

АННОТАЦИЯ

«Получение биологически активных веществ в условиях сверхкритических сред»

Ибраимов Заир Таирович

образовательная программа «8D07102 – Химическая инженерия»

Общая характеристика работы. Исследование направлено на развитие безотходной технологии получения биологически-активных веществ (БАВ) из культивируемого сырья и отходов винодельческой промышленности методом сверхкритической флюидной CO₂ экстракции (СК-CO₂).

Актуальность исследования. В настоящее время продукты растительного происхождения приобретают все большую популярность, в том числе в качестве пищевых добавок, функциональных ингредиентов и источников биологически активных веществ. В условиях высокой информационной нагрузки, повышенного уровня стресса, климатических изменений и растущей обеспокоенности безопасностью потребляемых продуктов вопросы сохранения здоровья человека становятся особенно актуальными. В связи с этим с каждым годом возрастает количество исследований, посвященных получению продуктов натурального происхождения и изучению их свойств.

К числу таких продуктов относятся эфирные и растительные масла. Эфирные масла богаты терпеновыми соединениями, а растительные масла содержат ненасыщенные жирные кислоты, полифенолы, фитостеролы, витамины и другие биологически активные компоненты. Эфирные масла мяты колосистой *Mentha spicata* L. и базилика фиолетового *Ocimum basilicum* L. обладают высокой биологической активностью, включая антиоксидантные, антимикробные, антибактериальные, противовирусные и химиопротекторные свойства, что делает их востребованными в медицине, пищевой промышленности, парфюмерии и косметологии, а также в агрохимии в качестве природных инсектицидных средств.

Высокая биологическая ценность масла виноградной косточки *Vitis vinifera* (МВК) и масла черного тмина *Nigella sativa* (МЧТ), обусловленная содержанием насыщенных и ненасыщенных жирных кислот, витаминов, минералов и фенольных соединений, вызывает значительный интерес исследователей. МВК может применяться в пищевой промышленности в качестве консерванта и функциональной добавки, улучшающей физико-химические свойства продуктов. МЧТ характеризуется выраженными противовоспалительными, антиоксидантными, противомикробными и противораковыми свойствами. Но при этом они характеризуются низкой окислительной стабильностью.

Дополнительную актуальность исследованию придает возможность комплексной переработки отходов винодельческой промышленности. В мировом масштабе объем отходов производства вина достигает 8-9 млн тонн в год, в которых содержание фенольных соединений равно 70 %, что делает их перспективным сырьем для получения ценных продуктов. Более того, благоприятные климатические условия Казахстана позволяют выращивать широкий спектр пряных и лекарственных растений, являющихся потенциальным источником эфирных масел и других биологически активных веществ.

Эфирные масла (ЭМ) традиционно получают методами гидродистилляции, мацерации и жидкостной экстракции, тогда как растительные масла получают прессованием и жидкостной экстракцией. Однако указанные методы имеют ряд недостатков (длительность и многостадийность процессов, использование токсичных и пожароопасных растворителей, высокие температуры и сравнительно низкий выход). В связи с этим разработка высокоэффективных, экологически безопасных и безотходных технологий получения продуктов с заданными свойствами является актуальной научной и практической задачей.

Одной из наиболее перспективных технологий является СК-СО₂ экстракция, которая обладает рядом преимуществ (именно высокий коэффициент диффузии, безопасность, доступность и экономическая эффективность.)

Степень разработанности темы. Одним из ключевых параметров, необходимых при масштабировании процессов СК-СО₂ экстракции, является выход и растворимость извлекаемых соединений в СК-СО₂. В настоящее время известны исследования, посвященные определению выхода и растворимости масел розмарина (A. Zermane et al., 2010), лаванды (E. Cruz-Sánchez et al., 2024), гвоздики (M.C. Wei et al., 2016), ядер красной пальмы (W.J. Lee et al., 2018) и виноградной косточки (D.S. Kurabachew et al., 2016) в СК-СО₂. Также известна работа по определению растворимости карвона (K.H. Kim et al., 1999), основного компонента ЭМ мяты колосистой, в СК-СО₂. Однако растворимость ЭМ *Mentha spicata* L. и *Ocimum basilicum* L. в СК-СО₂ непосредственно из растительного сырья динамическим методом остается малоизученной областью исследований.

Известны работы, посвященные оценке окислительной стабильности различных растительных масел, включая кукурузное масло (M.F. Ramadan et al., 2012) и МЧТ (M.S. Choudhury et al., 2023). Показано, что добавление MBK в кукурузное масло (M. Cisneros-Yupanqui et al., 2021), введение рыльца шафрана в льняное масло (M.N. Ahmed et al., 2024), а также добавление МЧТ в рапсовое масло (M. Rudzińska et al., 2016) способствуют повышению их устойчивости к окислению. Получение функционального масла (ФМ) методом СК-СО₂ экстракции из семян черного тмина и виноградной косточки, а также исследование его окислительной стабильности остаются недостаточно изученными.

Цель исследования: Определение оптимальных условий извлечения эфирных масел мяты (*Mentha spicata* L.) и базилика (*Ocimum basilicum* L.), а также получение функционального масла с повышенной окислительной стабильностью на основе растительных масел черного тмина (*Nigella sativa*) и виноградных косточек (*Vitis vinifera*) методом сверхкритической СО₂ экстракции.

В соответствии с целью работы поставлены следующие задачи:

1. Определить условия извлечения эфирных масел мяты *Mentha spicata* L. и базилика *Ocimum basilicum* L. методом сверхкритической СО₂ экстракции;
2. Рассчитать кинетические параметры массопереноса эфирных масел из клеточной структуры растительного сырья в объем сверхкритического СО₂, используя математические модели;
3. Оценить окислительную стабильность функционального масла, полученного методом сверхкритической СО₂ экстракции из семян черного тмина (*Nigella sativa*) и виноградной косточки (*Vitis vinifera*);

4. Разработать принципиальную технологическую схему переработки растительного сырья и отходов винодельческой промышленности.

Объекты исследования. Мята *Mentha spicata* L., базилик *Ocimum basilicum* L., черный тмин *Nigella sativa*, виноградные косточки *Vitis vinifera*.

Предмет исследования. Исследование процесса вакуумной сушки с осушителем. Оптимизация условий насыщения СК-СО₂ эфирными маслами мяты и базилика, оптимизация параметров СК-СО₂ экстракции ФМ, изучение окислительной стабильности МЧТ, МВК и ФМ.

Методы исследования. Гравиметрическое определение выхода, атомно-абсорбционная спектроскопия, экстракция по методам Сокслета и Клевенджера, сверхкритическая СО₂ экстракция, динамический метод определения растворимости, газовая хроматография с масс-спектрометрическим детектированием, окислительная стабильность (перекисное число, анизидиновое число, итоговое число окисления).

Научная новизна исследования.

1. Впервые установлено, что эффективное извлечение ЭМ мяты *Mentha spicata* L. и базилика *Ocimum basilicum* L. из высушенных листьев методом СК-СО₂ экстракции возможно только при создании условий, обеспечивающих улавливание компонентов в сепараторе при давлении 10-20 бар и достижении фазового равновесия в экстракторе за счет скорости потока СК-СО₂ равного 3 мл/мин.

2. Адаптирована и экспериментально верифицирована модель кинетики СК-СО₂ экстракции (Broken and Intact Cells) для описания извлечения ЭМ из высушенных листьев мяты *Mentha spicata* L., показавшая адекватность описания процесса с коэффициентом детерминации $R^2 = 0,9002-0,9789$ и среднее абсолютное относительное отклонение (AARD) равное 5,84-28,65 %.

3. Впервые получено ФМ при совместной СК-СО₂ экстракции из семян черного тмина и виноградной косточки, обладающее повышенной окислительной стабильностью при хранении в тени, что проявляется в снижении перекисного числа на 20-60 % и анизидинового числа в 2,5-4 раза по сравнению с индивидуальными маслами.

Обоснованность и достоверность полученных результатов. Все эксперименты проводились в трех параллелях, проведена статистическая оценка полученных результатов. Адекватность использованных математических моделей подтверждена определением следующих статистических показателей: коэффициент детерминации (R^2), сумма квадратов ошибок (SSE), среднее абсолютное относительное отклонение (AARD) и среднеквадратичная ошибка (RMSE).

Теоретическая и практическая значимость исследования. Теоретическая значимость заключается в получении новых данных о вакуумной сушке листьев мяты (*Mentha spicata* L.) и базилика (*Ocimum basilicum* L.) с использованием CaCl₂ в качестве осушителя, а также в установлении параметров СК-СО₂ экстракции (скорости потока и давления в сепараторе) влияющие на выход и растворимость ЭМ. Установлено, что совместная СК-СО₂ экстракция МЧТ и МВК позволяет получить ФМ с улучшенной окислительной стабильностью.

Практическая значимость работы состоит в развитии безотходной технологии получения ЭМ и ФМ. Предложенный метод вакуумной сушки с осушителем может быть использован для подготовки растительного сырья перед экстракцией. Полученные условия извлечения, значения растворимости и коэффициенты массопереноса могут

быть полезны при масштабировании процессов СК-СО₂ экстракции, а предлагаемая технология позволяет получать продукты с высокой добавленной стоимостью, конкурентоспособные на рынке.

Основные положения, выносимые на защиту.

1. Эффективное извлечение эфирного масла (выход ЭМ мяты $1,70 \pm 0,04$ %) из высушенных листьев мяты *Mentha spicata* L. и его насыщение в СК-СО₂ (равновесная концентрация ЭМ мяты $0,185 \pm 0,009$ мг/г) достигается при скорости потока 3 мл/мин и давлении в сепараторе 10 бар.

2. Увеличение плотности сверхкритического СО₂ с 602,58 до 900,30 кг/м³ приводит к повышению коэффициентов массопереноса: внутреннего массопереноса с $0,23 \times 10^{-5}$ на $0,54 \times 10^{-5}$ м/с, внешнего массопереноса с $1,62 \times 10^{-5}$ на $2,31 \times 10^{-5}$ м/с.

3. Совместная сверхкритическая СО₂ экстракция масел из семян чёрного тмина и виноградных косточек при давлении в экстракторе 300 бар, температуре 50 °С, давлении в сепараторе 10 бар скорость потока СО₂ 12 мл/мин, соотношении семян чёрного тмина и виноградной косточки 1:1 приводит к синергетическому повышению окислительной стабильности ФМ, что выражается в снижении перекисного числа на 10-20 % и анизидинового числа в 3-6 раз по сравнению с индивидуальными маслами.

Основные результаты исследования.

1. Вакуумная сушка с осушителем СаСl₂ протекает на 21,1 % быстрее, чем без него. Стоимость сушки 1 кг свежих листьев мяты *Mentha spicata* L. на 26,5 % дешевле, чем без осушителя. Содержание ЭМ в экстракте после вакуумной сушки при Т=40 °С: с осушителем – $0,90 \pm 0,22$ %, без осушителя – $0,83 \pm 0,12$ %. Основным соединением ЭМ мяты *Mentha spicata* L. является карвон, содержание которого равно – 51,7 %.

2. Выход ЭМ при увеличении давления в сепараторе с 10 до 30 бар увеличился с $1,5 \pm 0,05$ до $1,6 \pm 0,09$ %. При дальнейшем увеличении давления выход стремительно падает до $0,1 \pm 0,06$ %. С повышением давления в сепараторе понижается выход легколетучих соединений, тогда как выход высокомолекулярных соединений увеличивается. При скорости потока СО₂ 3 мл/мин достигается равновесие между ЭМ мяты *Mentha spicata* L. и СК-СО₂, что подтверждается выходом и равновесной концентрацией, достигающими максимальных значений.

3. Установлено, что модель линейной движущей силы, описывающая массоперенос компонентов ЭМ не обеспечивает адекватного описания кинетики СК-СО₂ экстракции ЭМ мяты *Mentha spicata* L. ($R^2 = 0,7138-0,9058$, AARD = 30,5-42,1 %). Показано, что модель цельных и разрушенных клеток, учитывающая различную доступность компонентов, локализованных в разрушенных и цельных клетках, адекватно описывает процесс экстракции ($R^2 = 0,9002-0,9789$, AARD = 5,84-28,65 %).

4. Повышение плотности сверхкритического СО₂ с 602,58 до 900,30 кг/м³ приводит к интенсификации процессов массопереноса. При этом коэффициент внутреннего массопереноса возрастает с $0,23 \times 10^{-5}$ до $0,54 \times 10^{-5}$ м/с (в 2,3 раза), а коэффициент внешнего массопереноса с $1,62 \times 10^{-5}$ до $2,31 \times 10^{-5}$ м/с (в 1,4 раза).

5. Установлено, что МЧТ характеризуется более высокой скоростью первичного окисления по сравнению с МВК, что выражается в росте перекисного числа на 62,5 % за 5 суток. При этом ФМ демонстрирует повышенную окислительную стабильность: рост перекисного числа составляет 33 % и наблюдается в течение 12 суток, что указывает на замедление первичных процессов окисления. На более позднем этапе

хранения (после 19 суток) в МЧТ отмечено усиление вторичного окисления (рост анизидинового числа на 51 %), тогда как в МВК и ФМ существенных изменений не выявлено, что свидетельствует о подавлении образования вторичных продуктов окисления.

Связь диссертации с исследовательскими и государственными программами. Данное исследование выполнялось в рамках: грантового финансирования исследований молодых ученых по проекту «Жас ғалым» на 2025-2027 годы на тему «Исследование стабильности масла черного тмина и виноградной косточки за счет синергетического эффекта, наблюдаемого при совместной сверхкритической CO₂-экстракции» ИРН AP25796043.

Вклад автора в исследовательскую работу. Автором проведён подробный обзор научной литературы по методам сушки сырья, методов экстракции и оценке растворимости ЭМ, методов экстракции РМ и влиянии комбинирования РМ на окислительную стабильность. Автором выполнена работа по изучению вакуумной сушки листьев мяты *Mentha spicata* L. и базилика *Ocimum basilicum* L. с/без осушителя, по изучению влияния параметров экстракции на выход и на растворимость ЭМ мяты *Mentha spicata* L. и базилика *Ocimum basilicum* L. Автор принимал непосредственное участие в подготовке научных публикаций, оформлении тезисов и диссертации.

Публикации.

Результаты выполненной работы отражены в следующих научных работах:

1. Rustam Tokpayev, **Zair Ibraimov***, Khavaza Tamina, Bauyrzhan Bukenov, Bagashar Zhaksybay, Amina Abdullanova, Yekaterina Chshendrygina, Kanagat Kishibayev and Luca Fiori. Supercritical fluid CO₂ extraction of essential oil from spearmint leaves dried by vacuum drying with a desiccant // Foods, №15 (2), 2026, процентиль по Scopus **99%**, WoS **Q1**, IF=5,1. <https://10.3390/foods15020213>. (методология, исследование, формальный анализ, программное обеспечение, написание – первоначальный вариант, написание – рецензирование и редактирование, концептуализация.)

Докладывались и обсуждались на следующих симпозиумах, конференциях и съездах:

1. **Ибраимов З.Т.**, Токпаев Р.Р., Жаксыбай Б.Б., Хаваза Т.Н., Наурызбаев М.К., Luca Fiori. Изучение растворимости эфирного масла мяты колосистой *M. Spicata* L. в сверхкритическом CO₂ // Материалы IV Международного симпозиума, посвященного 91-летию со дня рождения доктора технических наук, профессора, заслуженного деятеля науки и техники РФ, основателя научной школы Льва Александровича Остроумова, 18-19 сентября 2025 г. – С. 166-169. (методология, исследование, концептуализация)

2. **Ибраимов З.Т.**, Абдулланова А.М., Жаксыбай Б.Б., Дюсенкулова Б.Ж. Сверхкритическая CO₂ экстракция эфирного масла базилика // Материалы международной конференции студентов и молодых ученых «ФАРАБИ ӘЛЕМІ», Алматы, 4-6 апреля 2024 г. – С. 26-27 (методология, исследование, концептуализация)

3. **Ибраимов З.Т.**, Хаваза Т.Н., Жаксыбай Б.Б., Абдулланова А.М., **Токпаев Р.Р.** Исследование процессов сверхкритической CO₂ экстракции эфирного масла мяты колосистой *M. Spicata* L. Тезисы докладов XII Международного Беремжановского съезда по химии и химической технологии, Алматы, 4-6 декабря 2024, – С. 205. (методология, исследование, концептуализация)