-Muhtaseb A., McMinn W., Magee T. Moisture sorption isotherm characteristics of food products: A review. *Food and Bioproducts Processing*. 2002. Vol. 80, no. 2. P.118-128. URL: <https://doi.org/10.1205/09603080252938753> (date of access: 10.11.2025).

150. Anand M., Rangesh K., Padmapriya S. Seaweed Photosynthetic Pigments as Eco-Friendly Sensitizer for Dye-Sensitized Solar Cell. *Encyclopedia of Renewable Energy, Sustainability and the Environment*. Vol. 2. Elsevier Inc, 2024. P. 523-546. URL: <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-93940-9.00188-2> (date of access: 10.11.2025).

151. Emerging Pressurized Liquid Extraction (PLE) Techniques as an Innovative Green Technologies for the Effective Extraction of the Active Phytopharmaceuticals / P. Raut, D. Bhosle, A. Janghel, [et. al.]. *Research Journal of Pharmacy and Technology*. 2015. Vol 8, no. 6. P. 800-810. URL: <https://doi.org/10.5958/0974-360X.2015.00129.8> (date of access: 10.11.2025).

152. Aviara N.A. Moisture Sorption Isotherms and Isotherm Model Performance Evaluation for Food and Agricultural Products. *Sorption in 2020s*. London, UK: IntechOpen, 2020. P. 1-33. URL: <https://www.intechopen.com/chapters/68496> (date of access: 10.11.2025).

153. Ibáñez E., Herrero M., Mendiola J., Castro-Puyana M. Extraction and characterization of bioactive compounds with health benefits from marine resources: macro and micro algae, cyanobacteria invertebrates. *Marine bioactive compounds*. New York: Springer, 2011. P. 55-98. URL: [https://doi.org/10.1007/978-1-4614-1247-2\\_2](https://doi.org/10.1007/978-1-4614-1247-2_2) (date of access: 10.11.2025).

154. Tang X.L., Pikal M.J. Design of freeze-drying processes for pharmaceuticals:

Practical advice. *Pharmaceutical Research*. 2004. Vol. 21, no. 2. P. 191-200. URL: <https://doi.org/10.1023/B:PHAM.0000016234.73023.75> (date of access: 10.11.2025).

155. Cold plasma effects on functional compounds of siriguela juice / L. Paixão, T.V. Fonteles, V.S. Oliveira, F.A. Fernandes, S. Rodrigues. *Food and Bioprocess Technology*. 2019. Vol. 12, no. 2. P. 110-121. URL: <https://doi.org/10.1007/s11947-018-2197-z> (date of access: 10.11.2025).

156. Pankaj S. K., Wan Z., Keener K. M Effects of cold plasma on food quality: A review. *Foods*. 2018. Vol. 7, no. 1. P. 1-21. URL: <https://doi.org/10.3390/foods7010004> (date of access: 10.11.2025).

157. Jadhav H. B., Annapure U. Consequences of non-thermal cold plasma treatment on meat and dairy lipids—A review. *Future Foods*. 2021. Vol. 4. P. 100095. URL: <https://doi.org/10.1016/j.fufo.2021.100095> (date of access: 10.11.2025).

158. Effect of ultrasound-assisted cold plasma pretreatment to obtain sea asparagus extract and its application in Italian salami / G. Faria, M. Souza, J. Oliveira, C. Costa, M. Collares, C. Prentice. *Food Research International*. 2020. Vol. 137. P. 109435. URL: <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2020.109435> (date of access: 10.11.2025).

159. Bao Y., Reddivari L., Huang J.-Y. Development of cold plasma pretreatment for improving phenolics extractability from tomato pomace. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*. 2020. Vol. 65, no. 1. P. 102445. URL: <https://doi.org/10.1016/j.ifset.2020.102445> (date of access: 10.11.2025).

160. Bao Y., Reddivari L., Huang J.-Y. Enhancement of phenolic compounds extraction from grape pomace by high voltage atmospheric cold plasma. *LWT*. 2020. Vol. 133, no. 4. P. 109970. URL: <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2020.109970> (date of access: 10.11.2025).

161. Niemira B.A. Cold Plasma Decontamination of Foods. *Annual Review of Food Science and Technology*. 2012. Vol. 3. P. 125-142. URL: <https://doi.org/10.1146/annurev-food-022811-101132> (date of access: 10.11.2025).

162. Stoica M. AI, Sorin C., Visan R., Dreve A. BlazePod Sensors, and Head Vests Implemented in Assessments on Reaction Time and Gaze Training Program in U10 Football

Game. *Applied Sciences*. 2024. Vol. 14. P. 1-18. 6323. URL: <https://doi.org/10.3390/app14146323> (date of access: 10.11.2025).

163. Valorization of Cold Plasma Technologies for Eliminating Biological and Chemical Food Hazards / N. Ravash, J. Hesari, E. Feizollahi, H. K. Dhaliwal, M. S. Roopesh. *Food Engineering Reviews*. 2024. Vol. 16. P. 22-58. URL: <https://doi.org/10.1007/s12393-023-09348-0> (date of access: 10.11.2025).

164. Thomas J., Volkov A. G. Electrochemical Reactions at the Boundary Areas Between Cold Atmospheric Pressure Plasma, Air, and Water. *Plasma*. 2024. Vol. 7, no. 4. P. 891-903. URL: [https://doi.org/10.3390/plasma7040049?urlappend=%3Futm\\_source%3Dresearchgate.net%26medium%3Darticle](https://doi.org/10.3390/plasma7040049?urlappend=%3Futm_source%3Dresearchgate.net%26medium%3Darticle) (date of access: 10.11.2025).

165. Cold Plasma-Assisted Extraction of Phytochemicals: A Review / M. Heydari, K. Carbone, F. Gervasi [et. al.]. *Foods*. 2023. Vol. 12, no. 17. P. 1-35. 3181. URL: <https://doi.org/10.3390/foods12173181> (date of access: 10.11.2025).

166. Yopez X., Illera A. E., Baykara H., Keener K. Recent advances and potential applications of atmospheric pressure cold plasma technology for sustainable food processing. *Foods*. 2022. Vol. 11, no. 13. P. 1-17. 1833. URL: <https://doi.org/10.3390/foods11131833> (date of access: 10.11.2025).

167. Gupta K. K., Routray W. Cold plasma: A nonthermal pretreatment, extraction, and solvent activation technique for obtaining bioactive compounds from agro-food industrial biomass. *Food Chemistry*. 2025. Vol. 472. P. 142960. URL: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2025.142960> (date of access: 10.11.2025).

168. Pogorzelska-Nowicka E. The Effect of Cold Plasma Pretreatment on Water-Suspended Herbs Measured in the Content of Bioactive Compounds, Antioxidant Activity, Volatile Compounds and Microbial Count of Final Extracts / E. Pogorzelska-Nowicka, M.M. Hanula, M. Brodowska-Trębacz [et. al.]. *Antioxidants*. 2021. Vol. 10, no. 11. P. 1-19. 1740. URL: [https://doi.org/10.3390/antiox10111740?urlappend=%3Futm\\_source%3Dresearchgate.net%26medium%3Darticle](https://doi.org/10.3390/antiox10111740?urlappend=%3Futm_source%3Dresearchgate.net%26medium%3Darticle) (date of access: 10.11.2025).

169. Enhancement of polyphenolic content extraction rate with maximal antioxidant activity from green tea leaves by cold plasma / M. Keshavarzi, G. Najafi, H.A. Gavlighi, P. Seyfi, H Ghomi. *Journal of Food Science*. 2020. Vol. 85, no. 10. P. 3415-3422. URL: <https://doi.org/10.1111/1750-3841.15448> (date of access: 10.11.2025).
170. Rao W. The Application of Cold Plasma Technology in Low-Moisture Foods / W. Rao, Y. Li, H. Dhaliwal [et. al.]. *Food Engineering Reviews*. 2023. Vol. 15, no. 1. P. 86-112. URL: <https://doi.org/10.1007/s12393-022-09329-9> (date of access: 10.11.2025).
171. The Effects of Cold-Plasma Technology on the Quality Properties of Fresh-Cut Produce: A Review / Y. Li, X. Huang, Y. Yang, A. Mulati, J. Hong, J. Wang. *Foods*. 2025. Vol. 14, no. 2. P. 1-16: 149. URL: <https://doi.org/10.3390/foods14020149> (date of access: 10.11.2025).
172. Pasquali F. Atmospheric cold plasma process for vegetable leaf decontamination: A feasibility study on radicchio (red chicory, *Cichorium intybus*) / F. Pasquali, A.C. Stratakis, A. Koidis [et. al.]. *Food Control*. 2016. Vol. 60. P. 552-559. URL: <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2015.08.043> (date of access: 10.11.2025).
173. Coutinho N.M. Processing chocolate milk drink by low-pressure cold plasma technology / N.M. Coutinho, M.R. Silveira, L.M. Fernandes [et. al.]. *Food Chemistry*. 2019. Vol. 278. P. 276-283. URL: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.11.061> (date of access: 10.11.2025).
174. Barbhuiya, R. I.; Singha, P.; Singh, S. K. A comprehensive review on impact of non-thermal processing on the structural changes of food components. *Food Research International*. 2021. Vol. 149. P. 110647. URL: <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2021.110647> (date of access: 10.11.2025).
175. Analysis of chlorodifluoromethane extract of bay leaf by gas chromatography with different kinds of detection / V. Evlach, V. Potapov, I. Piliugina, G. Vlasenko, D. Bilyi. *Journal of Chemistry and Technologies*. 2021. Vol. 29, no. 2. P. 321-330. URL: <https://doi.org/10.15421/jchemtech.v29i2.233858> (date of access: 10.11.2025).
176. Кошевой Е. П., Обрезкова И. К., Попова С. А. Хладоны в экстракционной технологии. М.: ЦНИИТЭИпищепром. 1977. 41 с.

177. A review of botanical characteristics, chemical composition, pharmacological activity and use of parsley / M. Punoševac, J. Radović, A. Leković, T. Kundaković-Vasović. *Arhiv za farmaciju*. 2021. Vol. 71, no. 3. P. 177-196. URL: <https://doi.org/10.5937/arhfarm71-30800> (date of access: 10.11.2025).

178. Parsley: a review of ethnopharmacology, phytochemistry and biological activities / M. H. Farzaei, Z. Abbasabadi, M. R. S. Ardekani, R. Rahimi, F. Farzaei. *Journal of Traditional Chinese Medicine*. 2013. Vol. 33, no. 6. P. 815-826. URL: [https://doi.org/10.1016/S0254-6272\(14\)60018-2](https://doi.org/10.1016/S0254-6272(14)60018-2) (date of access: 10.11.2025).

179. Chemical Composition, Antioxidant and Antimicrobial Activity of Essential Oils from Organic Fennel, Parsley, and Lavender from Spain / I. Marín, E. Sayas-Barberá, M. Viuda-Martos, C. Navarro, E. Sendra. *Foods*. 2016. 5, no. 1:18. P. 1-10. URL: <https://doi.org/10.3390/foods5010018> (date of access: 10.11.2025).

180. Abdul-Fattah A. M., Lechuga-Ballesteros D., Kalonia D. S., Pikal M. J. The impact of drying method and formulation on the physical properties and stability of methionyl human growth hormone in the amorphous solid state. *Pharmaceutical Research*. 2008. Vol. 97, no. 1. P. 163-184. URL: <https://doi.org/10.1002/jps.21085> (date of access: 10.11.2025).

181. Bouasla A., Gassi H. E., Lisiecka K., Wójtowicz A. Application of parsley leaf powder as functional ingredient in fortified wheat pasta: nutraceutical, physical and organoleptic characteristics. *International Agrophysics*. 2022. Vol. 36, no. 1. P. 37-45. URL: <https://doi.org/10.31545/intagr/146427> (date of access: 10.11.2025).

182. Sęczyk Ł., Świeca M., Gawlik-Dziki U. Changes of antioxidant potential of pasta fortified with parsley (*Petroselinum crispum* Mill.) Leaves in the light of protein-phenolics interactions. *Acta Scientiarum Polonorum Technologia Alimentaria*. 2015. Vol. 14, no. 1. P. 29-36. URL: <https://doi.org/10.17306/J.AFS.2015.1.3> (date of access: 10.11.2025).

183. Lisiecka K., Wo'jtowicz A., Dziki D., Gawlik-Dziki U. The influence of *Cistus incanus* L. leaves on wheat pasta quality. The influence of *Cistus incanus* L. leaves on wheat pasta quality. *Journal of Food Science and Technology*. 2019. Vol. 56, no. 2. P. 4311-4322. URL: <https://doi.org/10.1007/s13197-019-03900-9> (date of access: 10.11.2025).

184. Badee A. Z. M., Salama N. A. E., Menna Allah K. I. Utilization of dried parsley leaves (*Petroselinum crispum*) and their essential oil for extending shelf life of beef burger. *Carpathian Journal of Food Science and Technology*. 2020. Vol. 12, no. 4. P. 41-50. URL: <https://doi.org/10.34302/crpjfst/2020.12.4.5> (date of access: 10.11.2025).
185. Ansorena D., Astiasarana I. Natural antioxidants (rosemary and parsley) in microwaved ground meat patties: effects of in vitro digestion. *Journal of The Science of Food and Agriculture*. 2024. Vol. 104, no. 7. P. 4465-4472. URL: [https://doi.org/10.1002/jsfa.13333?urlappend=%3Futm\\_source%3Dresearchgate.net%26medium%3Darticle](https://doi.org/10.1002/jsfa.13333?urlappend=%3Futm_source%3Dresearchgate.net%26medium%3Darticle) (date of access: 10.11.2025).
186. Gibson G. R., Beatty E. R., Wang X., Cummings J. H. Selective stimulation of Bifidobacteria in the human colon by oligofructose and inulin. *Gastroenterology*. 1995. Vol. 108, no. 4. P. 975-982. URL: [https://doi.org/10.1016/0016-5085\(95\)90192-2](https://doi.org/10.1016/0016-5085(95)90192-2) (date of access: 10.11.2025).
187. Jerusalem artichoke (*Helianthus tuberosus* L.): A review of in vivo and in vitro propagation / N. Abdalla, É. Domokos-Szabolcsy, H. El-Ramady, S. Hodossi, M. Fári. *International Journal of Horticultural Science*. 2014. Vol. 20, no. 3-4. P. 131-136. URL: <https://doi.org/10.31421/IJHS/20/3-4/1148> (date of access: 10.11.2025).
188. The effect of inulin from Jerusalem artichoke (*Helianthus tuberosus*) extract on growth and viability of *Lactobacillus salivarius* in fermented milk / S. R. Alani, A. M. Fraser, M. A. Alsharafani, F. F. Al-Nouri, S. A. Ibrahi. *Proceedings of the 2007 National Conference on Environmental Science and Technology*. January 2009. P. 25-29. URL: [https://doi.org/10.1007/978-0-387-88483-7\\_4](https://doi.org/10.1007/978-0-387-88483-7_4) (date of access: 10.11.2025).
189. Recent advances in bio-based multi-products of agricultural Jerusalem artichoke resources / Y. Qiu, P. Lei, Y. Zhang, Y. Sha, Y. Zhan, Z. Xu, S. Li, H. Xu, P. Ouyang. *Biotechnol Biofuels*. 2018. Vol. 11, no. 1: 151. URL: <https://doi.org/10.1186/s13068-018-1152-6> (date of access: 10.11.2025).
190. Kelly G. Inulin type prebiotics – a review: Part I. *Alternative Medicine Review: a Journal of Clinical Therapeutic*. 2008. Vol. 13, no. 4. P. 315-329. URL: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/19152479/> (date of access: 10.11.2025).

191. Nair K. K., Kharb S., Thompson D. K. Thompson. Inulin dietary fiber with functional and health attributes: a review. *Food Reviews International*. 2010. Vol. 26, no. 2. P. 189-203. URL: [https://doi.org/10.1080/87559121003590664?urlappend=%3Futm\\_source%3Dresearchgate.net%26medium%3Darticle](https://doi.org/10.1080/87559121003590664?urlappend=%3Futm_source%3Dresearchgate.net%26medium%3Darticle) (date of access: 10.11.2025).
192. Lyophilization cycle development for a high-concentration monoclonal antibody formulation lacking a crystalline bulking agent / J. D. Colandene, L. M. Maldonado, A. T. Creagh, J. S. Vrettos, K. G. Goad, T. M. Spitznagel. *Journal of Pharmaceutical Sciences*. 2007. Vol. 96, no. 6. P. 1598-1608. URL: <https://doi.org/10.1002/jps.20812> (date of access: 10.11.2025).
193. Rumessen J. J., Bode' S., Hamberg O., Gudmand-Høyer E. Fructans of Jerusalem artichokes: intestinal transport, absorption, fermentation and influence on blood glucose, insulin and C-peptide responses in healthy subjects. *The American Journal of Clinical Nutrition*. 1990. Vol. 52, no. 4. P. 675-681. URL: <https://doi.org/10.1093/ajcn/52.4.675> (date of access: 10.11.2025).
194. Knudsen B. K. E., Hesso I. Recovery of inulin from Jerusalem artichoke (*Helianthus tuberosus* L.) in the small intestine of man. *British Journal of Nutrition*. 1995. Vol. 74, no. 1. P. 101-113. URL: <https://doi.org/10.1079/bjn19950110> (date of access: 10.11.2025).
195. Franck A. Technological functionality of inulin and oligofructose. *The British journal of nutrition*. 2002. Vol. 87, no. 2. P. 287-291. URL: <https://doi.org/10.1079/BJN/2002550> (date of access: 10.11.2025).
196. Development of technology for functional prebiotic fondant candies using powder made of jerusalem artichoke pulp / G. O. Magomedov, M. G. Magomedov, I. V. Plotnikova, T. A. Shevyakova, V. E. Plotniko. *Proceedings of the Voronezh State University of Engineering Technologies*. 2024. Vol. 86, no. 3. P. 73-82. <https://doi.org/10.20914/2310-1202-2024-3-73-82> (date of access: 10.11.2025).
197. Isolation of *Laurus nobilis* Leaf Polyphenols: A Review on Current Techniques and Future Perspectives / E. Dobrosłavić, M. Repajić, V. Dragović-Uzelac, I.E. Garofulić.

*Foods*. 2022. Vol. 11, no. 2: 235. P. 1-23. URL: <https://doi.org/10.3390/foods11020235> (date of access: 10.11.2025).

198. Review Study on the Physiological Properties and Chemical Composition of the *Laurus nobilis* / O. Mansour, M. Darwish, G. Ismail, Z. Douba, Z. Douba, A. Ismaeel, K.S. Eldair. *The Pharmaceutical and Chemical Journal*. 2018. Vol. 5. P. 225-231. URL: <https://tpcj.org/review-study-on-the-physiological-properties-and-chemical-composition-of-the-laurus-nobilis> (date of access: 10.11.2025).

199. Phytochemical composition of the Algerian *Laurus nobilis* L. leaves extracts obtained by solvent-free microwave extraction and investigation of their antioxidant activity / F.Z. Bendjersi, F. Tazerouti, R. Belkhelfa-Slimani, B. Djerdjouri, B.Y. Meklati. *Journal of Essential Oil Research*. 2016. Vol. 28, no. 3. P. 202-210. URL: <https://doi.org/https://doi.org/10.1080/10412905.2015.1129992> (date of access: 10.11.2025).

200. Hepatoprotective effect of myristicin from nutmeg (*Myristica fragrans*) on lipopolysaccharide/d-galactosamine-induced liver injury / T. Morita, K. Jinno, H. Kawagishi, Y. Arimoto, H. Suganuma, T. Inakuma, K. Sugiyama. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2003. Vol. 51, no. 6. P. 1560-1565. URL: <https://doi.org/10.1021/jf020946n> (date of access: 10.11.2025).

201. Morcia C., Malnati M., Terzi V. In vitro antifungal activity of terpinen-4-ol, eugenol, carvone, 1,8-cineole (eucalyptol) and thymol against mycotoxigenic plant pathogens. *Food Additives & Contaminants: Part A*. 2012. Vol. 29, no. 3. P. 415-422. URL: <https://doi.org/10.1080/19440049.2011.643458> (date of access: 10.11.2025).

202. Chemical Composition and Antimicrobial Activity of *Laurus nobilis* L. Essential Oils from Bulgaria / H. Fidan, G. Stefanova, I. Kostova, S. Stankov, S. Damyanova, A. Stoyanova, V. D. Zheljazkov. *Molecules*. 2019. Vol. 24, no. 4: 804. P. 1-10. URL: <https://doi.org/10.3390/molecules24040804> (date of access: 10.11.2025).

203. Singletary K. Bay Leaf: Potential Health Benefits. *Nutrition Today*. 2021. Vol. 56, no. 4. P 202-208. URL: <https://doi.org/10.1097/NT.0000000000000493> (date of access: 10.11.2025).

204. Özcan M., Chalchat J.-C. Effect of Different Locations on the Chemical Composition of Essential Oils of Laurel (*Laurus nobilis* L.) Leaves Growing Wild in Turkey. *Journal of Medicinal Food*. 2005. Vol. 8, no. 3. P. 408-411. URL: <https://doi.org/10.1089/jmf.2005.8.408> (date of access: 10.11.2025).
205. Hamdan M., Masoud W. The antibacterial activity of *Laurus nobilis* leaf extract and its potential use as a preservative for fresh lamb meat. *African Journal of Microbiology Research*. 2020. Vol. 4, no. 11. P. 617-624. URL: <https://doi.org/10.5897/AJMR2020.9405> (date of access: 10.11.2025).
206. John C., Maharaj R. Effect of West Indian Bay Leaf (*Pimenta racemosa*) and Turmeric (*Curcuma longa*) Essential Oils on Preserving Raw Chicken Breasts. *Food Technology and Biotechnology*. 2024. Vol. 62, no. 2. P. 150-161. URL: <https://doi.org/10.17113/ftb.62.02.24.8155> (date of access: 10.11.2025).
207. Cryosublimation Fractionating of Biological Material / A. I. Osetskiy, V. I. Grischenko, A. S. Snurnikov, I. YE. Shabanov, G. A. Babijchuk. *Problems of cryobiology*. 2006. Vol. 16, no. 2. P. 230-240. URL: <https://cryo.org.ua/journal/index.php/probl-cryobiol-cryomed/article/view/606> (date of access: 10.11.2025).
208. Balbino S., Cvitković D., Skendrović H., Verica D.-U. Optimisation of Almond-Based Dairy-Free Milk Alternative Formulation Fortified with Myrtle, Bay Leaf and Fennel Extracts. *Food Technology and Biotechnology*. 2023. Vol. 61, no. 3. P. 378-388. URL: <https://doi.org/10.17113/ftb.61.03.23.8002> (date of access: 10.11.2025).
209. Bilgin B. B., Fıçıcılar B. B., Gençcelep H., Özen T. Effects of bay leaf (*Laurus nobilis*) and green tea (*Camellia sinensis*) extracts on the physicochemical properties of the marinated anchovies with vacuum packaging. *CYTA – Journal of food*. 2018. Vol. 16, no. 1. P. 848-858. URL: [https://doi.org/10.1080/19476337.2018.1485747?urlappend=%3Futm\\_source%3Dresearchgate.net%26medium%3Darticle](https://doi.org/10.1080/19476337.2018.1485747?urlappend=%3Futm_source%3Dresearchgate.net%26medium%3Darticle) (date of access: 10.11.2025).
210. An updated knowledge of Black seed (*Nigella sativa* Linn.): Review of phytochemical constituents and pharmacological properties / M. Ahmad, F. Ahmad, S. Ashraf, [et. al.]. *Journal of Herbal Medicine*. 2021. Vol. 25: 100404. P. 1-11. URL:

<https://doi.org/10.1016/j.hermed.2020.100404> (date of access: 10.11.2025).

211. Zaky A., Shim J., El-Aty A. A Review on Extraction, Characterization, and Applications of Bioactive Peptides From Pressed Black Cumin Seed Cake. *Frontiers in Nutrition*. 2021. Vol. 8:743909. P. 1-11. URL: <https://doi.org/10.3389/fnut.2021.743909> (date of access: 10.11.2025).

212. Mahgoub S. A. M., Osman A., Ramadan M. F. Inhibitory effect of Nigella sativa oil against *Listeria monocytogenes* and *Salmonella Enteritidis* inoculated in minced beef meat. *Journal of Food Measurement and Characterization*. 2017. Vol. 11, no. 11. P. 2043-2051. URL: <https://doi.org/10.1007/s11694-017-9587-1> (date of access: 10.11.2025).

213. Effects of Nigella sativa L. seed extracts on lipid oxidation and color of chicken meatballs during refrigerated storage / A. Zwolan, D. Pietrzak, L. Adamczak [et. al.]. *LWT*. 2020. Vol. 130, no. 2:109718. URL: <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2020.109718> (date of access: 10.11.2025).

214. Boboev A., Hasanov A., Yotova L., Hasanov H. Antioxidant activity of peptides obtained from wheat and cottonseed proteins. *Bulgarian Journal of Agricultural Science*. 2012. Vol. 18, no. 1. P. 103-111. URL: <https://www.agrojournal.org/18/01-14-12.pdf> (date of access: 10.11.2025).

215. Purification and identification of novel antioxidant peptides from enzymatic hydrolysates of sardinelle (*Sardinella aurita*) by-products proteins / A. Bougatef, N. Nedjar-Arroume, L. Manni, R. Ravallec, A. Barkia, D. Guillochon, M. Nasri. *Food Chemistry*. 2010. Vol. 118, no. 3. P. 559-565. URL: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2009.05.021> (date of access: 10.11.2025).

216. Liyana-Pathirana C. M., Shahidi F., Alasalvar C. Antioxidant activity of cherry laurel fruit (*Laurocerasus officinalis* Roem.) and its concentrated juice. *Food Chemistry*. 2006. Vol. 99, no. 1. P. 121-128. URL: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2005.06.046> (date of access: 10.11.2025).

217. Rahman M. H., Alam M. S., Monir M. M., Ahmed K. Comprehensive effects of black cumin (*Nigella sativa*) and synthetic antioxidant on sensory and physicochemical quality of beef patties during refrigerant storage. *Journal of Agriculture and Food Research*.

2021. Vol. 4, no. 10: 100145. P. 1-8. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jafr.2021.100145> (date of access: 10.11.2025).

218. Effect of seed extract on lipid and protein oxidation in raw ground pork during refrigerated storage / P. Chauhan, A.K. Das, P.K. Nanda, V. Kumbhar, J.P. Yadav. *Nutrition & Food Science*. 2018. Vol. 48, no. 1. P. 2-15. URL: [https://doi.org/10.1108/NFS-02-2017-0031?urlappend=%3Futm\\_source%3Dresearchgate.net%26medium%3Darticle](https://doi.org/10.1108/NFS-02-2017-0031?urlappend=%3Futm_source%3Dresearchgate.net%26medium%3Darticle) (date of access: 10.11.2025).

219. Mohammed N. K., Muhialdin B. J., Meor A. S. Hussin Characterization of nanoemulsion of Nigella sativa oil and its application in ice cream. *Food Science&Nutrition*. 2020. Vol. 8, no. 6. P. 2608-2618. URL: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/32566178/> (date of access: 10.11.2025).

220. Ozdemir N., Kantekin-Erdogan M. N., Tat T., Tekin A. Effect of black cumin oil on the oxidative stability and sensory characteristics of mayonnaise. *Journal of Food Science and Technology*. 2018. Vol. 55, no. 4. P. 1562-1568. URL: <https://doi.org/10.1007/s13197-018-3075-4> (date of access: 10.11.2025).

221. Borrajo P., Karwowska M., Lorenzo J. M. The effect of Salvia hispanica and Nigella sativa seed on the volatile profile and sensory parameters related to volatile compounds of dry fermented sausage. *Molecules*. 2022. Vol. 27, no. 3: 652. P. 1-16. URL: <https://doi.org/10.3390/molecules27030652> (date of access: 10.11.2025).

222. Review of Calendula officinalis-Magic in Science / K. Patil, C.J. Sanjay, N. Doggalli, K.R. Renuka Devi, N. Harshitha. *Journal of Clinical and Diagnostic Research*. 2022. Vol. 16, no. 2. P. 23-27. URL: <https://doi.org/10.7860/JCDR/2022/52195.16024> (date of access: 10.11.2025).

223. Ejiohuo O., Folami S., Maigoro A. Calendula in modern medicine: Advancements in wound healing and drug delivery applications. *European Journal of Medicinal Chemistry Reports*. 2024. Vol. 12: 100199. <https://doi.org/10.1016/j.ejmcr.2024.100199> (date of access: 10.11.2025).

224. Powdered Calendula officinalis Petals Incorporated into Fresh Pasta: Nutritional and Chemical Evaluation Before and After Processing / A. Vinha, T. Soares, M. Machado,

A. Costa, R.C. Alves, M. Oliveira. *Applied Sciences*. 2025. Vol. 15, no. 5: 2771. P. 1-15. URL:

[https://doi.org/10.3390/app15052771?urlappend=%3Futm\\_source%3Dresearchgate.net%26medium%3Darticle](https://doi.org/10.3390/app15052771?urlappend=%3Futm_source%3Dresearchgate.net%26medium%3Darticle) (date of access: 10.11.2025).

225. Food additive based on the encapsulated pot marigold (*Calendula officinalis* L.) flowers extract in calcium alginate microparticles / I.M. Savic Gajic, I. Savic, M. Skrba, A. Dosić, D. Vujadinovic. *Journal of Food Processing and Preservation*. 2021. Vol. 46, no. 10. P. 201-215. URL: [https://www.researchgate.net/journal/Journal-of-Food-Processing-and-Preservation-1745-4549?\\_tp=eyJjb250ZXh0Ijp7ImZpcnN0UGFnZSI6InB1YmxpY2F0aW9uIiwicGFnZSI6InB1YmxpY2F0aW9uIiwicG9zaXRpb24iOiJwYWdlSGVhZGVyIn19](https://www.researchgate.net/journal/Journal-of-Food-Processing-and-Preservation-1745-4549?_tp=eyJjb250ZXh0Ijp7ImZpcnN0UGFnZSI6InB1YmxpY2F0aW9uIiwicGFnZSI6InB1YmxpY2F0aW9uIiwicG9zaXRpb24iOiJwYWdlSGVhZGVyIn19) (date of access: 10.11.2025).

226. Sausserde R., Kampuss K. Composition of carotenoids in calendula (*Calendula officinalis* L.) flowers. *9th Baltic Conference on Food Science and Technology: Food for Consumer Well-Being Foodbalt*, 2014. P. 13-18. URL: [https://llu.lv/conference/foodbalt/2014/FoodBalt\\_Proceedings\\_2014-13-18.pdf](https://llu.lv/conference/foodbalt/2014/FoodBalt_Proceedings_2014-13-18.pdf) (date of access: 10.11.2025).

227. Andrieu J., Vessot S. A review on experimental determination and optimization of physical quality factors during pharmaceuticals freeze-drying cycles. *Drying Technology*. 2018. Vol. 36, no. 2. P. 129-145. URL: [https://doi.org/10.1080/07373937.2017.1340895?urlappend=%3Futm\\_source%3Dresearchgate.net%26medium%3Darticle](https://doi.org/10.1080/07373937.2017.1340895?urlappend=%3Futm_source%3Dresearchgate.net%26medium%3Darticle) (date of access: 10.11.2025).

228. Hammami C., Rene F., Marin M. Process-quality optimization of the vacuum freeze-drying of apple slices by the response surface method. *International Journal of Food Science & Technology*. 1999. Vol. 34, no. 2. P. 145-160. URL: [https://doi.org/10.1046/j.1365-2621.1999.00247.x?urlappend=%3Futm\\_source%3Dresearchgate.net%26medium%3Darticle](https://doi.org/10.1046/j.1365-2621.1999.00247.x?urlappend=%3Futm_source%3Dresearchgate.net%26medium%3Darticle) (date of access: 10.11.2025).

229. Nowak D., Jakubczyk E. The Freeze-Drying of Foods—The Characteristic of the

Process Course and the Effect of Its Parameters on the Physical Properties of Food Materials. *Foods*. 2020. Vol. 9, no. 10: 1488. P. 1-27. URL: <https://doi.org/10.3390/foods9101488> (date of access: 10.11.2025).

230. Determination of heat transfer mechanisms during vacuum drying of solid-moist and liquid-viscous materials / B. Abdizhapparova, V. Potapov, N. Khanzharov, A. Shingissov, B. Khanzharova. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2022. Vol. 6, no. 11. P. 6-15. URL: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2022.268241> (date of access: 10.11.2025).

231. H. Ibrahim. Fractionation. London, UK: IntechOpen, 2019. 11 p. URL: <https://doi.org/10.5772/intechopen.78050> (date of access: 10.11.2025).

232. Osetsky A. I., Goltsev A. N. Technologies of cryogenic molecular fractionation of biomaterial in obtaining of ingredients for pharmaceutical, cosmetic and food products. *International Conference for Professionals & Young Scientists Low Temperature Physics*. Kharkiv, 2018. P. 13. URL: [https://ilt.kharkov.ua/icpys2018/doc/ICPYS-LTP-2018\\_Abstract\\_Osetsky.pdf](https://ilt.kharkov.ua/icpys2018/doc/ICPYS-LTP-2018_Abstract_Osetsky.pdf) (date of access: 10.11.2025).

233. Жучков А. В., Шабунин С. В., Осецкий А. И., Шабанов И. Е. Разработка технологических комплексов для криосублимационного фракционирования биологических тканей. *Проблемы криобиологии*. 2005. Т. 15, вып. 3. С. 312-315. URL: <https://nasplib.isoftware.kiev.ua/items/c1b186b7-d0cc-4efc-8b7d-10b74e32af3e> (date of access: 10.11.2025).

234. Осецкий А. И., Стрючкова Е. В. Особенности криогенного измельчения свежзамороженного биологического сырья. *Холодильная техника и технология*. 2008. вып. 1. С. 56-62.

235. Технології криогенних молекулярного фракціонування у виробництві інгредієнтів для фармацевтичної, косметическої та харчової промисловості / О. Осецький, О. Снурников, О. Висоцька, О. Колеснікова, Н. Дубровіна. *National Health as Determinant of Sustainable Development of Society*. Bratislava: School of Economics and Management in Public Administration in Bratislava, 2021. P. 449-457. URL: <https://surl.li/zgkhjo> (date of access: 10.11.2025).

236. Криогенные технологии в производстве фармацевтических, косметических, агротехнических препаратов и биологически активных пищевых добавок / А. И. Осецкий, В. И. Грищенко, А. Н. Гольцев, М. А. Кравченко, Е. В. Стрючкова. *Проблемы криобиологии*. 2009. Т. 19, вып. 4. С. 488-498. URL: <https://nasplib.isoftware.kiev.ua/server/api/core/bitstreams/24dd9db3-b019-47ec-8068-28ca268840d8/content> (date of access: 10.11.2025).

237. Parsley: a review of ethnopharmacology, phytochemistry and biological activities / M. H. Farzaei, Z. Abbasabadi, M. R. S. Ardekani, R. Rahimi, F. Farzaei. *Journal of Traditional Chinese Medicine*. 2013. Vol. 33, no. 6. P. 815-826. URL: [https://doi.org/10.1016/S0254-6272\(14\)60018-2](https://doi.org/10.1016/S0254-6272(14)60018-2) (date of access: 10.11.2025).

238. Chemical Composition, Antioxidant and Antimicrobial Activity of Essential Oils from Organic Fennel, Parsley, and Lavender from Spain / I. Marín, E. Sayas-Barberá, M. Viuda-Martos, C. Navarro, E. Sendra. *Foods*. 2016. Vol. 5, no. 1:18. P. 1-10. URL: <https://doi.org/10.3390/foods5010018> (date of access: 10.11.2025).

239. Phytochemical Composition and Nutritional Value of Pot-Grown Turnip-Rooted and Plain and Curly-Leafed Parsley Cultivars / A. Fernandes, N. Polyzos, S. A. Petropoulos, J. Pinela, E. Ardohain, G. Moreira [et. al.]. *Agronomy*. 2020. Vol. 10, no. 9:1416. P. 1-15. URL: <https://doi.org/10.3390/agronomy10091416> (date of access: 10.11.2025).

240. Nutraceutical potential of parsley (*Petroselinum crispum* Mill.): Comprehensive overview / W. E. Ahmed, A. A. Almutairi, M. S. Almujaaydil, R. Algonaiman, H. M. Mousa, R. M. Alhomaid. *Italian Journal of Food Science*. 2025. Vol. 37, no. 1. P. 194-209. URL: <https://doi.org/10.15586/ijfs.v37i1.2806> (date of access: 10.11.2025).

241. Pecaat P. Globe artichoke: *Cynara scolymus* L. *Genetic Improvement of Vegetable Crops*. Vol. 50. New York, Oxford: Pergamon Press, 1998. P. 737-746. URL: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-040826-2.50054-0> (date of access: 10.11.2025).

242. Jerusalem Artichoke (*Helianthus Tuberosus* L.) as A potential Chlorophyll Source for Humans and Animals Nutrition / L. Kaszás, Z. Kovács, É. Nagy, N. Elhawat, N. Abdalla, E. Domokos-Szabolcsy. *Environment Biodiversity and Soil Security*. 2018. Vol. 2, no. 1. P. 1-20. URL: <https://doi.org/10.21608/jenvbs.2018.2942.1022> (date of access: 10.11.2025).

10.11.2025).

243. Razmkhah M., Rezaei J., Fazaeli H. Use of Jerusalem artichoke tops silage to replace corn silage in sheep die. *Animal Feed Science and Technology*. 2017. Vol. 228. P. 168-177. URL: <https://doi.org/10.1016/j.anifeedsci.2017.04.019> (date of access: 10.11.2025).

244. Jerusalem artichoke (*Helianthus tuberosus*), a medicinal salt-resistant plant has high adaptability and multiple-use values / X. Y. Ma, L. H. Zhang, H. B. Shao, G. Xu, F. Zhang, F. T. Ni. *Journal of Medicinal Plants Research*. 2011. Vol. 5, no. 8. P. 1272-1279. URL: <https://doi.org/10.5897/JMPR.9000848> (date of access: 10.11.2025).

245. Kilic A., Hafizoglu H., Kollmannsberger H., Nitz S. Volatile constituents and key odorants in leaves, buds, flowers, and fruit of *Laurus nobilis* L. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2004. Vol. 52, no. 6. P. 1601-1606. URL: <https://doi.org/10.1021/jf0306237> (date of access: 10.11.2025).

246. Said C. M., Hussein K. Determination of the chemical and genetic differences of *Laurus* collected from three different geographic and climatic areas in Lebanon. *Beirut, Lebanon. 1st Mediterranean Interdisciplinary Forum on Social Sciences and Humanities*, 23-26 April, 2014. Vol. 2. P. 405-419. URL: <https://eujournal.org/index.php/esj/article/view/3735/3588> (date of access: 10.11.2025).

247. Seasonal variation in volatile oil, polyphenol content and antioxidant activity in extract of *Laurus nobilis* grown in Iran / A. Bahmanzadegan, V. Rowshan, F. Zareian, R. Alizaden, M. Bahmanzadegan. *Journal of Pharmacy and Pharmacology*. 2015. Vol. 3, no. 5. P. 223-231. URL: <http://dx.doi.org/10.17265/2328-2150/2015.05.003> (date of access: 10.11.2025).

248. Sumono A., Agustin W. S. The use of bay leaf (*Eugenia polyantha* Wight) in dentistry. *Dental Journal (Majalah Kedokteran Gigi)*. 2008. Vol. 41, no. 3. P. 147-150. URL: <https://doi.org/10.20473/j.djmk.v41.i3.p147-150> (date of access: 10.11.2025).

249. Antimicrobial activity and chemical composition of essential oils from Sicilian aromatic plants / D. Biondi, P. Cianci, C. Geraci, G. Ruberto, M. Piattelli. *Flavour and Fragrance Journal*. 1993. Vol. 8, no. 6. P. 331-337. URL:

<https://doi.org/10.1002/ffj.2730080608> (date of access: 10.11.2025).

250. Zekovic Z. P., Lepojevic Z. D., Mujic I. O. Laurel Extracts Obtained by Steam Distillation, Supercritical Fluid, and Solvent Extraction. *Journal of Natural Products*. 2009. Vol. 2. P. 104-109. URL: <https://scispace.com/pdf/laurel-extracts-obtained-by-steam-distillation-supercritical-wp8fato9i7.pdf> (date of access: 10.11.2025).

251. A review on pharmacological activity and biologically active constituents of bay leaf / J. Kumari, P. Gupta, S. Pandey, R. Pandey, S. Kumar, G. Kumar. *International Journal of Novel Research and Development*. 2023. Vol. 8, no. 5. P. 347-356. URL: <https://www.ijpsjournal.com/article/A+Review+on+Pharmacological+Activity+and+Biologically+Active+Constituents+Present+of+Bay+Leaf> (date of access: 10.11.2025).

252. Kabir Y., Shirakawa H., Komai M. Nutritional composition of the indigenous cultivar of black cumin seeds from Bangladesh. *Progress in Nutrition*. 2019. Vol. 21, no. 1. P. 428-434. <https://doi.org/10.23751/pn.v21i1-S.6556> (date of access: 10.11.2025).

253. Awulachew M. Black Cumin (*Nigella sativa* L.): A Review on Effect and Scientific Developments in Animal and Human Ailments. *International Journal of Medical Biotechnology & Genetics*. 2021. Vol. 8, no. 11. P. 64-72. URL: <https://doi.org/10.19070/2379-1020-2100011> (date of access: 10.11.2025).

254. Safvi A. F., Yousuf O. Application of Black Cumin (*Nigella sativa*) Seed as Functional Food. *Agrospheres:e-Newsletter*. 2021. Vol. 2, no. 5. P. 1-4. URL: [https://www.researchgate.net/publication/352055927\\_Application\\_of\\_Black\\_Cumin\\_Nigella\\_sativa\\_Seed\\_as\\_Functional\\_Food](https://www.researchgate.net/publication/352055927_Application_of_Black_Cumin_Nigella_sativa_Seed_as_Functional_Food) (date of access: 10.11.2025).

255. Traditional Uses of Spices: An Overview / B.B. Aggarwal, A.B Kunnumakkara [et. al.]. *Molecular targets and therapeutic uses of spices: Modern uses for ancient medicine*. Woprlld Scientific Publishing Company, 2009. P. 259-264. URL: [https://doi.org/10.1142/9789812837912\\_0001](https://doi.org/10.1142/9789812837912_0001) (date of access: 10.11.2025).

256. Pintea A., Bele C., Andrei S., Socaciu C. HPLC analysis of carotenoids in four varieties of *Calendula officinalis* L. Flowers. *Acta Biologica Szegediensis*. 2003. Vol. 47, no. 1-4. P. 37-40. URL: <https://www2.sci.u-szeged.hu/ABS/2003/ActaHP/4737.pdf> (date of access: 10.11.2025).

257. Sapkota B., Kunwar P. A Review on Traditional Uses, Phytochemistry and Pharmacological Activities of *Calendula officinalis* Linn. *Natural Product Communications*. 2024. Vol. 19, no. 6. P. 1-22. URL: [https://doi.org/10.1177/1934578X241259021?urlappend=%3Futm\\_source%3Dresearchgate.net%26medium%3Darticle](https://doi.org/10.1177/1934578X241259021?urlappend=%3Futm_source%3Dresearchgate.net%26medium%3Darticle) (date of access: 10.11.2025).

258. Al-Snafi A. E. The chemical constituents and pharmacological effects of *calendula officinalis*- a review. *Indian Journal of Pharmaceutical Science & Research*. 2015. Vol. 5, no. 3. P. 172-185. URL: [https://www.researchgate.net/publication/313678751\\_THE\\_CHEMICAL\\_CONSTITUENTS\\_AND\\_PHARMACOLOGICAL\\_EFFECTS\\_OF\\_CALENDULA\\_OFFICINALIS\\_-\\_A\\_REVIEW](https://www.researchgate.net/publication/313678751_THE_CHEMICAL_CONSTITUENTS_AND_PHARMACOLOGICAL_EFFECTS_OF_CALENDULA_OFFICINALIS_-_A_REVIEW) (date of access: 10.11.2025).

259. Das S. Amaranths: the crop of great prospect. *Amaranthus: A Promising Crop of Future*. Singapore : Springer. 2016. P. 13-48. URL: [doi: 10.1007/978-981-10-1469-7\\_3](https://doi.org/10.1007/978-981-10-1469-7_3).

260. Moszak M., Zawada A., Grzymisławski M. Właściwości oraz zastosowanie oleju rzepakowego i oleju z amarantusa w leczeniu zaburzeń metabolicznych związanych z otyłością. *The properties and the use of rapeseed oil and amaranth oil in the treatment of metabolic disorders related to obesity*. Forum Zaburzeń Metab. 2018, 9, P. 53-64.

261. Park S. J., Sharma A., Lee H. J. A review of recent studies on the antioxidant activities of a third-millennium food: *Amaranthus* spp. *Antioxidants*. 2020. 9. P.1236.

262. Januszewska-Józwiak K., Synowiecki J. Charakterystyka i przydatność składników szarłatu w biotechnologii żywności. *Biotechnologia*. 2008. 3. P. 89-102.

263. Szwejkowska B., Bielski S. Wartość prozdrowotna nasion szarłatu (*Amaranthus cruentus* L.). *Postepy Fitoter*. 2012. 4. P. 240-243.

264. Kaźmierczak A., Bolesławska I., Przysławski J. Szarłat—Jego wykorzystanie w profilaktyce i leczeniu wybranych chorób cywilizacyjnych. *Nowiny Lekarskie*. 2011. 80. P. 192-198.

265. Gajewska R., Lebiedzińska A., Malinowska E., Szefer, P. Ocena jakości zdrowotnej szarłatu (*amarantusa*). *ROCZN PZH*. 2002. 53. P. 141-147.

266. Jamka M., Morawska A., Krzyżanowska-Jankowska P. Comparison of the effect

of amaranth oil vs. rapeseed oil on selected atherosclerosis markers in overweight and obese subjects: A randomized double-blind cross-over trial. *Int. J. Environ. Res. Public Health*. 2021. 18. P. 8540.

267. Obiedzin´ska A., Waszkiewicz-Robak B. Oleje tłoczone na zimno jako z'ywnos'c' funkcjonalna. Z'ywnos'c'. *Nauka Technol. Jako´s'c'*. 2012. 1. P. 27-44.

268. Kania-Dobrowolska M. The Dual Nature of Amaranth–Functional Food and Potential Medicine. *Foods*. 2022. 11. P. 618. URL: <https://doi.org/10.3390/foods11040618>

269. Шодиев Д. А. Значение биологических количеств микроэлементов растениями. *Formation Of Psychology And Pedagogy As Interdisciplinary Sciences*. 2022. T. 1. №. 9. С. 297-301.

270. Шодиев Д. А. У., Расулова У. Н. К. Значение амарантового масла в медицине. *Universum: технические науки*. 2022. №. 1-2 (94). С. 69-72.

271. Shodiev D., Qurbonov H. Chemical analysis of amaranth oil and its beneficial properties. *Universum: технические науки*. 2023. 2(107). URL: <https://7universum.com/ru/tech/archive/item/15067>.

272. Antioxidant activity and phenolic composition of amaranth (*Amaranthus caudatus*) during plant growth / M. Karamac, F. Gai, E. Longat, G. Meineri, M. A. Janiak, R. Amarowicz, P. G. Peiretti. *Antioxidants*. 2019. 8. P. 173.

273. Веркин Б. И., Павлюк Р. Ю., Удовенко В. Ф. Биохимическая характеристика плодово-ягодных порошков, полученных при помощи криогенной технологии. *Механизмы криоповреждения и криозащиты биологических объектов*: тез. докл. второй Всесоюз. Конф. г. Харьков 9-11 окт. 1984 г. АН УРСР. Харьков, 1984. Т. II. С. 197.

274. Веркин Б. И., Павлюк Р. Ю., Максименко Г. И. Разработка криогенной технологии получения и хранения плодово-ягодных порошков. *Интенсификация производства и применения искусственного холода*: тез. докл.: Всесоюз. науч.-практ. конф. г. Ленинград, 16-18 окт. 1986 г. Секц. Применение холода в пищевой промышленности, процессы и оборудование предприятий АПК. Ленинград, 1986. С. 45-46.

275. Delachaussee P. La criogenic dance l'industrie pharmaceutique. *Sciences et Techniques Pharmaceutiques*. 1980. Vol. 9, no. 7. P. 301-304.

276. Pat. 379991 USA, IC B 02 19/16. Vibrating mill / A. G. Kloeckner-Humboldt-Deutz. us 3799910 a; appl. 1971.10.08; publ. 19.06.1973, bul. №3. 8 p.

277. Pat. 3788575 USA, IC B 02 17/22. Vibrating mill with heat insulating grinding chamber / A. G. Kloeckner-Humboldt-Deutz. us 3788575 a; publ. 21.11.1970; bul. №5. 7 p.

278. Пат. 141093 Україна: C11B1/10, B01D11/02, A61K36/00. Спосіб отримання однорідних ліпофільних комплексів з рослинної сировини / В. О. Потапов, Д. В. Білий, П. В. Іванніков. № u 2019 08259; заявл. 15.07.2019; опубл. 25.03.2020, Бюл. № 6/2020. 6 с.

279. Пат. 59166 Україна: C11B1/10. Установа для екстракції ліпідних фракцій зрідженими газами / А. М. Гольцев, О. І. Осецький, М. О. Кравченко. № u 2010 11214; заявл. 20.09.2010; опубл. 10.05.2011, Бюл. № 9/2011. 3 с.

280. Preliminary Phytochemical Studies of the Miracle Herb of the Century, *Nigella sativa* L. (Black Seed) / I. Ahmad, J. Tripathi, S. Manik, L. Umar, J. Rabia. *Indo American Journal of Pharmaceutical Research*. 2013. Vol. 3. P. 3000-3007. URL: <https://www.semanticscholar.org/paper/Preliminary-Phytochemical-Studies-of-the-Miracle-of-Ahmad-Tripathi/4c312feda973e12ac01cbbef404b87069ad68001> (date of access: 11.11.2025).

281. Low-Temperature extraction of lipid fractions from vegetable Raw materials using liquefied freons / O. I. Osetskyi, S. S. Sevastianov, V. V. Yevlash, V. O. Potapov, I. S. Piliugina, D. V. Bilyi. *Problems of Cryobiology and Cryomedicine*. 2023. Vol. 33, no. 1. P. 38-49. URL: <https://cryo.org.ua/journal/index.php/probl-cryobiol-cryomed/article/view/1866> (date of access: 11.11.2025).

282. Подольский А. Г., Осецкий А. И. Современные криобиологические технологии переработки растительного сырья: справ. Пособие. Министерство образования и науки Украины. Харьков: НТУ ХПИ, 2001. 311 с.

283. Influence of the drying process of jerusalem artichoke by cryosublimation fractionation on inulin content / V. Evlach, V. Potapov<sup>1</sup>, I. Piliugina, O. Petrenko, D. Bilyi,

O. Osetskyi, S. Sevastianov. *Journal of Chemistry and Technologies*. 2024. Vol. 32, no. 4. P. 1063-1072. URL: <http://chemistry.dnu.dp.ua/article/view/316150> (date of access: 11.11.2025).

284. He P., Aga D. S. Comparison of GC-MS/MS and LC-MS/MS for the Analysis of Hormones and Pesticides in Surface Waters: Advantages and Pitfalls. *Analytical Methods*. 2019. Vol. 11, no. 11. P. 1436-1448. URL: [https://doi.org/10.1039/C8AY02774A?urlappend=%3Futm\\_source%3Dresearchgate.net%26medium%3Darticle](https://doi.org/10.1039/C8AY02774A?urlappend=%3Futm_source%3Dresearchgate.net%26medium%3Darticle) (date of access: 11.11.2025).

285. Metabonomic Profiling of Bladder Cancer / E. C. Y. Chan, K. K. Pasikanti, Y. Hong, P. C. Ho, R. Mahendran, L. Raman Nee Mani. *Journal of Proteome Research*. – 2015. Vol. 14, no. 2. P. 587-602. URL: <https://doi.org/10.1021/pr500966h> (date of access: 11.11.2025).

286. Pasikanti K. K., Ho P. C., Chan E. C. Y. Gas Chromatography/Mass Spectrometry in Metabolic Profiling of Biological Fluids. *Journal of Chromatography B*. 2008. Vol. 871, no. 2. P. 202-211. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2008.04.033> (date of access: 11.11.2025).

287. Perez H. L., Evans C. A. Chemical Derivatization in Bioanalysis. *Bioanalysis*. 2015. Vol. 7, no. 19. P. 2435-2437. URL: <https://doi.org/10.4155/bio.15.182> (date of access: 11.11.2025).

288. Zaikin V. G., Borisov R. S. Mass Spectrometry as a Crucial Analytical Basis for Omics Sciences. *Journal of Analytical Chemistry*. 2021. Vol. 76, no. 14. P. 1567-1587. URL: <https://doi.org/10.1134/S1061934821140094> (date of access: 11.11.2025).

289. Wiley Registry of Mass Spectral Data, Edition/NIST 2020 / ed. by F.W. McLafferty, D. B. Stauffer. NJ, USA: Wiley, Hoboken, 2020. 40 p. URL: [https://sciencesolutions.wiley.com/wp-content/uploads/databases/manuals/Wiley\\_Registry\\_NIST\\_USER\\_MANUAL.pdf](https://sciencesolutions.wiley.com/wp-content/uploads/databases/manuals/Wiley_Registry_NIST_USER_MANUAL.pdf) (date of access: 11.11.2025).

290. Hübschmann H.-J. Handbook of GC-MS: Fundamentals and Applications. 3rd ed. NJ, USA: John Wiley & Sons, Hoboken, 2015. 719 p. URL:

[https://doi.org/10.1002/9783527674305?urlappend=%3Futm\\_source%3Dresearchgate.net%26medium%3Darticle](https://doi.org/10.1002/9783527674305?urlappend=%3Futm_source%3Dresearchgate.net%26medium%3Darticle) (date of access: 11.11.2025).

291. Ferhat M., Meklati B., Chemat F. Comparison of different isolation methods of essential oil from Citrus fruits: cold pressing, hydrodistillation and microwave 'dry' distillation. *Flavour and Fragrance Journal*. 2007. Vol. 22, no. 6. P. 461-552. URL: <https://doi.org/10.1002/ffj.1829> (date of access: 12.11.2025).

292. Supercritical CO<sub>2</sub> extract and essential oil of bay (*Laurus nobilis* L.): Chemical composition and antibacterial activity / I. Jasna, D. Misic, M. Ristic, I. Zizovic, O. Pesic. *Journal of the Serbian Chemical Society*. 2010. Vol. 75, no. 3. P. 395-404. URL: <https://doi.org/10.2298/JSC1000003I>. (date of access: 12.11.2025).

293. Development of technology of nanoextracts and nanopowders from spices for health products / R. Y. Pavlyuk, V. V. Pogarska, V. O. Radchenko, [et. al.]. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2015; Vol. 3, no. 10. P. 54-59. URL: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2015.43323> (date of access: 12.11.2025).

294. Цуркан Н. М. Применение молекулярно-кинетического метода к моделированию энергоэффективного процесса сушки. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2012. Vol. 1, no. 8. P. 29-31. URL: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2012.3425> (date of access: 12.11.2025).

295. Потапов В. О., Білий Д. В. Теоретичний аналіз процесу кріосублімаційного фракціонування біоматеріалів. *Сучасні проблеми холодильної техніки та технології: матеріали XIV Всеукраїнської науково-технічної конференції*, м. Одеса, 21-22 вересня 2023 р. ОНТУ. Одеса. 2023. С. 12-15.

296. Эйнштейн А., Смолуховский М. Броуновское движение: сборник статей. М., ОНТИ, 1934. 607 с.

297. Вивчення впливу низькотемпературної обробки та кріодеструкції на збереження БАР і трансформацію інуліну під час розробки оздоровчих добавок із топінамбура / Р.Ю. Павлюк, В.В. Погарська, О.С. Бессараб та ін. *Прогресивні техніка та технології харчових виробництв ресторанного господарства і торгівлі*. 2014. Вип. 2. №20. С. 40-51.

298. Кріомеханохімія і кріомеханодеструкція біополімерів у харчових нанотехнологіях під час переробки рослинної інуліновмісної сировини в оздоровчі добавки / Р. Ю. Павлюк, В. В. Погарська, К. С. Балабай, С. М. Лосєва, Н. П. Максимова. *Прогресивні техніка та технології харчових виробництв ресторанного господарства і торгівлі*. 2019. Вип. 2. № 30. С. 192-211.

299. Alara O. R., Abdurahman N. H. Kinetics studies on effects of extraction techniques on bioactive compounds from *Vernonia cinerea* leaf. *J Food Sci Technol*. 2019. no. 56. P. 580-588. URL: <https://doi.org/10.1007/s13197-018-3512-4>.

300. Oliveira L. P., Hudebine D., Guillaume D., Verstraete, J. J. A review of kinetic modeling methodologies for complex processes. *Oil & Gas Science and Technology-Revue d'IFP Energies nouvelles*. 2016. no. 71(3), P. 45. URL: <https://doi.org/10.2516/ogst/2016011>.

301. Prediction and Optimization of Process Parameters Using Artificial Intelligence and Machine Learning Models / B. Simon, M. Kigozi, I. Karume, Ch. T. Arum, M. Murungi, P. M. Babirye, S. Kirabo. *Asian Journal of Applied Chemistry Research*. 2025. No. 16(1). P. 11-33. URL: <https://doi.org/10.9734/ajacr/2025/v16i1317>.

302. Gallo M., Formato A., Ciaravolo M., Formato G., Naviglio D. Study of the Kinetics of Extraction Process for The Production of Hemp Inflorescences Extracts by Means of Conventional Maceration (CM) and Rapid Solid-Liquid Dynamic Extraction (RSLDE). *Separations*. 2020. № 7(2). P. 20. URL: <https://doi.org/10.3390/separations7020020>.

303. Mathematical Modelling of Ultrasound-Assisted Extraction Kinetics of Bioactive Compounds from Artichoke By-Products / C. Reche, C. Rosselló, M.M. Umaña, V. Eim, S. Simal. *Foods*. 2021. no. 10(5). P. 931. URL: <https://doi.org/10.3390/foods10050931>.

304. Pamungkas K. D., Karyadi J. N. W., Setyaningsih W., Susanti D. Y. Microwave-Assisted Extraction's Kinetics of Phycobiliprotein from *Spirulina Platensis*: Influence of Citric Acid Concentration. *Trends in Sciences*. 2025. no. 22(7). P. 10042. URL: <https://doi.org/10.48048/tis.2025.10042>.

305. Dyachok V., Dyachok R., Gaiduchok O., Ilkiv N. Mathematical model of mass transfer from lamina of the leaf into extractant. *Chemistry and Chemical Technology*. 2015. no. 9(1), P. 107-110. URL: <https://doi.org/10.23939/CHCHT09.01.107>.
306. Extraction Kinetics of Total Polyphenols, Flavonoids, and Condensed Tannins of Lentil Seed Coat: Comparison of Solvent and Extraction Methods / F. Galgano, R. Tolve, T. Scarpa, M.C. Caruso, L. Lucini, B. Senizza, N. Condelli. *Foods*. 2021. Aug 5. no. 10(8). P. 1810. DOI: 10.3390/foods10081810. PMID: 34441587; PMCID: PMC8393944.
307. Семенишин Є., Цюра Н., Римар Т., Кривавич А. Рівновага, механізм і кінетика процесів екстрагування та сушіння. *Scientific Works*. 2017. no. 80(1). URL: <https://doi.org/10.15673/swonaft.v80i1.198>.
308. Кінетика та механізм екстракції біологічно активних речовин з дикорослого виду *G. Imbricatus* / А. С. Кривавич, Р. Т. Конечна, А. О. Миляннич, Р. О. Петріна, О. М. Федоришин та ін. *Вопросы химии и химической технологии*. 2018. № 5. С. 111-115. URL: [http://nbuv.gov.ua/UJRN/Vchem\\_2018\\_5\\_17](http://nbuv.gov.ua/UJRN/Vchem_2018_5_17).
309. Kotov B., Bandura V. Construction of a mathematical model of extraction process in the system solid body liquid in a microwave field. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2018. no. 5(6-95). P. 33-43. DOI: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2018.145232>.
310. Screening of Active Compounds from *Artemisia annua* using HFC-134A Subcritic Extraction System. *Journal of Tropical Pharmacy and Chemistry* , 2025. no. 4(3). P. 113-121. URL: <https://doi.org/10.30872/j.trop.pharm.chem.v4i3.115>
311. Crăciun A. L., Gutt G. Optimization of Experimental Parameters in the Solvent Extraction of Trans-Resveratrol from Pruning Waste of *Vitis vinifera*, Fetească Neagră Variety. *Applied Sciences*. 2023. no. 13(2). P. 823. URL: <https://doi.org/10.3390/app13020823>
312. Державне регулювання якості та безпеки харчових продуктів. Сертифікація харчових продуктів. Конспект лекцій для студентів спеціальності 102 «Хімія» денної форми навчання / уклад. С. О. Коновалова. Краматорськ : ДДМА, 2020. 100 с.

313. Молнар Д., Чорий М., Рубиш М. Контроль якості продуктів харчування та можливості України гармонізації стандартів ЄС. Серія Економіка. Вип. 2(8). 2017. 42-46.

314. Cryogenic Technologies in Production of Pharmaceutical, Cosmetic, Agrotechnical Formulations and Biologically Active Food Additives / A. I. Osetsky, V. I. Grischenko, A. N. Goltsev, M. A. Kravchenko, E. V. Stryuchkova. *Problems of cryobiology*. Vol. 19. 2009. № 4. P. 488-499.

315. Vanović J., Ristić M., Skala D. Supercritical CO extract and essential oil of bay (*Laurus nobilis* L.) – chemical composition and antibacterial activity. *Journal of the Serbian Chemical Society*. 2010. no. 75(3). P. 395-404. URL: <https://doi.org/10.2298/JSC090603I>.

316. González A., González M. Bay Leaves Extracts as Active Additive for Food Protective Coatings. *Foods*. 2023. no. 12(1), P. 90. URL: <https://doi.org/10.3390/foods12010090>.

317. Kaurinovic B., Popovic M. Chemical Composition and Antimicrobial Activity of *Laurus nobilis* L. Essential Oil. *Molecules*. 2019. no. 24(4). P. 695. URL: <https://doi.org/10.3390/molecules24040695>.

318. Bozin B., Mimica-Dukic N., Simin N., Anackov, G. Characterization of the volatile composition of essential oils of some Lamiaceae spices and the antimicrobial and antioxidant activities of the entire oils. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2006. no. 54(5). P. 1822-1828. URL: <https://doi.org/10.1021/jf051922u>.

319. Kilic T., Hafizoglu H. Essential oil and by-products of distillation of bay leaves (*Laurus nobilis* L.). *Industrial Crops and Products*. 2007. no. 26(3). P. 251-255. URL: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2007.03.004>.

320. Optimization of ultrasound-assisted extraction of inulin from Jerusalem artichoke tubers using response surface methodology / Y. Wang, D. Li, L. J. Wang, B. Adhikari, J. Shi. *Food and Bioproducts Processing*. 2015. no. 96. P. 61-68. DOI: [10.1016/j.fbp.2015.07.001](https://doi.org/10.1016/j.fbp.2015.07.001).

321. Microwave-assisted extraction of inulin from Jerusalem artichoke and evaluation of its antioxidant activity / Y. Wu, Y. Yu, R. Shen, Y. Yuan, Z. Gao, X. Liu. *Carbohydrate*

*Polymers*, 2014. no. 99. P. 365-372. DOI: [10.1016/j.carbpol.2013.08.045](https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.08.045).

322. Kays S. J., Nottingham S. F. *Biology and Chemistry of Jerusalem Artichoke: Helianthus tuberosus L.* CRC Press. 2008. 500 p.

323. Isolation and identification of inulooligosaccharides resulting from inulin hydrolysis by electrodialysis / S. N. Ronkart, C. Blecker, J. C. Van Herck, C. Fougnyes, C. Deroanne, M. Paquot. *Food Chemistry*. 2007. no. 105(4). P. 1469-1477. DOI: [10.1016/j.foodchem.2007.05.038](https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2007.05.038).

324. Extraction and purification of inulin-type fructooligosaccharides from Jerusalem artichoke by precipitation and chromatography / Y. Yuan, R. Shen, Y. Wu, J. Wang, M. Zhang, X. Liu. *Separation and Purification Technology*. 2015. no.141. P. 250-258. DOI: [10.1016/j.seppur.2014.12.042](https://doi.org/10.1016/j.seppur.2014.12.042).

325. Леончик Б. И., Александров Л. Г., Касьянов Г. И. Экстракция растительного сырья сжиженными газами со сбросом давления. *Известия вузов: Пищевая технология*. 1977. № 1. С. 136-139.

326. Potapov V. O., Belyi D. V. Implementation of a cryogenic refrigerant vapor trap in a liquefied gas extraction plant. *Kazakhstan-Refrigeration: Proceeding of the Conference*. Алматы: АТУ, 2025. P. 59-64.

## ДОДАТКИ

Додаток А  
Патенти на корисні моделі

Додаток А1  
Патент України корисну модель  
UA141093 Спосіб отримання однорідних, стабільних ліпофільних комплексів з  
рослинної сировини



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **141093** (13) **U**

(51) МПК (2020.01)

**C11B 1/10** (2006.01)

**B01D 11/02** (2006.01)

**A61K 36/00**

МІНІСТЕРСТВО РОЗВИТКУ  
ЕКОНОМІКИ, ТОРГІВЛІ ТА  
СІЛЬСЬКОГО ГОСПОДАРСТВА  
УКРАЇНИ

**(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ**

(21) Номер заявки: **u 2019 08259**  
(22) Дата подання заявки: **15.07.2019**  
(24) Дата, з якої є чинними  
права на корисну  
модель: **25.03.2020**  
(46) Публікація відомостей  
про видачу патенту: **25.03.2020, Бюл.№ 6**

(72) Винахідник(и):  
**Потапов Володимир Олексійович (UA),  
Білий Дмитро Володимирович (UA),  
Іванніков Павло Васильович (UA)**  
(73) Власник(и):  
**ХАРКІВСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ  
УНІВЕРСИТЕТ ХАРЧУВАННЯ ТА  
ТОРГІВЛІ,  
вул. Клочківська, 333, м. Харків, 61051 (UA)**

**(54) СПОСІБ ОТРИМАННЯ ОДНОРІДНИХ, СТАБІЛЬНИХ ЛІПОФІЛЬНИХ КОМПЛЕКСІВ З РОСЛИННОЇ СІРОВИНИ**

**(57) Реферат:**

Спосіб отримання однорідних, стабільних ліпофільних комплексів з рослинної сировини включає: підготовку, завантаження сировини у екстрактор, вакуумування, триетапне екстрагування з поетапним обробленням сировини основним екстрагентом-носієм (ОЕН) у комбінації з масловмісним компонентом та вилучення екстрагента з цільового продукту. Як основний екстрагент-носіє використовується зріджений газ фреон R-134A при оптимальних параметрах екстрагування, відокремлення місцели від твердої фази сировини здійснюється після кожного етапу екстрагування. Формування цільового продукту здійснюється поетапно у середовищі ОЕН, екстрагування на першому етапі виконують при оптимальній для сировини швидкості подачі ОЕН та подальшою витримкою сировини при оптимальному тиску у середовищі газоподібного екстрагента протягом оптимального часу. Другий та третій етапи екстрагування для кожної обробленої сировини проводять при оптимальному перепаді тисків протягом оптимального терміну з додатковими екстрагентами.

**UA 141093 U**

Корисна модель належить до харчової, фармацевтичної, парфюмерно-косметичної промисловості і може бути застосована для отримання біологічно активних масляних екстрактів з рослинної сировини.

Відомий спосіб виділення біологічно активних речовин (БАР) з рослинної сировини [1], що включає двоетапне екстрагування, при якому сировину поетапно обробляють основним екстрагентом-носієм (ОЕН), а саме сумішшю двох розчинників - етилового спирту і хладача 113, відповідно у рідкій фазі та у комбінації з масловмісним компонентом, а саме норковим маслом, з наступним одноразовим відокремленням місцели від твердої фази сировини шляхом фільтрації після остаточного завершення операції екстрагування.

Недоліком цього способу є: отримання заданого нативного складу ліпофільних компонентів можливо тільки при екстракції рослинної сировини ОЕН, який містить нативні масловмісні компоненти, що разом з сировиною мають потрібний заданий хімічний склад екстракту; відсутність стабільності отриманих масляних екстрактів; відсутність оптимальних умов для окремих операцій екстрагування.

Найбільш близьким до корисної моделі, є спосіб газорідної екстракції рослинної сировини [2], який включає: підготовку сировини; завантаження сировини щонайменше у два послідовно з'єднані екстрактори; вакуумування об'ємів екстракційної установки до тиску в межах  $(4 \times 10^{-1} - 3 \times 10^{-1} \text{ Па})$  з витримкою сировини при цьому тиску не менше 10-15 хв; триетапне екстрагування, при якому сировину поетапно обробляють ОЕН відповідно у газовій, рідкій фазах і у комбінації з масловмісним компонентом; одноразове відокремлення місцели від твердої фази сировини шляхом фільтрації; формування цільового продукту при одночасному вилученні з нього ОЕН випаровуванням при температурі не більше 30 °C з наступною конденсацією і поверненням ОЕН у систему циркуляції; остаточне очищення цільового продукту шляхом барботування газоподібним азотом при температурі 20-25 °C і тиску в межах  $(1 \times 10^5 - 1,5 \times 10^5 \text{ Па})$  протягом 30-35 хвилин.

Недоліком цього способу є: неможливість сформувати цільовий продукт з заданим складом; відсутність стабільності легколетких екстрагованих речовин в їх нативному стані; відсутність оптимальних умов для окремих операцій екстрагування.

В основу корисної моделі поставлена задача створення способу отримання однорідних, стабільних ліпофільних комплексів з рослинної сировини шляхом використання як основного екстрагента-носія зрідженого газу фреон R-134A та визначення оптимальних параметрів екстракції і втілення ефективних алгоритмів використання додаткових екстрагентів з необхідними фізико-хімічними властивостями, що забезпечує отримання ліпофільних комплексів з рослинної сировини з заданим нативним складом, однорідність заданого цільового продукту, стабільність отриманих масляних екстрактів, збільшення виходу з рослинної сировини екстрагованих речовин при розширенні їх гами та можливості отримання зрідженими газами однорідних, стабільних ліпофільних комплексів, екологічну безпечність технології екстракції.

Поставлена задача вирішується тим, що у відомому способі, який включає: підготовку сировини та її завантаження, вакуумування об'ємів екстракційної установки, триетапне екстрагування, при якому сировину поетапно обробляють основним екстрагентом-носієм відповідно у газовій, рідкій фазах та у комбінації з масловмісним компонентом, відокремлення місцели від твердої фази сировини, формування цільового продукту та вилучення з нього основного екстрагента-носія, згідно з корисною моделлю, як основний екстрагент-носіє використовуються зріджений газ фреон R-134A при оптимальних параметрах екстрагування, відокремлення місцели від твердої фази сировини здійснюється після кожного етапу екстрагування, формування цільового продукту здійснюється поетапно у середовищі ОЕН, екстрагування на першому етапі виконують при оптимальній для сировини швидкості подачі ОЕН та подальшою витримкою сировини при оптимальному тиску у середовищі газоподібного екстрагента протягом оптимального часу, другий та третій етапи екстрагування для кожної обробленої сировини проводять при оптимальному перепаді тисків протягом оптимального терміну з додатковими екстрагентами (біостабілізатор, біодобавка).

Відміна даного способу полягає у тому, що як ОЕН використовують озонобезпечний, азеотропний, нетоксичний, незаймистий зріджений газ фреон R-134A, дозволений до експлуатації "Монреальським протоколом". Екстрагування на першому етапі виконують при оптимальній для оброблюваної сировини швидкості подачі ОЕН та подальшою витримкою сировини при оптимальному тиску у середовищі газоподібного екстрагента протягом оптимального часу, необхідного для максимально можливого вилучення екстрагованих речовин. Другий та третій етапи екстрагування для кожної оброблюваної сировини проводять при оптимальному перепаді тисків протягом оптимального терміну з необхідними додатковими екстрагентами (біостабілізатор, біодобавка), які мають задані фізико-хімічні властивості.

Відокремлення місцели від твердої фази сировини здійснюють поетапно з формуванням окремих фракцій після кожного етапу екстрагування, формування цільового продукту здійснюється поетапним змішуванням отриманих фракцій у середовищі ОЕН.

5 Запропонований спосіб включає оптимізацію для кожного виду сировини, параметрів окремих операцій триетапного екстрагування з урахуванням відповідної залежності відсотка виходу екстрагованих речовин, а саме оптимальної для кожної оброблюваної сировини швидкості подачі ОЕН, оптимального тиску та оптимального терміну витримки сировини в середовищі газоподібного екстрагента, оптимального перепаду тисків на виході та на вході екстрактора протягом відповідного оптимального терміну.

10 За додатковий екстрагент з заданими фізико-хімічними властивостями використовується біостабілізатор - антиоксидантна олія (біостабілізатор легкоокисних екстрагованих речовин) або невисихаюча олія (біостабілізатор легколетких екстрагованих речовин), при співвідношенні основний екстрагент-носії:біостабілізатор, як 10-20:1, з метою стабілізації екстрагованих речовин безпосередньо у процесі екстрагування та в процесі формування цільового продукту.

15 За додатковий екстрагент з заданими фізико-хімічними властивостями може бути використана біодобавка - рослинна олія з заданим вмістом поліненасичених жирних кислот, при співвідношенні основний екстрагент-носії:біодобавка як 10-20:1 з метою формування заданого складу екстрагованих речовин безпосередньо у процесі екстрагування.

20 Відокремлення місцели від твердої фази сировини після кожного триетапного екстрагування з формуванням незалежних фракцій після кожного етапу екстрагування забезпечує поетапне звільнення пор та капілярів оброблюваної сировини від продуктів екстракції кожного попереднього етапу для більш повного проникнення ОЕН углиб сировини через капілярно-пористу структуру останньої та розділення на фракції легколетких та легкоокисних екстрагованих речовин у їх нативному стані.

25 Відокремлення місцели від твердої фази сировини після другого та третього етапів екстрагування здійснюють з частковим вилученням з неї основного екстрагента-носія.

Поетапне змішуванні у середовищі ОЕН отриманих фракцій місцели мають необхідні фізико-хімічні властивості, що забезпечують формування цільового продукту, який характеризується необхідною однорідністю та більш високим вмістом екстрагованих речовин при розширенні їх гами і стабільності незалежно від складу первинної рослинної сировини.

30 Остаточне очищення цільового продукту від ОЕН шляхом барботування газоподібним азотом при температурі не вище 30 °C і тиску в межах ( $1 \times 10^5$ - $1,5 \times 10^5$  Па) протягом 10-20 хвилин з наступним вакуумуванням до тиску в межах ( $4 \times 10^{-1}$ - $3 \times 10^{-1}$  Па) і витримкою при цьому тиску протягом 10-15 хвилин.

35 Забезпечення виконання всього процесу екстракції при температурі не вище 30 °C.

В загальному вигляді спосіб отримання однорідних, стабільних ліпофільних комплексів з заданим нативним складом здійснюється наступним чином:

А) Підготовка сировини.

Б) Завантаження сировини щонайменше у один екстрактор.

40 В) Вакуумування об'ємів екстракційної установки.

Г) Експериментальну оптимізацію, для кожного виду сировини, параметрів окремих операцій триетапного екстрагування.

Д) Триетапне екстрагування, при оптимальних параметрах екстрагування та поетапному оброблюванні сировини ОЕН відповідно у газовій, рідкій фазах і у комбінації з масловмісним компонентом.

45 Е) Поетапне відокремлення місцели від твердої фази сировини з частковим вилученням з неї основного екстрагента-носія.

Ж) Поетапне формування цільового продукту у середовищі ОЕН.

З) Вилучення ОЕН з цільового продукту.

50 Для кращого розуміння суті корисної моделі та доказу її ефективності, після експериментального визначення для використання далі оптимальних для кожної оброблюваної сировини: швидкості подачі основного екстрагента-носія, оптимального тиску та оптимального терміну витримки сировини в середовищі газоподібного екстрагента, оптимального перепаду тисків на виході та на вході екстрактора протягом відповідного оптимального терміну, наведемо наступні приклади:

55 Приклад 1.

Заздалегідь приготовлену рослинну сировину - 20 кг подрібненого кофе сорту "Арабіка" з вмістом жиру 9-10 %, вологістю 10-11 %, і розміром частинок менше 0,5 мм - завантажують у два послідовно поєднані екстрактори по 10 кг у кожний. Вакумують усі об'єми екстракційної 60 установки, крім резервуара ОЕН, до тиску  $3,5 \times 10^{-1}$  Па. При зазначеному тиску витримують

екстракційні об'єми протягом 30 хвилин, а інші - протягом 10 хвилин. За ОЕН використовують фреон - 134А.

На першому етапі екстрагування сировину обробляють газовою фазою (парою) фреону - 134А при швидкості його подачі в екстрактор  $0,6 \times 10^4$  Па/хв. Після настання рівноваги у системі резервуар ОЕН - екстрактор подачу фреона - 134А припиняють і витримують сировину при усталеному тиску протягом 30 хвилин. Відокремлюють місцелу у вигляді ненасиченої пари від твердої фази сировини і направляють її у збірник-випарник, де зазначена пара конденсується. Відокремлення місцели здійснюють шляхом скидання тиску в системі екстрактор та збірник-випарник зі швидкістю  $4 \times 10^4$  Па/хв.

На всіх наступних етапах екстрагування проводять проточну рідинну екстракцію з циркуляцією фреону - 134А по замкненій системі при перепаді тиску у системі резервуар ОЕН-екстрактор-збірник-випарник, тобто на вході та виході екстрактора, що дорівнює  $1 \times 10^5$  Па.

На другому етапі екстрагування тверду фазу сировини обробляють рідкою фазою фреону - 134А при співвідношенні фреон - 134А: сировина як 3:1 протягом 90 хвилин. Відокремлюють місцелу від твердої фази сировини, і отриману фракцію направляють у збірник-випарник, де відбувається часткове формування цільового продукту шляхом її довільного змішання з попередньою фракцією першого етапу. Далі здійснюють часткове вилучення фреону - 134А.

У всіх випадках, передбачених даним способом, хладон 134А вилучають шляхом випаровування при нагріванні стінок відповідного збірника-випарника до температури не вище  $30^\circ\text{C}$  з наступною конденсацією пари фреону - 134А у конденсаторі і поверненням його у систему циркуляції для повторного використання.

На третьому етапі екстрагування за додатковий екстрагент з заданими фізико-хімічними властивостями використовують олію зародків пшениці, яка є антиоксидантом, тобто біостабілізатором легкоокисних екстрагованих речовин. Тверду фазу сировини обробляють комбінованим екстрагентом при співвідношенні фреону - 134 А: біостабілізатор, як 10:1, а комбінований екстрагент:сировина як 1:1 протягом 20 хвилин. Далі відокремлюють місцелу від твердої фази сировини і отриману фракцію також направляють у збірник-випарник, де відбувається остаточне формування цільового продукту шляхом його довільного змішання з двома попередніми фракціями, отриманими на перших двох етапах.

Далі здійснюють вилучення фреону - 134А з отриманого цільового продукту та з твердої фази сировини. Остаточне очищення цільового продукту від фреону - 134А проводять шляхом барботування газоподібним азотом при температурі  $22^\circ\text{C}$  і тиску  $1 \times 10^5$  Па протягом 30 хвилин с наступним вакуумуванням до тиску  $4 \times 10^{-1}$  Па і витримці протягом 15 хвилин.

Увесь процес газорідної екстракції проводять при температурі не вище  $30^\circ\text{C}$ . Загальна тривалість зазначеного процесу не більше 180 хвилин.

Приклад 2.

Спосіб здійснюють за прикладом 1 з наступними змінами.

Відокремлення місцели від твердої фази сировини після перших двох етапів екстрагування здійснюють з формуванням незалежних першої і другої фракцій, направляючи кожну з них відповідно у перший та другий збірники-випарники.

Третій етап екстрагування проводять двічі. За додатковий екстрагент спочатку використовують персикову олію, а потім олію зародків пшениці. При цьому перша є невисихаючою олією, тобто біостабілізатором легколетких екстрагованих речовин, а друга біостабілізатором легкоокисних екстрагованих речовин.

У обох випадках тверду фазу сировини обробляють комбінованим екстрагентом при співвідношеннях хладон 134А: біостабілізатор, як 10:1, комбінований екстрагент:сировина як 1:1 протягом 20 хвилин, а потім відокремлюють місцелу, отримуючи третю і четверту фракції.

Часткове формування цільового продукту здійснюють шляхом довільного змішування першої і третьої фракцій, направляючи останню у перший збірник-випарник, а також другої і четвертої фракцій, направляючи останню у другий збірник-випарник.

Остаточне формування цільового продукту проводять шляхом довільного змішування отриманих збірних фракцій у загальному збірнику-випарнику.

У результаті реалізації описаних прикладів виконання пропонованого способу отримують цільовий продукт у вигляді екстракту кофейної олії коричневого кольору з характерним органолептичним смаком і своєрідним приємним запахом. Вихід цільового продукту в прикладах 1 та 2 складає, відповідно 8,0 % та 8,2 % від маси повітряно-сухої сировини.

Для аналізу ефективності корисної моделі проведена порівняльна оцінка екстрактів кофейної олії, отриманих найбільш близьким відомим і пропонованим способами. При реалізації найбільш близького відомого способу за купажну олію використана суміш персикової

олії та олії зародків пшениці. Вихід цільового продукту складав 6,8 % від маси повітряно-сухої сировини.

Результати дослідження жирно-кислотного складу отриманих цільових продуктів наведені у табл. 1, а у табл. 2 наведені результати дослідження їх стабільності.

- 5 Як витікає з представлених даних, використання пропонованого способу дозволяє збільшити вихід екстрагованих речовин у порівнянні з найближчим аналогом навіть після проведення двох етапів екстрагування з наступним його зростом на третьому етапі. При цьому підвищується стабільність легколетких екстрагованих речовин та стабільність цільового продукту при його зберіганні. Крім цього, пропонований спосіб додатково забезпечує поетапне розширення гама екстрагованих речовин. При використанні за додатковий екстрагент олії зародків пшениці (приклад 1) розширюється гама екстрагованих структурних ліпідів (C16:1n9) (C24:0).

Таблиця 1

## Жирно-кислотний склад отриманих цільових продуктів

| №  | Найменування кислоти     | Відомий спосіб | Суміш після перших двох | Пропонований спосіб |                    |
|----|--------------------------|----------------|-------------------------|---------------------|--------------------|
|    |                          | Цільовий       |                         | Приклад 1 Цільовий  | Приклад 2 Цільовий |
| 1  | Пальмітинова C 16:0      | 30,261         | 31,229                  | 31,521              | 31,939             |
| 2  | Пальмітолеїнова C16:1    | -              | 0,101                   | 0,113               | 0,121              |
| 3  | Стеаринова C18:0         | 7,101          | 7,186                   | 7,217               | 7,246              |
| 4  | Олеїнова C18:1           | 8,971          | 9,069                   | 9,145               | 9,729              |
| 5  | Вахценова C18:           | 0,532          | 0,571                   | 0,589               | 0,592              |
| 6  | Гамма-ліноленова C18:3n6 | -              | -                       | 0,191               | 0,203              |
| 7  | Лінолева C18:2           | 46,471         | 47,432                  | 47,563              | 48,234             |
| 8  | Ліноленова C18:3n3       | 1,389          | 1,419                   | 1,420               | 1,489              |
| 9  | Арахінова C20:1          | 2,391          | 2,691                   | 2,723               | 2,749              |
| 10 | Газолеїнова C20:1        | 0,325          | 0,379                   | 0,386               | 0,391              |
| 11 | Газолеїнова C20:2        | -              | -                       | -                   | 0,209              |
| 12 | Бегенова C22:0           | 0,471          | 0,519                   | 0,537               | 0,542              |
| 13 | Бегенова C22:1           | 0,102          | 0,122                   | 0,144               | 0,162              |
| 14 | Лігноцеринова C24:0      | -              | 0,248                   | 0,250               | 0,251              |

Таблиця 2

## Показники стабільності цільових продуктів

| Досліджуваний зразок | Строк зберігання, місяців | Перекисне число, мг екв/кг | Кислотне число, мг КОН/г | Аромат, бал* |
|----------------------|---------------------------|----------------------------|--------------------------|--------------|
| Відомий спосіб       | 0                         | 9,0                        | 2,4                      | 4            |
|                      | 12                        | 9,9                        | 3,0                      | 2            |
| Пропонований спосіб  |                           |                            |                          |              |
| Приклад 1            | 0                         | 9,0                        | 2,4                      | 10           |
|                      | 12                        | 9,0                        | 2,4                      | 6            |
| Приклад 2            | 0                         | 9,0                        | 2,4                      | 10           |
|                      | 12                        | 9,0                        | 2,4                      | 10           |

15

Розширення гама біологічно активних ліпідів є особливо характерним для прикладу 2, де використані два додаткових екстрагенти. Селективне вилучення окремих хімічних компонентів маслянистої сировини з наступною їх стабілізацією дозволяє суттєво підвищити біологічну цінність кінцевого цільового продукту.

20

Приклад 3.

Спосіб здійснюють за прикладом 2 з наступними змінами.

За рослинну сировину використовують 18 кг подрібнених ядер соняшника сорту "Ранок" з вмістом жиру 50 %, вологістю менше 7 % та розміром частинок менше 0,1 мм.

Для отримання заданого жирно-кислотного складу цільового продукту третій етап екстрагування проводять тричі. За додатковий екстрагент по черзі використовують три біодобавки, а саме льняну олію, олію зародків пшениці та гарбузову олію.

- 5 При заданому співвідношенні ПНЖК у цільовому продукті визначають масову долю кожної з біодобавок з урахуванням їх жирно-кислотного складу та жирно-кислотного складу місцели, отриманого після перших двох етапів екстрагування.

Вибирають зазначене співвідношення ПНЖК, а саме співвідношення.

- 10 Омега 6: Омега 3, яке дорівнює 9,3:1. З урахуванням жирно-кислотного складу, наведеного у табл. 3. Розрахункова масова доля згаданих біодобавок у цільовому продукті складає відповідно 10 %, 1,5 %, 1,5 % при наступному розрахунковому вмісті ненасичених жирних кислот: олейнова (C18:1) - 17,2 %, лінолева (C18:2) - 64,4 %, Гамма-ліноленова (C18:3) - 6,9 %. Розрахунковий сумарний вміст ненасичених жирних кислот - 88,6 %, з них ПНЖК - 71,3 %.

Таблиця 3

Показники жирно-кислотного складу

| Найменування ПНЖК | Вміст ПНЖК, %    |             |                       |                |
|-------------------|------------------|-------------|-----------------------|----------------|
|                   | Соняшникова олія | Льняна олія | Олія зародків пшениці | Гарбузова олія |
| Олейнова          | 34               | 20-36       | 9,6-39                | 28-38          |
| Лінолева          | 56               | 8,3-30      | 30-65                 | 45-60          |
| Гамма-ліноленова  | 0,2              | 30-67       | 2,5-18,2              | 5-8            |
| Пальмітинова      | 6,8              | 1-3         | 7,1-8,5               | 10-17          |
| Стеаринова        | 3,0              | 2-6         | 3,2-9,1               | 4-7            |

- 15 Тричі проводять третій етап екстрагування при співвідношенні хладон 134А: біодобавка як 20:1, послідовно використовуючи за біодобавки 1 кг льняної олії та по 0,15 кг олії зародків пшениці і гарбузової олії.

- 20 Часткове формування цільового продукту здійснюють шляхом послідовного довільного змішання третьої, четвертої та п'ятої фракцій, отриманих у результаті триразового повторення третього етапу екстрагування, з другою фракцією, послідовно направляючи зазначені фракції у другий збірник-випарник.

Остаточне формування цільового продукту здійснюють шляхом довільного змішання першої фракції з отриманою збірною фракцією у загальному збірнику-випарнику.

- 25 У результаті реалізації описаного прикладу виконання пропонованого способу отримують 10,1 кг складного функціонального продукту з гарними органолептичними показниками.

Дослідження жирно-кислотного складу отриманого цільового продукту методом рідинної хроматографії показало, що вміст ненасичених жирних кислот у різних трьох пробах цільового продукту складає 91 %, з них ПНЖК - 72 %, що добре узгоджується з розрахунковими даними та показує однорідність отриманого цільового продукту.

- 30 Технічним результатом, що досягається при використанні запропонованого способу, є збільшення виходу з рослинної сировини екстрагованих речовин при розширенні їх гами та можливості отримання зрідженими газами однорідних, стабільних ліпофільних комплексів з рослинної сировини з заданим нативним складом, а також екологічна безпечність відповідного виробництва.

- 35 Джерела інформації:

1. Патент № 997684, СРСР, МПК А61К 35/78, Спосіб виділення біологічно активних речовин з рослинної сировини/ Огілец М.В. та інш., Опублік. 23.08.1983 р., Бюл. № 7 - 6 с.

- 40 2. Патент № 34285, Україна, МПК С11В 1/10, В01Д 11/02, Спосіб газорідинної екстракції рослинної сировини та пристрій для його здійснення./ Фомін В.Н., Параніч А.В., та інш., Опублік. 15.05.2002 р. Бюл. № 5 - 7 с.

Додаток Б  
Документи за впровадження в виробництво та навчальний процес

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
ДЕРЖАВНИЙ БІОТЕХНОЛОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

ПОГОДЖЕНО

Проректор з наукової роботи ДБТУ

Валерій МИХАЙЛОВ

М.П. «25» листопада 2023 р.

ЗАТВЕРДЖУЮ

Директор ТОВ «М'ЯСНИЙ ЦЕХ»

Ігор ЛИМАРЕНКО

М.П. «25» листопада 2023 р.

А К Т

ВПРОВАДЖЕННЯ НАУКОВО-ДОСЛІДНОЇ РОБОТИ У ВИРОБНИЦТВО

Замовник ТОВ «М'ЯСНИЙ ЦЕХ»

(найменування організації)

Лимаренко Ігор Олександрович

(П.І.Б. керівника організації)

Цим актом підтверджується, що результати дисертаційної роботи Білого Дмитра Володимировича було використано при виконанні НДР «Дослідження та удосконалення процесів та обладнання для електромагнітної та холодильної обробки харчових продуктів», № 11-22Б (0121U114569), яку виконано на кафедрі інтегрованих електротехнологій та енергетичного машинобудування»,

Вартістю, згідно договору № 54-23-24 ДП, становить 3000,00 грн (три тисячі грн 00 коп.)

(цифрами та прописом)

Термін виконання: з 01 жовтня 2023 року по 31 грудня 2024 року

впроваджені в ТОВ «М'ЯСНИЙ ЦЕХ»

(найменування підприємства, де здійснювалось впровадження)

1. Вид впроваджених результатів: методика виділення рослинних екстрактів з пряної рослинної сировини

2. Характеристика масштабу впровадження: оптимізація процесу виділення ліпофільних стабільних екстрактів з пряної рослинної сировини без втрати початкових властивостей сировини.

3. Форма впровадження: розробка методики і інструкцій по вилученню ліпофільних комплексів для подальшого збагачення м'ясних виробів.

4. Новизна результатів науково-дослідних робіт: створений спосіб отримання ліпофільних однорідних комплексів з підвищеним вмістом біологічно активних речовин для подальшого використання у виробництві м'ясних виробів.

5. Дослідно-промислова перевірка планується дослідна перевірка запропонованого способу на виробничих площах ТОВ «М'ЯСНИЙ ЦЕХ» в період з 01 грудня 2023 р. по 30 квітня 2024 р.

(вказати номер і дату актів випробувань, найменування підприємства, період)

6. Впроваджені:

в промислове виробництво ТОВ «М'ЯСНИЙ ЦЕХ» при холодильній обробці м'ясної продукції.

(участок, цех/н, процес)

ВІД ВИКОНАВЦЯ

Зав. кафедри

(підпис)

О.В. Петренко

(ініціали, прізвище)

Відповідальний за впровадження

(підпис)

Д.В. Білий

(ініціали, прізвище)

ВІД ПІДПРИЄМСТВА

Директор ТОВ «М'ЯСНИЙ ЦЕХ»

(підпис)

Ігор ЛИМАРЕНКО

М.П. «25» листопада 2023

Р.

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
ДЕРЖАВНИЙ БІОТЕХНОЛОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ



ПОГОДЖЕНО

Проректор з наукової роботи ДБТУ

Василь МІХАЙЛОВ  
М.П. «31» жовтня 2025 р.

ЗАТВЕРДЖУЮ

Директор ТОВ «КУЛ ФЕКТОРІ»

Ірина ІОР'ЄВА  
М.П. «31» 10 2025 р.

А К Т

ВПРОВАДЖЕННЯ НАУКОВО-ДОСЛІДНОЇ РОБОТИ У ВИРОБНИЦТВО

Замовник ТОВ «КУЛ ФЕКТОРІ»

(найменування організації)

Юр'євої Ірини Ігорівни

(П.І.Б. керівника організації)

Цим актом підтверджується, що результати дисертаційної роботи Білого Дмитра Володимировича було впроваджено у виробництво за госпдоговірною темою № 33-25 ДП «Надання науково-практичних послуг щодо підвищення ефективності пайки на виробництві», яку виконано на кафедрі інтегрованих електротехнологій та енергетичного машинобудування в рамках НДР № 0124U00044, «Удосконалення тепло-масообмінних процесів та обладнання для холодильної й електромагнітної обробки харчової сировини». Вартість, згідно договору № 33-25 ДП, становить 32000.00 грн (тридцять дві тисячі грн 00 коп.)

(цифрами та прописом)

Термін виконання: з 11 серпня 2025 року по 31 жовтня 2025 року

впроваджені в ТОВ «КУЛ ФЕКТОРІ»

(найменування підприємства, де здійснювалось впровадження)

1. Вид впроваджених результатів: методика розрахунку азотного уловлювача холодильної машини.

2. Характеристика масштабу впровадження: розробка методики розрахунку азотного уловлювача установки для екстракції сировини за допомогою зрідженого хладонового розчинника.

3. Форма впровадження: оптимізація роботи установки для виробництва хладонових екстрактів, шляхом удосконалення режимів роботи хладонового екстрактору за допомогою азотного уловлювача парів хладоноу.

4. Новизна результатів науково-дослідних робіт: зниження витрат хладоноу на 3-5%, зниження питомого енергоспоживання, повне видалення залишків екстрагенту при отриманні екстрактів сировини.

5. Дослідно-промислова перевірка запропонованої розробки на виробничих площах ТОВ «КУЛ ФЕКТОРІ» в період з 11 серпня 2025 р. по 31 жовтня 2025 р.

(вказати номер і дату актів випробувань, найменування підприємства, період)

6. Впроваджені: в промислове виробництво ТОВ «КУЛ ФЕКТОРІ».

(участок, цех/з, процес)

ВІД ВИКОНАВЦЯ

Зав. кафедрою

Олена ПЕТРЕНКО  
(ініціали, прізвище)

ВІД ПІДПРИЄМСТВА

Директор ТОВ «КУЛ ФЕКТОРІ»

Ірина ІОР'ЄВА

Відповідальний за впровадження

Дмитро БІЛИЙ

М.П. «31» 10 2025 р.

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
ДЕРЖАВНИЙ БІОТЕХНОЛОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ



Підтверджено  
Проректор з наукової роботи ДБТУ  
Валерій МІХАЙЛОВ  
М.П. «31» жовтня 2025 р.

ЗАТВЕРДЖУЮ  
Директор ТОВ «КУЛ ФЕКТОРІ»  
Ірина ІОР'ЄВА  
М.П. «31» 10 2025 р.

А К Т

\* ВПРОВАДЖЕННЯ НАУКОВО-ДОСЛІДНОЇ РОБОТИ У ВИРОБНИЦТВО

Замовник: ТОВ «КУЛ ФЕКТОРІ»

(найменування організації)

Юр'євої Ірини Ігорівни

(П.І.Б. керівника організації)

Цим актом підтверджується, що результати дисертаційної роботи Білого Дмитра Володимировича було впроваджено у виробництво за госпдоговірною темою № 33-25 ДП «Надання науково-практичних послуг щодо підвищення ефективності пайки на виробництві», яку виконано на кафедрі інтегрованих електротехнологій та енергетичного машинобудування в рамках НДР № 0124U00044, «Удосконалення тепло-масообмінних процесів та обладнання для холодильної й електромагнітної обробки харчової сировини». Вартість, згідно договору № 33-25 ДП, становить 32000,00 грн (тридцять дві тисячі грн 00 коп.)

(цифрами та прописом)

Термін виконання: з 11 серпня 2025 року по 31 жовтня 2025 року

впроваджені в ТОВ «КУЛ ФЕКТОРІ»

(найменування підприємства, де здійснювалось впровадження)

1. Вид впроваджених результатів: методика розрахунку азотного уловлювача холодильної машини.

2. Характеристика масштабу впровадження: розробка методики розрахунку азотного уловлювача установки для екстракції сировини за допомогою зрідженого хладонового розчинника.

3. Форма впровадження: оптимізація роботи установки для виробництва хладонових екстрактів, шляхом удосконалення режимів роботи хладонового екстрактору за допомогою азотного уловлювача парів хладоноу.

4. Новизна результатів науково-дослідних робіт: зниження витрат хладоноу на 3-5%, зниження питомого енергоспоживання, повне видалення залишків екстрагенту при отриманні екстрактів сировини.

5. Дослідно-промислова перевірка запропонованої розробки на виробничих площах ТОВ «КУЛ ФЕКТОРІ» в період з 11 серпня 2025 р. по 31 жовтня 2025 р.

(вказати номер і дату актів випробувань, найменування підприємства, період)

6. Впроваджені: в промислове виробництво ТОВ «КУЛ ФЕКТОРІ».

(участок, цех/и, процес)

ВІД ВИКОНАВЦЯ

Зав. кафедри

Олена ПЕТРЕНКО  
(ініціали, прізвище)

ВІД ПІДПРИЄМСТВА

Директор ТОВ «КУЛ ФЕКТОРІ»

Ірина ІОР'ЄВА

Відповідальний за впровадження

М.П. «31» 10 2025 р.

Дмитро БІЛИЙ

ПОГОДЖЕНО

Проректор з наукової роботи  
Державного біотехнологічного  
університету

  
(підпис) Валерій МИХАЙЛЮК

« 6 » листопада 2023 р.

ЗАТВЕРДЖУЮ

Проректор з науково-педагогічної роботи  
Державного біотехнологічного  
університету

  
(підпис) Максим СЕРІК

« 6 » листопада 2023 р.



**АКТ ВПРОВАДЖЕННЯ  
результатів науково-дослідних, дослідно-конструкторських  
і технологічних робіт в освітній процес закладів вищої освіти**

Замовник Державний біотехнологічний університет  
(найменування організації)

в.о. ректора Кудряшов А.І.  
(ПІБ керівника організації)

Дійсним актом підтверджується, що результати науково-дослідної роботи

№ 0124U000442 «Удосконалення тепло-масообмінних процесів та обладнання для  
холодильної й електромагнітної обробки харчової сировини»  
(найменування теми, № держ. реєстрації)

виконаної кафедрою інтегрованих електротехнологій та енергетичного машинобудування  
(найменування кафедри)

виконуваної протягом 2023-2024 н. року  
(терміни виконання)

Впроваджені для здобувачів вищої освіти факультету мехатроніки та інжинірингу  
(найменування структурного підрозділу, де здійснювалося впровадження)

1. Вид впроваджених результатів «Методика розрахунку параметрів процесу екстрагування зрізженими газами рослинної сировини»  
(технологія, обладнання, методики, тощо)

2. Форма впровадження теоретичний та практичний матеріал для проведення лекційних, практичних та лабораторних занять, науково-дослідної роботи здобувачів вищої освіти

3. Новизна результатів науково-дослідних робіт модифікація методів розрахунку параметрів процесу екстрагування зрізженими газами рослинної сировини  
(іноваторське, принципово нове, якісно нове, модифікації, модернізація старих розробок)

4. Перелік курсів і дисциплін, у рамках яких викладені результати НДР «Зберігання біоб'єктів за допомогою низьких температур», «Низькотемпературні технології».

5. Соціальний і науково-економічний ефект впровадження сучасних технологій в навчальний процес, підвищення якості освіти.

Зав. кафедрою

  
(підпис) О.В. Петренко  
(ініціали, прізвище)

Керівник НДР

  
(підпис) В.О. Потапов  
(ініціали, прізвище)

« 6 » листопада 2023 р.

Відповідальний за впровадження

  
(підпис) Д.В. Білий  
(ініціали, прізвище)

« 6 » листопада 2023 р.