

АНДАТПА

«Жоғары критикалық орта жағдайларында биологиялық белсенді заттар алу»

Ибраимов Заир Таирович

«8D07102 – Химиялық инженерия» білім беру бағдарламасы

Жұмыстың жалпы сипаттамасы. Зерттеу мәдени өсімдік шикізаты мен жүзім шаруашылығы қалдықтарынан жоғары критикалық флюидті CO₂ экстракциясы (ЖК-CO₂) әдісімен биологиялық-белсенді заттарды (ББЗ) алудың қалдықсыз технологиясын дамытуға бағытталған.

Зерттеудің өзектілігі. Қазіргі уақытта өсімдік текті өнімдер, оның ішінде тағамдық қоспалар, функционалдық ингредиенттер және биологиялық белсенді заттардың көздері ретінде көбірек танымал болып келеді. Жоғары ақпараттық жүктеме, стресс деңгейінің жоғарылауы, климаттық өзгерістер және тұтынылатын өнімдердің қауіпсіздігіне қатысты артып келе жатқан алаңдаушылық жағдайында адам денсаулығын сақтау мәселелері ерекше өзекті бола түсуде. Осыған байланысты табиғи текті өнімдерді алуға және олардың қасиеттерін зерттеуге арналған зерттеулердің саны жыл сайын артуда.

Осындай өнімдер қатарына эфир майлары мен өсімдік майлары жатады. Эфир майлары терпенді қосылыстарға бай, ал өсімдік майлары қанықпаған май қышқылдарын, полифенолдарды, фитостеролдарды, дәрумендерді және басқа да биологиялық белсенді компоненттерді қамтиды. *Mentha spicata* L. масақ жалбыздың және күлгін *Ocimum basilicum* L. рейханның эфир майлары жоғары биологиялық белсенділікке, оның ішінде антиоксиданттық, микробқа қарсы, бактерияға қарсы, вирусқа қарсы және химиопротекторлық қасиеттерге ие, бұл оларды медицинада, тамақ өнеркәсібінде, парфюмерия мен косметологияда, сондай-ақ агрохимияда табиғи инсектицидтік құралдар ретінде сұранысқа ие етеді.

Vitis vinifera жүзім туқымдарының майы (ЖТМ) және *Nigella sativa* қара зире майының (ҚЗМ) жоғары биологиялық құндылығы, олардың құрамындағы қаныққан және қанықпаған май қышқылдарының, дәрумендердің, минералдардың және фенолды қосылыстардың болуымен түсіндіріледі, бұл зерттеушілердің айтарлықтай қызығушылығын тудырады. ЖТМ тамақ өнеркәсібінде консервант және өнімдердің физика-химиялық қасиеттерін жақсартатын функционалдық қоспа ретінде қолданылуы мүмкін. ҚЗМ айқын қабынуға қарсы, антиоксиданттық, микробқа қарсы және қатерлі ісікке қарсы қасиеттерімен сипатталады. Бірақ сонымен бірге олар төмен тотығу тұрақтылығымен сипатталады.

Жүзім шаруашылығы қалдықтарын кешенді қайта өңдеу мүмкіндігі зерттеуге қосымша өзектілік береді. Жаһандық масштабта шарап өндірісі қалдықтарының көлемі жылына 8-9 млн тоннаға жетеді, ондағы фенолды қосылыстардың мөлшері 70 %-ға тең, бұл оларды құнды өнімдер алу үшін перспективалы шикізатқа айналдырады. Сонымен қатар, Қазақстанның қолайлы климаттық жағдайлары эфир майлары мен басқа да биологиялық белсенді заттардың әлеуетті көзі болып табылатын дәмдік және дәрілік өсімдіктердің кең ауқымын өсіруге мүмкіндік береді.

Эфир майлары (ЭМ) дәстүрлі түрде гидродистилляция, мацерация және сұйықтық экстракция әдістерімен алынады, ал өсімдік майлары престоу және сұйықтық

экстракция арқылы алынады. Алайда аталған әдістердің бірқатар кемшіліктері бар (процестердің ұзақтығы және көпсатылылығы, улы және өрт қауіпті еріткіштерді пайдалану, жоғары температуралар және салыстырмалы түрде төмен шығым). Осыған байланысты берілген қасиеттері бар өнімдерді алудың жоғары тиімді, экологиялық қауіпсіз және қалдықсыз технологияларын әзірлеу өзекті ғылыми және практикалық міндет болып табылады.

Ең перспективалы технологиялардың бірі ЖК-СО₂ экстракциясы болып табылады, оның бірқатар артықшылықтары бар (диффузияның жоғары коэффициенті, қауіпсіздік, қолжетімділік және экономикалық тиімділік).

Тақырыптың даму дәрежесі. ЖК-СО₂ экстракциясы процестерін масштабтау кезінде қажетті негізгі параметрлердің бірі бөлінетін қосылыстардың шығымы мен ерігіштігі болып табылады. Қазіргі уақытта розмарин майының (A. Zermane et al., 2010), лаванда майының (E. Cruz-Sánchez et al., 2024), қалампыр майының (M.C. Wei et al., 2016), қызыл пальма ядроларының (W.J. Lee et al., 2018) және жүзім туқымдарының (D.S. Kurabachew et al., 2016) ЖК-СО₂-дегі шығымы мен ерігіштігін анықтауға арналған зерттеулер белгілі. Сондай-ақ, масақ жалбыздың ЭМ негізгі компоненті карвонның (K.H. Kim et al., 1999) ЖК-СО₂-дегі ерігіштігін анықтау бойынша жұмыс белгілі. Алайда *Mentha spicata* L. және *Ocimum basilicum* L. ЭМ-ның өсімдік шикізатынан тікелей динамикалық әдіспен ЖК-СО₂-дегі ерігіштігі аз зерттелген сала болып қалып отыр.

Өртүрлі өсімдік майларының, оның ішінде жүгері майының (M.F. Ramadan et al., 2012) және ҚЗМ (M.S. Choudhury et al., 2023) тотығу тұрақтылығын бағалауға арналған жұмыстар белгілі. Жүгері майына ЖТМ қосу (M. Cisneros-Yupanqui et al., 2021), зығыр майына крокус аналықтарын енгізу (M.N. Ahmed et al., 2024), сондай-ақ рапс майына ҚЗМ қосу (M. Rudzińska et al., 2016) олардың тотығуға төзімділігін арттыруға ықпал ететіні көрсетілген. Қара зиретуқымдары мен жүзім туқымдарынан ЖК-СО₂ экстракциясы әдісімен функционалдық майды (ФМ) алу және оның тотығу тұрақтылығын зерттеу жеткілікті түрде зерттелмеген күйінде қалып отыр.

Зерттеудің мақсаты: *Mentha spicata* L. масақ жалбыздың және *Ocimum basilicum* L. рейханның эфир майларын алудың оңтайлы жағдайларын анықтау, сондай-ақ жоғары критикалық СО₂ экстракциясы әдісімен *Nigella sativa* қара зиренің және *Vitis vinifera* жүзім туқымдарының өсімдік майлары негізінде жоғары тотығу тұрақтылығы бар функционалдық майды алу.

Жұмыстың мақсатына сәйкес келесі **міндеттер** қойылд

1. *Mentha spicata* L. жалбызы және *Ocimum basilicum* L. рейханының эфир майларын жоғары критикалық СО₂ экстракциясы әдісімен алу жағдайларын анықтау
2. Математикалық модельдерді пайдалана отырып, эфир майларының өсімдік шикізатының жасушалық құрылымынан жоғары критикалық СО₂ көлеміне массалық тасымалдануының кинетикалық параметрлерін есептеу
3. *Nigella sativa* қара зире тұқымы мен *Vitis vinifera* жүзім тұқымынан жоғары критикалық СО₂ экстракциясы әдісімен алынған функционалды майдың тотығу тұрақтылығын бағалау;
4. Өсімдік шикізатын және шарап жасау өнеркәсібінің қалдықтарын қайта өңдеудің принципті технологиялық сұлбасын әзірлеу.

Зерттеу объектілері. *Mentha spicata* L. жалбызы, *Ocimum basilicum* L. рейханы, *Nigella sativa* қара зире, *Vitis vinifera* жүзім туқымдары

Зерттеу пәні. Кептіргішпен вакуумдық кептіру процесін зерттеу. Масақ жалбыз бен рейханның эфир майларымен ЖК-СО₂-ні қанықтыру жағдайларын оңтайландыру, ФМ ЖК-СО₂ экстракциясының параметрлерін оңтайландыру, ҚЗМ, ЖТМ және ФМ тотығу тұрақтылығын зерттеу.

Зерттеу әдістері. Шығымды гравиметриялық анықтау, атомдық-абсорбциялық спектроскопия, Сокслет және Клевенджер әдістері бойынша экстракция, жоғары критикалық СО₂ экстракциясы, ерігіштікті анықтаудың динамикалық әдісі, масс-спектрометриялық детектирлеуі бар газ хроматографиясы, тотығу тұрақтылығы (асқын тотық саны, анизидин саны, тотығудың қорытынды саны).

Зерттеудің ғылыми жаңалығы.

1. Алғаш рет кептірілген жапырақтардан *Mentha spicata* L. жалбыз және *Ocimum basilicum* L. рейхан ЭМ-н ЖК-СО₂ экстракциясы әдісімен тиімді алу тек сепараторда 10-20 бар қысымда компоненттердің ұсталуын қамтамасыз ететін және экстракторда ЖК-СО₂ ағынының жылдамдығы 3 мл/мин тең болуы арқылы фазалық тепе-теңдікке қол жеткізілетін жағдайларды жасау кезінде ғана мүмкін екендігі анықталды.

2. Кептірілген *Mentha spicata* L. жалбыз жапырақтарынан ЭМ алуды сипаттау үшін ЖК-СО₂ экстракциясы кинетикасының (Broken and Intact Cells) моделі бейімделді және эксперименттік түрде верификацияланды, ол процесті сипаттаудың адекваттылығын көрсетті: детерминация коэффициенті $R^2 = 0,9002-0,9789$ және орташа абсолютті салыстырмалы ауытқу (AARD) 5,84-28,65 % тең болды.

3. Қара зире туқымдары мен жүзім туқымдарынан бірлескен ЖК-СО₂ экстракциясы кезінде алғаш рет ФМ алынды, ол көлеңкеде сақтау кезінде жоғары тотығу тұрақтылығына ие, бұл жеке майлармен салыстырғанда асқын тотық санының 20-60 %-ға және анизидин санының 2,5-4 есеге төмендеуінде көрінеді.

Алынған нәтижелердің негізділігі мен сенімділігі. Барлық эксперименттер үш қайталауда жүргізілді, алынған нәтижелерге статистикалық баға берілді. Пайдаланылған математикалық модельдердің адекваттылығы келесі статистикалық көрсеткіштерді анықтау арқылы расталды: детерминация коэффициенті (R^2), қателіктер квадраттарының қосындысы (SSE), орташа абсолютті салыстырмалы ауытқу (AARD) және орташа квадраттық қателік (RMSE).

Зерттеудің теориялық және практикалық маңыздылығы. Теориялық маңыздылығы *Mentha spicata* L. жалбыздың және *Ocimum basilicum* L. рейханның жапырақтарын CaCl₂ кептіргіш ретінде пайдалана отырып вакуумдық кептіру туралы жаңа деректерді алуда, сондай-ақ ЭМ шығымы мен ерігіштігіне әсер ететін ЖК-СО₂ экстракциясының параметрлерін (ағын жылдамдығы және сепаратордағы қысым) белгілеуде. ҚЗМ мен ЖТМ бірлескен ЖК-СО₂ экстракциясы жақсартылған тотығу тұрақтылығы бар ФМ алуға мүмкіндік беретіні анықталды.

Зерттеудің практикалық маңыздылығы ЭМ және ФМ алудың қалдықсыз технологиясын дамытудан тұрады. Ұсынылған кептіргішпен вакуумдық кептіру әдісі өсімдік шикізатын экстракция алдында дайындау үшін қолданылуы мүмкін. Алынған алу жағдайлары, ерігіштік мәндері және массалық тасымалдау коэффициенттері ЖК-СО₂ экстракциясы процестерін масштабтау кезінде пайдалы болуы мүмкін, ал ұсынылып отырған технология нарықта бәсекеге қабілетті, жоғары қосылған құны бар өнімдерді алуға мүмкіндік береді.

Қорғауға шығарылатын негізгі ережелер.

1. Кептірілген *Mentha spicata* L. жалбыз жапырақтарынан эфир майын тиімді алу (жалбыз ЭМ шығымы $1,70 \pm 0,04$ %) және оны ЖК-СО₂-де қанықтыру (жалбыз ЭМ тепе-теңдік концентрациясы $0,185 \pm 0,009$ мг/г) ағын жылдамдығы 3 мл/мин және сепаратордағы қысым 10 бар болғанда қол жеткізіледі.

2. Жоғары критикалық СО₂ тығыздығының 602,58-ден 900,30 кг/м³-ге дейін артуы массалық тасымалдау коэффициенттерінің жоғарылауына әкеледі: ішкі массалық тасымалдау $0,23 \times 10^{-5}$ -тен $0,54 \times 10^{-5}$ м/с-ге дейін, сыртқы массалық тасымалдау $1,62 \times 10^{-5}$ -тен $2,31 \times 10^{-5}$ м/с-ге дейін.

3. Қара зире туқымдары мен жүзім туқымдарынан майларды экстрактордағы қысым 300 бар, температура 50 °С, сепаратордағы қысым 10 бар, СО₂ ағынының жылдамдығы 12 мл/мин, қара зире туқымдары мен жүзім туқымдарының қатынасы 1:1 болғанда бірлескен жоғары критикалық СО₂ экстракциясы ФМ тотығу тұрақтылығының синергетикалық жоғарылауына әкеледі, бұл жеке майлармен салыстырғанда асқын тотық санының 10-20 %-ға және анизидин санының 3-6 есеге төмендеуінде көрінеді.

Зерттеудің негізгі нәтижелері.

1. СаСl₂ кептіргішімен вакуумдық кептіру онсызға қарағанда 21,1 %-ға жылдам жүреді. *Mentha spicata* L. жалбыз балғын жапырақтарының 1 кг кептіру құны кептіргішсізге қарағанда 26,5 %-ға арзан. Т=40 °С кезінде вакуумдық кептіргеннен кейінгі экстракт құрамындағы ЭМ мөлшері: кептіргішпен – $0,90 \pm 0,22$ %, кептіргішсіз – $0,83 \pm 0,12$ %. *Mentha spicata* L. жалбыз ЭМ негізгі қосылысы карвон болып табылады, оның мөлшері – 51,7 % тең.

2. Сепаратордағы қысымды 10-нан 30 барға дейін арттырғанда ЭМ шығымы $1,5 \pm 0,05$ -тен $1,6 \pm 0,09$ %-ға дейін өсті. Қысымды одан әрі арттырғанда шығым $0,1 \pm 0,06$ %-ға дейін күрт төмендейді. Сепаратордағы қысымның жоғарылауымен ұшпа қосылыстардың шығымы төмендейді, ал жоғары молекулалы қосылыстардың шығымы артады. СО₂ ағынының жылдамдығы 3 мл/мин болғанда *Mentha spicata* L. жалбыз ЭМ мен ЖК-СО₂ арасындағы тепе-теңдікке қол жеткізіледі, бұл максималды мәндерге жететін шығым мен тепе-теңдік концентрациясымен расталады.

3. ЭМ компоненттерінің массалық тасымалын сипаттайтын сызықтық қозғаушы күш моделі *Mentha spicata* L. жалбыз ЭМ ЖК-СО₂ экстракциясы кинетикасын адекватты сипаттауды қамтамасыз етпейтіні анықталды ($R^2 = 0,7138-0,9058$, AARD = 30,5-42,1 %). Бүлінген және бүтін жасушалар моделі, ол бүлінген және бүтін жасушаларда орналасқан компоненттердің әртүрлі қолжетімділігін ескереді, экстракция процесін адекватты сипаттайтыны көрсетілді ($R^2 = 0,9002-0,9789$, AARD = 5,84-28,65 %)

4. Жоғары критикалық СО₂ тығыздығының 602,58-ден 900,30 кг/м³-ге дейін артуы массалық тасымалдау процестерін қарқындандыруға әкеледі. Бұл ретте ішкі массалық тасымалдау коэффициенті $0,23 \times 10^{-5}$ -тен $0,54 \times 10^{-5}$ м/с-ге дейін (2,3 есеге), ал сыртқы массалық тасымалдау коэффициенті $1,62 \times 10^{-5}$ -тен $2,31 \times 10^{-5}$ м/с-ге дейін (1,4 есеге) артады.

5. ҚЗМ ЖТМ-мен салыстырғанда бастапқы тотығудың жоғары жылдамдығымен сипатталатыны анықталды, бұл 5 тәулік ішінде асқын тотық санының 62,5 %-ға өсуінде көрінеді. Бұл ретте ФМ жоғары тотығу тұрақтылығын көрсетеді: асқын тотық санының өсуі 33 % құрайды және 12 тәулік бойы байқалады, бұл бастапқы тотығу процестерінің

баяулауын көрсетеді. Сақтаудың кейінгі кезеңінде (19 тәуліктен кейін) ҚЗМ-де қайталама тотығудың күшеюі байқалды (анизидин санының 51 %-ға өсуі), ал ЖТМ мен ФМ-де елеулі өзгерістер анықталмады, бұл қайталама тотығу өнімдерінің түзілуінің басылуын куәландырады..

Диссертацияның зерттеу және мемлекеттік бағдарламалармен байланысы. Бұл зерттеу мынадай шеңберде орындалды: 2025-2027 жылдарға арналған «Жас ғалым» жобасы бойынша жас ғалымдарды гранттық қаржыландыру шеңберінде «Бірлескен жоғары критикалық CO₂-экстракция кезінде байқалатын синергетикалық әсер есебінен қара зире және жүзім тұқымы майының тұрақтылығын зерттеу» тақырыбымен ЖТН АР25796043.

Автордың зерттеу жұмысына қосқан үлесі. Автор шикізатты кептіру әдістері, эфир майларын алу әдістері мен ерігіштігін бағалау, өсімдік майларын алу әдістері және өсімдік майларын біріктірудің тотығу тұрақтылығына әсері бойынша ғылыми әдебиеттерге егжей-тегжейлі шолу жасады. Автор *Mentha spicata* L. жалбызы және *Ocimum basilicum* L. рейханы жапырақтарын кептіргішпен/кептіргішсіз вакуумдық кептіруді зерттеу, экстракция параметрлерінің *Mentha spicata* L. жалбызы және *Ocimum basilicum* L. рейханы эфир майларының шығымы мен ерігіштігіне әсерін зерттеу жұмыстарын орындады. Автор ғылыми жарияланымдарды, тезистерді және диссертацияны рәсімдеуге тікелей қатысты.

Жарияланымдар. Орындалған жұмыстың нәтижелері келесі ғылыми жұмыстарда көрсетілген:

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, зерттеу, формалды талдау, бағдарламалық қамтамасыз ету, жазу – бастапқы нұсқа, жазу – рецензиялау және редакциялау, тұжырымдама.)

Келесі симпозиумдарда, конференцияларда және съездерде баяндалып, талқыланды:

1. **Ибраимов З.Т.**, Токпаев Р.Р., Жақсыбай 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, зерттеу, тұжырымдама)

2. **Ибраимов З.Т.**, Абдулланова А.М., Жақсыбай 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, зерттеу, тұжырымдама)

3. **Ибраимов З.Т.**, Хаваза Т.Н., Жақсыбай 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, зерттеу, тұжырымдама).