«Шәкәрім Университеті» КеАҚ

ӘОЖ 663.257:66.061:663.28 Қолжазба құқығында

БАЯДИЛОВА АСЫЛ АРГЫНГАЗЫЕВНА

Жүзім қалдықтарынан құнды компоненттерді бөліп алу режимдерін әзірлеу негізінде экстракциялау қондырғысының тиімділігін арттыру

8D07101 – Технологиялық машиналар мен жабдықтар

Философия докторы (PhD)
дәрежесін алуға арналған диссертация

Ғылыми кеңесшілер:
Г.Б. Абдилова
т.ғ.к., қауымдастырылған профессор

К.С. Бекбаев
т.ғ.к., қауымдастырылған профессор

Шетелдік ғылыми кеңесші:
Alwazeer D., PhD, профессор, Iğdır University «Инновациялық азық-түлік технологияларын дамыту, қолдану және зерттеу» орталығының басшысы, Түркия Республикасы

Қазақстан Республикасы
Семей, 2026

МАЗМҰНЫ

НОРМАТИВТІК СІЛТЕМЕЛЕР..... 4
АНЫҚТАМАЛАР..... 5
БЕЛГІЛЕНУЛЕР МЕН ҚЫСҚАРТУЛАР..... 8
КІРІСПЕ..... 9
1 ЖҮЗІМ ҚАЛДЫҚТАРЫНАН ҚҰНДЫ КОМПОНЕНТТЕРДІ БӨЛІП АЛУДЫҢ ЖӘНЕ ЭКСТРАКЦИЯЛАУ ЖАБДЫҚТАРЫН ЖЕТІЛДІРУДІҢ ҚАЗІРГІ ЖАҒДАЙЫН ТАЛДАУ..... 14
1.1 Жүзім қалдықтарының сипаттамасы және химиялық құрамы..... 14
1.1.1 Жүзім қалдықтарының түрлері мен қасиеттері..... 15
1.1.2 Жүзім қалдықтары құрамындағы биобелсенді компоненттер сипаттамасы 18
1.2 Құнды компоненттерді экстракциялаудың теориялық негіздері..... 20
1.2.1 Экстракциядағы масса тасымалдау заңдылықтары..... 20
1.2.2 Экстракция процесінің тиімділігіне әсер ететін факторлар..... 23
1.2.3 Молекулалық сутектің қасиеттері мен оны экстракция процесінде қолдану мүмкіндіктері..... 25
1.3 Құнды компоненттерді экстракциялау әдістерін жіктеу және талдау..... 26
1.3.1 Құнды компоненттерді экстракциялаудың классикалық әдістері..... 27
1.3.2 Құнды компоненттерді экстракциялаудың инновациялық әдістері..... 30
1.4 Экстракциялық жабдықтарды жіктеу және талдау..... 34
1.4.1 Экстракциялық жабдықтардың дәстүрлі түрлері..... 36
1.4.2 Экстракциялық жабдықтардың инновациялық түрлері..... 44
Бірінші бөлім бойынша қорытынды..... 51
2 ЭКСПЕРИМЕНТТЕРДІ ҰЙЫМДАСТЫРУ, ЗЕРТТЕУ НЫСАНДАРЫ МЕН ӘДІСТЕРІ..... 53
2.1 Зерттеу нысандары мен эксперименттік база сипаттамасы..... 53
2.2 Эксперименттік зерттеулердің қойылымы және экстракциялау қондырғысының жұмыс параметрлерін негіздеу..... 53
2.3 Молекулалық сутектің қысымы реттелетін экстракциялық қондырғы қолдану арқылы жүзім қабығын экстракциялаудың технологиялық процесін ұйымдастыру..... 57
2.4 Экстракция процесін жүргізуге арналған эксперименттік қондырғының сипаттамасы..... 60
2.5 Эксперименттік зерттеулерді жүргізу әдістемесі және қолданылатын аспаптар мен қондырғылар..... 63
2.5.1 Жүзім қабығы мен экстрагенттерді дайындау..... 64
2.5.2 Эксперименттік қондырғыда экстракциялауды жүргізу әдістемесі..... 66
2.5.3 Молекулалық сутектің экстракция процесіне әсерін алдын ала зерттеу..... 70
2.5.4 Фенолдық қосылыстар мен флавоноидтардың жалпы мөлшерін анықтау.. 75
2.5.5 Мономерлі антоциандардың жалпы мөлшерін анықтау..... 77
2.5.6 Экстрактілердің антиоксиданттық белсенділігін анықтау..... 78
2.5.7 Жоғары тиімді сұйықтық хроматографиясы әдісімен экстрактілердің фенолдық профилін анықтау..... 80

Екінші бөлім бойынша қорытынды..... 80
3 ЭКСТРАКЦИЯЛЫҚ ҚОНДЫРҒЫ ПАРАМЕТРЛЕРІН ТЕОРИЯЛЫҚ НЕГІЗДЕУ, МАТЕМАТИКАЛЫҚ МОДЕЛЬДЕУ ЖӘНЕ ЕСЕПТЕУ..... 81
3.1 Экстракциялау қондырғысындағы масса алмасудың физикалық моделін негіздеу..... 81
3.2 Экстракциялау қондырғысының жұмыс камерасындағы масса тасымалын математикалық сипаттау 82
3.3 Масса тасымалының тиімді көлемдік коэффициентін анықтау және процестің негізгі кезеңінің ұзақтығын есептеу..... 89
3.4 Экстракциялау қондырғысының жұмыс камерасының параметрлерін негіздеу..... 91
3.5 Математикалық модельдің үйлесімділігін тексеру және экстракциялық қондырғының рационалды жұмыс режимдерін негіздеу..... 94
Үшінші бөлім бойынша қорытынды..... 99
4 ЭКСТРАКЦИЯ ПРОЦЕСІН ТӘЖІРИБЕЛІК ЗЕРТТЕУ..... 101
4.1 Жүзім қабығынан биобелсенді компоненттерді экстракциялау әдістерін салыстырмалы бағалау..... 101
4.2 Эксперименттік қондырғының жұмыс параметрлерінің биобелсенді компоненттерді бөліп алу тиімділігіне әсері..... 103
4.2.1 Экстракциялау ұзақтылығының биобелсенді компоненттерді бөліп алу тиімділігіне әсері..... 103
4.2.2 Экстракциялау қысымының биобелсенді компоненттерді бөліп алу тиімділігіне әсері..... 109
4.2.3 Экстракциялау температурасының биобелсенді компоненттерді бөліп алу тиімділігіне әсері..... 115
4.3 Биобелсенді компоненттерді экстракциялаудың рационалды параметрлерін таңдау және негіздеу 123
Төртінші бөлім бойынша қорытынды..... 123
5 ЭКСПЕРИМЕНТТІК ҚОНДЫРҒЫНЫ АПРОБАЦИЯЛАУ ЖӘНЕ ТЕХНИКА-ЭКОНОМИКАЛЫҚ БАҒАЛАУ 126
5.1 Эксперименттік қондырғыны апробациялау..... 126
5.2 Эксперименттік қондырғының техникалық тиімділігін бағалау..... 128
5.3 Күрделі және пайдалану шығындарын есептеу..... 129
5.4 Эксперименттік қондырғының техника-экономикалық тиімділігі және ақтау мерзімі..... 129
Бесінші бөлім бойынша қорытынды..... 131
ҚОРЫТЫНДЫ..... 133
ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ..... 135
ҚОСЫМШАЛАР..... 151

НОРМАТИВТІК СІЛТЕМЕЛЕР

Осы диссертациялық жұмыста келесі стандарттарға сілтемелер пайдаланылды:

ҚР СТ 1.12–2015 Мәтіндік құжаттар. Рәсімдеуге қойылатын талаптар.

МемСТ 12026 − Зертханалық сүзгі қағазы. Техникалық талаптар.

МемСТ 2.105–95. Конструкторлық құжаттаманың бірыңғай жүйесі. Мәтіндік құжаттарға қойылатын жалпы талаптар.

МемСТ 2.793–79. Конструкторлық құжаттаманың бірыңғай жүйесі. Химия өндірісіндегі машиналар мен аппараттардың элементтері мен құрылғыларының шартты графикалық белгілері.

МемСТ 2.793-79. Химия өндірісіндегі машиналар мен аппараттардың элементтері мен құрылғылары. Жалпы белгіленулер.

МемСТ 24027.2–80. Дәрілік өсімдік шикізаты. Экстрактивті заттардың және эфир майының ылғалдылығын, күлділігін анықтау әдістері.

МемСТ 24104 − Зертханалық таразы. Жалпы техникалық талаптар.

МемСТ 25336–82. Зертханалық шыны ыдыстар мен жабдықтар. Түрлері, негізгі параметрлері және өлшемдері.

МемСТ 26313-2014 «Жемістер мен көкөністерді қайта өңдеу өнімдері. Қабылдау қағидалары және сынамаларды іріктеу әдістері».

МемСТ 3.1105–2011. Технологиялық құжаттаманың бірыңғай жүйесі. Жалпы мақсаттағы құжаттарды рәсімдеу нысандары мен қағидалары.

МемСТ 6709 − Дистилденген су. Техникалық талаптар.

МемСТ Р 51673-2000. Таза газ тәрізді сутек. Техникалық шарттар.

ТШ 2114-016-78538315-2008. Аса таза сутек.

МемСТ 12.1.004-91 Өрт қауіпсіздігі. Жалпы талаптар.

МемСТ 12.1.010-76 Жарылыс қауіпсіздігі. Жалпы талаптар.

МемСТ 12.1.007-76 Зиянды заттар. Жіктелуі және жалпы қауіпсіздік талаптары.

МемСТ 12.2.085-2017 Құбыржол арматурасы. Сақтандырғыш клапандар. Өткізу қабілетін таңдау және есептеу.

МемСТ 12.2.003-91 Өндірістік жабдықтардың қауіпсіздігі.

МемСТ ISO/IEC 17025-2019 – Сынақ және калибрлеу зертханаларының құзыреттілігіне қойылатын жалпы талаптар.

МемСТ Р ИСО 13053-2-2015 – Статистикалық әдістер, эксперименттерді жоспарлау және талдау, процестерді сандық оңтайландыру.

АНЫҚТАМАЛАР

Антиоксиданттық белсенділік – бос радикалдарды бейтараптандыру және липидтердің, ақуыздардың және басқа да биомолекулалардың тотығуын болдырмау арқылы тотығу реакцияларын баяулатуға немесе алдын алуға мүмкіндік беретін заттың қабілеті.

Барботаждау – газды сұйықтық қабаты арқылы көпіршіктер түрінде беру процесі, бұл газ бен сұйықтықтың жанасу бетінің ауданын ұлғайтуға, газдың еруіне және масса алмасу процесін қарқындатуға мүмкіндік береді.

Биобелсенді компоненттер – физиологиялық белсенділігі мен функционалдық қасиеттері бар, құрамына полифенолдар, флавоноидтар, антоциандар және басқа да қосылыстар кіретін өсімдік текті табиғи қосылыстар.

Гидродистилляция – өсімдік материалын сумен қыздыру немесе су буымен өңдеу арқылы оның ұшқыш компоненттерін буландырып, алынған буды конденсациялау арқылы оларды бөліп алуға негізделген әдіс.

Гидромодуль – экстракция процесін есептеу және оңтайландыру үшін қолданылатын экстрагент көлемінің шикізат массасына қатынасы (л/кг немесе мл/г).

Диффузиялық қабат – қатты бөлшектің бетіне жанасқан сұйықтықтың жұқа қабаты, онда масса тасымалдау концентрация градиентінің әсерінен жүреді. Оның қалыңдығын азайту масса тасымалдау процесін күшейтеді.

Жауап бетінің әдіснамасы – технологиялық процестің тәуелсіз факторлары мен зерттелетін жауап көрсеткіштері арасындағы өзара байланысты математикалық және статистикалық әдістер арқылы сипаттауға, факторлардың жеке және өзара әсерін бағалауға, регрессиялық модельдер құруға және процестің рационалды параметрлерін анықтауға арналған әдістер жиынтығы.

Жоғары критикалық флюид – температурасы мен қысымы критикалық нүктеден жоғары болатын, газға тән қасиеттерді (жоғары диффузиялық қабілет, төмен тұтқырлық) және сұйықтыққа тән қасиеттерді (жоғары еріту қабілеті) қатар көрсететін зат.

Жоғары критикалық экстракция – газ бен сұйықтықтың аралық күйінде болатын, жоғары диффузиялық қабілетімен және еріту белсенділігімен сипатталатын жоғары критикалық флюидтерді пайдаланып экстракция жүргізу әдісі.

Жүзім сығындысы – шарап жасау және шырын өндіру өнеркәсібінің жүзім қабығы, дәндері мен сабақтарынан тұратын және құрамында биобелсенді компоненттердің едәуір мөлшері бар негізгі қатты жанама өнімі.

Кавитация – сұйықтықта сыртқы әсер (мысалы, ультрадыбыс) нәтижесінде көпіршіктердің пайда болуы мен жойылуынан туындайтын құбылыс, ол масса алмасуды күшейтеді.

Қысым жағдайындағы экстракция – экстрагент қасиеттерінің өзгеруіне, компоненттердің ерігіштігі мен масса тасымалы тиімділігінің артуына ықпал ететін, жоғарылатылған қысым жағдайында биобелсенді компоненттерді бөліп алу әдісі.

Масса алмасу – концентрациялар айырмашылығы нәтижесінде фазалар арасында заттардың тасымалдану процесі, ол биобелсенді компоненттердің өсімдік матрицасынан экстрагентке өту жылдамдығын анықтайды.

Мацерация – ұсақталған шикізатты экстрагентке салып, еріткіштің мәжбүрлі айналымынсыз мерзімді араластыру арқылы жүргізілетін экстракция әдісі.

Микротолқынды экстракция – өсімдік шикізатының жасушалық құрылымын бұзып, масса тасымалын жылдамдату үшін микротолқын энергиясын қолдану арқылы биобелсенді компоненттерді бөліп алу әдісі.

Молекулалық сутекпен байытылған еріткіш – еріген молекулалық сутегіні қамтитын экстрагент, ол биоактивті компоненттерді бөліп алу тиімділігін арттыру және олардың сақталуын қамтамасыз ету үшін технологиялық орта ретінде қолданылады.

Полифенолдар – құрамында фенолдық топтары бар, антиоксиданттық белсенділік пен қорғаныш қасиеттерін көрсететін өсімдік текті табиғи қосылыстардың кең тобы.

Сақтандырғыш клапан – қысым белгіленген мәнге жеткен кезде жұмыс ортасын шығару арқылы қондырғыны рұқсат етілген қысымның асып кетуінен автоматты түрде қорғауды қамтамасыз ететін құрылғы.

Сокслет әдісімен экстракциялау – еріткіштің бірнеше рет булануы, конденсациялануы және қатты үлгіге қайта берілуі арқылы жүзеге асырылатын, сүзуді қажет етпейтін, Сокслет аппаратын пайдаланып қатты үлгіден компоненттерді үздіксіз бөліп алу әдісі.

Сутек – екі атомды H_2 молекулаларынан тұратын, молекулалық массасының төмендігімен және жоғары диффузиялық қабілетімен сипатталатын, экстрагентті молекулалық сутекпен байыту және биобелсенді компоненттерді бөліп алу процесін қарқындату үшін қолданылатын газ тәрізді зат.

Ультрадыбыстық экстракция – кавитациялық әсерлер туғызатын және масса тасымалының тиімділігін арттыратын ультрадыбыстық тербелістерді пайдалану арқылы өсімдік шикізатынан биобелсенді компоненттерді бөліп алу әдісі.

Флавоноидтар – құрамына флавондар, флавонолдар, флаван-3-олдар, изофлавондар және антоциандар кіретін, антиоксиданттық, қабынуға қарсы және кардиопротекторлық белсенділікке ие өсімдік текті полифенолдық қосылыстар тобы.

Штуцер – құбырларды қосуға, жұмыс орталарын беруге немесе шығаруға, сондай-ақ бақылау-өлшеу аспаптарын орнатуға арналған келте құбыр түріндегі аппараттың конструкциялық элементі.

Экстрагент – өсімдік шикізатынан биобелсенді компоненттерді бөліп алу үшін қолданылатын жұмыс ортасы (сұйықтық, газ немесе жоғары критикалық флюид).

Экстракт – құрамында шикізаттан бөлініп алынған биобелсенді компоненттер мен қалдық экстрагенті бар экстракция өнімі.

Экстракция – заттардың еруіне және фазалар арасындағы масса

тасымалына негізделген, экстрагентті пайдалану арқылы шикізаттан биобелсенді компоненттерді бөліп алу процесі.

Экстракция процесін қарқындату – масса тасымалын жылдамдатуға, биобелсенді компоненттердің шығымын арттыруға және экстракция ұзақтығын қысқартуға бағытталған технологиялық және конструкциялық шаралар жиынтығы.

Экстракциялық камера – белгіленген температуралық және қысым жағдайларында өсімдік шикізатының экстрагентпен жанасуын қамтамасыз етуге арналған мерзімді әрекетті герметикалық жұмыс аппараты.

Экстракциялық қондырғы – процестің белгіленген параметрлерінде экстракция әдісімен өсімдік шикізатынан биобелсенді компоненттерді бөліп алуға арналған технологиялық қондырғылар кешені.

БЕЛГІЛЕНУЛЕР МЕН ҚЫСҚАРТУЛАР

ABTS	– 2,2′-азино-бис(3-этилбензтиазолин-6-сульфон қышқылы)
DPPH	– 2,2-дифенил-1-пикрилгидразил
FRAP	– темір иондарын тотықсыздандыруға негізделген антиоксиданттық қабілет
GAE	– галл қышқылының эквиваленті
H_2	– молекулалық сутек
HRS	– молекулалық сутекпен байытылған еріткіш
ORAC	– оттекті радикалдарды сіңіру қабілеті
QE	– кверцетин эквиваленті
RSM	– жауап бетінің әдіснамасы
SFE	– жоғары критикалық флюидтік экстракция
Sp-CO_2	– жоғары критикалық көмірқышқыл газы
TE	– Тролокс эквиваленті
TFC	– флавоноидтардың жалпы мөлшері
TMA	– мономерлі антоциандардың жалпы мөлшері
TPC	– фенолдық қосылыстардың жалпы мөлшері
ЖТСХ	– жоғары тиімді сұйықтық хроматографиясы
КеАҚ	– коммерциялық емес акционерлік қоғам
мг	– миллиграмм
МемСТ	– мемлекетаралық стандарт
мкл	– микролитр
мл	– миллилитр
Па	– паскаль, қысымның өлшем бірлігі
с	– секунд
$k_f a$	– масса тасымалының тиімді көлемдік коэффициенті
t	– экстракция процесінің температурасы
°C	– Цельсий градусы
τ	– экстракция процесінің ұзақтығы
P_{H2}	– экстракциялау қондырғысының жұмыс камерасындағы молекулалық сутектің қысымы
V	– экстрагент көлемі
C	– экстрагенттегі биобелсенді компоненттердің концентрациясы
%	– пайыз

КІРІСПЕ

Жұмыстың өзектілігі. 2021–2030 жылдарға арналған Қазақстан Республикасының агроөнеркәсіптік кешенін дамыту тұжырымдамасы саланың дамуының негізгі бағыттарын айқындайды [1]. Оған ауылшаруашылық шикізатын тиімді пайдалану, өңдеуші өнеркәсіпті дамыту және жоғары қосылған құны бар өнімдер өндірісін арттыру кіреді. Осы тапсырмаларды жүзеге асыру мақсатында екіншілік шикізаттарды қайта өңдеудің тиімді технологиялық процестерін әзірлеу маңызды. Сонымен қатар, ресурстарды оңтайлы пайдалану және агроөнеркәсіптік өндірістің жанама өнімдерінен биобелсенді компоненттерді бөліп алу қажеттілігі туындайды. Осы мақсатта технологиялық жабдықты жетілдіру де маңызды міндеттердің бірі болып табылады.

Өсімдік қалдықтарын қайта өңдеудің заманауи әдістері қоршаған ортаға түсетін экологиялық жүктемені азайтуға және биобелсенді компоненттерді бөліп алуға бағытталған. Мұндай компоненттерге фенолдық қосылыстар, флавоноидтар, антоциандар және басқа да биобелсенді заттар жатады. Осы тұрғыдан алғанда, шарап жасау өнеркәсібінің қалдықтары қайталама шикізаттың перспективалы көздерінің бірі болып табылады. Олар жүзімді қайта өңдеу барысында түзіледі және құрамында биобелсенді компоненттердің едәуір мөлшері кездеседі.

Жүзім қалдықтарының құрамында фенолдық қосылыстар, флавоноидтар, антоциандар және басқа да биобелсенді компоненттер көп мөлшерде кездеседі. Бұл қосылыстар антиоксиданттық қасиеттерге ие [2,3]. Алайда жүзім қалдықтарының құрылымы күрделі. Оның құрамында жүзім қабығы, дәндері және лигноцеллюлозалық компоненттер бар. Сонымен қатар, шикізаттың ылғалдылығы жоғары. Осы ерекшеліктер биобелсенді компоненттерді дәстүрлі әдістермен бөліп алу тиімділігін төмендетеді. Жүзім сығындысын сақтау кезінде бірқатар фенолдық қосылыстардың мөлшері мен антиоксиданттық белсенділігі де төмендейтіні белгілі. Сондықтан шикізатты уақтылы қайта өңдеу және оның функционалдық қасиеттерін сақтау үшін тиімді технологиялық шешімдерді әзірлеу қажет [4].

Осыған байланысты жүзім қалдықтарын тиімді пайдалану үшін биобелсенді компоненттерді бөліп алу процесін жетілдіру қажет. Сонымен қатар, экстракцияның рационалды режимдерін анықтау маңызды. Бұл ретте биобелсенді компоненттердің функционалдық қасиеттерін сақтау және олардың шығымын арттыру басты міндеттердің бірі болып табылады. Осы мақсатта тиімді экстракциялық қондырғыны әзірлеу қажеттілігі туындайды.

Жүзім шаруашылығы әлемдік агроөнеркәсіптік кешеннің жақсы дамыған салаларының бірі болып табылады. Қазіргі уақытта әлемде жыл сайын 70 млн тоннадан астам жүзім өндіріледі [5]. Халықаралық жүзім және шарап ұйымының (OIV) мәліметтері бойынша, 2024 жылы жүзім өндірісінің көлемі 77,7 млн тоннаға жетті [6]. Әртүрлі бағалаулар бойынша, әлемде жыл сайын шамамен 10–12 млн тонна жүзім сығындысы түзіледі [7–9]. Ғылыми әдебиеттерде жүзімді қайта өңдеу кезінде түзілетін өнімдер мен қалдықтардың мөлшері туралы

мәліметтер келтірілген. Атап айтқанда, 1000 кг жүзімнен орта есеппен 750 л шарап алынады. Сонымен қатар, шамамен 130 кг жүзім сығындысы, 60 кг ашытқы тұнбалары және 1650 л-ге дейін ағынды су түзіледі [10–12]. Бұл көрсеткіштер жүзім сығындысының шарап жасау өнеркәсібінде көп мөлшерде түзілетін негізгі жанама өнімдердің бірі екенін көрсетеді.

Қазақстан Республикасында 2024 жылы 56 293 тонна жүзім жиналды. Ал 2025 жылы жүзімдіктердің жалпы ауданы 10 267 гектарды құрады [6]. Жүзімді шарап пен шырын өндіру үшін қайта өңдеу кезінде оның бастапқы массасының орта есеппен 20–30 %-ы сығынды қалдықтар түрінде қалады [13]. Осы көрсеткішке сүйенсек, отандық жүзім өндірісінен жылына шамамен 11–17 мың тонна қалдық түзілуі мүмкін. Қазақстандағы жүзім шикізатының қоры тек отандық өніммен шектелмейді. Оның бір бөлігі шетелден импортталады. Сыртқы сауда статистикасына сәйкес, 2025 жылғы қаңтар–қазан айларында елімізге 102,2 мың тонна жүзім импортталды [14]. Бұл көрсеткіш жүзімді қайта өңдеу нәтижесінде алынуы мүмкін қайталама шикізат көлемінің арту әлеуетін көрсетеді.

Биобелсенді компоненттерді экстракциялаудың теориясы мен тәжірибесін дамытуға көптеген ғалымдар үлес қосты. Олардың қатарында D. Alwazeer, N. Ćurko, C. Garcia-Jares, C.B. Rocha және басқа да шетелдік зерттеушілер бар. Олар экстракцияның әртүрлі әдістерін, олардың әсер ету механизмдерін және экстрагенттерді қолдану тиімділігін зерттеді. Сонымен қатар, биобелсенді компоненттердің шығымын арттыру жолдарын қарастырды. Қазақстанда осы бағытта Г.Ш. Бурашева, Ж.М. Магажанов, А. Кайырбаева, Н.Ж. Муслимов, Ж.С. Набиева, А.И. Изтаев, А.А. Оспанов, А.А. Сапарбекова, Я.М. Узаков және басқа да ғалымдар ғылыми зерттеулер жүргізді. Олардың еңбектерінде отандық шикізаттың ерекшеліктері мен оны қайта өңдеу мәселелері қарастырылған. Бұл зерттеулер экстракция әдістерін жергілікті технологиялық жағдайларға бейімдеуге ғылыми негіз болады.

Соңғы онжылдықта экстракцияның классикалық және инновациялық әдістеріне арналған көптеген ғылыми зерттеулер жарияланды. Классикалық әдістерге мацерация, гидродистилляция және Сокслет әдісімен экстракциялау жатады. Ал заманауи әдістерге ультрадыбыстық, микротолқынды, жоғары критикалық және қысым жағдайындағы экстракция жатады [15–17]. Соңғы жылдары өсімдік шикізатынан биобелсенді компоненттерді бөліп алу үшін молекулалық сутекті (H_2) қолдануға қызығушылық артып келеді. Молекулалық сутек ерекше физика-химиялық қасиеттерге ие. Оның молекулаларының өлшемі шағын және өсімдік матрицасына ену қабілеті жоғары. Сонымен қатар, сутек антиоксиданттық қасиеттерімен ерекшеленеді. Осы қасиеттері молекулалық сутекті қолдану арқылы биобелсенді компоненттерді бөліп алу тиімділігін арттыруға және олардың тотығу нәтижесінде ыдырауын азайтуға мүмкіндік береді [18–20]. Алайда жүзім сығындысынан биобелсенді компоненттерді экстракциялау кезінде молекулалық сутекті қолдану әлі де жеткілікті зерттелмеген. Қолда бар ғылыми еңбектерде сутекпен өңдеу параметрлерінің компоненттердің шығымы мен сақталуына әсері толық ашылмаған. Осыған

байланысты өңдеудің рационалды ұзақтығын, H_2 қолдану жағдайларын және оны экстракцияны қарқындатудың басқа әдістерімен үйлестіру мүмкіндіктерін анықтау мәселелері өзектілігін сақтап отыр. Жоғары ылғалдылығымен, өсімдік матрицасының күрделі құрылымымен және термолабильді қосылыстардың болуымен ерекшеленетін жүзім сығындысын қайта өңдеуде биобелсенді компоненттердің функционалдық қасиеттерін сақтай отырып, олардың жоғары шығымын қамтамасыз ететін, ресурстық шығындарды барынша азайтатын рационалды технологиялық параметрлерді әзірлеуге, сондай-ақ экстракция режимдерін қондырғының жұмыс параметрлерімен сәйкестендіруге ерекше назар аударылады [21].

Осыған байланысты жүзім сығындысынан биобелсенді компоненттерді бөліп алудың тиімді процестерін әзірлеу, экстракцияның рационалды режимдерін анықтау және аталған компоненттердің функционалдық қасиеттерін сақтай отырып, олардың шығымын арттыруды қамтамасыз ететін экстракциялық қондырғының конструкциялық шешімдерін жетілдіру өзекті міндет болып табылады.

Диссертациялық жұмыс Қазақстан Республикасы Ғылым және жоғары білім министрлігі қаржыландыратын BR24992914 «Лигноцеллюлозалық қосалқы өнімдердің құндылығын арттыруға бағытталған құны жоғарылатылған өнімдерді өндірудің кешенді биотехнологиялық шешімдері» ғылыми бағдарламасы аясында, 217 «Ғылымды дамыту» мемлекеттік бағдарламасының 101 «Ғылыми және (немесе) ғылыми-техникалық қызмет субъектілерін бағдарламалық-нысаналы қаржыландыру» бағдарламасы бойынша орындалды.

Зерттеу нысаны. Жүзім сығындысынан биобелсенді компоненттерді бөліп алуға арналған экстракциялау қондырғысы.

Диссертациялық жұмыстың мақсаты: жүзім сығындысынан құнды – биобелсенді компоненттерді бөліп алу тиімділігін арттыруға бағытталған молекулалық сутекті ортамен жұмыс істейтін экстракциялау қондырғысын әзірлеу және экстракция процесінің тиімді режимдерін негіздеу.

Диссертациялық жұмыстың міндеттері:

1. Жүзім қалдықтарынан биобелсенді компоненттерді экстракциялаудың қолданыстағы әдістері мен жабдықтарына талдау жүргізу және процестің тиімділігін жоғарылату тәсілі ретінде молекулалық сутекті қолданудың орындылығын негіздеу;
2. Жүзім қабығынан биобелсенді компоненттердің бөлінуіне экстракция процесі параметрлерінің әсерін, оның ішінде мацерация, гидродистилляция және аса жоғары критикалық CO_2 экстракция әдістерінде молекулалық сутекті қолдану тиімділігін алдын ала эксперименттер негізінде зерттеу және экстракциялау қондырғысының молекулалық сутекпен қамтамасыз етілу жүйесімен жабдықталған конструкциясын жасау;
3. Жүзім қабығынан биобелсенді компоненттерді экстракциялау процесінің математикалық сипаттамасын әзірлеу, эксперименттік экстракциялау қондырғысындағы технологиялық (қысым, температура, өңдеу ұзақтығы) параметрлердің полифенолдар бөлінуіне әсерін зерттеу;

4. Эксперименттік экстракциялау қондырғысын қолдану арқылы жүзім қабығынан биобелсенді компоненттерді бөліп алудың техника-экономикалық тиімділігін талдау.

Зерттеу әдістері. Жұмыста жүзім қабығынан биобелсенді компоненттерді экстракциялау процестерін зерттеудің теориялық және тәжірибелік әдістері қолданылды. Теориялық зерттеулер жүзім қабығынан биобелсенді компоненттерді экстракциялау кинетикасын математикалық модельдеуді, масса тасымалының заңдылықтарын талдауды және эксперименттің экстракциялық қондырғысының инженерлік есептеулерін жүргізуді қамтыды. Тәжірибелік зерттеулер әзірленген экстракциялық қондырғыда молекулалық сутек қысымын, температураны және процесс ұзақтығын өзгерту арқылы жүргізілді. Экстракция тиімділігін бағалау үшін экстрактілердегі фенолдық қосылыстардың, флавоноидтардың, мономерлі антоциандардың мөлшерін және антиоксиданттық белсенділікті анықтаудың физика-химиялық және спектрофотометриялық әдістері, сондай-ақ жоғары тиімді сұйықтық хроматографиясы қолданылды.

Жұмыстың жаңалығы. Молекулалық сутектің реттелетін қысымымен жұмыс істейтін экстракциялық қондырғының конструкциялық шешімі әзірленді. Қондырғы герметикалық жұмыс камерасымен жабдықталған және жүзім қабығынан биобелсенді компоненттерді бөліп алуға арналған (қосымша А). Тәжірибелік зерттеулер негізінде экстракциялық қондырғы жұмысының рационалды режимдік параметрлері анықталды. Атап айтқанда, молекулалық сутектің артық қысымы – 5×10^5 Па, температура – 35 °С және экстракция ұзақтығы – 1800 с мәндерінде экстрактілердегі фенолдық қосылыстардың, флавоноидтардың және мономерлі антоциандардың мөлшері жоғарылады және антиоксиданттық белсенділік көрсеткіштері артты.

Жұмыстың тәжірибелік құндылығы. Диссертациялық жұмыстың нәтижелерін шарап және шырын өндіру кәсіпорындарында қолдануға болады. Сонымен қатар, олар экстракциялық қондырғыларды және биобелсенді компоненттерді бөліп алу технологияларын жетілдіруге негіз бола алады. Жүзім сығындысын қайта өңдеу арқылы биобелсенді компоненттерге бай экстрактілер алуға болады. Бұл экстрактілерді тағам өнімдерін байыту және функционалдық ингредиенттер әзірлеу үшін пайдалануға болады. Жүзім қалдықтарын қайта өңдеу өсімдік шикізатын рационалды пайдалануға және пайдаланылмайтын қалдықтардың көлемін азайтуға да мүмкіндік береді.

Қорғауға ұсынылатын негізгі қағидалар:

- Молекулалық сутекпен қанықтырылған модификацияланған этанолды экстрагентті қолдану жүзім қабығынан фенолдық қосылыстардың (TPC), флавоноидтардың (TFC) және мономерлі антоциандардың (TMA) бөлінуін, сондай-ақ алынған экстрактілердің DPPH және ABTS көрсеткіштері бойынша антиоксиданттық белсенділігін арттырады.

- Герметикалық экстракциялық қондырғы молекулалық сутекпен қанықтырылған экстрагентті пайдалану және артық қысымдағы сутектік ортаны қалыптастыру арқылы жүзім қабығынан биобелсенді қосылыстарды бөліп алуды қамтамасыз етеді.

Жұмыстың апробациясы. «Алматы технологиялық университеті» АҚ-ның Тағам қауіпсіздігі ғылыми-зерттеу институтында және Түркия Республикасындағы Ыгдыр университетінің «Инновациялық тағам технологияларын дамыту, қолдану және зерттеу» орталығында жүргізілді.

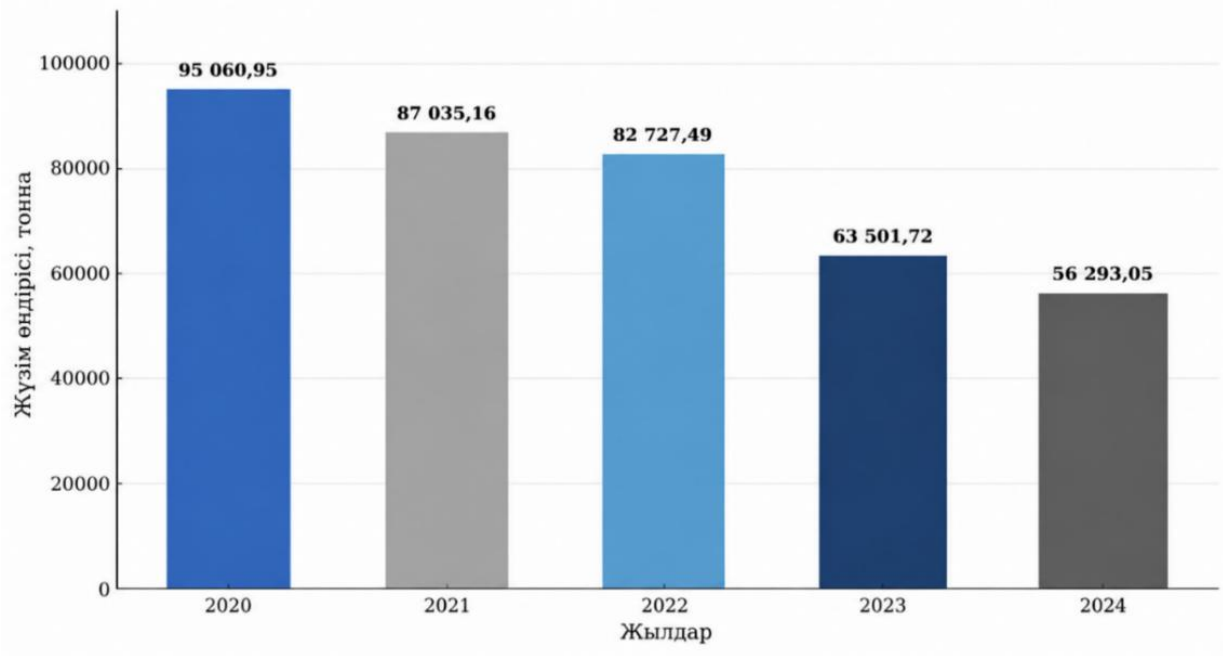
Жарияланымдар. Диссертациялық жұмыстың негізгі нәтижелері 6 ғылыми еңбекте жарияланған, оның ішінде: 1 (бір) мақала – Web of Science/Scopus халықаралық дерекқорларында индекстелетін ғылыми журналда (Q2, CiteScore 2025 деректері бойынша процентилі – 75); 2 (екі) мақала – Қазақстан Республикасы Ғылым және жоғары білім министрлігінің Ғылым және жоғары білім саласындағы сапаны қамтамасыз ету комитеті ұсынған ғылыми басылымдарда; 1 (бір) жұмыс – халықаралық ғылыми-практикалық конференциялар материалдарында жарияланды. Сонымен қатар, ҚР пайдалы моделіне 1 патент (№11184 - тіркеу номері 2025/1115.2) алынды және өнертабысқа патент алу үшін 1 өтінім (№2026/1111.1) берілді.

Диссертация құрылымы және көлемі. Докторлық диссертация кіріспеден, 5 тараудан және қорытындыдан тұрады. Жұмыс қосымшаларды қоса алғанда, компьютерде терілген мәтіннің 174 бетінде баяндалған. Диссертациялық жұмыста 48 сурет, 17 кесте, 163 атаудан тұратын пайдаланылған әдебиеттер тізімі және 6 қосымша қамтылған.

1 ЖҮЗІМ ҚАЛДЫҚТАРЫНАН ҚҰНДЫ КОМПОНЕНТТЕРДІ БӨЛІП АЛУДЫҢ ЖӘНЕ ЭКСТРАКЦИЯЛАУ ЖАБДЫҚТАРЫН ЖЕТІЛДІРУДІҢ ҚАЗІРГІ ЖАҒДАЙЫН ТАЛДАУ

1.1 Жүзім қалдықтарының сипаттамасы және химиялық құрамы

Біріккен Ұлттар Ұйымының Азық-түлік және ауыл шаруашылығы ұйымының (FAO) FAOSTAT статистикалық дерекқорындағы мәліметтерге сәйкес, 2020–2024 жылдар аралығында Қазақстанда жүзім өндіру көлемі төмендеген. Осы кезеңдегі жүзім өндірісінің өзгеру динамикасы 1.1-суретте көрсетілген. Бұл деректер жүзім өндірісінің жылдар бойынша өзгерісін бағалауға мүмкіндік береді. Сонымен қатар, олар жүзімді қайта өңдеу кезінде түзілетін қалдықтардың әлеуетті шикізат базасын сипаттауға негіз болады. Аталған қалдықтарды биобелсенді компоненттерді бөліп алу үшін пайдалануға болады.



Сурет 1.1 – Қазақстан Республикасындағы 2020–2024 жылдардағы жүзім өндіру көлемінің динамикасы

Шарап және шырын өндіру кәсіпорындарында жүзімді қайта өңдеу кезінде әртүрлі қалдықтар түзіледі. Олардың құрамында биобелсенді компоненттер бар. Сондықтан жүзім қалдықтары қайта өңдеуге арналған перспективалы қайталама шикізат болып саналады. Олардың құрамы мен физика-химиялық қасиеттері жүзім сортына, ферментация технологиясына, престеу әдісіне және бастапқы шикізаттың ылғалдылығына байланысты өзгереді. Бұл ерекшеліктер қалдықтарды одан әрі қайта өңдеу әдісін таңдауға әсер етеді.

Жүзім қалдықтарын тиімді пайдалану үшін биобелсенді компоненттерді уақтылы бөліп алу маңызды. Себебі жаңадан түзілген жүзім сығындысының ылғалдылығы жоғары және құрамында органикалық заттар көп мөлшерде кездеседі. Мұндай жағдайлар микрофлораның дамуына және биоактивті

қосылыстардың тотығу әсерінен бұзылуына қолайлы орта қалыптастырады. Осыған байланысты мақсатты компоненттерді барынша сақтауды, олардың деструкциясын болдырмауды және шикізаттың өңдеуге дейінгі сақтау мерзімін ұзартуды қамтамасыз ететін технологиялық әдістерді қолдану қажеттілігі туындайды.

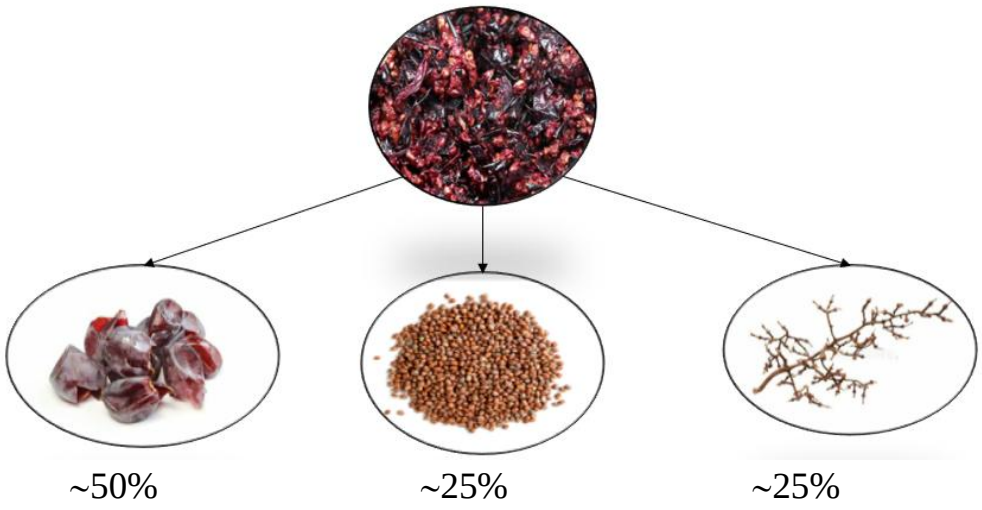
1.1.1 Жүзім қалдықтарының түрлері мен қасиеттері

Шарап және шырын өндірісінің жанама өнімдеріне жүзім сығындылары, дәндері, сабақшалары және ашытқы тұнбалары жатады. Негізгі қатты жанама өнім - престеу мен ферментациядан кейін түзілетін және қабықтан, дәндерден әрі сабақшалардан тұратын жүзім сығындысы. 1.1-кестеде жүзімді өңдеу барысында түзілетін негізгі жанама өнімдердің пайыздық мөлшері туралы деректер келтірілген.

Кесте 1.1 - Шарап өндіру процесінде жүзімнен түзілетін жанама өнімдердің пайыздық үлесі [22–24]

Жанама өнім	Жүзім құрамындағы мөлшері, % (шамамен)
Жүзім сабақшалары	2,5–7,5
Жүзім сығындысы	Құрғақ күйінде - 15%; ылғалды күйінде 25-45%
Жүзім дәндері	3–6
Шарап өндірісінің қалдықтары	3,5–8,5

1.2-суретке сәйкес жүзім сығындысының морфологиялық құрамы негізгі компоненттердің мынадай арақатынасымен сипатталады: Jin және т.б. [25] деректері бойынша қабықтың үлесі шамамен 50 %, дәндердің үлесі 25 %, ал сабақшалардың үлесі 25 % құрайды.



Сурет 1.2 – Жүзім сығындысының құрамы

Жүзім қабығы − жидекті сыртқы әсерлерден (қолайсыз ауа райынан, зиянкестер мен аурулардан) қорғайтын және оның құрамындағы ылғалды сақтауға ықпал ететін сыртқы қабықша. Ол шарап және шырын өндірісі қалдықтарының негізгі компоненті болып табылады және сығынды массасының 50 %-ына дейінгі бөлігін құрайды. Бұрын жүзім қабығы негізінен компост ретінде пайдаланылған немесе жарамсыз қалдық деп есептелген. Алайда оның құрамында биоактивті қосылыстардың болуы жүзім қабығын перспективалы екіншілік шикізат ретінде қарастыруға мүмкіндік береді [26]. Spinei және т.б. [27] деректері бойынша оның құрамында шамамен 5 % құрылымдық ақуыздар, 15 % ерімейтін проантоцианидиндер, 20 % қышқылды пектиндік заттар, сондай-ақ әртүрлі полисахаридтер (целлюлоза, галактан, ксилан, арабинан, ксилоглюкан және маннан) кездеседі. Қабықтағы тағамдық талшықтардың мөлшері жүзім сортына және шикізатты өңдеу жағдайларына байланысты. Сонымен қатар қызыл жүзім қабығында ақуыздар, майлар және бейорганикалық заттар көбірек болады. Жүзім қабығы фенолдық қосылыстардың (антоциандар мен флавоноидтардың) жоғары мөлшерімен сипатталады, сондықтан ол биобелсенді компоненттердің маңызды көзі болып табылады [28]. Құрамындағы минералдық элементтердің − калийдің, кальцийдің және магнийдің − едәуір мөлшері оны қосылған құны жоғары өнімдер алуға арналған екіншілік шикізат ретінде пайдалануға қызығушылық тудырады.

Жүзім сабақшалары - жүзім сабағында жидектерді ұстап тұратын негіз қызметін атқаратын сүректенген сабақтар. Жүзімді ұсақтау кезінде жидектерді шоқтан ажырату процесінде сабақшалар бөлініп алынады. Шарап өндіру кәсіпорындарында олардың мөлшері өңделетін шикізаттың жалпы массасының шамамен 2,5−7,5 %-ын құрайды [29]. Лигнинденген талшықтардың едәуір мөлшеріне байланысты жүзім сабақшалары механикалық тұрғыдан берік құрылымға ие. Сабақтардағы құрылымдық компоненттердің концентрациясы жүзімнің географиялық шығу тегіне, климаттық жағдайларға, өнімді жинау мерзіміне және сортына байланысты [30]. Жүзім сабақшалары негізінен лигнинденген ұлпалардан тұрады және талшықты полимерлерге: целлюлозаға (12−36 %), гемицеллюлозаға (14−26 %) және лигнинге (23−34 %) бай. Сондай-ақ олардың құрамында танниндер (6−7 %) кездеседі [31]. Жүзім сабақшаларының құрамында флаван-3-олдар, гидроксиқышқылдар, флавонолдар, стильбендер және проантоцианидиндер кездеседі. Бұл фенолдық қосылыстар жүзім сабақшаларына айқын тұтқыр дәм береді [32].

Жүзім дәндері қабығы және сабақшаларымен бірге жүзім сығындысының құрамына кіреді [33]. Олар шарап пен шырын өндірісінің маңызды жанама өнімдерінің бірі болып табылады. Әлемде жыл сайын 3 млн тоннадан астам жүзім дәні түзіледі [22]. Жүзім дәндерінің пішіні қысқа, иілген және колба тәрізді болып келеді. Олардың ұзындығы шамамен 4,5–7,0 мм, ені 3,0–5,0 мм, ал қалыңдығы 2,0–3,5 мм аралығында болады. Дәндердің массасы шамамен 20–21 г, ал үйінділік тығыздығы 500–520 кг/м³ құрайды [34]. Жүзім дәндерінің ішкі құрылымы тығыз болады. Бұл ерекшелік қайта өңдеу кезінде олардың құрамындағы компоненттердің бөлініп шығуына әсер етеді.

Жүзім дәндері шарап пен шырын өндірісінің маңызды жанама өнімі болып табылады және бай химиялық құрамымен сипатталады. Zanini және т.б. [2] мәліметтері бойынша, жүзім дәндерінің құрамында шамамен 74,3 % тағамдық талшық бар. Оның 67,1 %-ын ерімейтін талшықтар құрайды. Олардың ішінде лигниннің мөлшері 31,5 %-ға жетеді. Сонымен қатар, жүзім дәндерінің құрамында 8,8 % ақуыз және 2,2 % күл кездеседі. Жүзім дәнінің майы қанықпаған май қышқылдарына бай. Олардың жалпы мөлшері шамамен 90 %-ды құрайды. Негізгі бөлігін линол қышқылы (66,0–75,3 %) құрайды. Олеин қышқылының мөлшері 13,9–21,9 % аралығында болады. Ал қаныққан май қышқылдарының жалпы үлесі 10 %-дан аспайды. Олардың құрамында пальмитин қышқылы 6–8 %, ал стеарин қышқылы 2–4 % мөлшерінде кездеседі. Жүзім дәнінің майында Е дәрумені тобына жататын токоферолдар мен токотриенолдар, сондай-ақ фитостериндер бар. Фитостериндердің ішінде β-ситостериннің үлесі басым және шамамен 65 %-ды құрайды. Ал стигмастериннің мөлшері шамамен 10 %-ға тең [35].

Жүзім сығындысының химиялық құрамы күрделі және әртүрлі қосылыстардан тұрады. Оның құрамына жүзім сорты, өсірілетін аймақтың агроклиматтық жағдайлары және қайта өңдеу технологиясы әсер етеді. Сонымен қатар, химиялық құрам басқа да факторларға байланысты өзгеруі мүмкін.

1.2-кестеде жүзім сығындысының химиялық құрамы туралы мәліметтер берілген. Бұл мәліметтер қызыл және ақ жүзімнің әртүрлі сорттарына жүргізілген зерттеулер негізінде алынған [33,36].

Кесте 1.2 - Жүзім сығындысы компоненттерінің құрамы

Қосылыстар	Мөлшері, г/100 г	Минералды элементтер	Мөлшері, г/100 г
Күл	1,73–9,10	Na	87–244
Ақуыз	3,57–14,17	K	1184–2718
Май	1,14–13,90	Mg	92–644
Тағамдық талшықтардың жалпы мөлшері	17,28–88,70	Ca	91–961
Еримейтін тағамдық талшықтар	16,44–63,70	Mn	6–1356
Еритін тағамдық талшықтар	0,72–12,78	Fe	5–5468
Көмірсулар	12,20–40,53	Zn	2–2254
Фенолды қосылыстардың жалпы мөлшері	0,28–8,70	Cu	39–130
Фруктоза	0,38–8,91	P	4–3157
Глюкоза	0,21–26,34		

1.2-кестедегі мәліметтер жүзім сығындысының құрамында макро- және микронутриенттердің әртүрлі түрлері кездесетінін көрсетеді. Олар жүзімнің морфологиялық бөліктерінде біркелкі таралмаған. Атап айтқанда, қабықтың, дәндердің және сабақшалардың химиялық құрамы бір-бірінен ерекшеленеді.

Жүзім қалдықтарының химиялық құрамымен қатар, олардың физика-химиялық қасиеттері де маңызды. Бұл қасиеттер қалдықтарды қайталама шикізат ретінде пайдалану және одан әрі қайта өңдеу әдістерін таңдау кезінде ескеріледі. Antonić және т.б. [33] мәліметтері бойынша, балғын жүзім

сығындысының ылғалдылығы 50–80 % аралығында болуы мүмкін. Жоғары ылғалдылық шикізаттың сақтау мерзімін қысқартады. Сондықтан оны одан әрі қайта өңдеу алдында кептіру қажет. Gowman және т.б. [37] зерттеулеріне сәйкес, жүзім сығындысының pH көрсеткіші 3,5–4,8 аралығында болады. Бұл олардың құрамында органикалық қышқылдардың болуымен байланысты. Негізгі органикалық қышқылдарға шарап және алма қышқылдары жатады.

Жүзім қалдықтары химиялық құрамымен және өзіндік физика-химиялық қасиеттерімен ерекшеленеді. Олардың ылғалдылығы жоғары, ортасы қышқыл және құрамында минералдық заттар мен тағамдық талшықтар едәуір мөлшерде кездеседі. Бұл ерекшеліктер жүзім қалдықтарын сақтау жағдайларына және қайта өңдеу әдістерін таңдауға әсер етеді. Сонымен қатар, оларды одан әрі пайдалану мүмкіндіктерін анықтауда маңызды рөл атқарады.

1.1.2 Жүзім қалдықтары құрамындағы биобелсенді компоненттер сипаттамасы

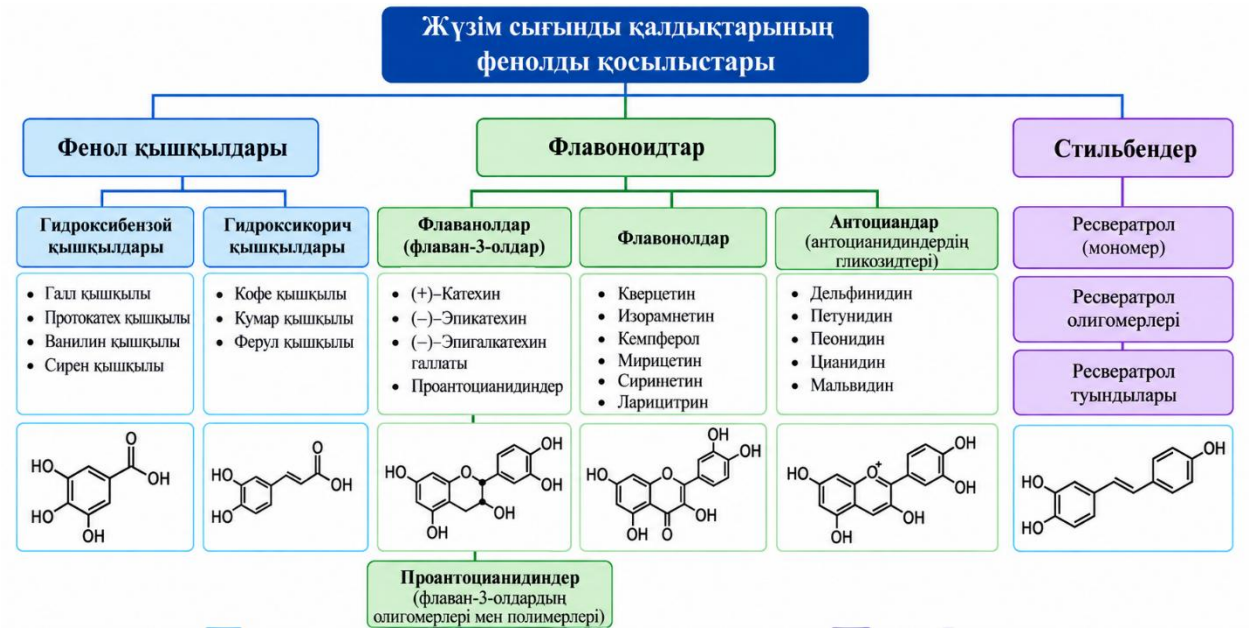
Жүзім қалдықтары, әсіресе жүзім сығындысы, биобелсенді компоненттерге бай. Олардың құрамында полифенолдар, флавоноидтар, антоциандар және стильбендер кездеседі. Бұл қосылыстар жүзім қалдықтарын тамақ, фармацевтика және косметика өнеркәсібінде пайдалануға мүмкіндік береді [11].

Өсімдік текті биобелсенді компоненттер химиялық құрылымына қарай бірнеше топқа бөлінеді. Оларға полифенолдар, терпеноидтар, алкалоидтар және каротиноидтар жатады. Олардың ішінде полифенолдар антиоксиданттық қасиеттерімен ерекшеленеді [38]. Жүзім қалдықтарындағы негізгі биобелсенді компоненттердің бірі де полифенолдар болып табылады. Бұл топқа фенолдық қышқылдар, флавоноидтар, стильбендер және проантоцианидиндер жатады [39]. Ғылыми зерттеулерде жүзім сығындысы фенолдық қосылыстардың жалпы мөлшері 41–147 мг/г аралығында болатыны көрсетілген. Бұл көрсеткіш жүзім сортына, өсірудің агротехникалық жағдайларына және қолданылатын экстракция әдісіне байланысты өзгереді [40].

Полифенолдар – өсімдіктердің қорғаныш және физиологиялық процестеріне қатысатын екіншілік метаболиттер. Шарап өндіру кезінде фенолдық қосылыстардың едәуір бөлігі толық бөлініп алынбайды. Олар жүзім сығындысының құрамында сақталады. Сондықтан жүзім сығындысы одан әрі қайта өңдеуге арналған құнды қайталама шикізат болып табылады [41]. Полифенолдардың жоғары мөлшері жүзім қалдықтарының антиоксиданттық қасиеттерін анықтайды. Бұл қасиеттер бос радикалдарды бейтараптандыру және липидтердің асқын тотығуын тежеу арқылы байқалады.

Жүзім қалдықтарындағы полифенолдық қосылыстардың негізгі топтарына флавоноидтар, фенолдық қышқылдар және стильбендер жатады. Олардың ішінде флавоноидтар кеңінен таралған. Олар жүзімнің барлық морфологиялық бөліктерінде кездеседі. Флавоноидтардың негізгі өкілдері – антоциандар, флавонолдар, флаванолдар және катехиндер [11]. Бұл қосылыстардың құрылымында C6–C3–C6 типті көміртек қаңқасы болады. Осы құрылым

олардың химиялық белсенділігі мен антиоксиданттық қасиеттеріне әсер етеді [42,43]. Жүзім сығындысындағы полифенолдық қосылыстардың негізгі топтары 1.3-суретте көрсетілген. Оларға флавоноидтар, фенолдық қышқылдар және стильбендер кіреді.



Ескертпе – Суреттің графикалық рәсімделуі ғылыми әдебиеттер деректері негізінде жасанды интеллект технологияларын қолдану арқылы орындалды.

Сурет 1.3 – Жүзім сығындысы құрамындағы полифенолды қосылыстардың жіктелуі

Антоциандар – жүзімнің қызыл және қара сорттарына түс беретін табиғи пигменттер. Олар негізінен жүзім қабығында шоғырланады және қорғаныштық қызмет атқарады. Антоциандардың жоғары мөлшері жүзім қабығын тағам өнеркәсібінде табиғи бояғыштар мен антиоксиданттар алу үшін пайдалануға мүмкіндік береді [44]. Сонымен қатар, жүзім қалдықтарының құрамында флавонолдар кездеседі. Олардың негізгі өкілдеріне кверцетин мен мирицетин жатады. Жүзім қалдықтарында катехиндер мен проантоцианидиндердің әртүрлі түрлері де бар [45].

Стильбендер жүзім құрамында негізінен ресвератрол түрінде кездеседі. Ресвератролдың басым бөлігі жүзім қабығында шоғырланады. Ол шикізатты қайта өңдегеннен кейін де едәуір мөлшерде сақталады [46–48]. Ресвератрол антиоксиданттық, қабынуға қарсы және кардиопротекторлық қасиеттерімен ерекшеленеді. Сондықтан бұл қосылыс жүзім сығындысының биологиялық құндылығын арттырады.

Жүзім қалдықтарында галл, кофе және хлороген қышқылдары кеңінен таралған [49]. Олар фенолдық қышқылдар тобына жатады. Бұл қосылыстар экстрактілердің антиоксиданттық қасиеттерінің қалыптасуына қатысады.

Сонымен қатар, олар биобелсенді компоненттердің сақтау және қайта өңдеу кезіндегі тұрақтылығына әсер етеді.

Ғылыми зерттеулерге сәйкес, жүзім сығындысының құрамында әртүрлі фенолдық қосылыстар кездеседі [44,49–51]. Оларға фенолдық қышқылдар, флавонолдар, флаванолдар, проантоцианидиндер, стильбендер және антоциандар жатады. Қызыл жүзім сығындысында аталған қосылыстардың әртүрлі түрлері анықталған. Олардың ішінде антоциандар ерекше орын алады. Ақ жүзім сығындысының құрамында да фенолдық қышқылдар, флавонолдар, флаванолдар және проантоцианидиндер кездеседі. Фенолдық қосылыстардың мөлшері мен антиоксиданттық белсенділігі жүзім сортына байланысты өзгереді. Оларға шикізаттың морфологиялық бөлігі мен жүзімді өсіру жағдайлары да әсер етеді [52].

Жүзім қалдықтары биобелсенді компоненттердің перспективалы көзі болып табылады. Олардың ішінде полифенолдар, әсіресе флавоноидтар, антоциандар және стильбендер маңызды орын алады. Бұл қосылыстар жоғары антиоксиданттық белсенділігімен және функционалдық қасиеттерімен ерекшеленеді. Жүзім сығындысындағы фенолдық қосылыстардың жоғары мөлшері оларды экстракциялаудың тиімді технологияларын әзірлеудің орындылығын негіздейді.

1.2 Құнды компоненттерді экстракциялаудың теориялық негіздері

1.2.1 Экстракциядағы масса тасымалдау заңдылықтары

Өсімдік шикізатынан биоактивті компоненттерді экстракциялау «қатты өсімдік матрицасы – сұйық экстрагент» жүйесінде жүретін гетерогенді масса тасымалдау процесі болып табылады. Биобелсенді компоненттер өсімдік ұлпасының ішкі қабаттарынан фазалардың бөліну шекарасына, одан әрі экстрагенттің негізгі көлеміне бірізді тасымалдануы нәтижесінде бөлініп алынады.

Масса тасымалдаудың қозғаушы күші. Процестің қозғаушы күші өсімдік матрицасындағы және экстрагент көлеміндегі бөлініп алынатын компонент концентрацияларының айырмасы болып табылады. Экстракцияның бастапқы кезеңінде сұйық фазадағы мақсатты компоненттердің концентрациясы ең төмен мәнге ие болады. Соның салдарынан концентрация градиенті ең жоғары мәнге жетіп, бөліп алу жылдамдығы барынша артады. Экстрагенттің қанығуына қарай масса тасымалдаудың қозғаушы күші азаяды, бұл процесс жылдамдығының төмендеуіне және жүйенің тепе-теңдік күйге асимптоталық түрде жақындауына әкеледі.

«Қатты фаза - сұйықтық» жүйесіндегі зат тасымалы молекулалық және конвективтік диффузия заңдары негізінде сипатталады [53]. Қозғалмайтын ортадағы молекулалық диффузия Фиктің бірінші заңына бағынады. Осы заңға сәйкес зат ағынының тығыздығы концентрация градиентіне пропорционал:

$$J = -D\frac{dC}{dx}, \qquad (1.1)$$

мұнда, J – диффузиялық ағынның тығыздығы, кг/(м²·с);

D – диффузия коэффициенті, м²/с;

$\frac{dC}{dx}$ – тасымалдану бағытындағы концентрация градиенті, кг/м³.

Орнықпаған процестер үшін Фиктің екінші заңы қолданылады:

$$\frac{dC}{d\tau} = D\frac{d^2C}{dx^2}, \tag{1.2}$$

Масса тасымалдау сатылары. Қазіргі ғылыми түсініктерге сәйкес өсімдік шикізатын экстракциялау процесі бірізді бірнеше сатыдан тұрады:

– экстрагенттің өсімдік матрицасының кеуектері мен капиллярларына енуі;

– мақсатты компоненттердің өсімдік ұлпасының ішіндегі экстрагентте еруі;

– еріген компоненттердің фазалардың бөліну шекарасына қарай іштей тасымалдануы;

– компоненттердің бөлшек бетінен экстрагенттің негізгі көлеміне сырттай тасымалдануы.

Жалпы процестің жылдамдығы ең баяу жүретін саты арқылы шектеледі. Өсімдік матрицаларының көпшілігі үшін мұндай шектеуші саты шикізаттың кеуекті құрылымындағы тиімді диффузияның төмен болуына байланысты ішкі масса тасымалдау болып табылады.

Масса беру коэффициенті және көлемдік коэффициент. Фазалардың бөліну шекарасы арқылы жүретін сыртқы масса тасымалдауды сандық сипаттау үшін масса беру теңдеуі қолданылады:

$$\frac{dm}{d\tau} = \beta F_{\text{эфф}}(C^* - C), \tag{1.3}$$

мұнда, m – тасымалданған компоненттің массасы, кг;

β – масса беру коэффициенті, с;

$F_{эфф}$ – фазалардың жанасу бетінің тиімді ауданы, м^2;

C* – фазалардың бөліну шекарасындағы концентрация, кг/м^3;

C – экстрагенттің негізгі көлеміндегі концентрация, кг/м^3.

Инженерлік тәжірибеде араластырғышы бар аппараттардағы сыртқы масса тасымалдау қарқындылығын $k_f a$ масса тасымалданудың көлемдік коэффициентімен сипаттау қабылданған:

$$k_f a = k_f \cdot a \tag{1.4}$$

мұнда, k_f – масса тасымалданудың коэффициенті, м/с;

a – фазалардың меншікті жанасу беті, м²/м³;

$k_f\, a$ – масса тасымалданудың көлемдік коэффициенті, с$^{-1}$.

$k_f\ a$ параметрі экстрагент көлемінің бірлігіндегі мақсатты компонент концентрациясының өзгеру жылдамдығын сипаттайды. Оның мәні аппараттағы гидродинамикалық режимге, температураға, экстрагенттің тұтқырлығы мен тығыздығына, өсімдік шикізаты бөлшектерінің өлшеміне және фазалардың меншікті жанасу бетіне байланысты.

Шар тәрізді бөлшектер үшін меншікті бет $a=6/dp$ өрнегімен анықталады, мұнда dp – бөлшектердің орташа диаметрі. Бөлшектер өлшемінің кішіреюі фазалардың жанасу беті ауданының ұлғаюына және $k_f a$ мәнінің артуына әкеледі. Алайда шикізатты шамадан тыс ұсақтау бөлшектердің жабысып қалуына және іркіліс аймақтарының түзілуіне себеп болуы мүмкін, бұл процестің тиімділігін төмендетеді.

Масса тасымалдаудың екі параметрлі моделі. Өсімдік шикізатын мерзімді экстракциялау кинетикасын сипаттау үшін Lucas және т.б. [54]. ұсынған екі параметрлі модель кеңінен қолданылады. Бастапқыда бұл модель қатты матрица мен жоғары критикалық флюид арасындағы масса тасымалдау процестеріне арналып әзірленген. Алайда оны құру қағидасы - сыртқы масса тасымалдауды $k_f a$ көлемдік коэффициенті арқылы, ал сызықтық тепе-теңдік таралуды h коэффициенті арқылы өрнектеу - сұйықтық экстракциясы процестеріне де табысты қолданылады.

Осы модельге сәйкес процесс екі параметрмен сипатталады:

- $k_f\ a$ – масса тасымалданудың көлемдік коэффициенті, $с^{-1}$;
- h – қатты фаза мен шекаралық қабат арасындағы тепе-теңдік таралуды сипаттайтын өлшемсіз коэффициент.

Сұйық фазадағы мақсатты компонент концентрациясының уақыт бойынша өзгеруі келесі тәуелділікпен сипатталады:

$$C(\tau) = C_{\infty}\left(1 - e^{-k_f a\tau}\right) \quad (1.4)$$

мұнда, C_{∞} – сұйық фазадағы тепе-теңдік концентрациясы, %;

τ – процестің ұзақтығы, с.

Модель тәжірибелік кинетикалық деректерді сызықтандыру әдісі арқылы $k_f\ a$ мәнін анықтауға және оны нақты процесс жағдайларындағы масса тасымалдау қарқындылығын сипаттайтын интегралдық параметр ретінде пайдалануға мүмкіндік береді.

Масса тасымалдау қарқындылығына әсер ететін факторлар. Өсімдік шикізатын экстракциялау кезінде масса тасымалының қарқындылығы бірнеше факторға байланысты. Оларға температура, қысым, экстрагенттің табиғаты, шикізат бөлшектерінің өлшемі, гидродинамикалық режим және фазалардың арақатынасы жатады.

Қолданыстағы зерттеулердегі ғылыми олқылық. Қолданыстағы масса тасымалы модельдері температураның, бөлшек өлшемінің, экстрагент табиғатының және гидродинамикалық режимнің әсерін сипаттайды. Алайда бұл

модельдер экстракциялық жүйеге берілетін газ фазасының әсерін толық ескермейді. Ғылыми әдебиеттерде молекулалық сутектің (H_2) масса тасымалының қарқындылығына әсері туралы жүйелі деректер жеткіліксіз. Сонымен қатар, оның масса тасымалының тиімді көлемдік коэффициентіне $k_f\ a$ әсері толық зерттелмеген. Сондықтан молекулалық сутек қысымын қосымша реттелетін фактор ретінде қарастыру маңызды. Бұл экстракция процесін қарқындатуға арналған масса тасымалының математикалық моделін әзірлеуге негіз болады.

1.2.2 Экстракция процесінің тиімділігіне әсер ететін факторлар

Жүзім қалдықтарынан биобелсенді компоненттерді бөліп алу тиімділігі технологиялық параметрлерге және қолданылатын экстракция әдістеріне байланысты [55]. Экстракция нәтижесіне бірнеше фактор әсер етеді. Олардың негізгілері – экстрагенттің түрі, температура, процесс ұзақтығы және өсімдік шикізатының құрылымдық ерекшеліктері [56–58].

Еріткішті таңдау полифенолды қосылыстарды экстракциялау тиімділігіне тікелей әсер етеді [59]. Полифенолдардың полярлық табиғатына байланысты экстракциялау кезінде көбінесе су-спирт жүйелері қолданылады. Суды органикалық еріткіштермен біріктіру ортаның полярлығын реттеуге және суда еритін әрі полярлығы төмен компоненттердің бөлініп алынуын жақсартуға мүмкіндік береді. Сонымен қатар су өсімдік жасушалары қабырғаларының өткізгіштігін арттырып, масса алмасуды қарқындатады [60].

Экстракциялау кезінде этанол, метанол, ацетон, этилацетат және олардың сулы ерітінділері кеңінен қолданылады [61–66]. B Yilmaz және Toledo [67] зерттеулерінде жүзім дәндерінен процианидиндерді бөліп алу кезінде ацетон - су жүйелерінің ең жоғары тиімділік көрсететіні анықталған. Катехиндерді, эпикатехиндерді және эпигаллокатехиндерді бөліп алуда метанолдың жоғары селективтілігі байқалған [68]. Зерттеу нәтижелері экстракция тиімділігінің температуралық режимге, pH көрсеткішіне және процестің ұзақтығына тәуелді екенін көрсетеді.

Pinelo және т.б. шарап өндірісі қалдықтарынан полифенолдарды этанол, метанол және су арқылы экстракциялау барысында этанолдың өнім шығымын жоғарылататынын, ал метанолдың неғұрлым жоғары селективтілік қамтамасыз ететінін анықтаған [69]. Lafka және т.б. гексанмен алдын ала майсыздандырылған үлгілерден полифенолдарды әртүрлі еріткіштермен экстракциялауды зерттеген. Алынған деректер бойынша 50%-дық сулы этанол ерітіндісі полифенолдардың ең жоғары шығымын және жоғары антиоксиданттық белсенділікті қамтамасыз еткен, ал изопропанол ең төмен нәтижелер көрсеткен. Бұл этанол - су жүйелерінің полярлығы фенолдық қосылыстарды ерітуге анағұрлым қолайлы болуымен түсіндіріледі.

Полифенолды қосылыстарды экстракциялау тиімділігіне еріткіш көлемінің қатты шикізат массасына қатынасы да әсер етеді. Lafka және т.б. [70] зерттеулерінде бұл арақатынасты арттыру концентрация градиентінің сақталуы және еріткішпен жанасу бетінің ұлғаюы есебінен экстракция тиімділігін

жоғарылататыны көрсетілген. Nawaz және т.б. [71] жүзім дәндерінен полифенолдарды бөліп алу кезінде екі сатылы экстракцияның тиімдірек екенін анықтаған. Әдебиеттердегі жинақталған деректерге сәйкес, фенолдық қосылыстардың негізгі бөлігі экстракцияның бір немесе екі сатысында тиімді бөлініп алынады.

Технологиялық параметрлердің әсері туралы негізгі мәліметтер 1.3-кестеде жинақталған.

Кесте 1.3 – Экстракцияның технологиялық параметрлерінің жүзім сығындысынан алынатын фенолдық қосылыстардың шығымына және экстрактілердің антиоксиданттық белсенділігіне әсері

Параметр	Әсер ету механизмі	Оңтайлы мәні	Экстракция шығымына әсері	Дереккөз
Температура	Диффузия жылдамдығы, ерігіштік	60 °C; 70 % этанол; 3,5 % HCl	44,93 мг GAE/г; 22,95 мг CE/г	[72]
Температура	Диффузия жылдамдығы, ерігіштік	Диффузия жылдамдығы, ерігіштік	Диффузия жылдамдығы, ерігіштік	[73]
Қысым	Массаалмасудың қарқындылығын арттыру, еріткіштің шикізатқа енуі	113 °C; 54 % этанол; экстракцияның 3 циклі	50,03 мг GAE/г құрғақ шикізат; 371,00 мкмоль TE/г құрғақ шикізат	[74]
Қысым	Ферменттермен бірлескен әсер	50–200 МПа; ферментативтік өңдеумен үйлестіру	Фенолды қосылыстардың алыну мөлшерінің артуы	[75]
Еріткіш түрі/ полярлығы	Селективтілік және ерігіштік	NADES (холин хлориді + глицерин); 75 °C; 540 с; 430 Вт	41,28 ± 0,64 мг CE/г құрғақ шикізат	[76]
Еріткіш түрі/ полярлығы	Селективтілік және ерігіштік	70 % этанол; 90 °C	68,46 ± 1,03 мг GAE/г құрғақ шикізат	[77]

Температура, экстракция ұзақтығы және ортаның pH көрсеткіші процестің негізгі технологиялық параметрлеріне жатады. Температураның жоғарылауы биобелсенді компоненттердің ерігіштігі мен диффузия коэффициентін арттырады, еріткіштің тұтқырлығы мен беттік керілуін төмендетеді және оның өсімдік материалының құрылымына енуін жеңілдетеді [78]. Алайда температураның 50-60°C аралығынан жоғарылауы полифенолдар тұрақтылығының төмендеуіне әкелуі мүмкін, ал 70°C-тан жоғары температурада антоциандардың ыдырауы байқалады [79]. 60°C температурада және 5 сағаттық экстракция кезінде B2 процианидинінің, катехиннің, галл және кумар қышқылдарының жоғары шығымы тіркелген [80].

Қысым - экстракция процесінің негізгі параметрлерінің бірі. Қысымның жоғарылауы жоғары температураларда еріткіштің сұйық күйде сақталуына

ықпал етеді, экстрагенттің өсімдік шикізатының құрылымына енуін жақсартады және масса тасымалдау процестерін қарқындатады. Инновациялық экстракция технологияларында қысым маңызды рөл атқарады. Оларға жоғары критикалық флюидтік экстракция және қысым жағдайындағы экстракция жатады. Бұл әдістерде қысым бөлініп алынатын қосылыстардың шығымы мен құрамына елеулі әсер етеді. Экстракция кезінде экстрагентте еритін әртүрлі фенолдық қосылыстар бөлініп алынады. Алайда олардың бір бөлігі көмірсулармен, ақуыздармен немесе липидтермен байланысқан күйде болады. Бұл олардың өсімдік матрицасынан бөлініп шығуын қиындатады. Мұндай жағдайда экстрактіні қосымша тазарту қажет болуы мүмкін. Экстрактіні тазарту арқылы балластық заттарды бөліп алып, экстрактінің селективтілігін арттыруға болады. Өсімдік шикізатының құрамы әркелкі болады. Сонымен қатар, биобелсенді компоненттер өсімдік матрицасында әртүрлі орналасады. Сондықтан барлық шикізат түріне бірдей сәйкес келетін әмбебап экстракция әдісі жоқ. Бөліп алу тиімділігін бір, екі немесе үш мәрте экстракциялау, сондай-ақ температуралық және механикалық факторлардың әсері арқылы процесті қарқындату есебінен арттыруға болады. Температура, бөлшектердің өлшемі, ортаның pH көрсеткіші және жанасу ұзақтығы сияқты параметрлерді оңтайландыру нәтижесінде масса тасымалдау жылдамдығының артуы биобелсенді компоненттердің неғұрлым толық бөлініп алынуына ықпал етеді [81].

Әдеби деректерді жинақтап талдауға жүзім сығындысынан фенолдық қосылыстардың шығымына әсер ететін аса маңызды параметрлерге еріткіштің түрі, температура, ортаның pH көрсеткіші және экстракция ұзақтығы жататынын көрсетеді. Сонымен бірге экстракциялық жүйеге енгізілетін газ фазасының, атап айтқанда молекулалық сутектің әсері іс жүзінде зерттелмеген күйінде қалып отыр.

1.2.3 Молекулалық сутектің қасиеттері мен оны экстракция процесінде қолдану мүмкіндіктері

Молекулалық сутек коваленттік байланыспен байланысқан екі сутек атомынан тұратын екі атомды молекула болып табылады. Молекулалық массасының аздығына, тығыздығының төмендігіне және диффузиялық қабілетінің жоғарылығына байланысты H_2 қоршаған ортада жылдам таралып, әртүрлі физикалық тосқауылдар арқылы өте алады. Табиғи жағдайда молекулалық сутек аз мөлшерде кездеседі. Сондықтан технологиялық мақсатта оны арнайы әдістермен өндіреді және бақыланатын жағдайларда қолданады [82].

Молекулалық сутек - түссіз, иіссіз, уытсыз және тез тұтанатын газ. Оның тығыздығы шамамен 0,09 кг/м³, ал қайнау температурасы −252,8 °C құрайды. H_2 молекулаларының өлшемі шағын болғандықтан, оның өту қабілеті жоғары. Сонымен қатар, сутек суда және басқа да сұйық орталарда ери алады. Атмосфералық қысым жағдайында сутектің судағы ерігіштігі шамамен 0,8 мМ (1,6 мг/л) құрайды. Бұл қасиет сұйық орталарды молекулалық сутекпен қанықтыруға мүмкіндік береді. Сондықтан H_2 тамақ өнеркәсібінің әртүрлі технологиялық процестерінде қолданылады [83].

Молекулалық сутектің маңызды ерекшеліктерінің бірі – оның тотықсыздандырғыш қасиеті. Ол белгілі бір жағдайларда тотығу процестерінің қарқындылығын төмендете алады. Сутек селективті антиоксидант ретінде де қарастырылады. Атап айтқанда, H_2 гидроксил радикалдарымен (•OH) әрекеттесе алады. Бұл радикалдар биологиялық жүйелердегі белсенді тотықтырғыштардың бірі болып табылады. Осы қасиеттеріне байланысты молекулалық сутек биологиялық жүйелердегі тотығу процестерін тежеудің перспективалы факторы ретінде зерттелуде [84].

Тамақ өнеркәсібінде молекулалық сутек өнімдердің тұрақтылығын арттыру және сапасын сақтау мақсатында зерттеліп келеді. Құрамында H_2 бар газ қоспалары жеміс-көкөніс өнімдерінің түсі мен антиоксиданттық қасиеттерін сақтауға оң әсер етуі мүмкін. Мысалы, алма мен өрікті кептіру кезінде $H_2/N_2/CO_2$ газ қоспасы қолданылған. Зерттеу нәтижелері бұл қоспаның өнімдердің антиоксиданттық белсенділігін сақтауға ықпал еткенін көрсетті. Ал құлпынайды құрамында сутек бар газ ортасында сақтау оның түсін, құрылымын және сақтау кезіндегі тұрақтылығын жақсартқан [85].

Молекулалық сутек жоғары өту қабілетімен және антиоксиданттық қасиеттерімен ерекшеленеді. Оның тиімділігі тағам технологияларында жүргізілген зерттеулерде көрсетілген. Бұл қасиеттер H_2-ні өсімдік шикізатынан, соның ішінде жүзім қалдықтарынан биобелсенді компоненттерді бөліп алу процесін қарқындатудың перспективалы факторы ретінде қарастыруға негіз болады. Алайда молекулалық сутектің экстракция кинетикасына және масса тасымалының тиімді көлемдік коэффициентіне $k_f a$ әсер ету заңдылықтары әлі толық зерттелмеген.

1.3 Құнды компоненттерді экстракциялау әдістерін жіктеу және талдау

Өсімдік шикізатынан биобелсенді компоненттерді экстракциялау – күрделі технологиялық процесс. Экстракция әдістері әртүрлі белгілер бойынша жіктеледі. Бұл жіктеу қолайлы әдісті және оны жүргізу жағдайларын таңдауға мүмкіндік береді.

Қазіргі уақытта экстракцияның көптеген әдістері әзірленген. Олар әсер ету механизмі, қолданылатын еріткіштер, процесс ұзақтығы және бөліп алу тиімділігі бойынша ерекшеленеді. Экстракция әдісін таңдау шикізаттың қасиеттеріне және бөлініп алынатын қосылыстардың ерекшеліктеріне байланысты. Сонымен қатар, алынатын экстрактінің сапасына қойылатын талаптар да ескеріледі.

Процесті ұйымдастыру тәсілі бойынша экстракция мерзімді және үздіксіз болып бөлінеді. Мерзімді экстракцияда шикізат пен еріткіштің жанасуы белгілі бір циклдер арқылы жүзеге асады. Мұндай әдістерге мацерация, перколяция және Сокслет әдісімен экстракциялау жатады. Ал үздіксіз экстракцияда шикізат пен экстрагенттің өзара әрекеттесуі үзіліссіз жүреді. Үздіксіз экстракцияға қарсы ағынды және роторлы-пульсациялық аппараттарда жүргізілетін процестер жатады.

Шикізатқа әсер ету түрі бойынша әдістер масса тасымалдауды қосымша қарқындатусыз жүргізілетін классикалық және бөліп алу процесін жеделдетіп, оның тиімділігін арттыру үшін заманауи технологиялар қолданылатын инновациялық әдістерге бөлінеді. Инновациялық әдістерде ультрадыбыстық, микротолқынды сәулелену, жоғары қысым немесе жоғары критикалық флюидтер қолданылады.

Экстрагенттің агрегаттық күйі бойынша сұйықтық экстракциясы (су, этанол, метанол, ацетон және олардың қоспалары) және процестің жоғары селективтілігі мен экологиялық қауіпсіздігін қамтамасыз ететін жоғары критикалық флюидтік экстракция (мысалы, көмірқышқыл газымен экстракциялау) ажыратылады.

Масса тасымалдау механизмі бойынша заттар концентрация градиенті есебінен тасымалданатын диффузиялық процестер; араластыру немесе экстрагент қозғалысы арқылы күшейтілетін конвективтік процестер; биобелсендікомпоненттердің барынша жоғары шығымын қамтамасыз ету үшін диффузия мен конвекцияны біріктіретін аралас процестер деп ажыратылады.

1.3.1 Құнды компоненттерді экстракциялаудың классикалық әдістері

Еріткіштерді қолдануға негізделген экстракциялаудың классикалық әдістері өсімдік шикізатынан биобелсенді компоненттерді өнеркәсіптік жолмен бөліп алуда кеңінен қолданылатын тәсілдер болып қала береді. Классикалық экстракция әдістерінің бірнеше шектеуі бар. Олардың негізгі кемшіліктерінің бірі – процесс ұзақтығының көп болуы. Сонымен қатар, гидролиз және тотығу процестері кезінде биобелсенді компоненттердің бір бөлігі жоғалуы мүмкін. Бұл әдістерде органикалық еріткіштер де көп мөлшерде қолданылады. Олардың кейбірі қоршаған ортаға теріс әсер етуі мүмкін [86–90]. Экстракцияның көптеген әдістерінде масса алмасуды қарқындату үшін жылумен өңдеу қолданылады. Алайда жоғары температура термолабильді қосылыстардың ыдырау қаупін арттырады. Сонымен қатар, жылумен өңдеу көп энергияны қажет етеді [91]. Зерттеу нәтижелері бойынша, кейбір экстракциялық процестер үшін рационалды температура 60–70 °C аралығында болады. Бұл жағдайда фенолдық қосылыстар мен жасушалық матрица арасындағы байланыстар үзіледі және липопротеиндердің коагуляциясы жүреді.

Қатты фаза – сұйықтық жүйесіндегі классикалық экстракция әдістеріне мацерация және Сокслет әдісімен экстракциялау жатады. Ғылыми зерттеулерде қатты фазадан сұйық фазаға экстракциялау жүзім сығындысынан полифенолдарды бөліп алудың негізгі әдістерінің бірі ретінде қарастырылады [92]. Бұл процестің тиімділігі бірнеше факторға байланысты. Олардың қатарына экстрагенттің түрі, шикізат бөлшектерінің өлшемі, температура, жанасу ұзақтығы және ортаның қышқылдану дәрежесі жатады [93]. Фенолдық қосылыстардың жоғары ерігіштігін қамтамасыз ететін су-спирт қоспалары (этанол, метанол) мен ацетон жиі қолданылады [94]. Қарапайымдылығы мен әмбебаптығына байланысты бұл әдіс аналитикалық және өнеркәсіптік тәжірибедегі негізгі тәсілдердің бірі болып қала береді [95].

1.4-кестеде жүзім шикізатынан фенолдық қосылыстарды, антоциандар мен полифенолдарды бөліп алу үшін классикалық әдістерде қолданылатын экстракция жағдайларының мысалдары келтірілген. Оларға мацерация, Сокслет әдісімен экстракциялау, араластырып экстракциялау, ферментативтік экстракция және қатты фазалық дисперсия әдістері жатады. Деректер еріткіштің түрі, өңдеу жағдайлары және биоактивті заттардың мақсатты класы бойынша жүйеленген.

Кесте 1.4 – Жүзім шикізатынан биобелсенді заттарды классикалық әдістермен экстракциялау жағдайлары

Экстракция шарттары	Еріткіш	Биобелсенді компоненттер	Дереккөз
Статикалық мацерация (18–20 °C, N_2 атмосферасында) және Сокслет әдісімен экстракциялау (60–75 °C, 28800с)	Метанол, этилацетат, KOH сулы ерітіндісі (3 %)	Фенолды қосылыстардың жалпы мөлшері	[96]
Араластыру арқылы мацерациялау, 900 с	Метанол/ацетон/су (6:3:1), 0,1 % HCl қосылған; арақатынасы 5,5:1	Фенолды қосылыстар	[97]
Араластыру арқылы мацерациялау, 7200с	Метанол (0,1 % HCl), арақатынасы 20:1	Полифенолдар	[98]
Мерзімді әрекетті экстракциялау, шайқау арқылы, 1800с	Метанол немесе 2 % HCl қосылған метанол, арақатынасы 10:1	Полифенолдар	[99]
Үздіксіз араластыру арқылы мацерациялау, 14400с, 25 °C	Метанол (1 % 1 н HCl), арақатынасы 6:1	Фенолды қосылыстар	[100]
Үздіксіз араластыру арқылы мацерациялау, 3600с, 60 °C	60 % этанол, арақатынасы 4:1	Фенолды қосылыстар	[101]
Мацерациялау, 3600с, 4 °C	Метанол (0,1 % HCl), арақатынасы 50:1	Фенолды қосылыстар	[102]
Классикалық мацерациялау, шайқау арқылы, 28 немесе 60 °C, 18000с	Этанол немесе этилацетат пен су қоспасы (9:1), арақатынасы 4:1	Полифенолдар	[103]
Мерзімді әрекетті экстракциялау, шайқау арқылы, 25–50 °C, 1800с	Метанол, 96 % этанол, дистилденген су, арақатынасы 1:1–5:1	Фенолды қосылыстар	[104]
Классикалық мацерациялау, бөлме температурасында 3600с	50 % метанол және 70 % ацетон	Фенолды қосылыстар	[105]

Мацерация қарапайымдылығымен, құнының төменділігімен және эфир майлары мен биобелсенді заттарды бөліп алу үшін қолдануға қолайлылығымен сипатталады. Процесс еріткішті таңдау және қосудан басталады, одан кейін өсімдік материалы ұсақ бөлшектерге дейін майдаланады. Бұл еріткішпен жанасу бетінің ауданын арттырып, экстракция процесін жақсартады. Сұйық фаза бөлініп алынады, ал қалдық сығынды еріткішті барынша толық бөліп алу мақсатында

престеледі. Шайқауды мерзімді түрде жүргізу материал бетіне жанасатын еріткіш қабатының жаңаруына ықпал етіп, диффузия тиімділігін арттырады [106].

Сокслет әдісімен экстракциялау шикізатты жаңа әрі қыздырылған еріткішпен бірнеше рет шаюды қарастырады, бұл биоблесенді компоненттердің неғұрлым қарқынды еруін қамтамасыз етеді [107]. Мацерациямен салыстырғанда бұл әдіс процесс ұзақтығы мен энергия шығынын азайтады, сондықтан экономикалық тұрғыдан тиімді болып саналады. Сокслет әдісімен экстракциялау әдетте мерзімді режимде жүргізіледі, алайда орта және ірі ауқымда үздіксіз өңдеуді ұйымдастыруға да болады [108]. Бастапқыда липидтерді бөліп алуға арналған бұл технология қазіргі уақытта биобелсенді компоненттердің кең ауқымын экстракциялау үшін қолданылады[109] . Термолабильді заттарды қоспағанда, Сокслет әдісі басқа классикалық әдістермен салыстырғанда жоғары тиімділік көрсетеді. Өнеркәсіптік өндірісте бұл әдістің бірқатар артықшылықтары бар. Ол ультрадыбыстық, микротолқынды сәулелену және жоғары критикалық флюидтік экстракция сияқты инновациялық әдістермен салыстырғанда нәтижелердің жақсы қайталанымдылығымен ерекшеленеді. Сонымен қатар, алынған экстрактілерді одан әрі өңдеуге қолайлы.

Механикалық престеу, әсіресе суықтай сығу, майларды бөліп алудың классикалық әдістерінің бірі болып табылады. Бұл процесс төмен температурада жүргізіледі. Сондықтан шикізат құрамындағы термолабильді қосылыстардың сақталуына мүмкіндік береді. Әдістің негізгі артықшылықтары – экологиялық қауіпсіздігі және органикалық еріткіштерді қажет етпеуі. Ол тамақ және косметика өнеркәсібінде кеңінен қолданылады. Алайда бұл әдіспен алынатын майдың шығымы салыстырмалы түрде төмен. Сондықтан шикізатты алдын ала дайындау маңызды. Дайындау кезеңінде кептіру, ұсақтау, термиялық немесе микротолқынды сәулелену әдістері қолданылады [110].

Гидродистилляция және бумен дистилляциялау ұшқыш компоненттерді бөліп алудың классикалық әдістеріне жатады. Бұл әдістер су буының әсерінен компоненттердің буланууына және кейіннен конденсациялануына негізделген. Процесс әдетте 100 °C-қа жуық температурада жүргізіледі. Мұндай температура термолабильді қосылыстардың ыдырауын белгілі бір дәрежеде шектеуі мүмкін. Алайда ұзақ уақыт жылумен өңдеу олардың термиялық ыдырауы мен гидролиздену қаупін арттырады. Соның нәтижесінде алынатын экстрактілердің химиялық құрамы өзгеріп, биологиялық белсенділігі төмендеуі мүмкін. Гидродистилляция мен бумен дистилляциялау өнеркәсіпте әлі де кеңінен қолданылады. Бұл әдістердің технологиясы жақсы меңгерілген және қолданылатын қондырғылардың құрылымы салыстырмалы түрде қарапайым. Сонымен қатар, оларды өндірістік ауқымда қолдануға болады. Алайда жүзім қалдықтарынан ұшпайтын полифенолдық қосылыстарды бөліп алу үшін бұл әдістердің тиімділігі төмен. Сондықтан олардың осы мақсатта қолданылуы шектеулі [111,112].

Экстракциялаудың классикалық әдістері өсімдік шикізатынан биобелсенді компоненттерді бөліп алу үшін кеңінен қолданылады. Бұл әдістер жақсы

зерттелген және жүзім сығынды қалдықтарын қайта өңдеуде де пайдаланылады. Олардың негізгі артықшылықтары – қарапайымдылығы мен әртүрлі шикізат түрлеріне қолдану мүмкіндігі. Алайда классикалық әдістердің бірқатар кемшіліктері бар. Экстракция нәтижесі температураға, процесс ұзақтығына және еріткіштің түріне байланысты өзгереді. Көп жағдайда экстракция ұзақ уақыт жүргізіледі және органикалық еріткіштер көп мөлшерде жұмсалады. Сонымен қатар, энергия шығыны жоғары болуы мүмкін. Жоғары температура термолабильді қосылыстардың ыдырау қаупін арттырады. Аталған шектеулер экстракцияның заманауи «жасыл» технологияларын қолданудың маңыздылығын көрсетеді. Сондықтан экстракция процесін қарқындататын әдістерді әзірлеу және технологиялық параметрлерді оңтайландыру өзекті болып табылады.

1.3.2 Құнды компоненттерді экстракциялаудың инновациялық әдістері

Экстракциялаудың инновациялық әдістері классикалық тәсілдерге балама болып табылады. Олар биобелсенді компоненттерді бөліп алу тиімділігін арттыруға бағытталған. Сонымен қатар, бұл әдістер энергия шығынын азайтуға және органикалық еріткіштерді пайдалануды қысқартуға мүмкіндік береді.

Инновациялық әдістердің бірнеше артықшылығы бар. Олар органикалық еріткіштерді аз мөлшерде қолдануға немесе оларды мүлдем пайдаланбауға мүмкіндік береді. Сонымен қатар, өңдеу ұзақтығы мен температурасын төмендетуге, масса алмасуды қарқындатуға және экстракт шығымын арттыруға ықпал етеді. Бұл соңғы өнімнің сапасын жақсартуға мүмкіндік береді [113]. Қазіргі зерттеулерде субкритикалық су, импульстік электр өрістері, жоғары қысыммен өңдеу және жоғары кернеулі электр разрядтары кеңінен қарастырылады. Бұл әдістер өсімдік шикізатынан екіншілік метаболиттерді тиімді бөліп алуға мүмкіндік береді. Әсіресе фенолдық қосылыстарды экстракциялауда олардың тиімділігі көрсетілген. Мұндай әдістерді жүзім қалдықтары мен жанама өнімдерін қайта өңдеу кезінде де қолдануға болады [114].

M. Corrales және т.б. [115] жүзімнің жанама өнімдерінен биобелсенді компоненттерді бөліп алудың заманауи технологияларын зерттеген. Олар жасушалық құрылымның бұзылуына ықпал ететін әдістерді шамамен 70 °C температурамен үйлестіруді қарастырған. Зерттеу авторлары мұндай тәсілдің экономикалық және экологиялық артықшылықтарын атап өткен. Бұл оны тамақ өнеркәсібінде қолданудың перспективалы бағыттарының бірі ретінде қарастыруға негіз болады.

Ультрадыбыстық экстракция кезінде сұйық ортада кавитация құбылысы жүреді. Ультрадыбыстық толқындардың әсерінен сұйықтықта көпіршіктер пайда болып, кейін жарылып жойылады. Бұл кезде жергілікті қысым мен температура күрт өзгереді. Соның нәтижесінде биобелсенді компоненттердің масса тасымалы жылдамдайды [116]. Қатты шикізат бөлшектерінің бетіне жақын жерде кавитацияның әсері күштірек байқалады. Ол бөлшектердің эрозиясына және жасушалық құрылымның бұзылуына ықпал етеді. Нәтижесінде қатты және сұйық фазалардың жанасу ауданы ұлғаяды. Бөлшектер өлшемінің кішіреюі де

масса тасымалын жеңілдетеді. Сондықтан ультрадыбыстық экстракция классикалық әдістермен салыстырғанда процесс ұзақтығын едәуір қысқартуға мүмкіндік береді [117]. Жоғары қуатты ультрадыбысты (18–40 кГц) қолдану жасуша қабырғаларының бұзылуына ықпал етеді. Бұл экстрагенттің жасуша ішіне енуін жеңілдетеді және жасушаішілік қосылыстардың бөлініп шығуын жылдамдатады [118]. Ультрадыбыстық экстракция полифенолдарға бай өсімдік экстрактілерін алу үшін кеңінен қолданылады. Мұндай экстрактілер жоғары антиоксиданттық белсенділігімен ерекшеленеді [119,120].

Микротолқынды экстракция электромагниттік сәулеленудің (300 МГц–300 ГГц) әсерінен экстрагент пен өсімдік шикізатындағы қалдық ылғалдың қызуына негізделген. Қыздыру екі механизм арқылы жүреді. Біріншісі – полярлы молекулалардың дипольдік айналуы, екіншісі – иондық өткізгіштік. Бірінші жағдайда молекулалар айнымалы электр өрісінің әсерінен бағытын өзгертеді. Ал екінші жағдайда иондардың қозғалысы нәтижесінде жылу бөлінеді. Қыздыру тиімділігі материалдар мен еріткіштердің диэлектрлік қасиеттеріне байланысты [121,122].

Микротолқынды экстракцияны кептірілген өсімдік шикізатына да қолдануға болады. Себебі кептіруден кейін өсімдік жасушаларында белгілі бір мөлшерде ылғал сақталады. Микротолқындардың әсерінен бұл ылғал қызады және буланады. Түзілген бу жасуша ішінде қысымның жоғарылауына әкеледі. Нәтижесінде жасуша қабырғалары бұзылып, фитохимиялық компоненттердің бөлініп шығуы жеңілдейді. Классикалық әдістермен салыстырғанда микротолқынды қыздыру өсімдік матрицасының ішкі бөліктерінде де жылудың бөлінуін қамтамасыз етеді. Бұл шикізаттың жылдам қызуына ықпал етеді. Соның нәтижесінде биобелсенді компоненттерді бөліп алу тиімділігі артуы мүмкін [123,124].

Таза су экстрагент ретінде қолданылған кезде қысымдағы сұйықтықпен экстракциялау әдісі субкритикалық сумен экстракциялау деп аталады. Бұл әдіс аса қыздырылған сумен немесе қысымдағы ыстық сумен экстракциялау деген атаулармен де белгілі [125]. Қалыпты жағдайда судың полярлығы мен диэлектрлік өтімділігі жоғары болады. Бұл оның молекулалары арасындағы сутектік байланыстарға байланысты. 25 °C температурада судың диэлектрлік өтімділігі ε = 80 құрайды. Сондықтан судың полярлығы төмен органикалық қосылыстарды еріту қабілеті шектеулі. Температура жоғарылаған сайын судың физикалық қасиеттері өзгереді. Оның беттік керілуі, тұтқырлығы және диэлектрлік өтімділігі төмендейді. Сонымен қатар, диффузиялық қасиеттері жақсарады. Қысымды тиісті деңгейде ұстап тұру судың буланууына жол бермейді. Бұл суды сұйық күйінде сақтап, жоғары температураға дейін қыздыруға мүмкіндік береді. 250 °C температурада және 5 МПа қысымда судың диэлектрлік өтімділігі 27-ге дейін төмендейді. Бұл көрсеткіш метанолдың (ε = 33) және этанолдың (ε = 24) диэлектрлік өтімділігіне жақын. Осындай жағдайда судың еріткіш ретіндегі қасиеттері органикалық еріткіштерге ұқсайды. Нәтижесінде полярлығы төмен қосылыстардың ерігіштігі артып, оларды экстракциялау мүмкіндігі кеңейеді [126].

Еріткішпен жеделдетілген экстракциялау. Бұл әдісте су мен органикалық еріткіштердің қыздырылған қоспалары қолданылады. Экстракция жоғары қысым жағдайында жүргізіледі. Қысым еріткіштің қайнауын болдырмайды және оны сұйық күйінде сақтайды. Процесс 50–200 °C температурада және 10–14 МПа қысымда жүреді. Мұндай жағдайлар экстрагенттің өсімдік матрицасына терең енуіне мүмкіндік береді [127,128]. Температура жоғарылаған сайын еріткіштің еріту қабілеті артады. Сонымен қатар, оның тұтқырлығы мен беттік керілуі төмендейді. Бұл экстрагенттің шикізатқа енуін жеңілдетеді және масса тасымалын жылдамдатады [129,130]. Экстракция динамикалық режимде жүргізіледі. Алдымен еріткіш шикізат үлгісі орналасқан колонка арқылы үздіксіз айдалады. Одан кейін алынған экстракт қабылдағышқа жіберіледі. Экстракция циклі аяқталған соң камера азотпен үрленеді. Бұл еріткіштің қалдықтарын шығаруға мүмкіндік береді [131,132].

Жоғары кернеулі электр разрядтары әдісі термиялық емес технологияларға жатады. Бұл әдіс өсімдік шикізатынан суда еритін заттарды бөліп алу процесін қарқындату үшін қолданылады [133–135]. Әдістің жұмыс істеу принципі сұйықтыққа батырылған екі электродтың арасында электр разрядының пайда болуына негізделген. Жоғары кернеулі электр өрісінің әсерінен стример деп аталатын разряд арналары түзіледі. Олар электрондардың қарқынды қозғалысы нәтижесінде пайда болып, сұйық ортада таралады. Электр разряды кезінде соққы толқындары, қарқынды кавитация және сұйықтықтың турбулентті қозғалысы пайда болады. Бұл құбылыстар өсімдік шикізатына механикалық әсер етіп, оның бөлшектерін ұсақтайды және жасуша қабырғаларының бұзылуына ықпал етеді. Нәтижесінде жасуша ішінде орналасқан биобелсенді заттардың сұйық ортаға бөлініп шығуы жеңілдейді, соның есебінен экстракция тиімділігі мен алынатын экстракт мөлшері артады [136].

Импульстік электр өрістері әдісі термиялық емес технологияларға жатады. Бұл әдіс өсімдік шикізатынан биобелсенді компоненттерді бөліп алу процесін қарқындату үшін қолданылады [137]. Өңделетін материал екі электродтың арасына орналастырылады. Оған жоғары кернеулі қысқа электр импульстері беріледі. Импульстердің ұзақтығы микросекундтармен өлшенеді. Электр өрісінің әсерінен потенциалдар айырымы критикалық мәнге жетеді. Соның нәтижесінде электропорация құбылысы пайда болады. Электропорация – жасуша мембранасында электрлік әсерден кеуектердің түзілуі және оның өткізгіштігінің артуы [138]. Өңдеу қарқындылығы мен ұзақтығына байланысты мембранада түзілген кеуектер қайтымды немесе қайтымсыз болуы мүмкін. Бұл кезде жасуша қабырғаларының тұтастығы сақталуы мүмкін. Сондықтан жасушаішілік компоненттерді өсімдік ұлпасын толық бұзбай бөліп алуға болады. Мұндай әсер биобелсенді компоненттерді сақтау үшін маңызды [139] , [140].

Импульстік омдық қыздыру кезінде материал екі электродтың арасына орналастырылады. Оған айнымалы немесе импульстік электр кернеуі беріледі. Электр энергиясы материалдың ішінде жылуға айналады. Соның нәтижесінде материал қызады. Бұл әдіс электрлік және жылулық әсерлерді біріктіреді.

Мұндай өңдеу әртүрлі өсімдік матрицаларынан биобелсенді компоненттерді бөліп алу тиімділігін арттырады [141].

Электрлік және жылулық әсерлер бірін-бірі күшейтеді. Олардың бірлескен әсері жасуша мембраналарын классикалық қыздыру әдістерімен салыстырғанда төмен температурада зақымдауға мүмкіндік береді. Сонымен қатар, қолданылатын электр өрісінің кернеулігі термиялық емес өңдеу әдістеріндегі мәндерден төмен болады. Бұл жабдыққа қойылатын талаптарды азайтуға және энергия тиімділігін арттыруға мүмкіндік береді [142].

Жоғары критикалық флюидтік экстракция температурасы мен қысымы критикалық мәндерден жоғары болатын заттарды қолдануға негізделген. Мұндай жағдайда флюидтер ерекше қасиеттерге ие болады. Олар газдарға тән жоғары диффузиялық қабілет пен сұйықтықтарға тән жоғары еріту қабілетін біріктіреді. Жоғары критикалық экстракцияда ең көп қолданылатын флюид – көмірқышқыл газы. Ол уытсыз, химиялық тұрғыдан инертті және экономикалық жағынан қолжетімді. CO_2-нің критикалық температурасы 31 °С, ал критикалық қысымы 7,4 МПа құрайды. Бұл жағдайларға зертханалық және өнеркәсіптік қондырғыларда салыстырмалы түрде оңай қол жеткізуге болады. Сондықтан CO_2 жоғары критикалық экстракцияда кеңінен қолданылады [143,144] . Экстракция кезінде температура мен қысымды өзгерту арқылы процестің селективтілігін реттеуге болады. Бұл мақсатты компоненттердің мөлшері жоғары экстрактілер алуға мүмкіндік береді [145]. Алайда CO_2 полярсыз еріткіш болып табылады. Сондықтан оның полярлы фенолдық қосылыстарды еріту қабілеті шектеулі. Мұндай қосылыстар жүзім сығындысының құрамында кездеседі. Оларды тиімді бөліп алу үшін экстрагентке модификаторлар қосылады. Көбінесе осы мақсатта этанол қолданылады. Этанол CO_2 негізіндегі экстрагенттің еріту мүмкіндігін кеңейтеді. Нәтижесінде полярлы қосылыстардың бөлініп шығуы жақсарып, экстракция тиімділігі артады [146].

Инфрақызыл сәулемен экстракциялау еріткішті инфрақызыл шам арқылы қыздыруға негізделген. Еріткіш өсімдік шикізатымен тікелей жанасады. Қыздыру нәтижесінде жасуша қабырғалары бұзылып, жасушаішілік заттар бөлініп шығады. Классикалық әдістермен салыстырғанда инфрақызыл сәулелену биобелсенді компоненттердің қатты матрицадан еріткішке өтуін жылдамдатады. Сонымен қатар, олардың диффузиясын жақсартады [147]. Бұл әдістің бірнеше артықшылығы бар. Оны қолдану қарапайым және иондаушы сәулелену пайдаланылмайды. Сондай-ақ микротолқынды экстракциямен салыстырғанда шығыны төмен. Инфрақызыл шамның сәулелену спектрі көптеген еріткіштердің сәулені жұту спектріне сәйкес келеді. Сондықтан еріткішті қоршаған ортаны алдын ала қыздырмай-ақ тиімді қыздыруға болады. Инфрақызыл сәулеленудің қуаты артқан сайын экстракт шығымы да жоғарылайды. Бұл әдіс өсімдік шикізатынан температураға сезімтал қосылыстарды бөліп алу үшін перспективалы болып саналады [148].

Ферментативтік экстракция экологиялық таза әдістердің бірі болып табылады. Бұл әдіс уытты органикалық еріткіштерді қолдануды қажет етпейді. Оның негізгі принципі өсімдік жасушаларының қабырғаларын ферменттердің

көмегімен ыдыратуға негізделген. Нәтижесінде жасушаішілік заттар босап, экстрагентке өтеді [149]. Жасуша қабырғаларын ыдырату үшін әртүрлі ферменттер қолданылады. Оларға танназа, пектиназа, гемицеллюлаза және целлюлаза жатады. Сонымен қатар, пектинлиаза, полигалактуроназа және пектинметилэстераза сияқты ферменттерден тұратын кешендер пайдаланылады. Бұл әдіс алма қабығынан, қара қарақат сығындысынан және жүзім қабығынан полифенолдық қосылыстарды бөліп алу кезінде тиімді қолданылған [150]. Фермент пен субстрат өзара әрекеттескен кезде фермент-субстрат кешені түзіледі. Осы кезде субстратқа механикалық әсер ету гидролиздік реакцияларды белсендіреді. Бұл экстракция процесін жылдамдатады [151]. Ферментативтік экстракция биобелсенді компоненттерді тиімді бөліп алуға мүмкіндік береді. Сонымен қатар, олардың биобелсенді қасиеттерін сақтауға ықпал етеді.

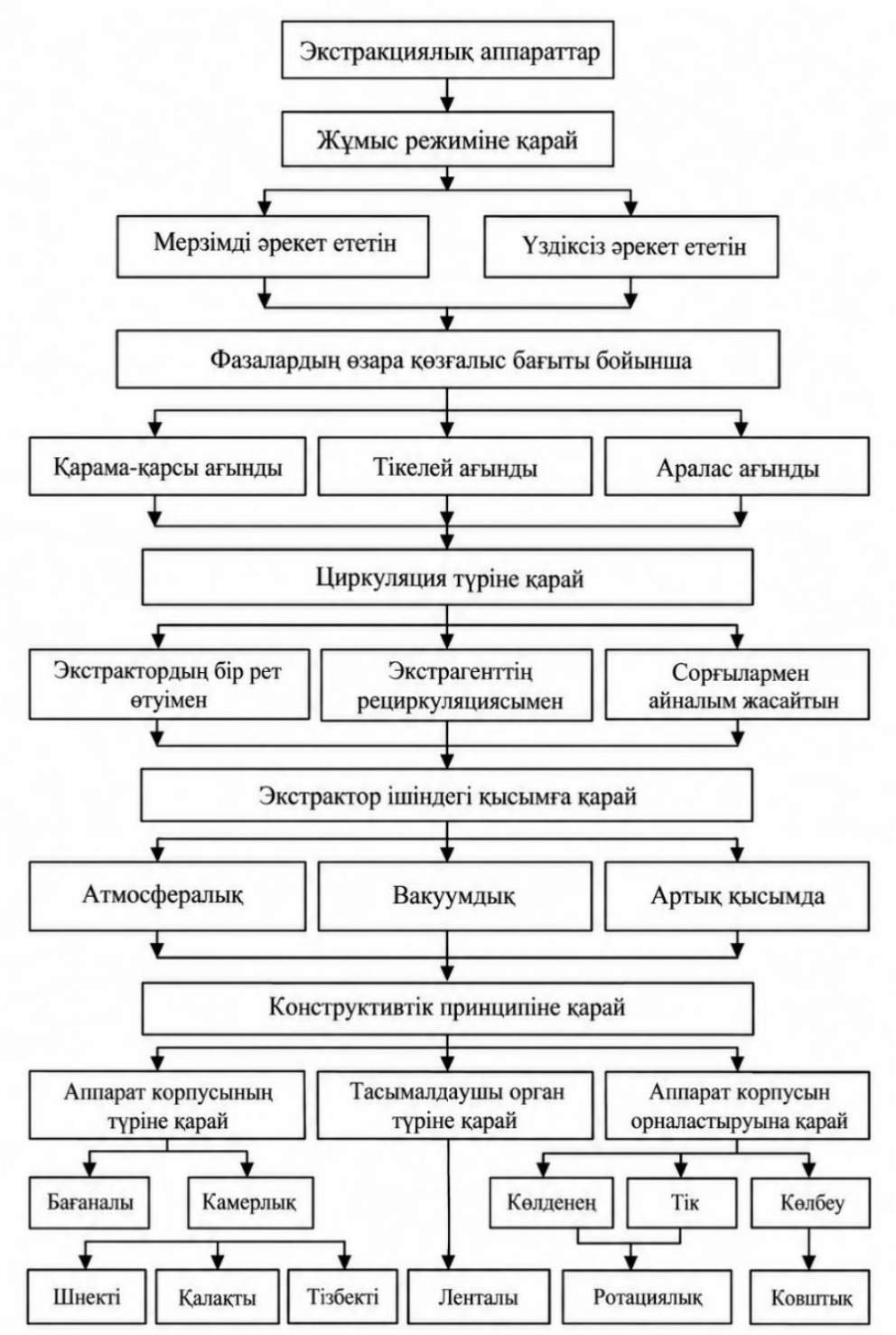
Сутекпен байытылған еріткіштермен экстракциялау – соңғы жылдары зерттеушілердің назарын аударған жаңа «жасыл» әдістердің бірі. Бұл әдісте молекулалық сутекпен қанықтырылған су немесе органикалық еріткіштер қолданылады. Әдіс күрделі жабдықты қажет етпейді. HRS әдісінің тиімділігі бірнеше фактормен байланысты деп есептеледі. Біріншіден, сутек еріткіштің физика-химиялық қасиеттеріне әсер етуі мүмкін. Екіншіден, H_2 антиоксиданттық қасиетке ие және экстракцияланатын қосылыстарды тотығудан қорғауға ықпал етуі мүмкін. Әртүрлі өсімдік шикізаттарына жүргізілген зерттеулер HRS әдісінің тиімділігін көрсетті. Классикалық әдістермен салыстырғанда фенолдық қосылыстардың, флавоноидтар мен антоциандардың шығымы едәуір артқан [152].

Экстракция әдісін таңдау бірнеше факторға байланысты. Олардың қатарына өңделетін шикізаттың түрі, мақсатты қосылыстардың қасиеттері және соңғы өнімнің сапасына қойылатын талаптар жатады. Заманауи «жасыл» технологиялар биобелсенді компоненттерді жоғары тиімділікпен бөліп алуға мүмкіндік береді. Сонымен қатар, олар қоршаған ортаға түсетін жүктемені азайтуға бағытталған. Сондықтан бұл технологиялар тамақ және фармацевтика өнеркәсібінде қолдану үшін перспективалы болып саналады.

1.4 Экстракциялық жабдықтарды жіктеу және талдау

Жүзім сығындысынан биобелсенді компоненттерді бөліп алу тиімділігі бірнеше факторға байланысты. Оларға экстракция процесінің технологиялық параметрлері және экстракциялық қондырғының конструкциялық ерекшеліктері жатады. Қондырғының конструкциясы қатты және сұйық фазалардың жанасуына, сондай-ақ масса тасымалдаудың қарқындылығына әсер етеді. Экстракторлардың конструкциялары әртүрлі болады. Оларды таңдау шикізаттың физика-химиялық қасиеттеріне, фазалардың қозғалу ерекшеліктеріне және жұмыс режиміне байланысты. Сонымен қатар, алынатын өнімнің сапасына қойылатын талаптар да ескеріледі.

1.4-суретте экстракциялық жабдықтардың жіктелуі көрсетілген. Олар жұмыс режимі, фазалардың өзара қозғалу бағыты, экстрагенттің айналым тәсілі, жұмыс қысымы және конструкциялық орындалуы бойынша жіктеледі.



Сурет 1.4 – Экстракциялық жабдықтардың жіктелуі

Жұмыс режиміне қарай экстракторлар мерзімді және үздіксіз әрекетті болып бөлінеді. Мерзімді әрекетті экстракторларда технологиялық операциялар бірінен кейін бірі орындалады. Алдымен шикізат тиеліп, экстрагент беріледі. Одан кейін экстракция процесі жүргізіледі. Процесс аяқталған соң алынған өнім түсіріледі. Мұндай экстракторлар зертханалық зерттеулер мен шағын өндіріс үшін қолайлы. Алайда жүзім сығындысын өнеркәсіптік өңдеу кезінде олардың

өнімділігі жұмыс циклінің ұзақтығына байланысты шектелуі мүмкін. Үздіксіз әрекетті экстракторлар шикізат пен экстрагенттің тұрақты берілуін қамтамасыз етеді, бірақ фазалардың қозғалысын ұйымдастырудың және технологиялық параметрлерді бақылаудың күрделі жүйесін қажет етеді [153].

Фазалардың өзара қозғалу бағыты бойынша экстракциялық аппараттар тура ағынды, қарсы ағынды және аралас болып бөлінеді. Процесті қарсы ағынды ұйымдастыру аппараттың бүкіл ұзындығы бойынша масса тасымалдаудың қозғаушы күшін сақтауға мүмкіндік береді, бұл мақсатты компоненттердің неғұрлым толық бөлініп алынуына ықпал етеді. Экстрагенттің айналым сипаты бойынша экстрагент бір рет өтетін аппараттар, рециркуляциялық аппараттар және бүркіп суару жүйелері болып ажыратылады.

Жұмыс қысымы экстракциялық жабдықтарды жіктеудің маңызды белгісі болып табылады. Осы параметр бойынша экстракциялық жабдықтар атмосфералық қысымда, вакуум жағдайында және артық қысыммен жұмыс істейтін аппараттар бөліп бөлінеді. Қысымы реттелетін герметикалық камераларды қолдану газ ортасын бақылауға және экстрагенттің өсімдік шикізатымен өзара әрекеттесуінің белгіленген жағдайларын қалыптастыруға мүмкіндік береді.

Конструкциялық орындалуы бойынша экстракциялық жабдықтар колонналық, камералық, шнекті, таспалы және ротациялық болып бөлінеді. Қондырғының конструкциясын таңдау өңделетін шикізаттың қасиеттеріне байланысты. Сонымен қатар, масса тасымалының қажетті қарқындылығы мен технологиялық процесті жүргізу жағдайлары ескеріледі.

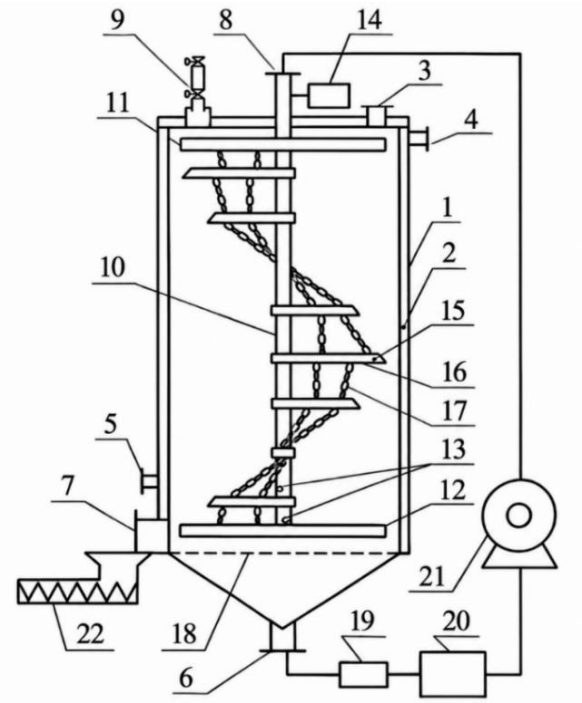
Жүзім сығындысын өңдеу кезінде шикізаттың құрылымына ерекше назар аударылады. Оның құрамы біркелкі емес және қабық пен дәндерден тұрады. Сонымен қатар, кейбір биобелсенді компоненттер жоғары температура мен тотығу әсеріне сезімтал болады. Сондықтан экстракция процесінің параметрлерін реттеу маңызды. Оларға қысым, температура, өңдеу ұзақтығы және фазалардың жанасу жағдайлары жатады. Осы параметрлерді басқаруға мүмкіндік беретін герметикалық экстракциялық қондырғыларды әзірлеу перспективалы бағыттардың бірі болып табылады.

1.4.1 Экстракциялық жабдықтардың дәстүрлі түрлері

Классикалық экстракциялық жабдықтарға мерзімді әрекетті аппараттар жатады. Олар өсімдік шикізатынан мақсатты компоненттерді дәстүрлі әдістермен бөліп алу үшін қолданылады. Мұндай әдістерге мацерация, перколяция және Сокслет әдісімен экстракциялау жатады. Қазіргі уақытта экстракцияның заманауи технологиялары кеңінен дамып келеді. Соған қарамастан классикалық жабдықтарда маңызды. Олардың конструкциясы салыстырмалы түрде қарапайым және пайдалану сенімділігі жоғары. Сонымен қатар, олар өсімдік шикізатының әртүрлі түрлерін өңдеуге мүмкіндік береді.

Экстракция процесінің тиімділігін арттыруға арналған жабдықтардың бірі 1.5-суретте көрсетілген. Оның негізгі бөлігі – бу жейдесімен жабдықталған тік корпус. Корпустың ішінде көлденең торлы қалқа орналасқан. Сонымен қатар,

қондырғы механикалық араластыру жүйесімен жабдықталған. Бұл жүйе қуыс біліктен, жоғарғы және төменгі араластырғыштардан тұрады. Оның құрамына пышақтар мен иілгіш элементтер де кіреді. Иілгіш элементтер дөңгелек буынды шынжырлар түрінде жасалған. Пышақтар шеңбер бойымен біркелкі орналастырылған және әртүрлі бұрыштарға бағытталған. Мұндай орналасу өсімдік шикізатын қопсытуға және оның экстрагентпен жанасуын жақсартуға мүмкіндік береді [154].



1 – корпус; 2 – бу жейдесі; 3 – экстрагентті беру келте құбыры; 4 – жылу тасымалдағышты беру келте құбыры; 5 – жылу тасымалдағышты шығару келте құбыры; 6 – экстрактіні шығару келте құбыры; 7 – экстракцияланған шикізат қалдығын түсіру келте құбыры; 8 – экстрактіні рециркуляциялау келте құбыры; 9 – дозатор; 10 – қуыс білік; 11 – жоғарғы араластырғыш; 12 – төменгі араластырғыш; 13 – перфорациялық тесіктер; 14 – жетек; 15 – пышақтар; 16 – бүйірлік кескіш жиектер; 17 – иілгіш элементтер; 18 – торлы қалқа; 19 – сүзгі; 20 – экстракт жинағыш; 21 – вакуумдық сорғы; 22 – түсіру құрылғысы.

Сурет 1.5 – Өсімдік шикізатына арналған экстрактор

Экстрактордың жұмыс істеуі үш негізгі процеске негізделген. Олар – шикізатқа механикалық әсер ету, температураны реттеу және экстрагенттің рециркуляциясы. Жұмыс кезінде жетек қуыс білікті айналдырады. Білікпен бірге араластырғыштар, пышақтар және иілгіш элементтер қозғалады. Олар өсімдік шикізатын араластырып, қопсытады. Нәтижесінде қатты және сұйық фазалардың жанасу беті үнемі жаңарып отырады. Сонымен қатар, шекаралық диффузиялық қабаттың қалыңдығы азаяды. Бұл масса алмасу процесінің қарқындылығын арттырады.

Бу жейдесі экстракция температурасын реттеуге мүмкіндік береді. Температура бөлініп алынатын қосылыстардың ерігіштігіне және олардың

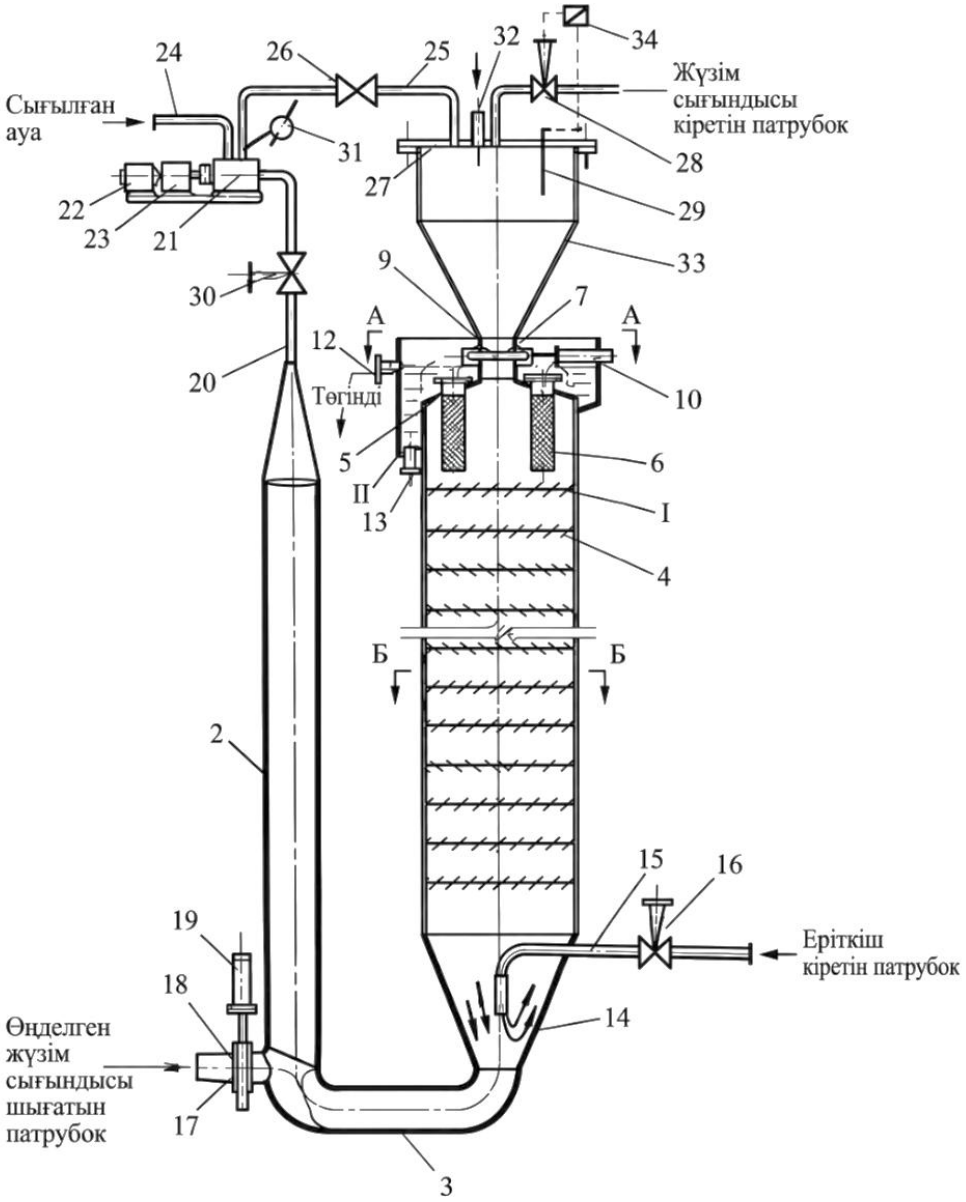
диффузия жылдамдығына әсер етеді. Экстракция процесін қарқындату үшін сұйық фазаның рециркуляциясы қолданылады. Бұл процесс вакуумдық сорғы және қуыс біліктегі перфорациялық тесіктер арқылы жүзеге асырылады. Экстрагенттің айналымы сұйық фазаның аппарат ішінде біркелкі таралуына ықпал етеді. Сонымен қатар, масса тасымалы үшін қолайлы жағдайлар жасайды. Экстракция аяқталғаннан кейін пайдаланылған өсімдік шикізаты аппараттан шығарылады. Ол үшін түсіру құрылғысы және келте құбыр қолданылады. Түсіру құрылғысы шротты механикалық сығымдауға да мүмкіндік береді. Бұл шикізат қалдығындағы экстрактіні қосымша бөліп алуға ықпал етеді. Алынған экстракт сүзгіден өтіп, жинағышқа түседі.

Қарастырылған экстрактордың бірнеше артықшылығы бар. Механикалық араластыру масса алмасу процесін қарқындатады. Бу жейдесі арқылы экстракция температурасын реттеуге болады. Сонымен қатар, жабдықта сұйық фазаның рециркуляциясы қарастырылған. Пайдаланылған шикізатты престеу арқылы қалдық экстрактіні қосымша бөліп алуға болады. Бұл техникалық шешімдер мақсатты компоненттердің бөлініп алу дәрежесін арттыруға және экстракция процесінің тиімділігін жақсартуға бағытталған. Алайда бұл конструкцияның белгілі бір кемшіліктері де бар. Экстрактор мерзімді режимде жұмыс істейді. Сондықтан шикізатты тиеу және шротты түсіру кезінде аппаратты тоқтату қажет. Бұл үлкен көлемдегі шикізатты өңдеу кезінде өнімділікті шектейді.

Механикалық араластырғыштар мен вакуумдық жүйе қосымша энергияны қажет етеді. Сонымен қатар, пышақтар мен иілгіш элементтердің қарқынды әсерінен өсімдік бөлшектері ұсақталуы мүмкін. Нәтижесінде экстракт құрамындағы ұсақ дисперсті қоспалардың мөлшері артады. Бұл сұйық және қатты фазаларды бөлу мен сүзу процестерін қиындатады. Аппарат ішінде көптеген конструкциялық элементтердің болуы техникалық қызмет көрсету мен санитарлық өңдеуді де күрделендіреді. Механикалық араластыру және экстрагентті рециркуляциялау жүйелері экстракция тиімділігін арттыруға мүмкіндік береді. Алайда олар энергия шығынына, технологиялық циклдің ұзақтығына және пайдалану күрделілігіне байланысты шектеулерді толық жоймайды. Сондықтан экстракциялық жабдықтарды жетілдіру маңызды болып табылады. Бұл бағытта энергия шығынын азайтуға және масса тасымалын қарқындатуға ерекше назар аударылады. Сонымен қатар, экстракция процесінің технологиялық параметрлерін бақыланатын деңгейде ұстап тұру маңызды.

Қарсы ағынды экстракторлар шарап өндірісінің екіншілік шикізатын өңдеу үшін қолданылады. Мұндай шикізатқа жүзім сығындысы жатады. Бұл экстракторлар антоциандарды, қанттарды және шарап қышқылының қосылыстарын бөліп алуға арналған [155]. Аппараттың жұмыс істеуі қатты және сұйық фазалардың қарама-қарсы бағытта қозғалуына негізделген. Мұндай қозғалыс концентрация градиентін тиімді пайдалануға мүмкіндік береді. Нәтижесінде мақсатты компоненттердің бөлініп алу дәрежесі артады.

1.6-суретте жүзім сығындысын өңдеуге арналған қарсы ағынды экстрактордың сұлбасы көрсетілген.



1 – тік корпус; 2 – иін; 3 – пульсациялық камера; 4 – көлденең перфорацияланған қалқалар; 5 – қақпақ; 6 – қуыс перфорацияланған стакандар; 7 – жүзім сығынды қалдықтарын беруге арналған құбыр; 8 – бункер; 9, 18 – шиберлік ысырмалар; 10, 19 – пневматикалық цилиндрлер; 11 – экстракт жинау құрылғысы; 12 – ағызу келте құбыры; 13 – босату келте құбыры; 14 – конустық түп; 15 – еріткішті енгізу құбыры; 16 – клапан; 17 – өңделген жүзім сығынды қалдықтарын шығаруға арналған келте құбыр; 20 – пульсациялық құбыр; 21 – пневматикалық импульстер генераторы; 22 – электрқозғалтқыш; 23 – редуктор; 24 – сығылған ауа желісі; 25, 32 – құбырлар; 26 – вентиль; 27 – бункер қақпағы; 28 – жүзім езбесін беруге арналған құбыр; 29 – пневматикалық клапан; 30 – пульсациялық құбырдағы клапан; 31 – манометр; 33 – деңгей датчигі; 34 – екінші реттік аспап.

Сурет 1.6 – Жүзім сығындысын өңдеуге арналған экстрактордың сұлбасы

Аппарат тік колонна түрінде жасалған. Колоннаның ішкі бөлігі көлденең перфорацияланған қалқалармен бөлінген. Бастапқы шикізат бункер арқылы колоннаның жоғарғы бөлігіне беріледі. Ал экстрагент төменгі бөліктен құбырөткізгіш арқылы енгізіледі. Экстрагент ретінде температурасы 45–50 °С

болатын ыстық су қолданылады. Осы кезде шикізат пен экстрагент қарама-қарсы бағытта қозғалады. Бұл жүзім сығындысының құрамындағы мақсатты компоненттерді неғұрлым толық бөліп алуға ықпал етеді. Масса алмасуды қарқындату үшін колоннаның төменгі бөлігі пульсациялық камерамен жабдықталған. Ол пневматикалық импульсті генераторымен жалғанған. Генератор сұйықтықтың ілгері-кейінді тербелісін тудырады. Тербеліс жиілігі минутына 20–40 циклді құрайды. Мұндай қозғалыс шикізат қабатын қопсытады және оның тығыздалуын азайтады. Сонымен қатар, жүзім сығындысының жабысып қалуына жол бермейді. Нәтижесінде экстрагенттің шикізат құрылымына енуі жақсарады. Бұл масса тасымалының қарқындылығын арттырады. Сұйық фаза колонна қақпағында орналасқан қуыс перфорацияланған стакандар арқылы бөлінеді. Одан кейін алынған экстракт жинақтаушы құрылғыға жіберіледі. Пайдаланылған жүзім сығындысы төменгі келте құбыр арқылы сыртқа шығарылады. Бұл операция мерзімді түрде жүргізіледі. Шротты түсіру кезінде экстрагенттің берілуі мен пульсация уақытша тоқтатылады.

Қарастырылған экстрактор жүзім сығындысынан жекелеген компоненттерді тиімді бөліп алуға мүмкіндік береді. Қанттарды бөліп алу дәрежесі 70–90 % құрайды. Ал шарап қышқылы қосылыстарын бөліп алу дәрежесі 82,7 %-ға дейін жетеді. Бояғыш заттар аппараттың жоғарғы бөлігінен алынатын өнімде шоғырланады. Жоғарғы және төменгі ағындардағы концентрациялар арақатынасы 120:1 мәніне дейін жетуі мүмкін. Аппараттың меншікті өнімділігі шамамен 20 т/(м²·тәул.) құрайды. Бұл оның үлкен көлемдегі шикізатты өңдеуге мүмкіндік беретінін көрсетеді. Экстрактордың тағы бір артықшылығы – пульсациялық режимнің қолданылуы. Пульсация шикізат қабатын қопсытып, оның колонна ішінде нығыздалуын азайтады. Сонымен қатар, жүзім сығындысының жабысып қалуына жол бермейді.

Алайда бұл экстрактордың бірқатар кемшіліктері бар. Ең алдымен, оның конструкциясы күрделі. Аппараттың құрамына пневматикалық импульсті генератор, пневматикалық цилиндрлер, басқару жүйесі және бақылау-өлшеу аспаптары кіреді. Сонымен қатар, оның жұмыс істеуі үшін сыртқы сығылған ауа көзі қажет. Бұл аппаратты пайдалануды күрделендіреді және энергия шығынын арттырады. Тағы бір кемшілігі – пайдаланылған жүзім сығындысының мерзімді түрде түсірілуі. Шротты түсіру шамамен әрбір 900 с сайын жүргізіледі. Бұл кезде экстрагенттің берілуі уақытша тоқтатылады. Нәтижесінде технологиялық процестің үздіксіздігі төмендейді.

Экстрактордың тиімді жұмыс істеуі үшін шикізатты алдын ала дайындау қажет. Алдымен жүзім сығындысының өлшемі 4×4 мм-ден аспайтын бөлшектерге дейін ұсақталады. Одан кейін шикізат бумен өңделеді. Экстракция процесі 45–50 °С температурада жүргізіледі. Бұл температуралық режим салыстырмалы түрде жұмсақ болып саналады. Ол негізінен оңай еритін компоненттерді бөліп алуға жеткілікті. Алайда фенолдық қосылыстардың байланысқан түрлерін тиімді бөліп алу үшін мұндай температура жеткіліксіз болуы мүмкін. Аппаратта тор көзінің өлшемі 0,6 мм болатын стакан тәрізді сүзу элементтері қолданылады. Бұл элементтер ұсақ дисперсті бөлшектермен бітелуі

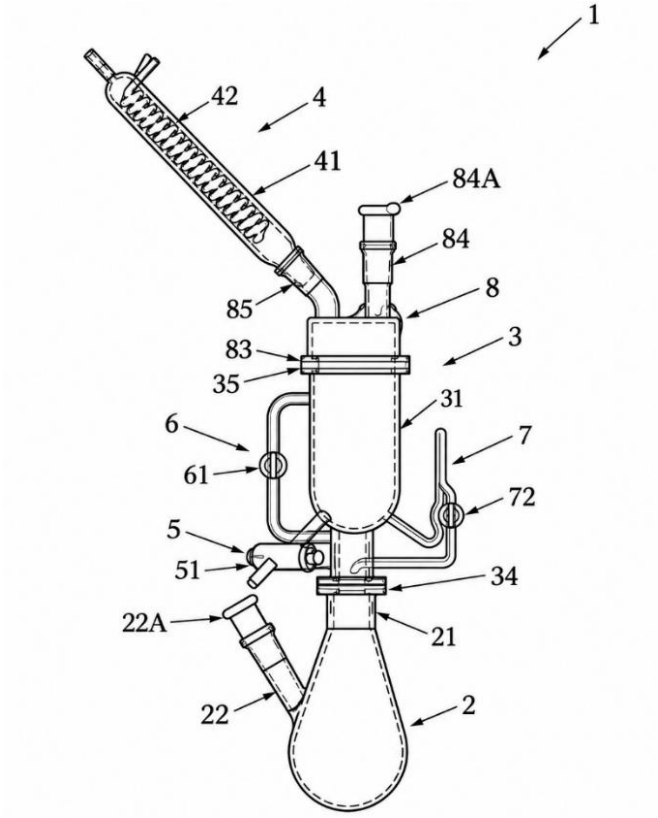
мүмкін. Соның салдарынан аппараттың жұмысы қиындайды және сүзгілерді жүйелі түрде тазалау қажет болады. Сонымен қатар, конструкцияның металл сыйымдылығы жоғары және габариттік өлшемдері үлкен. Колоннаның диаметрі салыстырмалы түрде шағын болғанымен, оның биіктігі едәуір. Қарсы ағынды экстрактор жүзім сығындысынан еритін компоненттерді өнеркәсіптік жағдайда бөліп алуға арналған. Оның негізгі артықшылығы – қанттарды, шарап қышқылы қосылыстарын және бояғыш заттарды жоғары дәрежеде бөліп алу мүмкіндігі. Сонымен қатар, пульсациялық режим экстракция процесін қарқындатады. Алайда аппараттың бірнеше технологиялық шектеуі бар. Оның конструкциясы күрделі және жұмыс істеуі сыртқы пневматикалық жүйеге тәуелді. Пайдаланылған шикізатты түсіру мерзімді түрде жүргізіледі. Сонымен қатар, фенолдық қосылыстардың байланысқан түрлерін бөліп алу мүмкіндігі шектеулі. Бұл факторлар аппараттың қолданылу аясын тарылтады. Сондықтан мұндай экстракторларды қажетті өндірістік және инженерлік инфрақұрылымы бар ірі кәсіпорындарда қолдану тиімдірек.

Қатты өсімдік шикізатынан мақсатты компоненттерді бөліп алу үшін Сокслет экстракторы кеңінен қолданылады. Бұл зертханалық қондырғының жұмыс істеуі өсімдік шикізатының конденсацияланған еріткішпен бірнеше рет жанасуына негізделген. Сокслет экстракторының конструкциясын жетілдіру мақсатында оның модификацияланған түрі әзірленген. Бұл техникалық шешім JP2011189259A патентінде ұсынылған [156]. Қондырғы қатты үлгілерден әртүрлі қосылыстарды бөліп алуға арналған. Оны зертханалық зерттеулерде қолдануға болады. Соның ішінде жүзім сығындысындағы экстракцияланатын компоненттердің мөлшерін анықтау үшін пайдалануға болады.

Модификацияланған Сокслет экстракторы үш негізгі бөліктен тұрады. Біріншісі – еріткішті қыздыруға және экстрактіні жинауға арналған қабылдағыш колба. Екіншісі – зерттелетін үлгі орналастырылатын экстракциялық камера. Үшіншісі – еріткіш буларын конденсациялауға арналған салқындатқыш. Аппараттың жұмыс істеуі еріткіштің бірнеше рет буланууына, конденсациялануына және бастапқы колбаға қайта оралуына негізделген. Алдымен қабылдағыш колбадағы еріткіш қыздырылады. Қыздыру нәтижесінде түзілген бу арнайы түтік арқылы аппараттың жоғарғы бөлігіне көтеріледі. Салқындатқыштың әсерінен бу конденсацияланып, сұйық күйге өтеді. Түзілген конденсат экстракциялық камераға түсіп, өсімдік шикізатымен жанасады. Осы кезде шикізат құрамындағы еритін қосылыстар сұйық фазаға өтеді. Экстракциялық камерадағы еріткіш белгілі бір деңгейге жеткенде сифон түтігі арқылы қабылдағыш колбаға қайта ағызылады. Одан кейін процесс қайта басталады. Бұл цикл бірнеше рет қайталанады. Нәтижесінде өсімдік шикізатының құрамындағы еритін компоненттер біртіндеп бөлініп алынады.

Модификацияланған конструкцияның негізгі ерекшелігі – қосымша техникалық элементтердің болуы. Олар аппаратты пайдалануды, бақылауды және техникалық қызмет көрсетуді жеңілдетуге арналған. Экстракциялық камераның төменгі бөлігінде ағызу түтігі орналасқан. Ол жабу кранымен жабдықталған. Бұл аппаратты бөлшектемей-ақ экстракт үлгілерін алуға

мүмкіндік береді. Бу және сифон түтіктерінде ауыстырып қосу крандары орнатылған. Олар жүйедегі еріткіштің қозғалысын басқаруға арналған. Қондырғыда фланецтік қосылыстар да қарастырылған. Олар негізгі бөліктерді құрастыруды және бөлшектеуді жеңілдетеді. Сонымен қатар, аппаратты санитарлық өңдеуге қолайлы жағдай жасайды. Аппараттың жоғарғы бөлігінде арнайы саңылау бар. Оған термометрді немесе араластыру құрылғысын орнатуға болады. Ал қабылдағыш колба қосымша реагенттерді енгізуге арналған портпен жабдықталған. Бұл экстракция процесі кезінде жүйеге қажетті реагенттерді қосуға мүмкіндік береді. Модификацияланған экстрактордың сұлбасы 1.7-суретте көрсетілген.



1 – Сокслет экстракциялық аппараты; 2 – қабылдау колбасы; 21 – қабылдау колбасының фланеці; 22 – қабылдау колбасының жалғау тесігі; 22А – жалғау тесігінің тығыны; 3 – экстракциялау камерасы; 31 – экстракциялау камерасының бүйір қабырғасы; 32 – экстракциялық камераның түбі; 33 – жалғаушы келтеқұбыр; 34 – экстракциялық камераның төменгі жалғау фланеці; 35 – экстракциялық камераның жоғарғы фланеці; 4 – салқындатқыш; 41 – салқындатқыштың салқындату түтігі; 42 – салқындатқыш агенттің айналым түтігі; 5 – экстракт сынамаларын алуға арналған ағызу түтігі; 51 – ағызу краны; 6 – бу түтігі; 61 – бу түтігінің краны; 7 – сифон түтігі; 71 – сифон түтігінің U-тәрізді бөлігі; 72 – сифон түтігінің краны; 8 – экстракциялық камераның қақпағы; 81 – қақпақтың бүйір қабырғасы; 82 – қақпақтың жоғарғы қабырғасы; 83 – қақпақтың жалғау фланеці; 84 – термометрді немесе араластырғышты орнатуға арналған тесік; 84А – тесіктің тығыны; 85 – салқындатқыштың жалғаушы келтеқұбыры.

Сурет 1.7 – Модификацияланған экстрактордың сұлбасы

Қарастырылған Сокслет экстракторының негізгі артықшылығы – өсімдік шикізатының конденсацияланған еріткішпен бірнеше рет жанасуы. Бұл қатты және сұйық фазалар арасындағы концентрация градиентін сақтауға ықпал етеді. Нәтижесінде мақсатты компоненттердің бөлініп алу дәрежесі артады. Экстрактордың конструкциясында қосымша бекіткіш және жалғастырғыш элементтер қарастырылған. Олар аппараттың функционалдық мүмкіндіктерін кеңейтеді. Мысалы, жабдықты толық тоқтатпай және бөлшектемей-ақ экстракт сынамаларын алуға болады. Сонымен қатар, температураны бақылауға және қажетті реагенттерді енгізуге мүмкіндік береді. Ажыратпалы фланецті қосылыстар аппаратты тазалау мен техникалық қызмет көрсетуді жеңілдетеді. Бұл өсімдік шикізатының әртүрлі түрлерімен зертханалық зерттеулер жүргізу кезінде маңызды.

Алайда модификацияланған Сокслет экстракторының бірқатар технологиялық шектеулері бар. Олардың негізгісі – экстракция процесінің ұзақ уақыт жоғары температурада жүргізілуі. Аппараттың жұмысы еріткіштің үздіксіз қайнауына және конденсациялануына негізделген. Экстракция циклдері бірнеше рет қайталанады. Сондықтан мақсатты компоненттерді бөліп алу процесі ұзаққа созылады. Экстракция ұзақтығы бірнеше факторға байланысты. Оларға экстрагенттің қасиеттері, өсімдік шикізатының сипаттамалары және қажетті бөліп алу дәрежесі жатады. Осы факторларға байланысты процесс бірнеше сағатқа созылуы мүмкін. Ұзақ уақыт қыздыру термолабильді биобелсенді компоненттерге теріс әсер етуі мүмкін. Әсіресе антоциандар мұндай жағдайларға сезімтал келеді. Олардың тұрақтылығы температураға, қыздыру ұзақтығына және ортаның қышқылдығына байланысты. Сондықтан жоғары температурада ұзақ өңдеу антоциандардың ыдырау қаупін арттырады.

Аталған шектеулер жүзім сығындысын өңдеу кезінде ерекше маңызға ие. Себебі олардың құрамында фенолдық қосылыстардың әртүрлі топтары кездеседі. Оларға антоциандар, флавонолдар және фенолдық қышқылдар жатады. Жоғары температураның ұзақ уақыт әсер етуі кейбір қосылыстардың құрылымын өзгертуі мүмкін. Сонымен қатар, табиғи пигменттердің тұрақтылығы төмендейді. Нәтижесінде алынған экстрактінің бастапқы фенолдық құрамы өзгеруі мүмкін. Экстракция тиімділігі еріткіштің қасиеттеріне де байланысты. Бұл жерде оның полярлығы, қайнау температурасы және мақсатты қосылыстарды еріту қабілеті маңызды. Сондықтан Сокслет әдісімен экстракциялау кезінде термолабильді компоненттердің табиғи құрылымы әрдайым сақтала бермейді.

Бұл экстрактордың тағы бір шектеуі – экстракциялау камерасының сыйымдылығы салыстырмалы түрде шағын болуы. Сондықтан оны жүзім сығындысының үлкен көлемін өңдеу үшін қолдану қиын. Сонымен қатар, бастапқы шикізаттың ылғалдылығы экстракция процесіне әсер етеді. Ылғал мөлшері жоғары болған жағдайда шикізаттың органикалық еріткіштермен өзара әрекеттесуі өзгереді. Бұл масса тасымалының жағдайларына әсер етіп, экстракция нәтижелерінің қайталанымдылығын төмендетуі мүмкін. Процестің тұрақтылығын қамтамасыз ету үшін кейбір жағдайларда шикізатты алдын ала

дайындау қажет. Ол үшін шикізат кептіріліп, ұсақталады. Алайда мұндай дайындық қосымша технологиялық операцияларды қажет етеді және өңдеудің жалпы ұзақтығын арттырады.

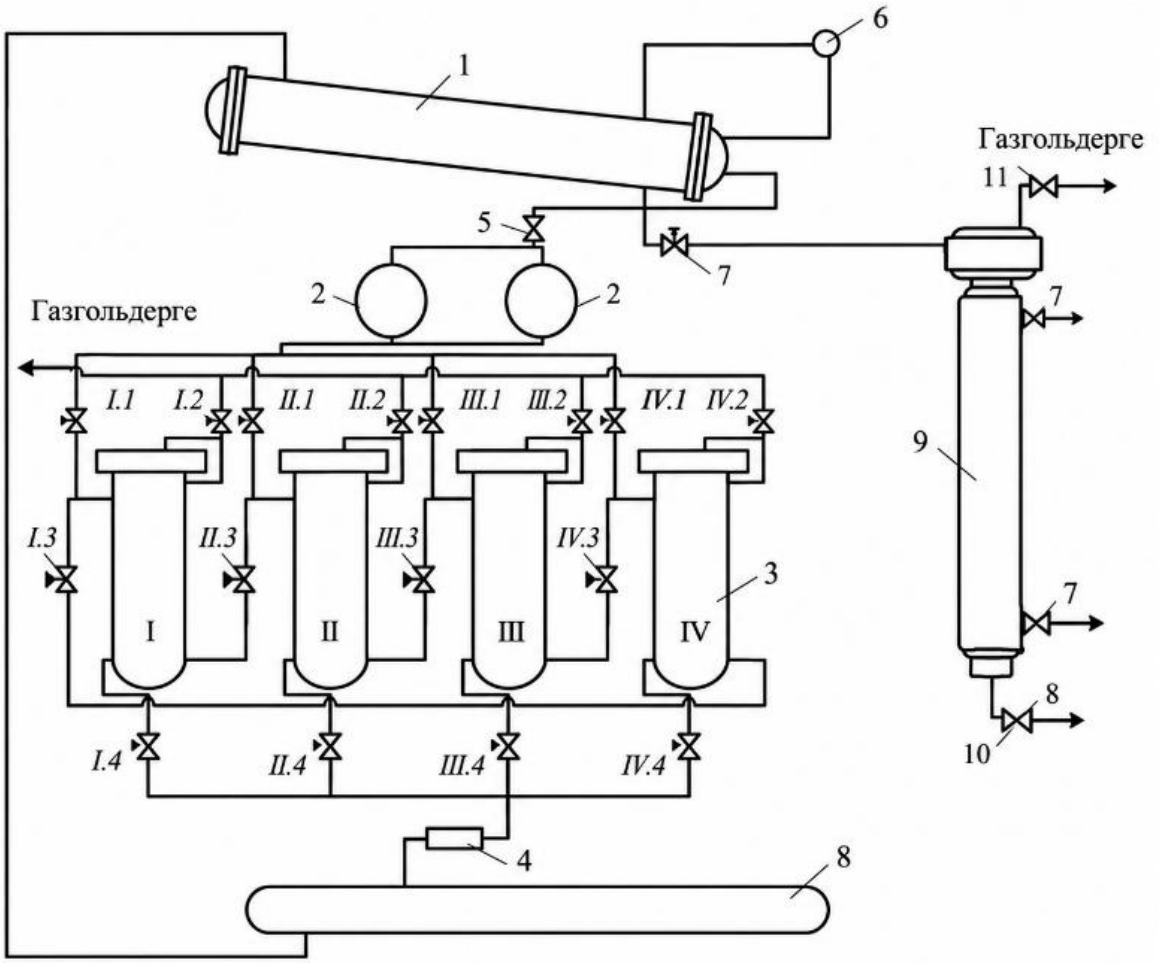
Модификацияланған Сокслет экстракторы – жетілдірілген зертханалық қондырғы. Ол қатты өсімдік шикізатынан еритін қосылыстарды бірнеше цикл арқылы бөліп алуға мүмкіндік береді. Қарастырылған конструкциялық өзгерістер пайдалану қолайлылығын арттырып, процесті бақылау мүмкіндіктерін кеңейтеді және аппаратқа қызмет көрсетуді жеңілдетеді. Алайда еріткішті ұзақ уақыт қыздыру қажеттілігі, экстракциялау камерасы сыйымдылығының шектеулілігі және фенолдық қосылыстардың термиялық өзгеру ықтималдығы оны жүзім сығындысының табиғи биобелсенді компоненттері жоғары мөлшерде сақталған экстрактілерді алу үшін қолдануды шектейді. Осыған байланысты аталған жабдықты аналитикалық және салыстырмалы зертханалық зерттеулер жүргізу кезінде пайдалану барынша орынды. Ал термолабильді қосылыстарды барынша сақтайтын полифенолдық экстрактілер алу үшін жылулық әсердің ұзақтығы мен қарқындылығын қысқарта отырып, масса тасымалдауды күшейтетін технологияларды қолдану перспективалы бағыт болып табылады.

1.4.2 Экстракциялық жабдықтардың инновациялық түрлері

Көмірқышқыл газын пайдаланып өсімдік шикізатынан биобелсенді компоненттерді бөліп алу үшін мерзімді әрекетті бір камералы аппараттардан бастап экстрагент бірізді қозғалатын көп колонналы қондырғыларға дейінгі экстракциялық жабдықтардың әртүрлі конструкциялық шешімдері әзірленген. Мұндай жабдықтарды жетілдірудің перспективалы бағыттарының бірі - технологиялық процестің үздіксіздігін арттыруды, еріткішті рационалды пайдалануды және энергия шығынын төмендетуді қамтамасыз ететін батареялық экстракциялық жүйелерді қолдану. Осы техникалық шешімнің мысалы ретінде 1.8-суретте көрсетілген дәмдеуіш-хош иісті, дәрумендік және дәрілік өсімдік шикізатынан CO_2-экстрактілер алуға арналған қондырғыны атауға болады [157]. Қондырғының конструкциясына біріктірілген буландырғыш-конденсатор, еріткіш жинақтағыштар, төрт экстрактордан тұратын батарея, сүзгі, дроссель, компрессор , басқарылатын клапандар жүйесі , мисцелла жинағыш және пленкалы дистиллятор кіреді. Қондырғының негізгі конструкциялық ерекшелігі – экстракциялық колонналардың сақиналы сұлба бойынша жалғануы. Мұндай құрылым еріткіштің экстракциялық колонналар арқылы бірінен кейін бірі өтуіне мүмкіндік береді. Сонымен қатар, шикізаттан мақсатты компоненттердің бөлініп алу дәрежесіне қарай экстракторларды кезекпен ауыстырып қосуға болады.

Қондырғының жұмыс істеуі сұйытылған көмірқышқыл газының экстракциялық колонналар арқылы бірізді өтуіне негізделген. Одан кейін бөлініп алынған компоненттер ажыратылады. Ал пайдаланылған еріткіш регенерацияланып, қайта қолдануға жіберіледі. Өсімдік шикізаты құрамындағы мақсатты компоненттер азайған сайын бастапқы экстрактор пайдаланылған материалды түсіру және шикізаттың жаңа бөлігін тиеу үшін ажыратылады, содан

кейін оның қызметін келесі аппарат атқарады. Экстракторлардың үстінде орналасқан біріктірілген буландырғыш-конденсатор мисцелладағы CO_2-нің құбыраралық кеңістікте булануын және оның буының құбырішілік кеңістікте конденсациялануын қамтамасыз етеді. Компрессор еріткіш буларын сорып алуды, сығуды және конденсациялау аймағына беруді жүзеге асырады, бұл ретте сығу жылуы булануды қарқындату үшін пайдаланылады. Экстракт құрамындағы еріткішті түпкілікті жою пленкалы дистиллляторда жүзеге асырылады. Жүйенің жұмыс қысымы шамамен 6,55 МПа құрайды.



1 – буландырғыш-конденсатор; 2 – еріткіш жинақтағыштары; 3 – экстракторлар (I–IV); 4 – сүзгі; 5 – дроссель; 6 – компрессор; 7 – электрлік клапан; 8 – мисцелла жинағышы; 9 – үлдірлі дистиллятор; 10, 11 – вентильдер.

Сурет 1.8 – CO_2 көмегімен батареялық экстракциялаудың технологиялық сұлбасы

Қарастырылып отырған қондырғының негізгі техникалық артықшылықтарына жекелеген колонналарға шикізатты мерзімді түрде тиеу кезінде экстракция процесін іс жүзінде үздіксіз ұйымдастыру мүмкіндігі, еріткіштің өсімдік шикізатымен бірізді жанасуы есебінен шығатын мисцелладағы бөлініп алынған компоненттердің концентрациясын арттыру,

сондай-ақ CO_2-ні буландыру және конденсациялау процестерін біріктіру арқылы жылу энергиясын рационалды пайдалану жатады. Экстракторларды сұлба бойынша жалғау пайдаланылған өсімдік материалын ауыстыруға байланысты технологиялық үзілістерді қысқартады, ал регенерация жүйесі еріткішті қайта пайдалануға мүмкіндік береді.

Сонымен бірге жабдықтың көп колонналы орындалуы бірнеше экстрактордың, компрессордың, жылу алмасу жабдығының және ағындарды ауыстырып қосу жүйесінің болуына байланысты конструкцияның жоғары күрделілігімен сипатталады. Қондырғыны шамамен 6,55 МПа қысымда пайдалану аппараттардың беріктігі мен герметикалығына, жалғастырғыш элементтер мен бекіту-реттеу арматурасының сенімділігіне жоғары талаптар қояды. Қосымша шектеулер жекелеген технологиялық тораптардың үйлесімді жұмысын қамтамасыз ету, жабдыққа техникалық қызмет көрсету және процестің белгіленген параметрлерін тұрақты сақтау қажеттілігімен байланысты.

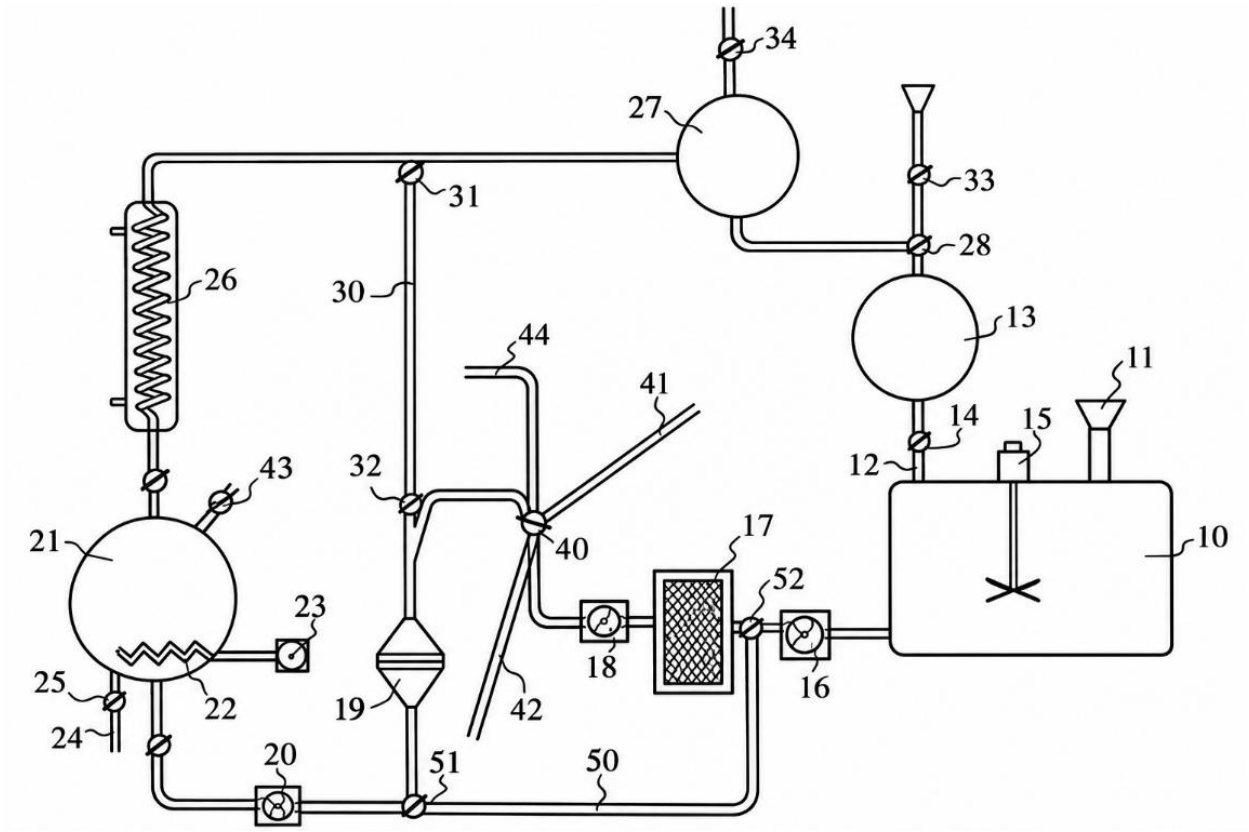
Қарастырылып отырған батареялық қондырғы - технологиялық процестің үздіксіздігі жұмыс аппараттарын бірізді ауыстырып қосу және көмірқышқыл газының айналымын ұйымдастыру арқылы қамтамасыз етілетін көп колонналы экстракциялық жүйе. Мұндай экстракциялық қондырғылар өсімдік шикізатының үлкен көлемін өңдеуге мүмкіндік береді. Алайда олардың конструкциясы күрделі және жоғары қысымда жұмыс істейді. Сондықтан оларды зертханалық зерттеулерде және шикізаттың шағын партияларын өңдеу үшін қолдану әрдайым тиімді бола бермейді. Осыған байланысты шағын экстракциялық қондырғыларды әзірлеу маңызды болып табылады. Мұндай қондырғылардың конструкциясы қарапайым және герметикалық жұмыс камерасымен жабдықталған болуы тиіс. Сонымен қатар, олар газ ортасының қысымын, температураны және экстракция ұзақтығын реттеуге мүмкіндік береді.

Өсімдік шикізатынан биобелсенді компоненттерді бөліп алу процесін қарқындату үшін микротолқынды экстракциялық қондырғылар да қолданылады. Олардың жұмыс істеуі өсімдік ұлпасындағы полярлы компоненттердің электромагниттік энергияны жұтуына негізделген. Бұл процесте негізгі рөлді өсімдік жасушаларының құрамындағы ылғал атқарады. Жиілігі 2450 МГц және қуаты 500–750 Вт болатын микротолқынды сәулеленудің әсерінен жасуша ішіндегі ылғал қарқынды қызады. Соның нәтижесінде жасуша ішіндегі қысым жоғарылайды. Бұл жасушалық құрылымдардың бұзылуына әкеледі. Нәтижесінде биобелсенді компоненттердің жасушадан босап шығуы жеңілдейді. Олардың экстрагентке өтуі де жылдамдайды.

Өсімдік шикізатынан биобелсенді компоненттерді бөліп алу процесін қарқындатуға арналған қондырғылардың бірі US 5,458,897 патентінде ұсынылған [158]. Бұл қондырғы микротолқынды экстракция әдісіне негізделген. Қондырғының жұмыс істеуі өсімдік ұлпасындағы полярлы компоненттердің микротолқынды энергияны жұтуына негізделген. Бұл процесте негізгі рөлді жасушаішілік ылғал атқарады. Микротолқындардың әсерінен ылғал қызады және жасуша ішіндегі қысым жоғарылайды. Соның нәтижесінде жасушалық құрылымдар бұзылады. Бұл биобелсенді компоненттердің босап шығуын және

олардың экстрагентке өтуін жеңілдетеді. Патентте келтірілген тәжірибелік зерттеулерде жиілігі 2450 МГц және қуаты 500–750 Вт болатын микротолқынды сәулелену қолданылған.

Қондырғы бірнеше негізгі бөліктен тұрады. Оларға өсімдік шикізатына арналған резервуар, еріткіш сыйымдылығы, араластырғыш және қоспаны беру сорғысы жатады. Сонымен қатар, микротолқынды аппликатор, сүзгі, сепаратор, қыздырғыш, конденсатор және конденсат жинағыш резервуар қарастырылған. Қондырғы клапандармен және рециркуляциялық желілер жүйесімен де жабдықталған. Оның технологиялық сұлбасы 1.9-суретте көрсетілген.



10 – шикізат пен еріткіш резервуары; 11 – шикізатты тиеу келте құбыры; 12 – еріткішті беру келте құбыры; 13 – еріткіш сыйымдылығы; 14 – еріткіш беру клапаны; 15 – араластырғыш; 16 – қоспаны беру сорғысы; 17 – микротолқынды аппликатор; 18 – қоспаны сүзу сорғысы; 19 – сүзгі; 20 – сүзіндіні беру сорғысы; 21 – сепаратор; 22 – сепаратор қыздырғышы; 23 – температура реттегіші; 24 – экстрактты шығару келте құбыр; 25 – клапан; 26 – конденсатор; 27 – конденсат жинау резервуары; 28 – клапан; 30 – конденсацияланған еріткіштің рециркуляция желісі; 31, 32 – рециркуляция клапандары; 33, 34 – сақтандырғыш клапандар; 40 – тарату клапаны; 41 – қоспаны бумен дистилляциялау қондырғысына беретін желі; 42 – қоспаны «қатты дене – сұйықтық» жүйесіндегі экстракциялау қондырғысына беру желісі; 43, 44 – вакуумдық жүйені қосу штуцерлері; 50 – айналма құбыр желісі; 51, 52 – айналма құбыр желісінің клапандары.

Сурет 1.9 – Микротолқынды экстракциялауға арналған қондырғының технологиялық сұлбасы

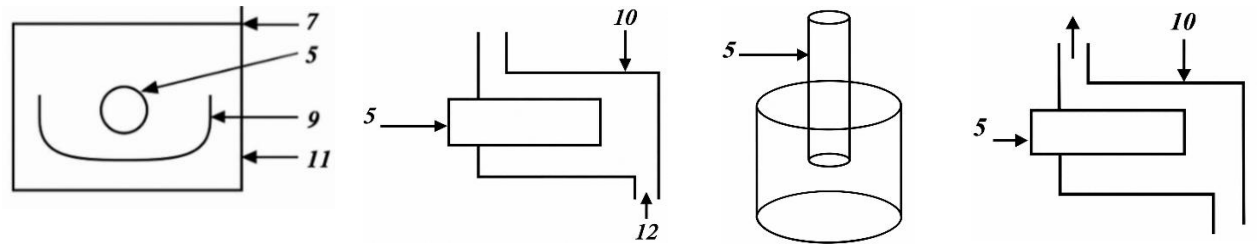
Жұмыс кезінде алдымен өсімдік шикізаты экстрагентпен араластырылады. Одан кейін алынған қоспа сорғы арқылы микротолқынды аппликаторға беріледі. Аппликаторда өсімдік шикізатына электромагниттік сәулелену әсер етеді. Өңделген қоспа сүзгіге жіберіледі. Сүзу нәтижесінде қатты және сұйық фазалар бөлінеді. Одан кейін сұйық фаза еріткішті бөлу үшін сепараторға бағытталады. Экстрагент буы конденсацияланып, жүйеге қайтарылады, бұл оны қайта пайдалануға мүмкіндік береді. Патент деректеріне сәйкес жалбыздан эфир майын бөліп алу кезінде ұзақтығы 40 с микротолқынды өңдеу екі сағаттық бумен дистилляциялау нәтижелерімен салыстырылатын шығымды қамтамасыз еткен.

Қондырғының негізгі артықшылықтарына экстракция ұзақтығын қысқарту, еріткіштің айналымы мен регенерациясын қамтамасыз ету, сондай-ақ әртүрлі экстрагенттерді бірізді қолдану мүмкіндігі жатады. Сонымен қатар процестің тиімділігі өсімдік материалының ылғалдылығына, экстрагенттің диэлектрлік қасиеттеріне және микротолқынды әсер ету параметрлеріне байланысты. Жабдықты масштабтау кезінде электромагниттік өрістің біркелкі таралуын қамтамасыз етуге, жергілікті қызып кетуді болдырмауға және технологиялық тораптардың өнімділігін өзара сәйкестендіруге қатысты қосымша талаптар туындайды.

Қарастырылып отырған қондырғы өсімдік матрицасына микротолқынмен әсер ету есебінен экстракцияны қарқындатуды қамтамасыз етеді. Алайда арнайы генераторды, сорғы жабдығын және еріткішті регенерациялау жүйесін қолдану қажеттілігі конструкцияны күрделендіріп, жабдыққа техникалық қызмет көрсету мен оны масштабтауға қосымша талаптар қояды.

Өсімдік шикізатынан биобелсенді компоненттерді бөліп алуды қарқындатуға арналған техникалық шешімдердің бірі - US 8,343,562 B2 патентінде ұсынылған жоғары қарқынды ультрадыбыстық экстракциялық қондырғы [159]. Конструкцияның ерекшелігі акустикалық энергияның батырмалы сонотрод арқылы өңделетін ортаға тікелей берілуінде. Патентке сәйкес ультрадыбыстық тербелістердің жұмыс жиілігі 16-100 кГц, ұсынылатын жиілік аралығы 20-30 кГц, ал тербеліс амплитудасы 20-60 мкм құрайды. Экстракцияны 0,05–1 МПа қысымда және 0-60°С температурада жүргізу мүмкіндігі қарастырылған.

Қондырғының конструкциясына жабық ағынды ұяшық, сұйық фазамен тікелей жанасатын батырмалы сонотрод және өсімдік материалы суспензиясының қозғалу арнасы кіреді. Сонотрод резонанстық жиілікті автоматты түрде реттеу жүйесімен жабдықталған ультрадыбыстық генераторға жалғанған. Сонотродтардың әртүрлі орналасу нұсқалары бар ультрадыбыстық экстракциялық қондырғының конструкциялық сұлбасы 1.10-суретте көрсетілген.



а ә б в

а – арнадағы радиалды сонотродтың бойлық орналасуы; ә – көлденең орналасқан сонотроды бар жабық ағынды ұяшық; б – цилиндрлік жұмыс сыйымдылығындағы сонотродтың тік орналасуы; в – радиалды сонотроды бар жабық ағынды ұяшық; 5 – сонотрод; 7 – сұйық экстракциялық фаза; 9 – ультрадыбыстық толқындардың шағылыстырғышы; 10 – ағынды ұяшықтың корпусы; 11 – арна; 12 – экстракциялық қоспаның ағыны.

Сурет 1.10 – Сонотродтардың әртүрлі орналасу нұсқалары бар ультрадыбыстық экстракциялық қондырғының конструкциялық сұлбасы

Қондырғының жұмыс істеуі суспензияның жұмыс камерасы арқылы үздіксіз өтуіне негізделген. Камерада ультрадыбыстық тербелістер пайда болады. Бұл тербелістер акустикалық кавитация мен сұйықтықтың микроағындарын тудырады. Соның нәтижесінде өсімдік ұлпаларының құрылымы бұзылады. Бұл экстракцияланатын компоненттердің экстрагентке өтуін жылдамдатады. Сонымен қатар, қондырғыда резонанстық жиілікті автоматты түрде реттеу жүйесі қарастырылған. Бұл жүйе сонотродтың жұмыс режимін өңделетін ортаның қасиеттеріне қарай өзгертуге мүмкіндік береді.

Қондырғының бірнеше артықшылығы бар. Ол экстракция ұзақтығын қысқартады және өсімдік шикізатын үздіксіз өңдеу мүмкіндігі бар. Сонымен қатар, ультрадыбыстық әсердің қарқындылығын реттеуге болады. Патентте келтірілген зерттеулерде ультрадыбыстық өңдеу ұзақтығы 10–120 с аралығында болған. Осы жағдайда жүзім қабығынан антоциандарды бөліп алу қарқындылығы артқан. Бұл нәтиже тек механикалық араластыру қолданылған бақылау үлгісімен салыстырған кезде анықталған. Экстракция тиімділігі сонотродтың конструкциясына, тербеліс амплитудасына және суспензияның қасиеттеріне байланысты. Алайда қондырғының белгілі бір шектеулері бар. Әрбір өсімдік шикізаты үшін ультрадыбыстық өңдеу параметрлерін жеке таңдау қажет. Сонымен қатар, ультрадыбыстық әсердің жұмыс камерасында біркелкі таралуын қамтамасыз ету маңызды.

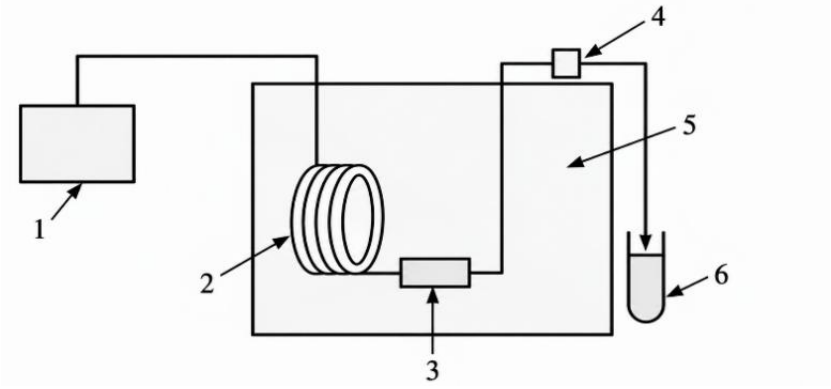
Қондырғының өнімділігін арттыру кезінде оның конструкциясы да күрделене түседі. Жабдықты масштабтау кезінде бірнеше сонотрод пен қосымша генераторларды қолдану күрделі шығындарды және жабдыққа техникалық қызмет көрсету талаптарын арттырады. Қарастырылып отырған техникалық шешім масса тасымалдауды қарқындату мүмкіндігін көрсетеді, алайда арнайы аппараттық қамтамасыз етуді және акустикалық сипаттамаларды экстракцияның технологиялық жағдайларымен сәйкестендіруді талап етеді.

Реттелетін қысымдағы сұйықтық экстракциясы органикалық еріткіш жоғары қысымды ұстап тұру есебінен өзінің қайнау температурасынан жоғары температурада сұйық күйде сақталатын қысыммен экстракциялау әдістеріне жатады [160]. Жоғары критикалық CO_2-экстракциядан айырмашылығы, бұл

жағдайда экстрагент жоғары критикалық күйге өтпейді және қыздырылған сұйық фаза ретінде қолданылады.

1.11-суретте реттелетін қысымдағы сұйықтық экстракциясы қондырғысы көрсетілген, оның құрамына сорғы, қыздырғыш спираль, экстракциялық ұяшық, термостатталатын пеш, кері қысым реттегіші және экстракт жинағышы кіреді. Еріткіш сорғы арқылы қыздырғыш спиральға беріледі, содан кейін үлгімен және инертті толтырғышпен толтырылған экстракциялық ұяшыққа түседі. Шығыс бөлігіндегі кері қысым реттегіші белгіленген қысымды ұстап тұрып, еріткіштің қайнауына жол бермейді. Ұяшықтан өткен экстракт жеке ыдысқа жиналады.

Процесс 100–200 °С температурада, (1–3) × 10^6 Па қысымда және еріткіштің (8,33–83,33) × 10^{-9} м³/с көлемдік шығынында динамикалық режимде жүзеге асырылады. Экстракция ұзақтығы әдетте 1200–1800 с құрайды, бұл Сокслет аппаратындағы экстракциямен салыстырғанда едәуір қысқа. Жоғары температура және еріткіштің шикізат қабаты арқылы үздіксіз өтуі масса тасымалдаудың қарқындылығын және мақсатты компоненттерді бөліп алу дәрежесінің артуын қамтамасыз етеді.



1 – сорғы; 2 – алдын ала қыздыру спиралі; 3 – экстракциялық ұяшық; 4 – кері қысым реттегіші; 5 – термостатталатын пеш; 6 – экстракт жинауға арналған ыдыс.

Сурет 1.11 – Реттелетін қысымдағы сұйықтық экстракция қондырғысының сұлбасы

Қондырғының негізгі артықшылықтарына экстракция ұзақтығының қысқаруы, еріткіш шығынының азаюы, процесті экстрагенттің қайнау температурасынан жоғары температурада жүргізу және кейінгі аналитикалық анықтауға жарамды экстракт алу мүмкіндігі жатады. Үлгінің шағын өлшенділерімен жұмыс істеу мүмкіндігі де қосымша артықшылық болып табылады.

Әдістің шектеулеріне регенерациялауды немесе жарамды органикалық еріткіштерді пайдалану, сондай-ақ қысыммен жұмыс істеуге байланысты жабдықтың герметикалығына қойылатын жоғары талаптар жатады. Процестің тиімділігі температураны, қысымды, ағын жылдамдығын және еріткіш табиғатын таңдауға байланысты болғандықтан, шикізаттың әрбір түрі үшін режимдерді жеке оңтайландыру қажет. Сонымен қатар экстракциялық ұяшыққа шикізатты тиеу мерзімді режимде жүзеге асырылады.

Қондырғы жоғары температура мен қысым жағдайында өсімдік шикізатын жеделдетілген сұйықтық экстракциясынан өткізуге арналған шағын ағынды жүйе болып табылады. Процестің жоғары тиімділігіне қарамастан, органикалық экстрагенттерді қолдану және жеке режимдерді таңдау қажеттілігі бұл әдістің әмбебаптығын шектеп, оның аппараттық іске асырылуын күрделендіреді.

Бірінші бөлім бойынша қорытынды

1. Әдеби шолуды талдау негізінде жүзім қалдықтарынан биобелсенді компоненттерді бөліп алу шарап және шырын өндірісінің екіншілік шикізатын өңдеудің перспективалы бағыты екені анықталды. Экстракция процесінің тиімділігі өсімдік шикізаты мен экстрагенттің физика-химиялық қасиеттерімен ғана емес, сонымен қатар қолданылатын жабдықтың конструкциялық ерекшеліктерімен, фазалардың өзара әрекеттесуін ұйымдастыру тәсілімен және негізгі технологиялық параметрлерді реттеу мүмкіндігімен айқындалады.

2. Мацерацияны, гидродистилляцияны, Сокслет әдісімен экстракциялауды, ультрадыбыстық және микротолқынды экстракцияны, қысымдағы сұйықтықпен экстракциялауды және жоғары критикалық CO_2-экстракцияны қамтитын дәстүрлі әрі инновациялық экстракция әдістеріне салыстырмалы талдау жүргізілді. Дәстүрлі жабдық конструкциясы мен пайдаланылуының салыстырмалы қарапайымдылығымен ерекшеленгенімен, масса тасымалдауды қарқындату мүмкіндігінің шектеулілігімен, технологиялық цикл ұзақтығының көптігімен және бөлініп алынатын қосылыстарға жылулық әсер ету ықтималдығымен сипатталатыны анықталды. Инновациялық әдістер процесті қарқындатуға мүмкіндік береді, алайда арнайы техникалық жүйелер мен қосымша энергия шығынын талап етеді.

3. Қолданыстағы экстракциялық жабдықтардың конструкциялық-технологиялық шешімдерін талдау оларды жетілдірудің негізгі бағыттарын айқындауға мүмкіндік берді. Оларға жұмыс камерасының герметикалығын қамтамасыз ету, қысым мен температураны реттеу мүмкіндігі, өсімдік шикізатының экстрагентпен тиімді жанасуын ұйымдастыру, өңдеу ұзақтығын қысқарту және жылулық әсер қарқындылығын төмендету жатады. Аталған сипаттамалар жүзім шикізатынан термолабильді биобелсенді компоненттерді бөліп алуға арналған жабдықты жетілдіру кезінде айқындаушы мәнге ие.

4. Молекулалық сутекпен байытылған экстрагенттерді қолдану экстракция процесін қарқындатудың перспективалы тәсілдерінің бірі болып табылады. Алайда ғылыми әдебиеттерді талдау бұл процесті жүзеге асыруға арналған қондырғылардың конструкциялық мәселелері жеткілікті зерттелмегенін көрсетті. Атап айтқанда, молекулалық сутекті беру және газ ортасында реттелетін қысымды қалыптастыру мәселелері толық қарастырылмаған. Сонымен қатар, экстракцияның режимдік параметрлерін қондырғының техникалық сипаттамаларымен сәйкестендіру мәселелері де жеткілікті зерттелмеген. Бұл молекулалық сутек қысымының биобелсенді компоненттерді бөліп алу тиімділігіне әсерін жүйелі түрде зерттеуді шектейді.

5. Жүргізілген талдау негізінде мерзімді әрекетті эксперименттік экстракциялық қондырғыны әзірлеу қажеттілігі негізделді. Қондырғы герметикалық жұмыс камерасымен жабдықталуы және молекулалық сутектің артық қысымын реттеуге мүмкіндік беруі тиіс. Сонымен қатар, қондырғыға қойылатын негізгі функционалдық талаптар анықталды. Оларға молекулалық сутекті беру, жұмыс қысымын бақылау, белгіленген температураны ұстап тұру және механикалық араластыруды қамтамасыз ету жатады. Бұл талаптар экстракция процесінің заңдылықтарын зерттеуге мүмкіндік береді. Сонымен қатар, процестің рационалды жұмыс режимдерін анықтауға және қондырғының конструкциялық параметрлерін инженерлік тұрғыдан негіздеуге арналған.

Әдеби шолу нәтижелері қолданыстағы экстракциялық жабдықтардың технологиялық шектеулерін анықтауға және оларды жетілдірудің негізгі бағыттарын белгілеуге мүмкіндік берді. Кейінгі зерттеулердің ғылыми-техникалық міндеті - молекулалық сутектің реттелетін қысымы жағдайында жүзім қалдықтарынан биобелсенді компоненттерді бөліп алу процесін жүргізуді қамтамасыз ететін экстракциялық қондырғыны жетілдіру және оның жұмыс режимдерін негіздеу.

2 ЭКСПЕРИМЕНТТЕРДІ ҰЙЫМДАСТЫРУ, ЗЕРТТЕУ НЫСАНДАРЫ МЕН ӘДІСТЕРІ

2.1 Зерттеу нысандары мен эксперименттік база сипаттамасы

Эксперименттік зерттеулер келесі ғылыми-зерттеу ұйымдары мен зертханалардың базасында жүргізілді:

- «Шәкәрім университеті» КеАҚ «Агроөнеркәсібі кешенінің өнімдерін валоризациялау» ғылыми-тәжірибелік орталығы (Семей қ., Қазақстан Республикасы);
- «Shakarim Lab» ұжымдық пайдаланудағы ғылыми зертханасы (Семей қ., Қазақстан Республикасы);
- Iğdır University Тамақ өнеркәсібіндегі редокс-технологиялар зерттеу орталығы (Research Center for Redox Applications in Foods) (Ығдыр қ., Түркия);
- «Алматы технологиялық университеті» АҚ Тамақ қауіпсіздігі ғылыми-зерттеу институты (Алматы қ., Қазақстан Республикасы).

Зерттеу нысаны өсімдік шикізатынан биобелсенді компоненттерді бөліп алуға және молекулалық сутектің қысымын реттеуге арналған экстракциялық қондырғы болды.

Зерттелетін өсімдік шикізаты ретінде қара жүзімді өңдеу барысында түзілетін жүзім қабығы пайдаланылды. Экстрагенттер ретінде дистилденген су және этил спиртінің 70 %-дық сулы ерітіндісі қолданылды. Молекулалық сутек жүзім қабығы мен экстрагент қоспасын барботаждау арқылы енгізілді, содан кейін герметикалық экстракциялық камерада сутектің реттелетін артық қысымы қалыптастырылды.

Зерттеу пәні экстракциялық қондырғының конструкциялық ерекшеліктері, оның жұмыс режимінің параметрлері және молекулалық сутекті қолдану жағдайында жүзім қабығынан биобелсенді компоненттерді бөліп алу заңдылықтары болды.

Тәжірибелік зерттеулер бірнеше кезеңнен тұрды. Алдымен өсімдік шикізаты дайындалды. Одан кейін молекулалық сутектің әртүрлі артық қысымында экстракция жүргізілді. Сонымен қатар, температура мен процесс ұзақтығы өзгертілді. Экстрактілердің құрамы мен антиоксиданттық белсенділігі зерттелді. Атап айтқанда, фенолдық қосылыстардың, флавоноидтар мен мономерлі антоциандардың жалпы мөлшері анықталды. Сонымен қатар, экстрактілердің антиоксиданттық белсенділігі бағаланды.

Алынған тәжірибелік деректер әзірленген экстракциялық қондырғының жұмыс тиімділігін бағалау үшін пайдаланылды. Сондай-ақ осы нәтижелер негізінде жүзім қабығынан биобелсенді компоненттерді бөліп алу процесінің рационалды режимдік параметрлері ғылыми тұрғыдан негізделді.

2.2 Эксперименттік зерттеулердің қойылымы және экстракциялау қондырғысының жұмыс параметрлерін негіздеу

Эксперименттік зерттеулер молекулалық сутекті қолдану арқылы жүзім шикізатынан биобелсенді компоненттерді бөліп алуға арналған экстракциялық қондырғының жұмыс істеу тиімділігіне негізгі режимдік параметрлердің әсер ету

заңдылықтарын анықтау мақсатында жүргізілді. Тәжірибелік зерттеулерді ұйымдастыру кезінде қондырғының жұмыс режимдерін анықтауға басты назар аударылды. Негізгі мақсат – масса алмасу процесін қарқындату және биобелсенді компоненттерді бөліп алу тиімділігін арттыру.

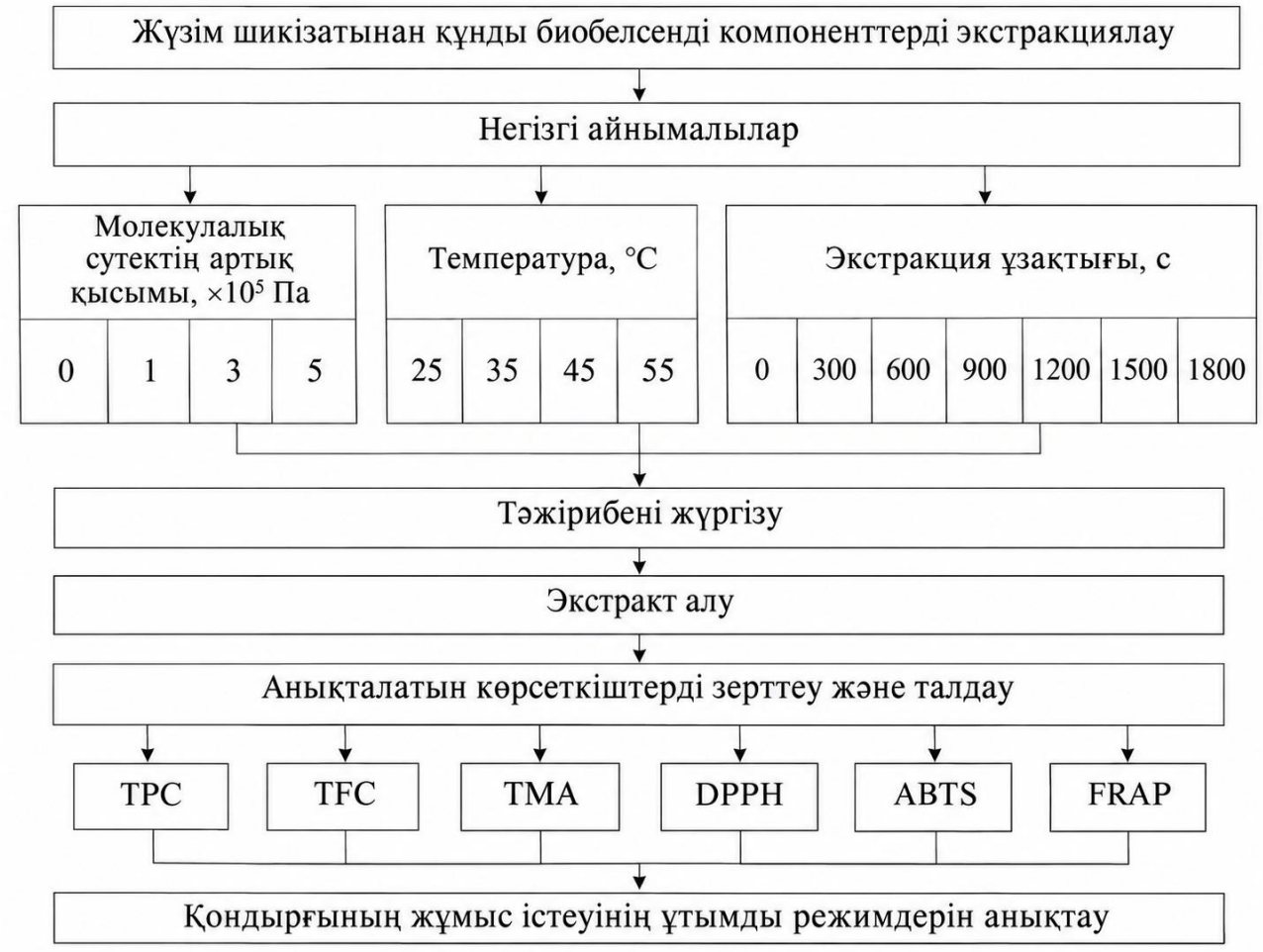
Эксперименттік зерттеулер жұмыс камерасы молекулалық сутектің артық қысымын реттеуге, берілген температуралық режимді ұстап тұруға және өңделетін материалды механикалық араластыруға мүмкіндік беретін мерзімді әрекетті экстракциялау қондырғыны пайдалану арқылы жүргізілді. Технологиялық орта ретінде «өсімдік шикізаты – экстрагент – молекулалық сутек» жүйесі қарастырылды, мұнда экстракциялау қондырғысының жұмыс параметрлерінің өзгеруі қатты, сұйық және газ фазаларының өзара әрекеттесу жағдайларын айқындайды.

Эксперименттік зерттеулер ұсақталған жүзім қабығымен жүргізілді. Экстрагент ретінде дистилденген су мен 70%-дық этил спирті қолданылды. Бұл еріткіштердің физика-химиялық қасиеттері әртүрлі. Сондықтан оларды қолдану экстракциялық қондырғының әртүрлі сұйық орталардағы жұмысын бағалауға мүмкіндік берді.

Эксперименттік зерттеулер бағдарламасын әзірлеу кезінде қондырғының конструкциялық ерекшеліктері ескерілді. Экстракция процесі герметикалық жұмыс камерасында жүргізілді. Камераның герметикалығы молекулалық сутектің берілген артық қысымын қалыптастыруға мүмкіндік берді. Ал сыртқы механикалық араластыру өсімдік шикізаты мен экстрагенттің жанасуын жақсартты. Қажетті температура HZQ-X300 шейкер-инкубаторы арқылы қамтамасыз етілді.

Экстракциялық қондырғының негізгі өзгертілетін параметрлері ретінде молекулалық сутектің артық қысымы (P_{H_2}), экстракция температурасы (t) және өңдеу ұзақтығы (τ) таңдалды. Бұл параметрлер масса алмасу процесінің жүруіне тікелей әсер етеді. Сонымен қатар, олардың мәндерін тәжірибелік қондырғыда реттеуге және тұрақты ұстап тұруға болады. Эксперименттік зерттеулерді жүргізу сұлбасы 2.1-суретте көрсетілген. Жалпы сұлба бойынша алдымен экстракциялық қондырғының негізгі жұмыс параметрлері өзгертілді. Одан кейін тәжірибелер жүргізіліп, экстрактілер алынды. Алынған экстрактілердің зерттелетін көрсеткіштері анықталды. Осы нәтижелер қондырғының рационалды жұмыс режимдерін ғылыми тұрғыдан негіздеу үшін пайдаланылды.

Эксперименттік зерттеулерде таңдалған параметрлер кезекпен өзгертілді. Әрбір тәжірибелік серияда бір параметр өзгертіліп, қалғандары тұрақты ұсталды. Бұл тәсіл әрбір параметрдің экстракциялық қондырғы жұмысының тиімділігіне әсерін жеке бағалауға мүмкіндік берді. Алынған нәтижелер негізінде қондырғының рационалды жұмыс режимдері анықталды.



Сурет 2.1 - Эксперименттік зерттеулерді жүргізудің жалпы сұлбасы

Әзірленген экстракциялық қондырғының негізгі жұмыс параметрлерінің бірі – жұмыс камерасындағы молекулалық сутектің артық қысымы. Бұл параметрдің әсері 0; $1{,}0\times10^5$; $3{,}0\times10^5$ және $5{,}0\times10^5$ Па мәндерінде зерттелді. Артық қысым 0 Па болған жағдайда өсімдік шикізаты мен экстрагент қоспасы алдымен молекулалық сутекпен барботаждалды. Одан кейін экстракция жұмыс камерасында қосымша артық қысым жасалмай жүргізілді. Қалған тәжірибелерде қысым біртіндеп $5{,}0\times10^5$ Па-ға дейін арттырылды. Бұл газ ортасының қысымы биобелсенді компоненттерді бөліп алу тиімділігіне қалай әсер ететінін бағалауға мүмкіндік берді.

Қысымды өзгерту экстракция процесін басқарудың негізгі тәсілдерінің бірі ретінде қарастырылды. Бұл параметр газ және сұйық фазалардың жанасу жағдайларына әсер етеді. Сонымен қатар, қысымның өзгеруі молекулалық сутектің экстрагентте еруіне және масса алмасу процесіне ықпал етуі мүмкін. Алынған тәжірибелік деректер негізінде экстракциялық қондырғының рационалды жұмыс қысымы анықталды.

Температураның экстракция процесіне әсері 25, 35, 45 және 55 °C мәндерінде зерттелді. Қажетті температура HZQ-X300 шейкер-инкубаторы арқылы қамтамасыз етілді. Экстракциялық қондырғының жұмыс камерасы осы шейкер-инкубатордың ішіне орналастырылды. Температураны өзгерту

қондырғының әртүрлі жылулық жағдайлардағы жұмыс тиімділігін бағалауға мүмкіндік берді.

Температура экстракция процесінің негізгі параметрлерінің бірі болып табылады. Ол экстрагенттің физикалық қасиеттеріне және диффузия жылдамдығына әсер етеді. Сонымен қатар, өсімдік шикізатынан еритін компоненттердің бөлініп шығуына ықпал етеді. Рационалды температуралық режимді таңдау кезінде масса алмасу қарқындылығы ескерілді. Сонымен қатар, термолабильді биобелсенді компоненттердің ықтимал өзгерістерін шектеуге назар аударылды.

Әзірленген экстракциялық қондырғыда экстракция ұзақтығы 300, 600, 900, 1200 және 1800 с мәндерінде зерттелді. Бұл уақыт аралықтары процестің кинетикалық сипаттамаларын зерттеу үшін таңдалды. Сонымен қатар, жүзім қабығынан биобелсенді компоненттерді тиімді бөліп алуға мүмкіндік беретін рационалды экстракция ұзақтығын анықтау көзделді.

Экстракцияның бастапқы кезеңінде қысқа уақыт аралықтары қолданылды. Бұл мақсатты қосылыстардың сұйық фазаға өту жылдамдығын және оның уақыт бойынша өзгеруін бағалауға мүмкіндік берді. Одан кейін экстракция ұзақтығы біртіндеп арттырылды. Осы арқылы процесс ұзақтығының экстракция тиімділігіне әсері зерттелді. Алынған нәтижелер негізінде экстракцияның рационалды ұзақтығы анықталды.

Экстракциялық қондырғыдағы экстракция процесінің зерттелетін режимдік факторлары 2.1-кестеде көрсетілген.

Кесте 2.1 – Экстракция процесінің зерттелетін режимдік факторлары

Фактордың атауы	Зерттелетін факторлар
Молекулалық сутектің артық қысымы P_{H2}, $\times 10^5$ Па	0; 1; 3; 5
Процесс температурасы t, °С	25; 35; 45; 55
Экстракция ұзақтығы τ, с	300; 600; 900; 1200; 1800

Эксперименттік зерттеулер кезінде өзгертілетін параметрлермен қатар тұрақты жұмыс жағдайлары да ескерілді. Оларға механикалық араластыру жиілігі және өсімдік шикізаты мен экстрагенттің арақатынасы жатқызылды. Бұл параметрлер әрбір тәжірибелік серияда тұрақты сақталды.

Сыртқы механикалық араластыру жиілігі 3,5 $с^{-1}$ деңгейінде ұсталды. Бұл молекулалық сутектің артық қысымын, температураны және экстракция ұзақтығын өзгерту кезінде бірдей механикалық әсерді қамтамасыз етті. Сондықтан араластыру жиілігі экстракциялық қондырғының тұрақты жұмыс параметрі ретінде қарастырылды.

Жүзім қабығы массасының экстрагент көлеміне арақатынасы 1:20 құрады. Бұл арақатынас барлық тиісті тәжірибелік сериялларда өзгеріссіз сақталды. Соның нәтижесінде қондырғының жұмыс камерасын жүктеу және шикізаттың экстрагентпен жанасу жағдайлары бірдей болды.

Экстракциялау қондырғысының тиімділігін бағалау үшін биобелсенді компоненттердің бөлініп алынуын сипаттайтын көрсеткіштер қолданылды.

Негізгі көрсеткіштер ретінде фенолдық қосылыстардың, флавоноидтар мен мономерлі антоциандардың жалпы мөлшері анықталды. Сонымен қатар, алынған экстрактілердің антиоксиданттық белсенділігі DPPH, ABTS және FRAP әдістерімен бағаланды.

Аталған көрсеткіштер экстракциялық қондырғының технологиялық тиімділігін бағалау үшін қолданылды. Олар жұмыс параметрлерін өзгерту кезінде экстракция нәтижелерін салыстыруға мүмкіндік берді. Сонымен қатар, қондырғының жұмыс жағдайлары биобелсенді компоненттерді бөліп алу тиімділігіне қалай әсер ететінін анықтауға көмектесті.

Эксперименттік зерттеулер бағдарламасы экстракциялық қондырғының жұмыс параметрлері мен биобелсенді компоненттерді бөліп алу тиімділігі арасындағы байланысты зерттеуге бағытталды. Осы мақсатта молекулалық сутектің артық қысымы, температура және экстракция ұзақтығы өзгертілді. Алынған нәтижелер негізінде осы параметрлердің рационалды мәндері анықталды. Сонымен қатар, тәжірибелік деректер қондырғының жұмыс режимдерін инженерлік тұрғыдан негіздеу және оның технологиялық тиімділігін бағалау үшін пайдаланылды.

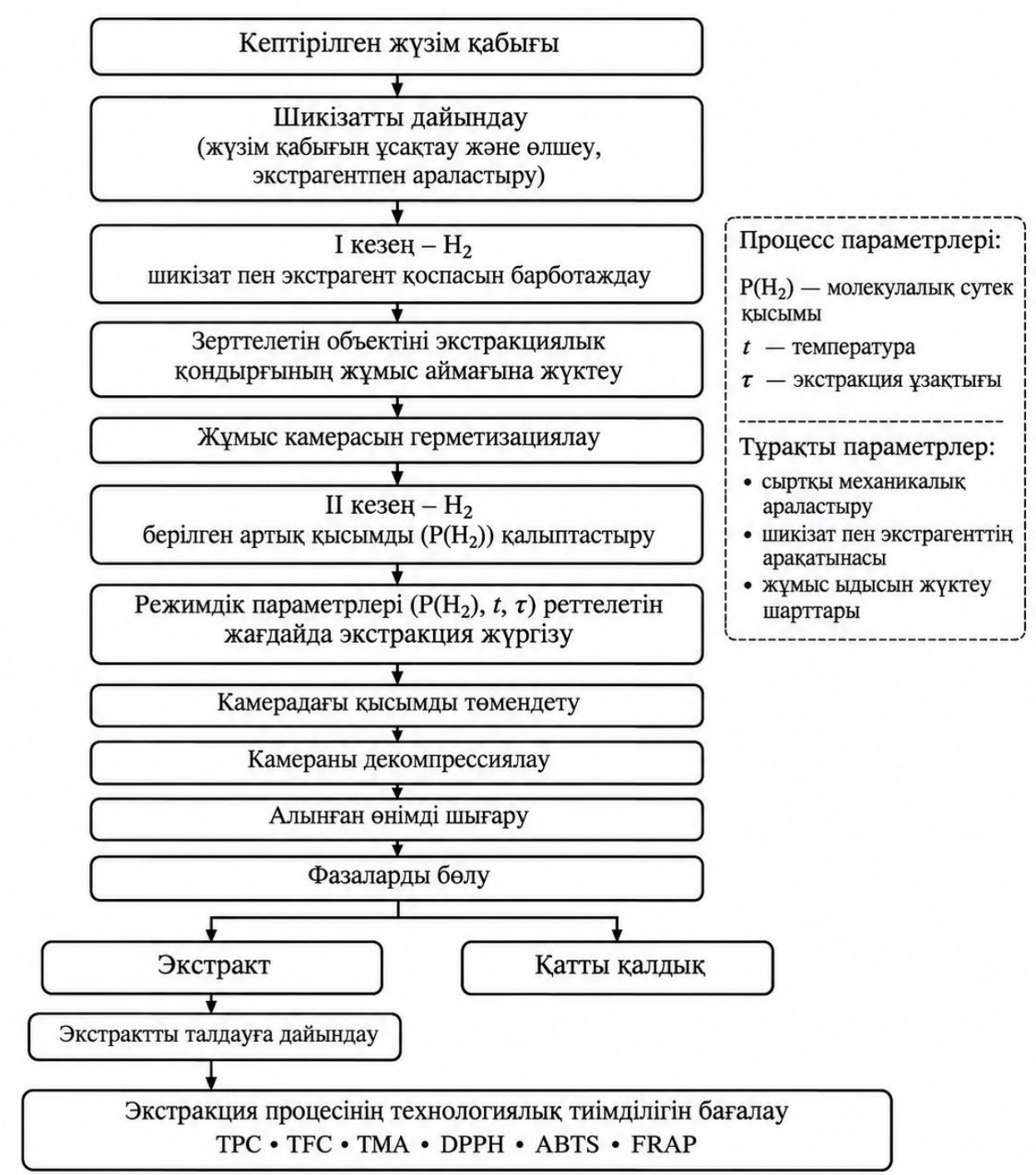
2.3 Молекулалық сутектің қысымы реттелетін экстракциялық қондырғы қолдану арқылы жүзім қабығын экстракциялаудың технологиялық процесін ұйымдастыру

Жүзім қабығынан биобелсенді компоненттерді бөліп алу процесі герметикалық жұмыс камерасында молекулалық сутектің реттелетін артық қысымын жасауға және ұстап тұруға мүмкіндік беретін, әзірленген мерзімді әрекетті экстракциялық қондырғыда жүзеге асырылды.

Процесті технологиялық ұйымдастыру жүзім қабығы мен экстрагентті дайындау, олардың қоспасын молекулалық сутекпен барботаждау, дайындалған экстракциялық ортаны жұмыс камерасына жүктеу, камераны герметизациялау, берілген артық қысымды жасау және белгіленген температуралық және уақыттық режимдерде экстракция жүргізу, одан кейін қатты және сұйық фазаларды бөлу операцияларын бірізді орындауға негізделді.

Әзірленген экстракциялау қондырғысының ерекшелігі молекулалық сутектің реттелетін артық қысымы жағдайында герметикалық жұмыс кеңістігінде экстракция жүргізу мүмкіндігі болып табылады. Процесті осылай ұйымдастыру өсімдік шикізатының, экстрагенттің және газ ортасының өзара әрекеттесу жағдайларын басқаруға, сондай-ақ режимдік параметрлердің масса алмасу қарқындылығына және биобелсенді компоненттерді бөліп алу тиімділігіне әсерін зерттеуге мүмкіндік береді.

2.2-суретке сәйкес әзірленген экстракциялық қондырғыдағы экстракцияның технологиялық процесі экстракциялық ортаны дайындау, оны молекулалық сутекпен барботаждау, молекулалық сутектің берілген артық қысымын жасау және экстракция жүргізу, одан кейін экстракт алу операцияларын бірізді орындауды қамтиды.



Сурет 2.2 – Әзірленген экстракциялық қондырғыдағы экстракцияның технологиялық процесінің принципиалды блок-сұлбасы

Экстракциялау қондырғысының негізгі ерекшелігі – молекулалық сутекті екі кезеңде енгізу. Бірінші кезеңде өсімдік шикізаты мен экстрагент қоспасы молекулалық сутекпен алдын ала барботаждалады. Екінші кезеңде герметикалық жұмыс камерасында газ ортасының берілген артық қысымы жасалады. Бұл экстракция процесін реттелетін қысым мен температура жағдайында жүргізуге мүмкіндік береді. Сонымен қатар, сыртқы механикалық араластыру қолданылады.

Алдымен кептірілген және ұсақталған жүзім қабығы экстрагентпен араластырылады. Дайындалған қоспа молекулалық сутекпен барботаждалады. Бұл операция экстрагентті молекулалық сутекпен алдын ала қанықтыру үшін жүргізіледі. Барботаждау аяқталғаннан кейін қоспасы бар ыдыс экстракциялық қондырғының жұмыс камерасына орналастырылады. Одан кейін камера арнайы жабу торабы арқылы герметизацияланады.

Екінші кезеңде молекулалық сутек газ беру жүйесі арқылы герметикалық камераға жіберіледі. Газ камераның бос көлеміне берілген артық қысымға жеткенге дейін беріледі. Қысымды реттеу мүмкіндігі экстракциялық қондырғының негізгі ерекшеліктерінің бірі болып табылады. Бұл жұмыс камерасының өлшемдерін және жүктелетін материал мөлшерін өзгертпей, экстракцияны әртүрлі қысым жағдайында жүргізуге мүмкіндік береді.

Берілген артық қысым жасалғаннан кейін герметикалық жұмыс камерасы HZQ-X300 шейкер-инкубаторына орналастырылады. Шейкер-инкубатор белгіленген температураны ұстап тұрады және орбиталық араластыруды қамтамасыз етеді. Экстракция процесі герметикалық камераның тұйық кеңістігінде жүргізіледі. Бұл кезде өсімдік шикізаты мен экстрагенттің жанасуы механикалық араластыру және молекулалық сутектің реттелетін артық қысымы жағдайында жүзеге асады.

Экстракциялық қондырғының негізгі өзгертілетін параметрлері – молекулалық сутектің артық қысымы P_{H_2}, температура t және экстракция ұзақтығы τ. Әрбір тәжірибелік серияда сыртқы механикалық араластыру жиілігі тұрақты сақталды. Сонымен қатар, өсімдік шикізаты мен экстрагенттің арақатынасы және жұмыс ыдысын жүктеу жағдайлары өзгертілмеді.

Белгіленген экстракция ұзақтығы аяқталғаннан кейін жұмыс камерасындағы қысым атмосфералық деңгейге дейін төмендетіледі. Одан кейін камера ашылып, өңделген қоспасы бар ыдыс шығарылады. Алынған қоспа қатты және сұйық фазаларға бөлінеді. Бөлінген экстракт кейінгі дайындау және зертханалық талдау үшін жіберіледі.

Экстракция процесінің тиімділігі бөлініп алынған биобелсенді компоненттердің мөлшері және экстрактілердің антиоксиданттық белсенділігі бойынша бағаланады.

Қабылданған технологиялық сұлба әзірленген экстракциялық қондырғының жұмыс істеу реттілігін сипаттайды және экстракциялық ортаны дайындауды, оны молекулалық сутекпен барботаждауды, жұмыс камерасына жүктеуді және оны герметизациялауды, молекулалық сутектің берілген артық қысымын жасауды, экстракция жүргізуді және өңделген материалды шығаруды қамтиды. Іске асырылған конструкциялық шешімдер процесті жүргізу жағдайларын реттеуге және экстракциялық қондырғының рационалды жұмыс режимдерін тәжірибелік тұрғыдан негіздеуге мүмкіндік береді. Алынған нәтижелер масса алмасу заңдылықтарын кейінгі талдауға, процесті математикалық сипаттауға және әзірленген экстракциялық қондырғының тиімділігін бағалауға негіз болады.

2.4 Экстракция процесін жүргізуге арналған эксперименттік қондырғының сипаттамасы

Экстракция процесін жүргізуге арналған эксперименттік қондырғы Қазақстан Республикасы Ғылым және жоғары білім министрлігінің 2024–2026 жылдарға арналған ғылыми және ғылыми-техникалық бағдарламаларды бағдарламалық-нысаналы қаржыландыру шеңберінде іске асырылатын BR24992914 «Лигноцеллюлозалық қосалқы өнімдердің құндылығын арттыруға бағытталған құны жоғарылатылған өнімдерді өндірудің кешенді биотехнологиялық шешімдері» ғылыми-техникалық бағдарламасы аясында әзірленді.

Экстракциялық қондырғы молекулалық сутекті қолдану арқылы реттелетін артық қысым жағдайында өсімдік шикізатынан биобелсенді компоненттерді бөліп алудың мерзімді процесін жүргізуге арналған.

2.3-суретке сәйкес әзірленген экстракциялық қондырғының негізгі жұмыс элементі цилиндрлік пішінді герметикалық экстракциялық камера болып табылады. Камераның корпусы мен қақпағы МемСТ 5632-72 бойынша коррозияға төзімді 10Х17Н13М2Т маркалы болаттан жасалған. Камераның ішкі диаметрі 90 мм, биіктігі – 200 мм. Камераның ішкі қуысының есептік геометриялық көлемі шамамен 1,27 л құрайды. Эксперименттік зерттеулерде жүктеменің жұмыс көлемі 500 мл-ден аспады, бұл экстракциялық жүйенің үстінде бос газ көлемінің болуын қамтамасыз етті.



1 – экстракциялық камера; 2 – алмалы-салмалы қақпақ; 3 – қапсырмалы бекітпе; 4 – молекулалық сутекті беруге арналған штуцер; 5 – манометр; 6 – сақтандырғыш клапан; 7 – температура датчигі.

Сурет 2.3 – Экстракция процесін жүргізуге арналған тәжірибелік жабдықтың тораптары мен бөлшектері

Экстракциялық камераның 1 жоғарғы бөлігінде корпуспен тез ажыратылатын қапсырмалы бекітпе 3 арқылы жалғанатын алмалы-салмалы қақпақ 2 орнатылған. Қосылыстың герметикалығы корпус пен қақпақтың

жанасатын беттерінің арасында орналасқан тығыздағыш элемент арқылы қамтамасыз етіледі. Қапсырмалы бекітпе экстракция процесі кезінде қақпақты мықтап бекітуге мүмкіндік береді. Процесс аяқталғаннан кейін қапсырмалы бекітпе босатылып, қақпақ шешіледі.

Экстракциялық камераның қақпағында молекулалық сутекті беруге арналған штуцер 4, манометр 5, сақтандырғыш клапан 6 және температура датчигі 7 орналасқан. Манометр камера ішіндегі қысымды бақылауға арналған. Оның өлшеу диапазоны 0-ден 35×10^5 Па-ға дейін. Эксперименттік зерттеулер кезінде молекулалық сутектің артық қысымы 0-ден 5×10^5 Па-ға дейінгі аралықта өзгертілді. Сақтандырғыш клапан жұмыс камерасын қысымның рұқсат етілген шектен асып кетуінен қорғауға арналған.

Экстракциялық камерада орнатылған температура датчигі экстракция процесі кезінде температураны бақылау үшін пайдаланылады. Берілген температуралық режим жұмыс кеңістігінде герметикалық экстракциялық камера орналастырылатын HZQ-X300 шейкер-инкубаторы арқылы қамтамасыз етіледі.

Камера конструкциясында газ желілерін қосуға арналған қосымша штуцерлер де қарастырылған. Осы эксперименттік зерттеулерде аталған штуцерлер пайдаланылмады; жұмыс камерасына тек молекулалық сутек берілді.

Эксперименттік қондырғының негізгі техникалық сипаттамалары 2.2-кестеде келтірілген.

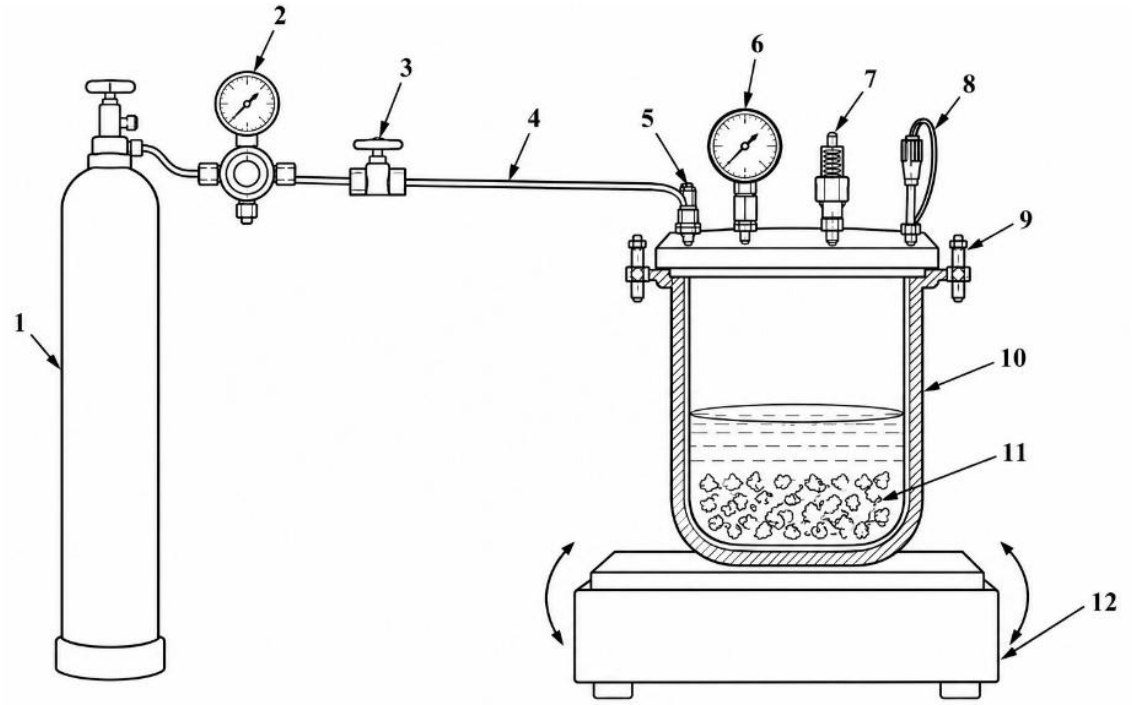
Кесте 2.2 – Эксперименттік қондырғының негізгі техникалық сипаттамалары

Көрсеткіш	Сипаттамасы
Қондырғының түрі	Мерзімді әрекетті
Жұмыс камерасы	Цилиндрлік, герметикалық
Жұмыс камерасының материалы	Коррозияға төзімді 10Х17Н13М2Т болат
Камераның ішкі диаметрі, мм	90
Камераның биіктігі, мм	200
Камераның геометриялық көлемі, л	≈ 1,27
Жүктеудің жұмыс көлемі, мл	500-ге дейін
Жұмыс газ ортасы	Молекулалық сутек
H_2 эксперименттік артық қысымы, $\times10^5$ Па	0–5
Манометрдің өлшеу диапазоны, $\times10^5$ Па	0–35
Қақпақтың бекітілу түрі	Жылдам алынатын қапсырмалы бекітпе
Герметизациялау әдісі	Тығыздағыш элемент
Араластыру әдісі	Герметикалық жұмыс камерасының қозғалысы
Араластыру жиілігі, $с^{-1}$	3,5
Температураны тұрақтандыруға және араластыруға арналған құрылғы	HZQ-X300 шейкер-инкубаторы
Температураны бақылау	Температура датчигі

Молекулалық сутек жұмыс камерасына газ тәрізді сутек баллонынан редуктор, реттеу вентилі және жалғастырғыш газ желісі арқылы беріледі. Редуктор берілетін газдың қысымын реттеу үшін, ал қақпаққа орнатылған

манометр тікелей жұмыс камерасындағы қысымды бақылау үшін пайдаланылады.

2.4-суретке сәйкес әзірленген экстракциялық қондырғы молекулалық сутекті герметикалық жұмыс камерасына беруді, оның артық қысымын реттеу мен бақылауды, сондай-ақ берілген температуралық режимді ұстап тұруды қамтамасыз етеді.



1 – молекулалық сутек баллоны; 2 – редуктор; 3 – реттегіш вентиль; 4 – жалғастырғыш газ құбыры; 5 – молекулалық сутекті беруге арналған штуцер; 6 – манометр; 7 – сақтандырғыш клапан; 8 – температура датчигі; 9 – герметикалық қақпақ; 10 – экстракциялық камера; 11 – «өсімдік шикізаты – экстрагент» жүйесі; 12 – HZQ-X300 шейкер-инкубаторы

Сурет 2.4 – Эксперименттік экстракциялық қондырғының принципиалды сұлбасы

Экстракциялық жүйені араластыру HZQ-X300 шейкер-инкубаторы арқылы жүзеге асырылады. Жұмыс камерасының ішінде механикалық араластырғыш құрылғы қарастырылмаған. Герметикалық экстракциялық камера 2.5-суретте көрсетілгендей, шейкер-инкубатордың жұмыс кеңістігіне орналастырылады.

Шейкер-инкубатор платформасының қозғалысы камераның ішіндегі өсімдік шикізаты мен экстрагент қоспасының араластырылуын қамтамасыз етеді.



Сурет 2.5 – HZQ-X300 шейкер-инкубаторына орналастырылған экстракциялық камера

Әзірленген экстракциялық қондырғы келесідей жұмыс істейді. Алдын ала дайындалған өсімдік шикізаты мен экстрагент араластырылып, 300 с бойы молекулалық сутекпен барботаждалады. Барботаждау аяқталғаннан кейін дайындалған экстракциялық қоспа жұмыс камерасына орналастырылады, алмалы-салмалы қақпақ орнатылып, тез ажыратылатын қапсырмалы бекітпе арқылы бекітіледі. Қақпақта орналасқан штуцер арқылы молекулалық сутек манометр көрсеткіштері бойынша бақыланатын артық қысымға жеткенге дейін беріледі.

Экстракция процесі белгіленген температурада және өңдеу ұзақтығында жүргізіледі. Араластыру жиілігі тұрақты сақталады. Қажетті температура шейкер-инкубатор арқылы қамтамасыз етіледі. Ал температураны бақылау арнайы датчик арқылы жүзеге асырылады.

Экстракция процесі аяқталғаннан кейін экстракциялау камерасы шейкер-инкубатордан шығарылады. Одан кейін камерадағы артық қысым атмосфералық қысым деңгейіне дейін төмендетіледі. Содан соң қапсырмал бекітпе босатылып, қақпақ ашылады. Дайын экстракциялық қоспа камерадан шығарылады.

2.5 Эксперименттік зерттеулерді жүргізу әдістемесі және қолданылатын аспаптар мен қондырғылар

Эксперименттік зерттеулер өсімдік шикізаты мен экстрагенттерді дайындауды, экстракция жүргізуді, алынған экстрактілерді талдауға дайындауды және жүзім қабығынан биобелсенді компоненттерді бөліп алу нәтижелілігін сипаттайтын көрсеткіштерді анықтауды қамтыды.

Алдын ала жүргізілген зерттеулер мацерация, Клевенджер әдісі бойынша гидродистилляция және молекулалық сутекті қолдану арқылы жоғары

критикалық CO_2-экстракция әдістерін қамтыды. Эксперименттердің негізгі сериясы молекулалық сутектің артық қысымын, температураны және процесс ұзақтығын өзгерту арқылы әзірленген мерзімді әрекетті экстракциялық қондырғыда жүргізілді.

Алынған экстрактілердің химиялық құрамы мен антиоксиданттық белсенділігін бағалау үшін спектрофотометриялық талдау әдістері қолданылды. Фенолдық қосылыстардың жеке құрамын жоғары тиімді сұйықтық хроматографиясы әдісімен зерттелді.

Пайдаланылған зертханалық және аналитикалық аспаптық қондырғылар, сондай-ақ өлшеулерді жүргізу жағдайлары тиісті әдістемелердің сипаттамаларында келтірілген.

2.5.1 Жүзім қабығы мен экстрагенттерді дайындау

Жүзім қабығын дайындау бөлшектерінің берілген өлшемі бар шикізатты алу және кейінгі экстракция процесінің қайталанымды жағдайларын қамтамасыз ету мақсатында лиофильді кептіруді, ұсақтауды және елеуді қамтыды.

Жүзім қабығын лиофильді кептіру −56 °C температурада 86400 с бойы жүргізілді. 2.6-суретте бастапқы жүзімнің сыртқы көрінісі және лиофильді кептіруге дейінгі және одан кейінгі жүзім қабығының күйі көрсетілген.



а ә б

а – бастапқы жүзім; ә – лиофильді кептіруге дейінгі жүзім қабығы; б – лиофильді кептіруден кейінгі жүзім қабығы.

Сурет 2.6 – Лиофильді кептіруге дейінгі және одан кейінгі жүзім мен оның қабығының сыртқы көрінісі

Лиофильді кептіруді жүргізу үшін төмендетілген қысым мен төмен температура жағдайында өсімдік шикізатынан ылғал мөлшерін жоюды қамтамасыз ететін SCIENTZ-12N зертханалық кептіргіші пайдаланылды. 2.7-суретте жүзім қабығын дайындау үшін қолданылған қондырғы көрсетілген.



а



ә

а – SCIENTZ-12N зертханалық лиофильді кептіргіші; ә – лиофильді кептіргіштің жұмыс камерасындағы жүзім қабығы.

Сурет 2.7 – Жүзім қабығын SCIENTZ-12N лиофильді кептіргішінде кептіру

2.8-суретке сәйкес лиофильді кептіруден кейін жүзім қабығы зертханалық диірменнің көмегімен ұсақталды. Бөлшектердің өлшемін кішірейту кейінгі экстракция процесінде өсімдік шикізатының экстрагентпен жанасу бетінің ауданын ұлғайтуға ықпал етті.



а



ә



б

а – ұсақтауға дейінгі кептірілген жүзім қабығы; ә – жүзім қабығын зертханалық диірменде ұсақтау; б – ұсақталған жүзім қабығы

Сурет 2.8 – Кептірілген жүзім қабығын ұсақтау

2.9-суретке сәйкес ұсақталған жүзім қабығы ұяшықтарының өлшемі 250 мкм болатын зертханалық елеуіш арқылы еленіп, бөлшектерінің өлшемі 250 мкм-ден аспайтын фракция бөлініп алынды. Аталған фракцияны пайдалану тәжірибелік зерттеулер сериялларында шикізаттың гранулометриялық құрамының салыстырмалылығын қамтамасыз етті.



Сурет 2.9 – Ұсақталған жүзім қабығын тор көздерінің өлшемі 250 мкм болатын елеуіш арқылы елеу

Экстракциялық ортаны дайындау үшін алдын ала дайындалған жүзім қабығы дистилденген сумен немесе этил спиртінің 70 %-дық сулы ерітіндісімен араластырылды. Алынған қоспа 300 с бойы молекулалық сутекпен барботаждалды. 2.10-суретте экстракциялық қоспаны барботаждау процесі көрсетілген.



Сурет 2.10 – Жүзім қабығы мен экстрагент қоспасын молекулалық сутекпен барботаждау

Молекулалық сутекпен барботаждаудан кейін дайындалған өсімдік шикізаты мен экстрагент әзірленген экстракциялық қондырғыда берілген режимдік параметрлер жағдайында кейінгі экстракция процесін жүргізу үшін пайдаланылды.

2.5.2 Эксперименттік қондырғыда экстракциялауды жүргізу әдістемесі

Эксперименттердің негізгі сериясы әзірленген мерзімді әрекетті экстракциялық қондырғыда жүргізілді.

Бір тәжірибені жүргізу үшін алдын ала дайындалған 25 г жүзім қабығы және 500 мл экстрагент алынды, бұл шикізат пен экстрагенттің 1:20 (г/мл) арақатынасына сәйкес келді.

Дайындалған жүзім қабығы мен экстрагент қоспасы тазалығы 99,99% болатын молекулалық сутекпен газдың көлемдік шығыны 1 л/мин болған жағдайда 300с бойы барботаждалды. Барботаждау аяқталғаннан кейін экстракциялық қоспа қондырғының жұмыс камерасына орналастырылды.

Экстракциялық қоспа жүктелгеннен кейін жұмыс камерасы герметизацияланды. Кіріс штуцері арқылы манометр көрсеткіштері бойынша бақыланатын молекулалық сутектің берілген артық қысымына жеткенге дейін газ берілді.

Артық қысым 0 Па болған жағдайда жүзім қабығы мен экстрагент қоспасы алдын ала молекулалық сутекпен барботаждалды, алайда камера герметизацияланғаннан кейін артық қысым жасау үшін қосымша газ берілмеді.

2.11-суретте экстракция жүргізудің негізгі кезеңдері, атап айтқанда, герметикалық жұмыс камерасына молекулалық сутекті беру және одан кейін камераны HZQ-X300 шейкер-инкубаторына орналастыру көрсетілген.



а ә б

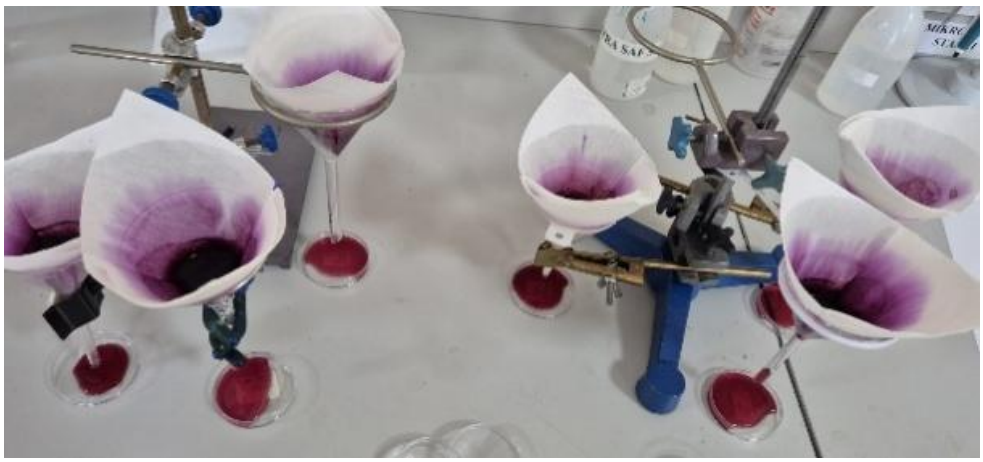
а – жұмыс камерасына молекулалық сутекті беру; ә – жұмыс камерасын шейкер-инкубаторға орналастыру; б – HZQ-X300 шейкер-инкубаторы

Сурет 2.11 – Әзірленген экстракциялық қондырғыда экстракция жүргізудің негізгі кезеңдері

Әрбір тәжірибені бастар алдында HZQ-X300 шейкер-инкубаторында қажетті температура және араластыру жиілігі 3,5 $с^{-1}$ деңгейінде орнатылды. Жұмыс кеңістігінде берілген температуралық режимге қол жеткізілгеннен кейін герметикалық экстракциялық камера орналастырылды. Экстракция ұзақтығын есептеу араластыру іске қосылған сәттен басталды.

Әрбір эксперимент нұсқасы үш қайталанымда (n = 3) жүргізілді.

Экстракция аяқталғаннан кейін жұмыс камерасы шейкер-инкубатордан шығарылып, артық қысым атмосфералық қысым деңгейіне дейін төмендетілді, содан кейін камера герметизациядан босатылып, қақпағы ашылды. Алынған экстракциялық қоспа камерадан шығарылды, ал сұйық фаза қатты қалдықтан зертханалық сүзгі қағазы арқылы сүзу жолымен бөлінді. 2.12-суретте жүзім қабығының сулы және этанолды экстрактілерін сүзу процесі көрсетілген.



Сурет 2.12 – Экстрактілерді сүзу процесі

Жүзім қабығы экстрактілерінің сүзуден кейінгі сыртқы көрінісі 2.13-суретте көрсетілген.

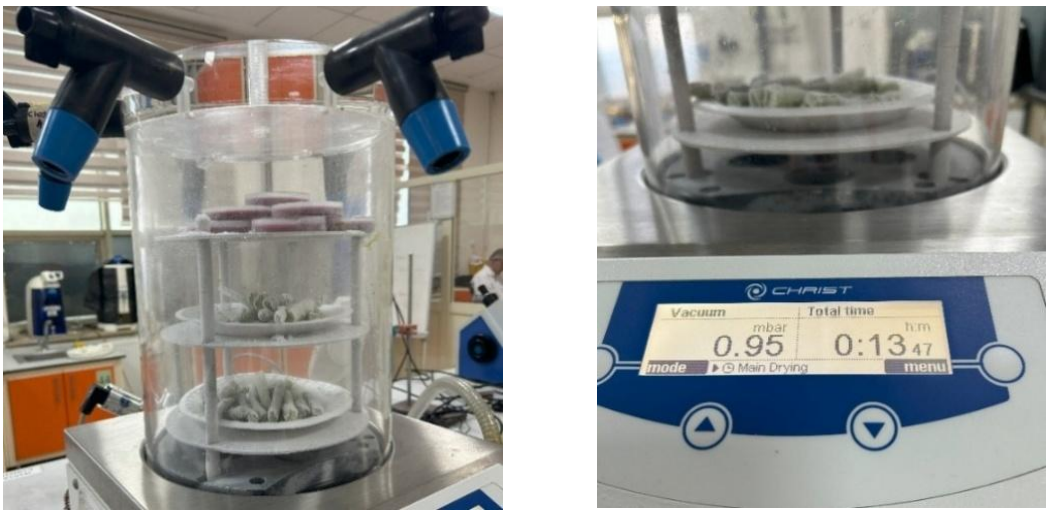


1 – сулы экстрактілер; 2 – этанолды экстрактілер (молекулалық сутекпен өңделмеген және өңделген үлгілер көрсетілген)

Сурет 2.13 – Сүзуден кейінгі жүзім қабығының экстрактілері

Сулы экстрактілер алдымен −80 °C температурада 1800 с бойы мұздатылды. Одан кейін −56 °C температурада және 90 Па қалдық қысым жағдайында 24 сағат бойы лиофильді кептірілді.

2.14-суретке сәйкес төмен температуралы жағдайда еріткішті жоюға және биобелсенді компоненттерге термиялық әсерді шектеуге мүмкіндік беретін жүзім қабығының сулы экстрактілерін лиофильді кептіру процесі көрсетілген.



а ә

а – зертханалық лиофильді кептіргіштің жалпы көрінісі; ә - лиофильді кептіргіштің басқару панелі

Сурет 2.14 – Жүзім қабығының сулы экстрактілерін лиофильді кептіру

70%-дық этил спиртін пайдалану арқылы алынған жүзім қабығының экстрактілері еріткішті жою және құрғақ экстракт алу мақсатында вакуумдық кептіргіште кептіріледі. 2.15-суретте төмендетілген қысым және шектеулі жылулық әсер жағдайында еріткішті жоюды қамтамасыз ететін вакуумдық кептіру процесі көрсетілген.



Сурет 2.15 – Вакуумдық кептіру процесі

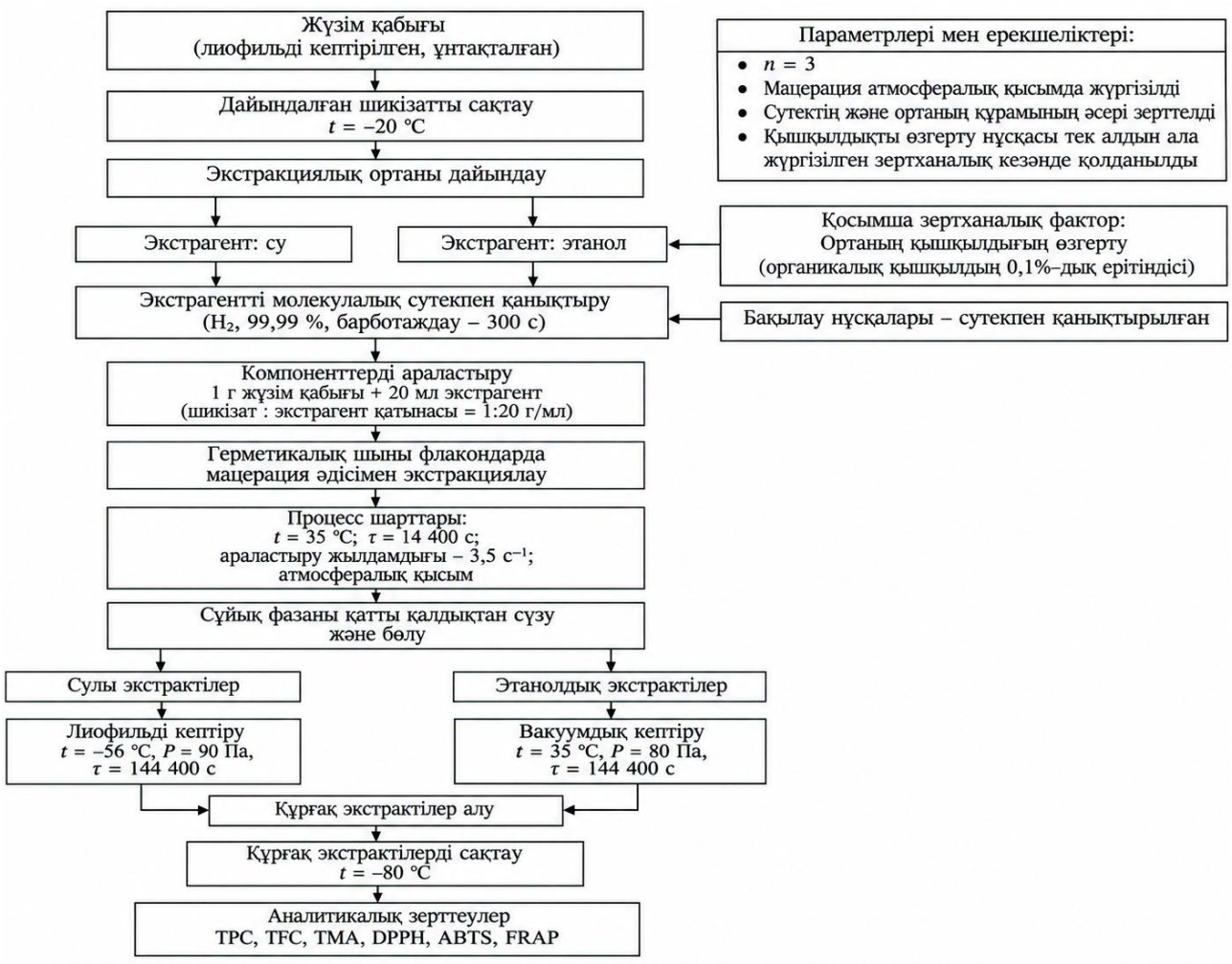
Аналитикалық зерттеулер жүргізу үшін 10 мг құрғақ экстракт алынып, оған 1 мл тиісті еріткіш қосылды және вортекс араластырғышында 30 с бойы араластырылды. Алынған ерітінді кеуектерінің өлшемі 0,45 мкм болатын мембраналық сүзгі арқылы сүзіліп, биобелсенді компоненттердің мөлшері мен антиоксиданттық белсенділігін анықтау үшін пайдаланылды.

2.5.3 Молекулалық сутектің экстракция процесіне әсерін алдын ала зерттеу

Алдын ала зерттеулер жүзім қабығынан биобелсенді компоненттерді бөліп алу кезінде молекулалық сутекті қолдану мүмкіндігін бағалау және кейінгі тәжірибелер үшін режимдік факторларды таңдауды негіздеу мақсатында жүргізілді.

Алдын ала зерттеу кезеңі тәжірибелердің үш сериясын қамтыды: молекулалық сутекпен қанықтырылған экстрагенттерді қолдану арқылы мацерация, Клевенджер әдісі бойынша гидродистилляция және экстракциялық ортаға молекулалық сутекті қоспай және қосу арқылы салыстырмалы зерттеулер жүргізілген жоғары критикалық CO_2-экстракция.

2.16-суретке сәйкес бірінші кезеңде экстрагентті молекулалық сутекпен қанықтырудың мацерация әдісі арқылы биобелсенді компоненттерді бөліп алудың әсері зерттелді [161]. Өсімдік шикізаты ретінде алдын ала лиофильді кептірілген және ұнтақ тәрізді күйге дейін ұсақталған жүзім қабығы пайдаланылды. Дайындалған шикізат экстракция жүргізілгенге дейін −20 °C температурада сақталды. Экстрагенттер ретінде су мен этанол пайдаланылды.



Сурет 2.16 - Молекулалық сутекті қолдану арқылы мацерация әдісімен жүзім қабығынан биобелсенді компоненттерді бөліп алудың принципиалды блок-сұлбасы

Алдын ала зертханалық зерттеулер кезеңінде экстракциялық орта құрамының және экстрагентті молекулалық сутекпен қанықтырудың әсеріне салыстырмалы бағалау жүргізілді. Жекелеген тәжірибелік сериялларда экстракциялық ортаның қышқылдығының өзгеру әсері қосымша зерттелді. Экстрагентті тазалығы 99,99% болатын молекулалық сутекпен қанықтыру 300 с бойы барботаждау әдісі арқылы жүзеге асырылды. Әрбір зерттеу нұсқасы үш тәуелсіз қайталанымда (n = 3) жүргізілді.

Экстракция жүргізу үшін 1 г ұсақталған жүзім қабығы 20 мл тиісті экстрагентпен араластырылып, шикізат пен экстрагенттің 1:20 (г/мл) арақатынасы қамтамасыз етілді. Экстракция герметикалық жабылған шыны құтыларда 35 °C температурада 14400 с бойы, айналу жиілігі 3,5 $с^{-1}$ болатын тұрақты араластыру жағдайында жүргізілді. Процесс аяқталғаннан кейін қатты қалдықтан сұйық фаза қағаз сүзгі арқылы сүзу жолымен бөлінді. Этанолды экстрактілер 35 °C температурада вакуумдық кептіру шкафында кептірілді, ал сулы экстрактілер лиофильді кептіруге ұшыратылды. Алынған құрғақ экстрактілер аналитикалық зерттеулер жүргізілгенге дейін −80 °C температурада сақталды.

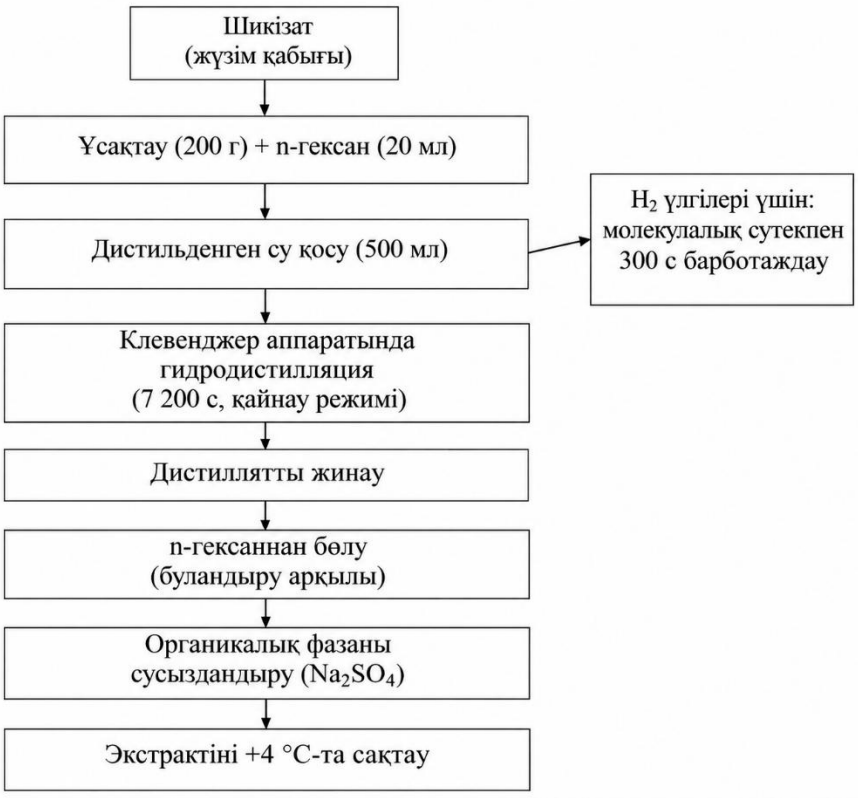
Алынған экстрактілерде фенолдық қосылыстардың жалпы мөлшері, флавоноидтардың жалпы мөлшері, мономерлі антоциандардың жалпы мөлшері, сондай-ақ DPPH, ABTS және FRAP әдістері бойынша антиоксиданттық белсенділігі анықталды. Алдын ала жүргізілген зерттеулердің нәтижелері зерттелетін көрсеткіштердің өзгеру сипаты экстракциялық ортаның құрамына және оны алдын ала дайындау жағдайларына байланысты екенін көрсетті. Сулы жүйелерде зерттелген нұсқалар арасындағы айырмашылықтар көптеген көрсеткіштер бойынша айқын байқалмады. Этанолды жүйелерде бірқатар көрсеткіштердің неғұрлым айқын өзгерістері экстракциялық ортаның қышқылдығын өзгерту мен экстрагентті молекулалық сутекпен қанықтырудың бірлескен әсері кезінде байқалды.

Сулы экстрактілердегі фенолдық қосылыстардың жалпы мөлшері анықталды. Нәтижелер бойынша әртүрлі өңдеу нұсқалары арасында елеулі айырмашылықтар байқалмады. Ал этанолды экстрактілерде ТРС көрсеткішінің ең жоғары мәні экстракциялық ортаның қышқылдығын өзгерту және оны молекулалық сутекпен қанықтыру кезінде алынды. Алынған нәтижелер H_2 қолдану тиімділігі бірнеше факторға байланысты екенін көрсетті. Оларға молекулалық сутектің болуы және экстракциялық ортаның физика-химиялық қасиеттері жатады. Бұл факторлар өсімдік шикізатынан биобелсенді компоненттерді бөліп алу тиімділігіне әсер етеді.

Алдын ала салыстырмалы тәжірибелерде экстракциялық ортаның қышқылдығы да зерттелді. Ол үшін органикалық қышқылдың 0,1 %-дық ерітіндісі қолданылды. Бұл ерітінді тек зертханалық жағдайда қышқылдықтың әсерін салыстырмалы бағалау үшін пайдаланылды. Кейінгі зерттеулерде әзірленген тәжірибелік экстракциялық қондырғыда органикалық қышқыл қолданылмады.

Бірінші сериянның нәтижелері молекулалық сутекті қолдануды одан әрі зерттеудің орынды екенін көрсетті. Бұл әдіс жүзім қабығынан биобелсенді компоненттерді бөліп алу үшін қарастырылды. Алайда мацерация атмосфералық қысым жағдайында жүргізілді. Сондықтан газ ортасы қысымының экстракция тиімділігіне әсерін жеке фактор ретінде бағалау мүмкін болмады.

Екінші кезеңде жүзім қабығынан биобелсенді компоненттерді бөліп алуды салыстырмалы бағалау үшін Клевенджер әдісі бойынша гидродистилляция қолданылды. Бұл зерттеуде молекулалық сутекті қолдану қарастырылды. Массасы 200 г балғын жүзім қабығы 20 мл n-гексан және 500 мл дистилденген су қосылып ұсақталды. Алынған қоспа Клевенджер аппаратының колбасына орналастырылды, оған тәжірибелік үлгілер үшін алдын ала молекулалық сутекпен қанықтырылған қосымша 250 мл дистилденген су қосылып, 7200 с бойы гидродистилляция жүргізілді. Алынған дистиллят гидролаттан бөлініп, органикалық фаза сусыз натрий сульфаты арқылы кептірілді. n-гександы жойылғаннан кейін алынған экстракт +4 °C температурада сақталды. 2.17-суретте жүзім қабығын гидродистилляциялау процесінің сұлбасы көрсетілген.



Сурет 2.17 – Клевенджер аппаратында жүзім қабығын гидродистилляциялау процесінің принципиалды сұлбасы

Гидродистилляция жүргізу және алынған үлгілерді өңдеу үшін Клевенджер аппараты (ISO LAB, Италия), бөлгіш құйғыш және ротациялық буландырғыш (Heidolph Instruments, Германия) пайдаланылды. Органикалық фазаны кептіру үшін сусыз натрий сульфаты қолданылды. 2.18-суретте осы

тәжірибелер сериясын жүргізу кезінде пайдаланылған зертханалық қондырғылар көрсетілген.



а ә б

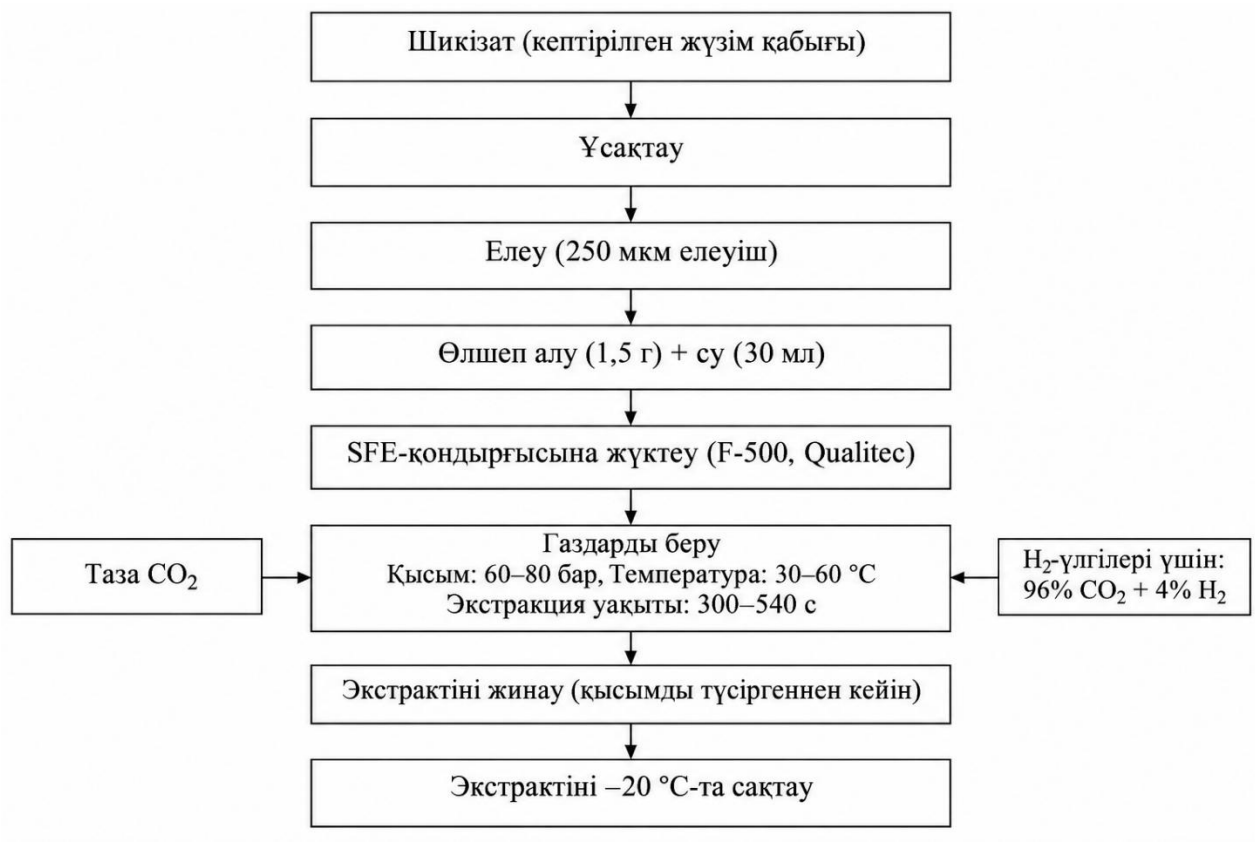
а – Клевенджер аппараты; ә – ротациялық буландырғыш; б – бөлгіш құйғыш

Сурет 2.18 – Жүзім қабығынан экстрактілерді гидродистилляциялау процесіне арналған қондырғылар

2.19-суретке сәйкес үшінші кезеңде экстракциялық ортаға молекулалық сутекті енгізу арқылы жоғары критикалық CO_2-экстракция процесі зерттелді. Құрамында 96 % CO_2 және 4 % H_2 бар газ қоспасы пайдаланылды. Тәжірибе жүргізу үшін 1,5 г ұсақталған және кептірілген жүзім қабығы полярлы модификатор ретінде қолданылатын 30 мл дистилденген сумен араластырылды. Алынған қоспа экстракциялық қондырғыға орналастырылды. Экстракция статикалық режимде жүргізілді. Әрбір тәжірибе үш қайталанымда (n = 3) орындалды.

Негізгі өзгертілетін факторлар ретінде қысым, температура және процесс ұзақтығы зерттелді. Қысым 6–8 МПа, температура 30–60 °C, ал экстракция ұзақтығы 300–540 с аралығында өзгертілді. Алынған экстрактілерде фенолдық қосылыстардың жалпы мөлшері, DPPH және ABTS әдістері бойынша антиоксиданттық белсенділігі, сондай-ақ жоғары тиімді сұйықтық хроматографиясы әдісімен жеке фенолдық қосылыстардың мөлшері анықталды. Режимдік факторлардың бірлескен әсері жауап беті әдіснамасы арқылы бағаланды. Эксперименттік зерттеулердің нәтижелері алынған экстрактілердің сипаттамалары жоғары критикалық CO_2–H_2-экстракцияның режимдік параметрлеріне байланысты екенін көрсетті. Статистикалық талдау барысында қысымның антиоксиданттық белсенділікке әсері анықталды. Бұл әсер DPPH және ABTS әдістерімен алынған көрсеткіштерде елеулі болды.

Зерттелген диапазонда фенолдық қосылыстардың жалпы мөлшері, DPPH және ABTS көрсеткіштерінің ең жоғары мәндері 8 МПа қысымда, 60 °C температурада және 300 с экстракция ұзақтығында алынды [162] .



Сурет 2.19 – Жүзім қабығынан экстрактілерді жоғары критикалық CO_2-экстракциялау сұлбасы

Жоғары критикалық CO_2–H_2-экстракция жүргізу үшін F-500 экстракциялық қондырғысы (Qualitec Super Critical CO_2) қолданылды. Сонымен қатар, зертханалық диірмен (Lavion, HC 100), ұяшықтарының өлшемі 250 мкм болатын елек және аналитикалық таразы пайдаланылды. F-500 экстракциялық қондырғысының сыртқы көрінісі 2.20-суретте көрсетілген.



Сурет 2.20 – Жоғары критикалық CO_2-экстракцияға арналған қондырғы (F-500 моделі, Qualitec Super Critical CO_2)

Экстракция тиімділігін салыстырмалы бағалау үшін молекулалық сутексіз жоғары критикалық CO_2-экстракция да зерттелді [163] . Бұл тәжірибеде ұсақталған жүзім қабығы қолданылды. Алдымен 0,5 г жүзім қабығы 10 мл дистилденген сумен араластырылды. Дистилденген су полярлы модификатор ретінде пайдаланылды. Экстракция F-500 қондырғысында жүргізілді. Процесс қысымы 6–8 МПа, температурасы 30–60 °C және ұзақтығы 300–540 с аралығында өзгертілді.

Алынған экстрактілердің құрамы мен антиоксиданттық белсенділігі зерттелді. Фенолдық қосылыстардың жалпы мөлшері және флавоноидтардың жалпы мөлшері анықталды. Антиоксиданттық белсенділік DPPH және ABTS әдістерімен бағаланды. Сонымен қатар, жеке фенолдық қосылыстардың мөлшері жоғары тиімді сұйықтық хроматографиясы әдісімен анықталды. Режимдік параметрлердің әсерін бағалау үшін жауап беті әдіснамасы қолданылды. Сонымен қатар, дисперсиялық талдау (ANOVA) және математикалық модельдеу жүргізілді.

TPC, DPPH және ABTS көрсеткіштерінің ең жоғары мәндері 8 МПа қысымда, 60 °C температурада және 300 с экстракция ұзақтығында алынды. Бұл нәтижелер молекулалық сутек қолданылған жоғары критикалық CO_2–H_2-экстракцияның тиімділігін салыстырмалы бағалау үшін пайдаланылды.

Алдын ала жүргізілген зерттеулерде жүзім қабығынан биобелсенді компоненттерді бөліп алудың әртүрлі әдістері қарастырылды. Сонымен қатар, экстракциялық ортаның құрамы мен молекулалық сутекті қолдану жағдайларының әсері бағаланды. Жоғары критикалық CO_2- және CO_2–H_2-экстракция әдістері өзара салыстырылды. Нәтижелер зерттелген көрсеткіштерді арттыру үшін молекулалық сутекті қолданудың тиімді екенін көрсетті. Алынған нәтижелер герметикалық жұмыс камерасы және молекулалық сутектің реттелетін артық қысымы жағдайында әзірленген мерзімді әрекетті экстракциялық қондырғыда экстракциялау процесін одан әрі зерттеуге негіз болды.

2.5.4 Фенолдық қосылыстар мен флавоноидтардың жалпы мөлшерін анықтау

Жүзім қабығынан биобелсенді компоненттерді бөліп алу тиімділігін сандық бағалау үшін алынған экстрактілердің құрамы зерттелді. Атап айтқанда, фенолдық қосылыстар мен флавоноидтардың жалпы мөлшері анықталды. Талдау тиісті стандартты қосылыстарды қолдану арқылы спектрофотометриялық әдістермен жүргізілді.

Фенолдық қосылыстардың жалпы мөлшері Фолин-Чокальтеу әдісімен анықталды. Бұл әдіс фенолдық қосылыстардың сілтілі ортада Фолин-Чокальтеу реактивімен әрекеттесуіне негізделген. Реакция нәтижесінде түсті кешен түзіледі. Оның түсінің қарқындылығы зерттелетін үлгідегі фенолдық қосылыстардың мөлшеріне байланысты.

Талдау үшін 1 мл экстракт ерітіндісі алынды. Оған 2,3 мл аса таза су және 1 мл Фолин-Чокальтеу реактиві қосылды. Алынған қоспа вортекс

араластырғышында 30 с бойы араластырылды. Одан кейін 25 °С температурада қараңғы жерде 300 с ұсталды. Қоспаға натрий карбонатының (Na_2CO_3) 7 %-дық ерітіндісінен 2 мл қосылды. Реакциялық қоспа 25 °С температурада қараңғы жерде 1800 с бойы ұсталды.

Дайын ерітіндінің оптикалық тығыздығы AQUAMATE UV-VIS спектрофотометрімен өлшенді. Өлшеу 765 нм толқын ұзындығында жүргізілді. Стандартты қосылыс ретінде галл қышқылы қолданылды. Фенолдық қосылыстардың жалпы мөлшері калибрлеу тәуелділігі бойынша есептелді. Нәтижелер құрғақ экстракт массасының бірлігіне шаққандағы галл қышқылының эквивалентімен (GAE/г құрғақ экстракт) көрсетілді.

Фенолдық қосылыстардың жалпы мөлшері келесі формула бойынша есептелді:

$$TPC = \frac{C_{GA} \times V \times DF}{m}, \quad (2.1)$$

мұнда, *TPC* - фенолдық қосылыстардың жалпы мөлшері, мг GAE/г құрғақ экстракт;

C_{GA} - калибрлеу тәуелділігі бойынша анықталған галл қышқылының концентрациясы, мг/мл;

V - экстракт ерітіндісінің көлемі, мл;

DF – сұйылту коэффициенті;

m – құрғақ экстракт массасы, г.

Флавоноидтардың жалпы мөлшері алюминий хлоридін ($AlCl_3$) қолдану арқылы спектрофотометриялық әдіспен анықталды. Бұл әдіс алюминий иондарының флавоноидтармен әрекеттесуіне негізделген. Реакция нәтижесінде түсті кешен түзіледі. Флавоноидтардың мөлшері алынған ерітіндінің оптикалық тығыздығы бойынша бағаланды.

Талдау үшін 300 мкл экстракт ерітіндісі алынды. Оған концентрациясы 50 г/л болатын 150 мкл $AlCl_3$ ерітіндісі және 2550 мкл метанол қосылды. Алынған қоспа 25 °С температурада қараңғы жерде 1800 с бойы ұсталды. Одан кейін ерітіндінің оптикалық тығыздығы 425 нм толқын ұзындығында өлшенді.

Стандартты қосылыс ретінде кверцетин қолданылды. Флавоноидтардың жалпы мөлшері калибрлеу тәуелділігі бойынша анықталды. Нәтижелер құрғақ экстракт массасының бірлігіне шаққандағы кверцетин эквивалентімен көрсетілді.

Флавоноидтардың жалпы мөлшері келесі формула бойынша есептелді:

$$TFC = \frac{C_Q \times V \times DF}{m}, \quad (2.2)$$

мұнда, *TFC* – флавоноидтардың жалпы мөлшері, мг QE/г құрғақ экстракт;

C_Q – калибрлеу тәуелділігі бойынша анықталған кверцетин концентрациясы, мг/мл;

V – экстракт ерітіндісінің көлемі, мл;
DF – сұйылту коэффициенті;
m – құрғақ экстракт массасы, г.

Алынған TPC және TFC мәндері экстракция тиімділігін сандық бағалау үшін қолданылды. Бұл көрсеткіштер арқылы экстракцияның режимдік параметрлері жүзім қабығынан фенолдық қосылыстар мен флавоноидтарды бөліп алу дәрежесіне қалай әсер ететіні анықталды.

2.5.5 Мономерлі антоциандардың жалпы мөлшерін анықтау

Мономерлі антоциандардың жалпы мөлшері дифференциалды pH әдісімен анықталды. Талдау спектрофотометриялық жолмен жүргізілді. Бұл әдіс антоциандардың спектрлік қасиеттерінің ортаның қышқылдығына байланысты өзгеруіне негізделген. pH 1,0 болғанда антоциандар негізінен боялған күйде болады. Ал pH 4,5 болғанда олардың түсінің қарқындылығы едәуір төмендейді. Көрсетілген pH мәндеріндегі зерттелетін экстрактінің оптикалық тығыздықтарының айырмашылығы мономерлі антоциандардың мөлшерін сандық анықтау үшін пайдаланылды.

Талдау жүргізу үшін pH мәндері 1,0 және 4,5 болатын екі буферлік жүйе дайындалды. pH 1,0 болатын ортаны дайындау үшін калий хлориді (KCl) мен тұз қышқылы (HCl) негізіндегі ерітінді, ал pH 4,5 болатын орта үшін натрий ацетатының ($C_2H_3NaO_2$) ерітіндісі пайдаланылды.

Зерттелетін экстрактіден әрқайсысының көлемі 2 мл болатын екі аликвота алынды. Бірінші аликвота pH 1,0 болатын буферлік ерітіндімен, ал екіншісі pH 4,5 болатын буферлік ерітіндімен сұйылтылып, әрбір үлгінің жалпы көлемі 25 мл-ге дейін жеткізілді. Дайындалған ерітінділер бөлме температурасында 1800 с бойы ұсталды. Осыдан кейін әрбір үлгінің оптикалық тығыздығы AQUAMATE UV-VIS спектрофотометрінің көмегімен 510 және 700 нм толқын ұзындықтарында өлшенді.

Оптикалық тығыздықтардың айырмашылығы келесі формула бойынша есептелді:

$$A = (A_{510} - A_{700})_{pH\ 1,0} - (A_{510} - A_{700})_{pH\ 4,5}, \qquad (2.3)$$

мұнда, A – оптикалық тығыздықтардың есептелген айырмашылығы;

A_{510} – зерттелетін ерітіндінің 510 нм толқын ұзындығындағы оптикалық тығыздығы;

A_{700} – зерттелетін ерітіндінің 700 нм толқын ұзындығындағы оптикалық тығыздығы;

pH 1,0 и *pH 4,5* – тиісті буферлік ерітінділердің қышқылдық мәндері.

Мономерлі антоциандардың жалпы мөлшері тәжірибелік жұмыста қолданылған формула бойынша цианидин-3-глюкозидке шаққанда есептелді:

$$TMA = \frac{A \times 484{,}82 \times 1000 \times DF}{24825}, \quad (2.4)$$

мұнда, *TMA* – мономерлі антоциандардың жалпы мөлшері, мг/г;

A – (2.3) формула бойынша есептелген оптикалық тығыздықтардың айырмашылығы;

484,82 – цианидин-3-глюкозид хлоридінің молекулалық массасы, г/моль;

DF – зерттелетін үлгінің сұйылту коэффициент;

24825 – цианидин-3-глюкозидтің pH 1,0 және 510 нм толқын ұзындығындағы молярлық жұтылу коэффициенті.

Алынған мономерлі антоциандардың жалпы мөлшерінің мәндері зерттелетін экстракция процесінің режимдік параметрлерінің жүзім қабығынан антоциандық қосылыстарды бөліп алуға әсерін бағалау үшін пайдаланылды.

2.5.6 Экстрактілердің антиоксиданттық белсенділігін анықтау

Алынған экстрактілердің антиоксиданттық белсенділігі DPPH, ABTS және FRAP спектрофотометриялық әдістерімен бағаланды. Бірнеше әдісті қолдану антиоксиданттық қосылыстардың радикалдық және тотығу-тотықсыздану жүйелерімен өзара әрекеттесу механизмдерінің әртүрлі болуына негізделді және зерттелетін экстрактілердің антиоксиданттық қасиеттерін кешенді сипаттауға мүмкіндік берді.

Экстрактілердің тұрақты бос радикал DPPH-қа қатысты антирадикалдық белсенділігі спектрофотометриялық әдіспен анықталды. Әдіс антиоксиданттық қосылыстардың DPPH радикалымен әрекеттесу қабілетіне негізделген, бұл реакциялық қоспаның оптикалық тығыздығының төмендеуімен сипатталады.

Талдау жүргізу үшін зерттелетін экстрактінің 60 мкл көлемі метанолда дайындалған концентрациясы 0,1 мМ болатын 2 мл DPPH ерітіндісімен араластырылды. Реакциялық қоспа бөлме температурасында қараңғы жерде 1800 с бойы ұсталды, содан кейін метанолға қатысты 517 нм толқын ұзындығында оптикалық тығыздығы өлшенді. Бос ерітінді ретінде 75 %-дық метанол пайдаланылды, оның оптикалық тығыздығы нәтижелерді есептеу кезінде ескерілді.

Антирадикалдық белсенділік DPPH радикалының тежелу дәрежесі бойынша бағаланды, ол келесі формула бойынша есептелді:

$$I_{DPPH} = \left[\frac{Abs_{\text{бақылау}} - Abs_{\text{экстракт}}}{Abs_{\text{бақылау}}}\right] \times 100\%, \quad (2.5)$$

мұнда, I_{DPPH} - DPPH радикалының тежелу дәрежесі, %;

$Abs_{бақылау}$ – экстракт қосылмаған DPPH бақылау ерітіндісінің оптикалық тығыздығы;

$Abs_{экстракт}$ – экстракт қосылған реакциялық қоспаның оптикалық тығыздығы.

Антирадикалдық белсенділіктің нәтижелері DPPH радикалын тежеу пайызы түрінде көрсетілді. Бұл көрсеткіштің жоғары болуы экстрактінің DPPH радикалын тежеу қабілетінің жоғары екенін білдіреді. Нәтижелер бірдей талдау жағдайларында салыстырылды. Антирадикалдық белсенділікті қосымша бағалау үшін ABTS әдісі қолданылды. Бұл әдіс экстракт құрамындағы антиоксиданттық қосылыстардың ABTS радикал-катионымен әрекеттесуіне негізделген. Реакция нәтижесінде ерітіндінің түс қарқындылығы төмендейді.

ABTS радикал-катионын дайындау үшін концентрациясы 7 ммоль/л болатын ABTS ерітіндісі алынды. Оған концентрациясы 2,45 ммоль/л болатын калий персульфаты ($K_2S_2O_8$) қосылды. Алынған қоспа бөлме температурасында қараңғы жерде 12–16 сағат бойы ұсталды. Жұмыс ерітіндісін дайындау үшін бастапқы ABTS ерітіндісі концентрациясы 20 ммоль/л және pH 4,5 болатын ацетатты буферлік ерітіндімен 734 нм толқын ұзындығында оптикалық тығыздығы 0,700 ± 0,010 мәніне жеткенге дейін сұйылтылды.

Талдау жүргізу үшін зерттелетін экстракт ерітіндісінің 100 мкл көлемі 1900 мкл ABTS жұмыс ерітіндісімен араластырылды. Реакциялық қоспа 300 с бойы ұсталды, содан кейін 734 нм толқын ұзындығында оптикалық тығыздығы өлшенді. Стандартты қосылыс ретінде Trolox пайдаланылды. Антиоксиданттық белсенділік калибрлеу тәуелділігі бойынша анықталып, экстракт массасының бірлігіне шаққандағы Trolox эквивалентімен өрнектелді.

Зерттелетін экстрактілердің тотықсыздандыру қабілеті FRAP әдісімен анықталды. Әдіс антиоксиданттық қосылыстардың темір иондарын тотықсыздандыруына және одан кейін түсті кешеннің түзілуіне негізделген, ал түзілген кешеннің түс қарқындылығы спектрофотометриялық әдіспен анықталды.

FRAP жұмыс реактиві талдау жүргізер алдында тікелей дайындалды. Ол үшін pH 3,6 болатын концентрациясы 300 ммоль/л ацетатты буферлік ерітінді, концентрациясы 10 ммоль/л TPTZ ерітіндісі және концентрациясы 20 ммоль/л $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ ерітіндісі 10:1:1 көлемдік арақатынаста араластырылды. Концентрациясы 10 ммоль/л TPTZ ерітіндісі алдын ала концентрациясы 40 ммоль/л HCl ерітіндісінде дайындалды. Дайындалған FRAP реактиві талдау жүргізілгенге дейін 37 °C температурада ұсталды.

Тотықсыздандыру қабілетін анықтау үшін зерттелетін экстрактінің 50 мкл көлемі дайындалған FRAP реактивінің 950 мкл көлемімен араластырылды. Реакциялық қоспаның оптикалық тығыздығы 593 нм толқын ұзындығында өлшенді. FRAP әдісі бойынша антиоксиданттық белсенділік калибрлеу тәуелділігі негізінде анықталып, құрғақ экстракт массасының бірлігіне шаққандағы галл қышқылының эквивалентімен өрнектелді.

Антиоксиданттық белсенділікті анықтау кезінде спектрофотометриялық өлшеулер AQUAMATE UV-VIS спектрофотометрінің көмегімен жүргізілді. Алынған DPPH, ABTS және FRAP мәндері молекулалық сутектің артық қысымының, температураның және процесс ұзақтығының жүзім қабығы экстрактілерінің антиоксиданттық қасиеттеріне әсерін салыстырмалы бағалау үшін көрсеткіштер ретінде пайдаланылды.

2.4.7 Жоғары тиімді сұйықтық хроматографиясы әдісімен экстрактілердің фенолдық профилін анықтау

Жүзім қабығы экстрактілерінің фенолдық профилі жоғары тиімді сұйықтық хроматографиясы әдісімен анықталды.

Хроматографиялық бөлу үшін ODS3 колонкасы (250×4,6 мм, бөлшектерінің өлшемі 5 мкм; GL Science, Токио, Жапония) пайдаланылды. Енгізілетін үлгінің көлемі 20 мкл, колонка температурасы 28 °С, жылжымалы фазаның ағын жылдамдығы 1 мл/мин құрады.

Жылжымалы фазалар ретінде А ерітіндісі - ортофосфор қышқылының (H_3PO_4) судағы 0,1 %-дық ерітіндісі және Б ерітіндісі - ортофосфор қышқылының ацетонитрилдегі 0,1 %-дық ерітіндісі қолданылды.

Градиенттік элюирлеу келесі бағдарлама бойынша жүргізілді: Б фазасының бастапқы мөлшері 8 % құрады, 240 с ішінде 11 %-ға, 1500-секундқа қарай 35 %-ға және 1800-секундқа қарай 60 %-ға дейін арттырылды. Одан кейін Б фазасының мөлшері 2700-секундқа қарай 35 %-ға, 3000- секундқа қарай 11 %-ға және 3300- секундқа қарай 8 %-ға дейін төмендетілді.

Фенолдық қосылыстарды детекциялау 280, 320 және 360 нм толқын ұзындықтарында жүргізілді. Жеке фенолдық қосылыстардың концентрациялары сыртқы стандарт әдісімен есептелді.

Екінші бөлім бойынша қорытынды

1. Өсімдік шикізатынан молекулалық сутектің реттелетін артық қысымы жағдайында биобелсенді компоненттерді бөліп алуға арналған мерзімді әрекетті экстракциялық қондырғының конструкциялық шешімі әзірленді. Қондырғы конструкциясында молекулалық сутекті беру жүйесі, қысым мен температураны бақылау құралдары, сондай-ақ камера корпусы мен қақпағын жалғайтын тез ажыратылатын қосылыс қарастырылған.

2. Мацерация, Клевенджер аппаратындағы гидродистилляция және жоғары критикалық CO_2–H_2-экстракция әдістерін қолдану арқылы алдын ала зерттеулер жүргізілді. Қолданылған әдістерді талдау молекулалық сутекті енгізу жағдайларына және газ ортасының қысымын реттеу мүмкіндігіне байланысты қолданыстағы зертханалық қондырғылардың технологиялық ерекшеліктері мен шектеулерін анықтауға мүмкіндік берді.

3. Өсімдік шикізатын дайындауды, берілген режимдерде экстракция жүргізуді, алынған экстрактілерді өңдеуді және биобелсенді компоненттердің мөлшерін анықтауды қамтитын экстракциялық қондырғының технологиялық тиімділігін бағалаудың әдістемелік негізі қалыптастырылды. Фенолдық қосылыстардың, флавоноидтардың, мономерлі антоциандардың жалпы мөлшері және антиоксиданттық белсенділік көрсеткіштері қондырғыны пайдаланудың әртүрлі жағдайларында процестің нәтижелілігін бағалау критерийлері ретінде қабылданды.

3 ЭКСТРАКЦИЯЛЫҚ ҚОНДЫРҒЫ ПАРАМЕТРЛЕРІН ТЕОРИЯЛЫҚ НЕГІЗДЕУ, МАТЕМАТИКАЛЫҚ МОДЕЛЬДЕУ ЖӘНЕ ЕСЕПТЕУ

3.1 Экстракциялау қондырғысындағы масса алмасудың физикалық моделін негіздеу

Өсімдік шикізатын экстракциялау кезінде бөлініп алынатын компоненттердің сұйық фазаға тасымалдануы масса алмасудың қозғаушы күшімен, фазалардың жанасу бетінің ауданымен және араластыру жағдайларымен анықталады. Әзірленген экстракциялық қондырғыда процесс молекулалық сутектің реттелетін қысымы және сыртқы механикалық араластыру жағдайында герметикалық жұмыс камерасында жүзеге асырылады.

Зерттелетін жүйе үш фазадан тұрады. Қатты фаза – ұсақталған жүзім қабығы, сұйық фаза – экстрагент, ал газ фазасы – молекулалық сутек (бұдан әрі – сутек). Сутек алдын ала қанықтырылған экстрагентте және жұмыс камерасының газ кеңістігінде болады. Экстракцияланатын компоненттердің масса тасымалы «өсімдік шикізаты – экстрагент» жүйесі үшін математикалық түрде сипатталады. Ал сутек қысымының әсері масса алмасудың тиімді кинетикалық сипаттамаларының өзгеруі арқылы ескеріледі.

Өсімдік шикізаты экстрагентпен жанасқан кезде сұйық фаза бөлшектердің бетін ылғалдандырады. Одан кейін экстрагент өсімдік матрицасының қолжетімді аймақтарына енеді. Экстракцияланатын компоненттер алдымен материалдың ішкі бөліктерінен фазалардың жанасу бетіне қарай қозғалады. Содан кейін олар сұйық фазаның негізгі көлеміне өтеді.

Экстракцияның бастапқы кезеңінде сұйық фазаның негізгі көлеміндегі мақсатты компоненттердің концентрациясы өте төмен болады. Сондықтан фазалардың жанасу бетіндегі және сұйық фазаның негізгі көлеміндегі концентрациялар айырмасы ең жоғары мәнге жетеді. Экстракцияланған компоненттердің экстрагентте жинақталуына қарай масса тасымалының қозғаушы күші азаяды, бұл процесс жылдамдығының төмендеуіне әкеледі.

Экстракциялық қондырғы жұмысының негізгі реттелетін параметрлері – экстракциялық камерадағы сутектің қысымы P_{H2}, температура t және экстракция ұзақтығы τ. Араластыру герметикалық жұмыс камерасының шейкер-инкубатор платформасымен бірге қозғалысы есебінен жүзеге асырылады. Қарастырылып отырған жағдайларда платформаның айналу жиілігі тұрақты қабылданып, $n=3{,}5c^{-1}$ құрайды.

Физикалық модельді құру кезінде келесі болжамдар қабылданды:

1. Процестің негізгі кезеңінде жұмыс камерасы герметикалық жүйе ретінде қарастырылады;

2. Жеке тәжірибе шеңберінде жүктелетін өсімдік шикізатының массасы мен экстрагент көлемі тұрақты деп қабылданады;

3. Өсімдік шикізаты бөлшектерінің сипаттамалық өлшемі мен жұмыс камерасының геометриялық параметрлері процесс барысында өзгермейтін деп қабылданады;

4. Сыртқы механикалық араластырудың әсерінен қабылданған модель шеңберінде сұйық фазаның негізгі көлеміндегі бөлініп алынған компоненттердің концентрациясы біркелкі деп есептеледі;

5. Жеке режим шеңберінде температура мен платформаның айналу жиілігі тұрақты деп қабылданады;

6. Бір есептік режим шеңберінде сұйық фазаның физикалық қасиеттері тұрақты деп қабылданады.

Қабылданған физикалық модель экстракция процесін өсімдік матрицасының ішіндегі бөлініп алынатын компоненттердің масса тасымалы және олардың кейіннен фазалардың бөліну беті арқылы экстрагент көлеміне тасымалдануы процестерінің жиынтығы ретінде сипаттайды. Процесс стационарлық емес, себебі сұйық фазадағы бөлініп алынатын компоненттердің концентрациясы мен масса тасымалының қозғаушы күші уақыт бойынша өзгереді.

Қабылданған физикалық модель кейіннен экстракциялық қондырғының жұмыс камерасындағы масса тасымалын математикалық сипаттау үшін пайдаланылады.

3.2. Экстракциялау қондырғысының жұмыс камерасындағы масса тасымалын математикалық сипаттау

Әзірленген экстракциялық қондырғыда жүзім қабығынан биобелсенді компоненттерді бөліп алу процесі масса тасымалына негізделген. Бұл процесс «қатты өсімдік матрицасы – сұйық экстрагент» гетерогенді жүйесінде жүреді.

Жүзім қабығының бөлшектері экстрагентпен жанасқан кезде биобелсенді компоненттер сұйық фазаға өтеді. Алдымен заттар өсімдік шикізаты бөлшектерінің ішкі бөліктерінен бетіне қарай тасымалданады. Одан кейін олар қатты және сұйық фазалардың бөліну шекарасы арқылы экстрагентке өтеді. Экстракция жылдамдығы масса тасымалының қарқындылығына байланысты. Оған фазалардың жанасу бетінің ауданы, экстрагенттің қасиеттері және температура әсер етеді. Сонымен қатар, сутектің әсер ету жағдайлары да маңызды рөл атқаруы мүмкін.

Экстракция процесін математикалық сипаттау үшін Lucas және т.б. [54] ұсынған екі параметрлі модель қолданылды. Бұл модель қатты өсімдік матрицасы мен экстракциялық орта арасындағы масса тасымалы процесін сипаттауға арналған.

Аталған модельге сәйкес процесс екі негізгі параметрмен сипатталады:

$k_f a$ – қатты және сұйық фазалар арасындағы масса тасымалының тиімді көлемдік коэффициенті, $с^{-1}$;

h – қатты және сұйық фазалар арасындағы компоненттердің тепе-теңдік таралуын сипаттайтын өлшемсіз коэффициент.

Әзірленген модельде масса тасымалының тиімді көлемдік коэффициенті $k_f a$ процестің жүргізілу жағдайларына тәуелді параметр ретінде қарастырылады. Оған температура, сутектің қысымы, гидродинамикалық режим және фазалардың жанасу жағдайлары әсер етеді. Бұл факторлар экстракциялық

қондырғының конструкциялық ерекшеліктерімен байланысты. Герметикалық жұмыс камерасы сутектің берілген қысымын қалыптастыруға және ұстап тұруға мүмкіндік береді. Ал шейкер-инкубатор қажетті температураны сақтайды және жұмыс ортасының сыртқы механикалық араластырылуын қамтамасыз етеді. Осылайша, қондырғының конструкциялық ерекшеліктері мен жұмыс режимдері масса тасымалының жүру жағдайларына әсер етеді. Бұл процесс масса тасымалының тиімді көлемдік коэффициенті $k_f a$ арқылы сипатталады.

Таралу коэффициенті келесі формула бойынша анықталады:

$$C^* = h \cdot q, \tag{3.1}$$

мұнда, C^* - «өсімдік матрицасы - экстрагент» фазаларының бөліну шекарасындағы қатты фазаның шекаралық қабатындағы биобелсенді компоненттердің концентрациясы, кг/м³;

q - қатты өсімдік матрицасындағы биобелсенді компоненттердің орташа концентрациясы, кг/м³;

h - қатты фаза мен фазалардың бөліну шекарасындағы шекаралық қабат арасындағы тепе-теңдік таралудың өлшемсіз коэффициенті.

Бастапқы модельден айырмашылығы, осы жұмыста масса тасымалының тиімді коэффициенті $k_f a$ экстракцияны жүргізу жағдайларына тәуелді өзгермелі параметр ретінде қарастырылады:

$$k_f a = f\left(P_{H_2}, t, d_p\right), \tag{3.2}$$

мұнда, P_{H2} − экстракциялау қондырғысының жұмыс камерасындағы молекулалық сутектің қысымы, $\times 10^5$ Па;

t − процесс температурасы, ^{0}C ;

d_p − жүзім қабығы бөлшектерінің орташа өлшемі, мм.

Бастапқы модельде параметрлер нақты «қатты матрица – экстрагент» жүйесі үшін анықталады. Ал осы жұмыста масса тасымалының тиімді көлемдік коэффициенті k_f экстракцияның технологиялық параметрлеріне тәуелді шама ретінде қарастырылады. Модельде сутектің әсері тепе-теңдік концентрациясының өзгеруі арқылы ескерілмейді. Оның әсері масса тасымалының қарқындылығының өзгеруі арқылы сипатталады.

Сұйық фазадағы масса балансы. Экстракция кезінде мақсатты компоненттер қатты өсімдік матрицасынан сұйық фазаға өтеді. Бұл процесс екі фазаның жанасу шекарасында жүреді. Заттың сұйық фазаға өту мөлшері концентрациялар айырмасына байланысты. Атап айтқанда, шекаралық қабаттағы тепе-теңдік концентрациясы мен сұйық фазадағы компонент концентрациясының айырмасы ескеріледі:

$$\frac{dC}{dt} = k_f a \cdot (C^* - C), \tag{3.3}$$

мұнда, C - экстрагенттегі биобелсенді компоненттердің концентрациясы, кг/м ^{3}

C^* - «өсімдік матрицасы - экстрагент» фазаларының бөліну шекарасындағы қатты фазаның шекаралық қабатындағы биобелсенді компоненттердің концентрациясы, кг/м^3

$k_f a$ - масса тасымалының тиімді көлемдік коэффициенті, с$^{-1}$.

3.3-теңдеу экстракцияның бастапқы кезеңінде бөліп алу жылдамдығы ең жоғары болатынын көрсетеді. Себебі бұл кезде концентрациялар айырмасы ең жоғары мәнге ие болады. Еріткіш қаныққан сайын концентрациялар айырмасы азаяды. Соның нәтижесінде экстракция жылдамдығы төмендейді.

Қатты фазадағы масса балансы. Экстракция кезінде биобелсенді компоненттер сұйық фазада біртіндеп жиналады. Сонымен қатар, олардың қатты өсімдік матрицасындағы мөлшері азаяды:

$$V_s \frac{dq}{dt} = -k_f a \cdot V \cdot (\mathrm{C}^* - \mathrm{C}), \qquad (3.4)$$

мұнда, q– уақыт мезетіндегі қатты фазадағы биобелсенді компоненттердің орташа есептік концентрациясы, кг/м^3;

V – еріткіштің көлемі, м^3;

V_s – қатты фазаның (өлшендінің) көлемі, м^3.

3.4-теңдеу материалдық балансты сипаттайды. Бұл теңдеу шикізатта қалған және экстрагентке өткен зат мөлшерлерінің өзара байланысын көрсетеді.

Жүзім қабығы бөлшектерінің өлшемі экстракция процесінің қарқындылығына әсер етеді. Бөлшектердің өлшемі өзгерген кезде қатты және сұйық фазалардың жанасу бетінің ауданы да өзгереді. Бұл масса тасымалының қарқындылығына әсер етеді.

Шар тәрізді бөлшектер үшін меншікті бет ауданы келесі формула бойынша анықталады:

$$a = \frac{6}{d_p}, \qquad (3.5)$$

мұнда, a - қатты және сұйық фазалардың жанасу бетінің меншікті ауданы, м^2/м^3;

d_p - бөлшектердің орташа диаметрі, м.

Бұл теңдеу шар тәрізді бөлшектердің геометриялық меншікті бет ауданын сипаттайды. Ал жұмыс камерасындағы фазалардың тиімді жанасу ауданы басқа факторларға да байланысты. Оларға қатты фазаның көлемдік үлесі мен араластыру жағдайлары жатады.

Масса тасымалының тиімді көлемдік коэффициенті фазалардың бөліну шекарасындағы масса тасымалдау коэффициентімен келесі қатынас арқылы байланысады:

$$k_f a = k_f \cdot a, \tag{3.6}$$

Демек, бөлшектердің өлшемін кішірейту фазалардың жанасу бетінің ауданын ұлғайтуға және процестің қарқындылығын арттыруға әкеледі:

$$d_p \downarrow \Rightarrow a \uparrow \Rightarrow k_{fa} \uparrow$$

Бөлшектердің өлшемі кішірейген сайын фазалардың меншікті жанасу бетінің ауданы ұлғаяды. Бұл масса тасымалының тиімді көлемдік коэффициентінің артуына ықпал етеді.

Экстракция кезінде биобелсенді компоненттер өсімдік матрицасының ішкі бөліктерінен сыртқы бетіне қарай тасымалданады. Одан кейін олар қатты бөлшек пен экстрагенттің жанасу шекарасы арқылы сұйық фазаға өтеді. Процесс барысында қатты фазадағы компоненттердің концентрациясы біртіндеп төмендейді. Ал сұйық фазада олардың концентрациясы артады. Соның нәтижесінде концентрациялар айырмасы азайып, масса тасымалының қозғаушы күші төмендейді.

Бұл процесті сипаттау үшін өсімдік матрицасындағы компоненттердің концентрациясы фазалардың жанасу аймағындағы тепе-теңдік концентрациясымен байланыстырылады. Осы байланыс заттың қатты фазадан сұйық экстрагентке біртіндеп өтуін сипаттауға мүмкіндік береді.

Аталған тепе-теңдік қатынасын ескере отырып, теңдеулер жүйесі биобелсенді компоненттерді бөліп алу процесінің бірізді механизмін сипаттайды:

$$q \rightarrow C^* \rightarrow C\ , \tag{3.7}$$

мұнда, заттың масса тасымалы компоненттердің өсімдік шикізатының құрылымынан фазалардың бөліну шекарасындағы шекаралық қабат арқылы сұйық экстракт көлеміне өтуімен анықталады.

Бастапқы шарттар

$$C_{t=0} = 0, \qquad q_{t=0} = q_0, \tag{3.8}$$

мұнда, q_0 - шикізаттағы биобелсенді компоненттердің бастапқы концентрациясы, кг/м³.

Модельді сәйкестендіру шарттары. Модель параметрлерін анықтау кезінде тәжірибелік зерттеулерде қолданылған гидромодуль пайдаланылды:

$$\frac{m_{\text{шикізат}}}{V_{\text{экстрагент}}} = 1{:}\,20. \tag{3.9}$$

Алынған теңдеулер жүйесі тәжірибелік кинетикалық деректер бойынша сәйкестендіру әдісімен масса тасымалының тиімді көлемдік коэффициентін $k_f a$ анықтауға және сутек қысымының тепе-теңдік күйге жету жылдамдығына әсерін бағалауға негіз болады.

Алынған теңдеулер жүйесі қатты және сұйық фазалардағы биобелсенді компоненттердің концентрациясының уақыт бойынша өзгеруін сипаттайды және процестің кинетикалық параметрлері мен масса тасымалы коэффициентін кейіннен анықтауға негіз болады.

Алынған дифференциалдық теңдеулер жүйесі мен қабылданған тепе-теңдік таралу шарттары негізінде сұйық фазадағы бөлініп алынатын компоненттер концентрациясының өзгеруінің кинетикалық тәуелділігі анықталды.

Lucas және т.б. ұсынған екі параметрлі модельге сәйкес сұйық фазадағы зат концентрациясының өзгеруі экспоненциалдық заңдылықпен сипатталады:

$$C(t) = C_{eq} * (1 - e^{-K\tau}) \quad (3.10)$$

мұнда, *C(t)* - *t* уақыт мезетіндегі сұйық фазадағы биобелсенді компоненттердің ағымдағы концентрациясы, кг/м³;

C_{eq} - ∞ болғандағы сұйық фазадағы биобелсенді компоненттердің тепе-теңдік концентрациясы, кг/м³;

K - тепе-теңдік күйге жету процесінің тиімді кинетикалық тұрақтысы, с$^{-1}$.

τ – экстракция процесінің ұзақтығы, с.

Алынған теңдеу экстракция процесінің асимптоталық сипатқа ие екенін көрсетеді: бастапқы кезеңде қатты және сұйық фазалар арасындағы концентрациялар айырмашылығының жоғары болуына байланысты биобелсенді компоненттер қарқынды түрде бөлініп алынады. Жүйе тепе-теңдік күйге жақындаған сайын заттың өту жылдамдығы төмендейді.

Тепе-теңдік концентрациясын анықтау. Тепе-теңдік концентрациясы жүйенің материалдық балансы негізінде анықталады.:

$$V_s q_0 = V_s q_{eq} + V C_{eq}, \quad (3.11)$$

мұнда, q_0 − қатты фазадағы биобелсенді компоненттердің бастапқы орташа концентрациясы, кг/м³;

q_{eq} − тепе-теңдік күйге жеткен кездегі қатты фазадағы биобелсенді компоненттердің концентрациясы, кг/м³;

V_s − қатты фазаның көлемі, м³;

V − сұйық экстрагенттің көлемі, м³.

Тепе-теңдік күйге жеткен кезде:

$$C^*_{eq} = h q_{eq}.$$

Осыдан:

$$q_{eq} = \frac{C_{eq}}{h}. \quad (3.12)$$

Аталған өрнекті материалдық баланс теңдеуіне қойғаннан кейін алынады:

$$V_s q_0 = V_s \frac{C_{eq}}{h} + V C_{eq}$$

немесе

$$V_s q_0 = \mathrm{C}_{eq} \left(V + \frac{V_s}{h} \right).$$

Демек, сұйық фазадағы биобелсенді компоненттердің тепе-теңдік концентрациясы келесі өрнек бойынша анықталады:

$$C_{eq} = \frac{q_0 * \left(\frac{V_s}{V} \right)}{1 + \frac{V_s}{V * h}}.$$

Тәжірибелерде шикізат пен экстрагенттің арақатынасы 1:20 құрады. Қатты және сұйық фазалардың көлемдік арақатынасын анықтау кезінде өсімдік шикізатының алып жатқан көлемі де ескеріледі. Сондықтан тепе-теңдік концентрациясын есептеу кезінде $\frac{V_s}{V}$ параметрі жалпы түрде сақталады.

Алынған теңдеу биобелсенді компоненттердің тепе-теңдік концентрациясын есептеу үшін қолданылды. Бұл мән кейіннен кинетикалық модельдің параметрлерін анықтау кезінде пайдаланылды.

Масса тасымалы жылдамдығының тиімді тұрақтысын анықтау. Кинетикалық параметрлерді анықтау үшін жүйенің тепе-теңдік күйге жетуінің салыстырмалы дәрежесі қолданылады:

$$X(t) = \frac{C(t)}{C_{eq}}, \tag{3.13}$$

мұнда, *X(t)* - t уақыт кезіндегі тепе-теңдік концентрациясына жетудің салыстырмалы дәрежесі.

Бұл шама әрбір уақыт мезетінде жүйенің тепе-теңдік күйге қаншалықты жақындағанын көрсетеді. (3.13) өрнекті (3.10) теңдеуге қойғанда, келесі өрнек алынады:

$$X = 1 - e^{-Kt}, \tag{3.14}$$

Түрлендіруден кейін:

$$1 - X = e^{-Kt}$$

және логарифмдегеннен кейін:

$$ln(1 - X) = -Kt, \quad (3.15)$$

Әрбір тәжірибелік уақыт нүктесі үшін $X = \frac{C(t)}{C_{eq}}$, мәні есептеледі. Одан кейін ln(1-X) шамасының экстракция уақытына тәуелділік графигі тұрғызылады:

$$ln(1 - X) = f(t),$$

мұнда, t - тәуелсіз айнымалы болып табылатын экстракция уақыты.

Сызықтық тәуелділіктің көлбеулік коэффициенті келесі формула бойынша анықталады:

$$K = -\frac{ln(1-X)}{t}, \quad (3.16)$$

Масса тасымалының тиімді көлемдік коэффициентін $k_f a$ есептеу. Алдымен тиімді жылдамдық тұрақтысы K анықталады. Одан кейін модельдің негізгі параметрі – масса тасымалының тиімді көлемдік коэффициенті $k_f a$ есептеледі.

Бұл параметрлер келесі теңдеу арқылы байланысады:

$$K = k_f a \left(1 + h\frac{V}{V_s}\right), \quad (3.17)$$

Осы теңдеуден

$$k_f \mathrm{a} = \frac{K}{1+h\frac{V}{V_s}}, \quad (3.18)$$

Сутек қолданылған және қолданылмаған жағдайлар үшін коэффициенттердің арақатынасы келесі түрде көрсетілген:

$$\frac{k_f a,H_2}{k_f a,0} = \frac{K_{H2}}{K_0} \approx 8$$

Алынған теңдеулер K және $k_f\, a$ параметрлерінің өзара байланысын көрсетеді. Бұл байланыс тепе-теңдік таралу коэффициентіне h және қатты мен сұйық фазалардың көлемдік арақатынасына тәуелді. Сондықтан $k_f a$ коэффициентін есептеу кезінде жүйенің тепе-теңдік сипаттамалары мен фазалардың көлемдерін ескеру қажет.

Кинетикалық тұрақты K тәжірибелік деректер негізінде анықталады. Ол үшін бөлініп алынатын компоненттер концентрациясының уақытқа тәуелділігі қолданылады. Одан кейін масса тасымалының тиімді көлемдік коэффициенті $k_f a$ есептеледі. Есептеу кезінде тепе-теңдік таралу коэффициенті h және қатты мен сұйық фазалардың көлемдік арақатынасы ескеріледі.

Масса тасымалының тиімді көлемдік коэффициентін анықтау реттілігі келесідей:

$$C(t), \mathrm{C}_{eq} \rightarrow X(t) \rightarrow K \rightarrow k_f \mathrm{a}$$

Алынған $k_f a$ и h параметрлерінің мәндері кейіннен процестің кинетикасын модельдеу және экстракциялық қондырғының конструкциялық параметрлерінің әсерін бағалау үшін пайдаланылады.

3.3. Масса тасымалының тиімді көлемдік коэффициентін анықтау және процестің негізгі кезеңінің ұзақтығын есептеу

Әзірленген экстракциялық қондырғының жұмыс циклінің ұзақтығын негіздеу үшін процестің кинетикалық сипаттамалары есептелді. Есептеулер 3.2-бөлімде ұсынылған масса тасымалының математикалық моделіне негізделді. Есептеу барысында тиімді кинетикалық тұрақты, экстракция ұзақтығы және биобелсенді компоненттердің тепе-теңдік концентрациясына жету дәрежесі арасындағы байланыс анықталды. Алынған тәуелділіктер дәстүрлі мацерация мен әзірленген экстракциялық қондырғыдағы әртүрлі экстракция жағдайларын салыстыру үшін пайдаланылды.

3.2-бөлімде ұсынылған кинетикалық тәуелділік негізінде тепе-теңдік күйге жақындаудың берілген дәрежесіне жету үшін қажетті экстракция ұзақтығы келесі теңдеу бойынша анықталады:

$$\tau = -\frac{ln(1-X)}{K}, \qquad (3.19)$$

мұнда, τ - экстракция ұзақтығы, с;

X - тепе-теңдік концентрациясына жетудің салыстырмалы дәрежесі;

K - тиімді кинетикалық тұрақты, $с^{-1}$.

Қабылданған экспоненциалдық модель бойынша жүйе тепе-теңдік концентрациясына біртіндеп жақындайды. Сондықтан толық тепе-теңдікке жету үшін теориялық тұрғыдан шексіз уақыт қажет. Экстракциялық қондырғының жұмыс циклінің ұзақтығын инженерлік тұрғыдан бағалау үшін тепе-теңдік концентрациясының 95 %-ына жету критерийі қабылданды (X = 0,95). Бұл критерий экстракцияның әртүрлі нұсқаларын бірдей жағдайда салыстыруға мүмкіндік береді. Атап айтқанда, олардың тепе-теңдік күйге жақындау дәрежесі бірдей болған кездегі кинетикалық сипаттамалары салыстырылады.

Бұл жағдайда қажетті тиімді кинетикалық тұрақты келесі формула бойынша анықталады:

$$K_{\text{тр}} = -\frac{ln(1-0{,}95)}{\tau} = \frac{2{,}9957}{\tau}, \qquad (3.20)$$

мұнда, $K_{тр}$ – экстракцияның базалық әдісі үшін қажетті тиімді кинетикалық тұрақты, $с^{-1}$.

Салыстырмалы инженерлік есептеу үшін процесті жүргізудің екі нұсқасы қарастырылды: атмосфералық қысымда өңдеу ұзақтығы 14 400 с болатын дәстүрлі мацерация және сутектің 5×10^5 Па реттелетін артық қысымында жұмыс циклінің ұзақтығы 1800 с болатын әзірленген экстракциялық қондырғыдағы экстракция. Әрбір нұсқа үшін тиісті уақыт аралығында қабылданған X = 0,95 есептік критерийіне жетуді қамтамасыз ететін қажетті тиімді кинетикалық тұрақты анықталды.

Атмосфералық қысымдағы экстракцияның базалық әдісі үшін негізгі кезеңнің ұзақтығы 14 400 с құрайды:

$$K_{\text{б,тр}} = \frac{2{,}9957}{14400} = 2{,}08 \cdot 10^{-4}\text{с}^{-1}, \qquad (3.21)$$

мұнда, $K_{б,тр}$ – экстракцияның базалық әдісі (дәстүрлі мацерация) үшін қажетті тиімді кинетикалық тұрақты, $с^{-1}$.

Әзірленген экстракциялық қондырғыда молекулалық сутектің 5×10^5 Па артық қысымы кезінде негізгі кезеңнің ұзақтығы 1800 с құрайды.

$$K_{\text{р,тр}} = \frac{2{,}9957}{1800} = 1{,}66 \cdot 10^{-3}\text{с}^{-1}, \qquad (3.22)$$

мұнда, $K_{р,тр}$ –сутектің реттелетін артық қысымы жағдайында жұмыс істейтін әзірленген мерзімді әрекетті экстракциялық қондырғы үшін қажетті тиімді кинетикалық тұрақты, $с^{-1}$.

Алынған мәндердің арақатынасы келесідей:

$$\frac{K_{\text{р,тр}}}{K_{\text{б,тр}}} \approx 8.$$

Есептеу нәтижелері экстракция ұзақтығын 14 400 с-тан 1800 с-қа дейін қысқарту үшін тиімді кинетикалық тұрақтыны 8 есе арттыру қажет екенін көрсетті. Бұл есептеуде тепе-теңдік концентрациясына жету дәрежесі екі жағдайда да бірдей қабылданды. Алынған арақатынас масса тасымалының қарқындылығына қойылатын есептік талаптарды көрсетеді. Бұл нәтижелер әзірленген экстракциялық қондырғының кинетикалық сипаттамаларын кейіннен бағалау үшін пайдаланылады.

Тиімді кинетикалық тұрақты K мен масса тасымалының тиімді көлемдік коэффициенті $k_f\,a$ арасындағы байланыс 3.2-бөлімде анықталған. Бұл байланыс тепе-теңдік таралу коэффициенті мен қатты және сұйық фазалардың көлемдік арақатынасына тәуелді. Аталған параметрлердің мәндері бірдей болған жағдайда $k_f\,a$ коэффициенттерінің арақатынасы кинетикалық тұрақтылардың арақатынасына тең болады. Ал жүйенің тепе-теңдік сипаттамалары өзгерсе $k_f\,a$ коэффициентін әрбір зерттелетін режим үшін жеке есептеу қажет.

Дәстүрлі мацерация мен әзірленген экстракциялық қондырғы үшін қажетті кинетикалық тұрақтылар салыстырмалы түрде есептелді. Екі жағдайда да тепе-теңдік концентрациясына жету дәрежесі X = 0,95 еп қабылданды. Есептеу нәтижелері 3.1-кестеде көрсетілген.

Кесте 3.1 – X = 0,95 кезінде дәстүрлі мацерация мен әзірленген экстракциялық қондырғыдағы экстракцияның салыстырмалы есептік кинетикалық сипаттамалары.

Көрсеткіш	Дәстүрлі мацерация әдісі	Әзірленген экстракциялық қондырғыдағы экстракция
H_2 артық қысымы, $\times 10^5$Па	0	5
Температура, °С	35	35
Экстракция ұзақтығы, с	14400	1800
Есептік критерий X	0,95	0,95
Қажетті тұрақты *K*, $с^{-1}$	$2{,}08 \times 10^{-4}$	$1{,}66 \times 10^{-3}$
K қажетті мәндерінің арақатынасы	1,0	8,0

3.1-кестеде экстракция циклінің ұзақтығына байланысты есептелген кинетикалық сипаттамалар көрсетілген. Бұл нәтижелер экстракция уақытын қысқарту үшін кинетикалық параметрлердің қаншалықты өзгеруі қажет екенін анықтауға мүмкіндік береді. Алынған тиімді кинетикалық тұрақтының *K* мәндері есептік сипатқа ие. Олар жүйенің тепе-теңдік күйге жақындауының берілген дәрежесіне жету үшін қажетті жағдайларды көрсетеді. Бұл мәндер тәжірибелік деректер негізінде анықталған нақты кинетикалық тұрақтылар болып табылмайды.

Кинетикалық тұрақтының *K*, масса тасымалының тиімді көлемдік коэффициентінің $k_f a$ және тепе-теңдік таралу коэффициентінің *h* нақты мәндері тәжірибелік деректер негізінде анықталады. Бұл ретте сутектің қысымы мен экстракция температурасы ескеріледі. Алынған параметрлер экстракциялық қондырғының жұмыс режимдерін одан әрі математикалық тұрғыдан негіздеу үшін пайдаланылады.

3.4. Экстракциялау қондырғысының жұмыс камерасының параметрлерін негіздеу

Әзірленген экстракциялық қондырғының конструкциялық параметрлері 3.2-бөлімде ұсынылған масса тасымалының математикалық моделі негізінде анықталды. Бұл модель бойынша масса тасымалының тиімді көлемдік коэффициенті бірнеше факторға байланысты. Оларға сутектің қысымы, экстракция температурасы жатады.

Зерттеу барысында негізгі реттелетін параметрлер ретінде сутектің қысымы мен экстракция температурасы таңдалды. Ал жүзім қабығы бөлшектерінің өлшемі, қатты және сұйық фазалардың арақатынасы және механикалық араластыру жиілігі әрбір тәжірибелік серияда тұрақты сақталды.

Сутек қысымының әсері. Экстракциялық қондырғының негізгі реттелетін параметрлерінің бірі – жұмыс камерасындағы сутектің артық қысымы. Бұл параметр белгіленген шектерде өзгертілді. Ал камераның геометриялық өлшемдері мен механикалық араластыру жағдайлары тұрақты сақталды. Осы арқылы газ ортасы қысымының экстракция кинетикасына әсерін зерттеуге мүмкіндік туды.

Математикалық модельде сутек қысымының әсері масса тасымалының тиімді көлемдік коэффициентінің $k_f a$ өзгеруі арқылы ескеріледі:

$$k_f a = k_f a_0 \cdot \varphi\left(P_{H_2}\right), \tag{3.23}$$

мұнда, $k_f a_0$ – масса тасымалының тиімді көлемдік коэффициентінің базалық мәні, $с^{-1}$;

φ – сутектің артық қысымының әсерін сипаттайтын өлшемсіз функция;

P_{H2} – жұмыс камерасындағы сутектің артық қысымы, Па.

(3.23) теңдеу сутек қысымының экстракция процесіне әсерін сипаттайды. Бұл әсер масса тасымалының тиімді көлемдік коэффициентін базалық режиммен салыстыру арқылы бағаланады. $\varphi(P_{H2})$ функциясының сандық мәндерін анықтау үшін эксперименттік деректер қажет. Ол үшін әртүрлі қысымда алынған экстракцияның кинетикалық нәтижелері пайдаланылады.

Сутекті беру және реттеу жүйесі қажетті қысым режимін қамтамасыз етеді. Ал жұмыс камерасының герметикалық конструкциясы экстракция кезінде қысымды тұрақты ұстап тұруға мүмкіндік береді.

Температура биобелсенді компоненттердің диффузиялық тасымалдануына әсер етеді. Сонымен қатар, олардың қатты және сұйық фазалар арасында таралуына ықпал етеді. Эксперименттік зерттеулерде температураның экстракция кинетикасына әсері 25–55 °C аралығында бағаланды. Сутектің әртүрлі қысымдарындағы кинетикалық сипаттамаларды салыстыру үшін базалық температура ретінде 35 °C қабылданды. Осылайша, нәтижелер бірдей температуралық жағдайда салыстырылады. Математикалық модельде температураның әсері масса тасымалының тиімді көлемдік коэффициентінің $k_f a$ өзгеруі арқылы ескеріледі:

$$k_{fa}(t) = k_f a(t_0) \exp\left(-\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{t} - \frac{1}{t_0}\right)\right), \tag{3.24}$$

мұнда, E_a - процестің белсендіру энергиясы, Дж/моль;

R - әмбебап газ тұрақтысы, 8,314 Дж/(моль·К);

t - процестің ағымдағы температурасы, ^{0}С;

t_0 - базалық температура, ^{0}С.

Ұсынылған тәуелділік зерттелетін жүйеге Аррениус аппроксимациясының қолданылу шарты орындалған жағдайда, тиімді көлемдік масса алмасу

коэффициентіне температуралық әсерді сипаттау үшін пайдаланылады. Температураның әсерін сандық бағалау үшін тиімді активтену энергиясы E_a анықталады. Есептеуде әртүрлі температураларда алынған эксперименттік кинетикалық деректер пайдаланылады. Белгіленген температуралық режимдер HZQ-X300 шейкер-инкубаторы арқылы қамтамасыз етіледі. Сонымен қатар, бұл құрылғы герметикалық экстракциялық камераны 3,5 $с^{-1}$ жиілікпен сыртқы механикалық араластыруды жүзеге асырады.

Қондырғының әртүрлі жұмыс режимдеріндегі процесс кинетикасын есептеу. Математикалық модельдеу нәтижелерін сандық бағалау үшін бөлініп алынған биобелсенді компоненттердің массасы есептеледі. Сонымен қатар, олардың жүзім қабығының бірлік массасына шаққандағы шығымы анықталады. Бұл көрсеткіштер экстракция нәтижелерін әртүрлі жұмыс режимдерінде салыстыру үшін қолданылады. Есептеу кезінде сутектің қысымы, температура және өңдеу ұзақтығы ескеріледі. Ал қатты және сұйық фазалардың арақатынасы тұрақты сақталады.

Экстракциялық қондырғының тиімділігін бағалау үшін компоненттердің концентрациясы бөлініп алынған заттың мөлшеріне қайта есептеледі.:

$$m(t) = C(t) \cdot V \cdot 10^6, \tag{3.25}$$

мұнда, *m(t)* − бөлініп алынған биобелсенді компоненттердің массасы, мг;

C(t) − экстрактідегі биобелсенді компоненттердің концентрациясы, кг/м³;

V − экстрагенттің көлемі, $м^3$;

10^6 − кг-ды мг-ға айналдыру коэффициенті.

Өсімдік шикізатынан компоненттердің шығымы келесі теңдеу бойынша анықталады:

$$Y(t) = \frac{m(t)}{m_{\text{шикізат}}}, \tag{3.26}$$

мұнда, *Y(t)* − биобелсенді компоненттердің шығымы, мг/г шикізат;

$m_{шикізат}$ − бастапқы өсімдік шикізатының массасы, г.

(3.25) және (3.26) теңдеулер биобелсенді компоненттердің есептік концентрациялары негізінде экстракция процесінің сандық сипаттамаларын анықтауға мүмкіндік береді. Алынған көрсеткіштер эксперименттік нәтижелермен салыстырылады. Осы арқылы математикалық модельдің нақты экстракция кинетикасына сәйкестігі бағаланады. Сонымен қатар, бұл теңдеулер экстракциялық қондырғының әртүрлі жұмыс режимдерін талдау үшін қолданылады. Олардың негізінде компоненттердің берілген шығымына жету үшін қажетті экстракция ұзақтығы анықталады.

Жұмыс камерасының геометриялық өлшемдері оның ішкі көлемін анықтайды. Сонымен қатар, олар экстракциялық ортаны орналастыруға және сутектің артық қысымын қалыптастыру үшін қажетті газ кеңістігін қамтамасыз

етуге әсер етеді. Камераның конструкциясын инженерлік тұрғыдан негіздеу кезінде бірнеше параметр ескерілді. Оларға цилиндрлік бөліктің ішкі диаметрі мен биіктігі, экстракциялық ортаның көлемі, герметизациялау жағдайлары және қабылданған жұмыс режимдері жатады.

Әзірленген экстракциялық камера мерзімді әрекетті герметикалық аппарат болып табылады. Оның пішіні цилиндр тәрізді. Камераның ішкі диаметрі 90 мм, ал цилиндрлік бөлігінің биіктігі 200 мм құрайды. Осы өлшемдер бойынша цилиндрлік бөліктің геометриялық көлемі 0,001272 м³ немесе 1,27 л құрайды. Бұл мән тек цилиндрлік бөліктің көлемін көрсетеді. Есептеуде камера түбінің геометриялық ерекшеліктері мен ішкі конструкциялық элементтері ескерілмейді.

Экстракциялық камера сутектің артық қысымы жағдайында жұмыс істейді. Сондықтан корпус беріктігі, қақпақтың герметикалығы және жалғаушы элементтердің сенімділігі маңызды. Конструкцияны инженерлік тұрғыдан бағалау кезінде ішкі қысымнан туындайтын механикалық жүктемелер ескеріледі. Сонымен қатар, камера элементтерінің беріктігі белгіленген талаптарға сәйкес болуы тиіс. Корпус пен жалғаушы тораптардың беріктігі нақты геометриялық өлшемдер, конструкциялық материал және есептік қысым негізінде тексеріледі. Қажетті қабырға қалыңдығын анықтау және қосылыстардың беріктігін тексеру есептеулері В қосымшасында келтірілген. Камераның геометриялық сипаттамалары оның ішкі көлемін анықтау үшін пайдаланылады. Сонымен қатар, осы сипаттамалар экстракциялық ортаны орналастыру жағдайларын бағалауға мүмкіндік береді.

Масса тасымалының математикалық моделінде сұйық фазаның көлемі мен жүзім қабығы бөлшектерінің тиімді жанасу бетінің ауданы ескеріледі. Эксперименттік зерттеулер барысында бұл параметрлер тұрақты сақталды.

3.5. Математикалық модельдің үйлесімділігін тексеру және экстракциялық қондырғының рационалды жұмыс режимдерін негіздеу

Жүзім қабығынан фенолдық қосылыстарды экстракциялаудың кинетикалық сипаттамалары масса тасымалының математикалық моделі негізінде бағаланды. Талдау атмосфералық қысымдағы дәстүрлі мацерация және қондырғыдағы экстракция процесі үшін жүргізілді. Бұл ретте сутектің әртүрлі артық қысымдары қарастырылды.

Негізгі көрсеткіштер ретінде экстракция ұзақтығы, фенолдық қосылыстардың шығымы және есептік кинетикалық сипаттамалар алынды. Осы көрсеткіштер арқылы әртүрлі жұмыс режимдері салыстырылды. Сонымен қатар, математикалық модельдің экстракция режимдерін талдауға қолданылу мүмкіндігі бағаланды. Салыстырмалы бағалау үшін 35 °С температурада алынған экстракция нәтижелері пайдаланылды. Шикізат ретінде кептірілген және ұсақталған жүзім қабығы қолданылды. Экстрагент ретінде 70 %-дық этанолдың сулы ерітіндісі пайдаланылды. Жүзім қабығының массасы мен экстрагент көлемінің арақатынасы 1:20 (г/мл) құрады. Атмосфералық қысымдағы дәстүрлі мацерацияның ұзақтығы 14 400 с құрады. Ал әзірленген

экстракциялық қондырғыда сутектің 5×10^5 Па артық қысымы кезінде экстракция ұзақтығы 1800 с болды. Сутек қысымының әсерін бағалау үшін қосымша тәжірибелік режимдер қарастырылды. Олардағы артық қысым 1×10^5 және 3×10^5 Па құрады.

Математикалық модельде процесс кинетикасын сипаттау үшін масса тасымалының тиімді көлемдік коэффициенті, тепе-теңдік таралу коэффициенті және сутек қысымының әсер ету функциясы пайдаланылады. Аталған параметрлер бөлініп алынатын компоненттер концентрациясының уақыт бойынша өзгеруін сандық сипаттау үшін қажет. Олардың физикалық мәні мен анықтау әдістері 3.2-кестеде келтірілген.

Кесте 3.2 – Экстракциялық қондырғыдағы масса тасымалының математикалық моделінің параметрлері және оларды анықтау әдістері

Параметр	Анықтамасы	Анықтау әдісі
$k_f a_0$	Масса тасымалының базалық тиімді көлемдік коэффициенті, $с^{-1}$	Кинетикалық тұрақты K, тепе-теңдік таралу коэффициенті h және фазалар көлемдерінің арақатынасы негізінде есептеу
h	Биобелсенді компоненттердің қатты және сұйық фазалар арасындағы тепе-теңдік таралуының өлшемсіз коэффициенті	Жүйенің тепе-теңдік сипаттамалары бойынша анықтау
$\varphi(P_{H2})$	Сутек қысымының масса тасымалының тиімді коэффициентіне әсерін сипаттайтын өлшемсіз функция	Зерттелетін және базалық қысымдардағы $k_f a$ мәндерінің арақатынасы бойынша анықтау

Сутек қысымының әсерін есептік бағалау үшін (3.26) формулада келтірілген масса тасымалының тиімді көлемдік коэффициентінің қысымға тәуелділігі пайдаланылды. Фенолдық қосылыстардың шығымы бойынша эксперименттік деректер негізінен соңғы мәндер түрінде ұсынылған. Сондықтан нақты кинетикалық коэффициенттерді анықтау үшін процестің уақыт бойынша өзгеруі туралы қосымша деректер қажет.

Осыған байланысты экстракцияның берілген ұзақтығы үшін кинетикалық сипаттамалардың алдын ала есебі жүргізілді. Алынған нәтижелер фенолдық қосылыстар шығымының эксперименттік мәндерімен салыстырылды.

Экстракцияның әртүрлі режимдеріндегі кинетикалық сипаттамаларды болжамдық есептеу. Математикалық модель негізінде экстракция ұзақтығына салыстырмалы есептік бағалау жүргізілді. Есептеулер сутектің әртүрлі артық қысымдары үшін орындалды. Қысым диапазоны 0-ден 5×10^5 Па-ға дейін құрады. Температура мен гидродинамикалық жағдайлар тұрақты сақталды. Салыстыру үшін тепе-теңдік күйге жақындаудың берілген дәрежесіне жету ұзақтығы қабылданды. Бұл көрсеткіш (3.25) теңдеу бойынша анықталды. Есептік кинетикалық сипаттамалар фенолдық қосылыстар шығымының эксперименттік соңғы мәндерінен бөлек қарастырылды.

Есептеу бойынша атмосфералық қысымда тепе-теңдік концентрациясына жақындаудың қабылданған дәрежесіне ($X = 0,95$) жету ұзақтығы 14 400 с құрады.

Сутектің 5×10^5 Па артық қысымы үшін осы критерийге сәйкес 1800 с ұзақтық қабылданды. Бұл атмосфералық қысымдағы дәстүрлі мацерациямен салыстырғанда 8 есе қысқа. Алынған арақатынас экстракция процесінің кинетикалық сипаттамаларына қойылатын есептік талаптарды көрсетеді.

Экстракция нәтижелерін салыстырмалы бағалау. Әзірленген экстракциялық қондырғының тиімділігін бағалау үшін фенолдық қосылыстардың жалпы мөлшері салыстырылды. Ол үшін дәстүрлі мацерация және молекулалық сутектің артық қысымы жағдайында алынған эксперименттік нәтижелер пайдаланылды. Дәстүрлі мацерацияның ұзақтығы 14 400 с құрады. Бұл жағдайда фенолдық қосылыстардың жалпы мөлшері 1,50 мг GAE/г болды.

Әзірленген экстракциялық камерада молекулалық сутектің артық қысымы 5×10^5 Па, ал экстракция ұзақтығы 1800 с құрады. Бұл жағдайда фенолдық қосылыстардың жалпы мөлшері 2,04 мг GAE/г деңгейіне жетті. Осылайша, экстракция ұзақтығы 8 есе қысқарды. Ал фенолдық қосылыстардың жалпы мөлшері 1,36 есе немесе 36 %-ға артты. Бұл нәтижелер екі экстракция режимінің тиімділігін салыстыруға мүмкіндік берді.

Сутектің әртүрлі қысымдарындағы экстракция ұзақтығын салыстыру үшін 3.3-кестеде келтірілген есептік уақыт сипаттамалары пайдаланылды.

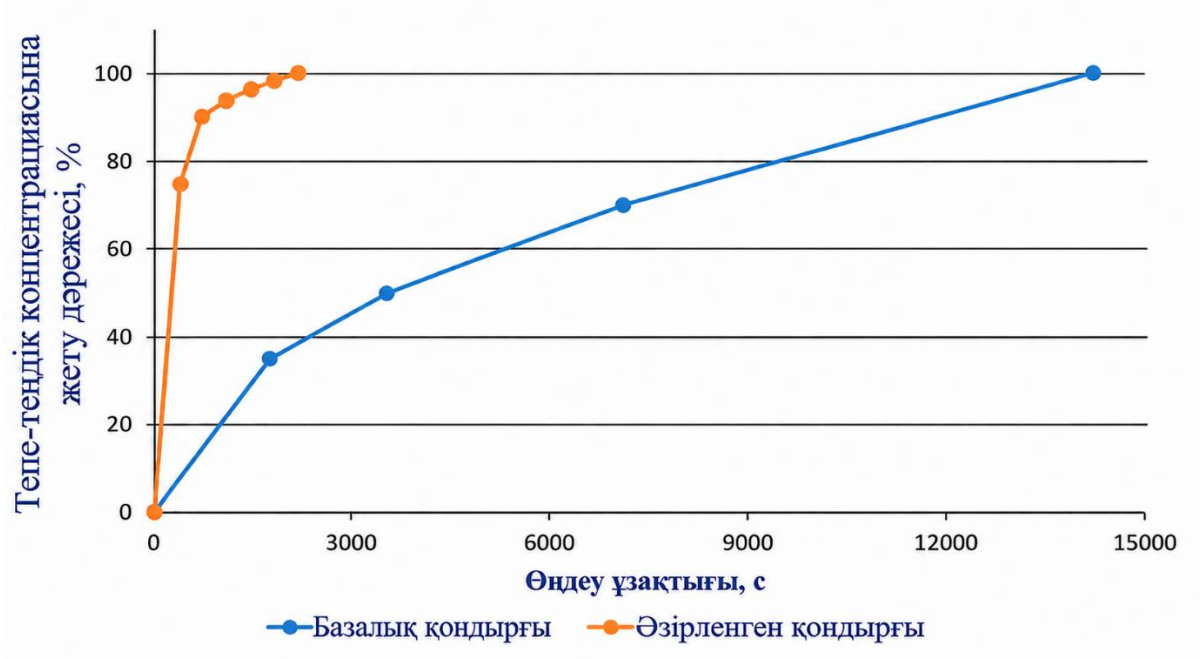
Кесте 3.3 – Сутек қысымының әртүрлі мәндеріндегі экстракцияның салыстырмалы уақыт сипаттамалары

H_2 қысымы, $\times10^5$ Па	Экстракция ұзақтығы,с	Базалық әдіспен салыстырғанда ұзақтықтың қысқаруы, %
0	14400	–
1	9000	37,5
3	4200	70,8
5	1800	87,5

3.3-кестеде экстракцияның әртүрлі режимдеріндегі есептік ұзақтықтар көрсетілген. Экстракция уақыты 14 400 с-тан 1800 с-қа дейін қысқарады. Бұл өңдеу ұзақтығының 87,5 %-ға азаюына сәйкес келеді. Дәстүрлі мацерация мен әзірленген экстракциялық қондырғыдағы экстракция жағдайлары бірдей емес. Атап айтқанда, жүзім қабығының экстрагентпен әрекеттесу жағдайлары ерекшеленеді. Алынған есептік мәндер экстракция ұзақтығын салыстыруға мүмкіндік береді. Ал масса тасымалының қарқындылығын сандық бағалау үшін қосымша кинетикалық параметрлер қажет. Олар эксперименттік деректер негізінде анықталады.

Экстракция процесінің кинетикалық сипаттамаларын салыстырмалы бағалау үшін дәстүрлі мацерация мен әзірленген экстракциялық қондырғыдағы фенолдық қосылыстардың жалпы мөлшерінің өңдеу ұзақтығына тәуелділігі қарастырылды (3.1-сурет). Салыстыру кезінде әрбір режимде зерттелген уақыт аралығында алынған ең жоғары мән шартты түрде 100 % деп қабылданды. Молекулалық сутектің 5×10^5 Па артық қысымы және 35 °C температура жағдайында 300 с кезінде фенолдық қосылыстардың жалпы мөлшері соңғы

эксперименттік мәннің 75,0 %-ын, 600 с кезінде 91,7 %-ын, ал 900 с кезінде 94,1 %-ын құрады. Экстракция ұзақтығы 1200 және 1500 с болғанда бұл көрсеткіш тиісінше 96,6 және 98,5 %-ға жетіп, 1800 с кезінде 100 % құрады.



Сурет 3.1 – Базалық және әзірленген экстракциялау қондырғыларындағы тепе-теңдік концентрациясына жету дәрежесінің экстракция ұзақтығына тәуелділігі

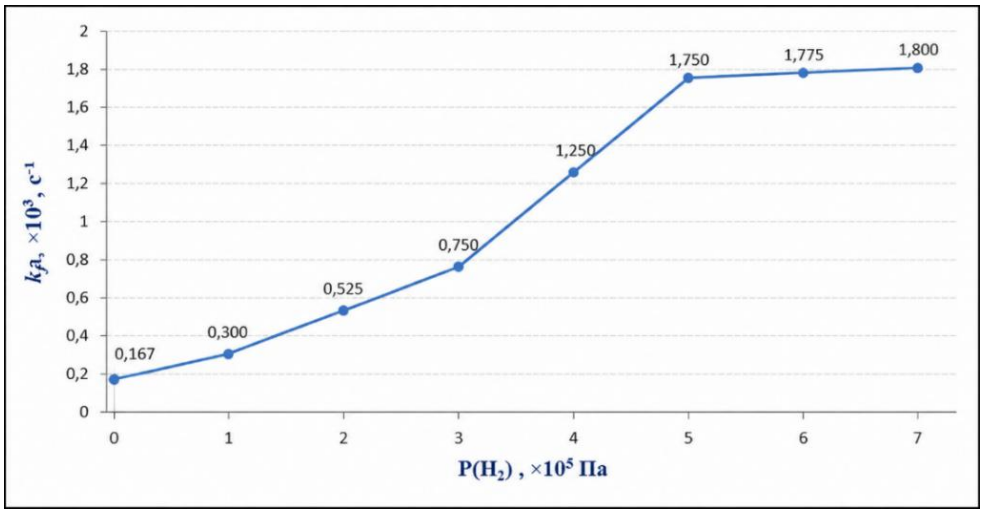
3.1-суреттегі салыстырмалы кинетикалық қисықтар әзірленген қондырғыда фенолдық қосылыстардың бөлініп алынуы бастапқы кезеңде қарқынды жүретінін, ал экстракция ұзақтығы артқан сайын көрсеткіштің өсу қарқыны баяулайтынын көрсетеді. Дәстүрлі мацерация үшін салыстырмалы өңдеу ұзақтығы 14 400 с, ал әзірленген қондырғы үшін 1800 с құрады. Бұл өңдеу ұзақтығының 8 есе немесе 87,5 %-ға қысқаруына сәйкес келеді. Сонымен қатар, әзірленген қондырғыда фенолдық қосылыстардың жалпы мөлшері 2,04 мг GAE/г құрап, дәстүрлі мацерациядағы 1,50 мг GAE/г мәнінен 36 %-ға жоғары болды. Алынған нәтижелер зерттелген жағдайларда әзірленген экстракциялық қондырғының тиімділігін және 1800 с ұзақтықты рационалды режимдік параметр ретінде таңдауды негіздейді.

Сутек қысымының масса тасымалына әсерін сандық сипаттау үшін тиімді көлемдік коэффициенттің $k_f a$ мәні есептелуі тиіс. Есептеулер өзара сәйкестендірілген есептік және эксперименттік деректер негізінде жүргізіледі. Қысым артқан кездегі $k_f a$ коэффициентінің өзгерісі 0-ден 5×10^5 Па-ға дейінгі аралықта бағаланады. Бұл аралық эксперименттік зерттеулерде қолданылған қысым диапазонына сәйкес келеді. Масса тасымалының тиімді көлемдік коэффициентінің молекулалық сутектің артық қысымына тәуелділік графигін тұрғызу үшін 3.4-кестедегі есептік мәндер пайдаланылды.

Кесте 3.4 - Сутектің әртүрлі қысымдары кезіндегі масса тасымалының тиімді көлемдік коэффициентінің есептік мәндері

Сутектің артық қысымы (H_2), 10^5Па	$k_f a \times 10^3$, $с^{-1}$
0	0,167
1	0,300
2	0,525
3	0,750
4	1,250
5	1,750
6	1,775
7	1,800

3.4-кестедегі есептік мәндер негізінде график тұрғызылды (3.2-сурет). График масса тасымалының тиімді көлемдік коэффициентінің жұмыс камерасындағы артық қысымға тәуелділігін көрсетеді. График арқылы коэффициенттің қысым артқан кездегі өзгерісі бағаланды. Сонымен қатар, коэффициенттің өзгеру қарқындылығы әртүрлі болатын қысым аралықтары анықталды.



Сурет 3.2 – Масса тасымалының тиімді көлемдік коэффициентінің молекулалық сутектің артық қысымына тәуелділігі

3.2-суретте масса тасымалының тиімді көлемдік коэффициентінің сутектің артық қысымына тәуелділігі көрсетілген. Қысым 0-ден 5×10^5 Па-ға дейін артқан кезде коэффициенттің есептік мәні $0{,}167\times10^{-3}$-тен $1{,}750\times10^{-3}$ $с^{-1}$-қа дейін жоғарылайды. Коэффициенттің ең жоғары өсімі 3×10^5–5×10^5 Па қысым аралығында байқалады. Қысымды есептік түрде 7×10^5 Па-ға дейін арттырғанда коэффициент $1{,}800\times10^{-3}$ $с^{-1}$ мәніне жетеді. Бұл аралықтағы өсім алдыңғы қысым аралығымен салыстырғанда едәуір төмен. Осылайша, масса тасымалының тиімді көлемдік коэффициенті қысымға байланысты сызықтық емес өзгереді. Жоғары қысымда коэффициенттің өсу қарқыны баяулайды.

3.2-суреттегі тәуелділік жүзім қабығы мен экстракциялық ортаның тұрақты сипаттамалары негізінде есептелді. Кептірілген және ұсақталған жүзім қабығы бөлшектерінің орташа өлшемі 250 мкм құрады. Бұл өлшем барлық қарастырылған режимдерде өзгеріссіз сақталды. Осы арқылы фазалардың өзара әрекеттесу жағдайларының салыстырмалылығы қамтамасыз етілді. Экстракциялық ортаның қышқылдығы эксперименттік зерттеулер барысында бақыланды. Алайда математикалық модельде pH көрсеткішінің масса тасымалының тиімді көлемдік коэффициентіне әсері жеке бағаланбады. Алынған тәуелділік бөлшектердің тұрақты өлшемі жағдайында масса тасымалы коэффициентінің молекулалық сутек қысымына байланысты есептік өзгерісін көрсетеді. Ал pH экстракциялық ортаның бақыланатын физика-химиялық көрсеткіші ретінде қарастырылды.

Үшінші бөлім бойынша қорытынды

1. Lucas және т.б. ұсынған екі параметрлі модель негізінде масса тасымалының математикалық моделі бейімделді. Бұл модель әзірленген экстракциялық қондырғыда жүзім қабығынан биобелсенді компоненттерді бөліп алу процесін сипаттайды. Модель арқылы компоненттер концентрациясының уақыт бойынша өзгерісі анықталады. Сонымен қатар, тиімді кинетикалық тұрақты, масса тасымалының тиімді көлемдік коэффициенті, тепе-теңдік таралу коэффициенті және процестің режимдік параметрлері арасындағы байланыс сипатталады.

2. Сутектің артық қысымы мен температураның экстракция кинетикасына әсерін бағалау үшін есептік тәсіл әзірленді. Бұл факторлардың әсері масса тасымалының тиімді көлемдік коэффициенті арқылы ескеріледі. Жүзім қабығы бөлшектерінің өлшемі 250 мкм деңгейінде қабылданды. Механикалық араластыру жағдайлары тұрақты сақталды. Осылайша, әртүрлі режимдердегі нәтижелерді салыстыруға мүмкіндік жасалды.

3. Дәстүрлі мацерация мен әзірленген экстракциялық қондырғыдағы экстракцияның кинетикалық сипаттамалары салыстырмалы түрде есептелді. Екі жағдайда да тепе-теңдік концентрациясына жету дәрежесі X = 0,95 деп қабылданды. Экстракция ұзақтығы 14 400 с-тан 1800 с-қа дейін қысқарды. Бұл тиімді кинетикалық тұрақтының қажетті мәнін $2{,}08\times10^{-4}$-тен $1{,}66\times10^{-3}$ $с^{-1}$-қа дейін, яғни 8 есе арттыруға сәйкес келеді. Алынған нәтиже процестің қарқындылығына қойылатын есептік талаптарды көрсетеді. Бұл масса тасымалы коэффициентінің эксперименттік жолмен анықталған өсімі болып табылмайды.

4. Есептік мәндер негізінде масса тасымалының тиімді көлемдік коэффициентінің сутек қысымына тәуелділігі қарастырылды. Қысым 0-ден 5×10^5 Па-ға дейін артқан кезде коэффициенттің есептік мәні $0{,}167\times10^{-3}$-тен $1{,}750\times10^{-3}$ $с^{-1}$-қа дейін жоғарылайды. Бұл тәуелділік қысымның кинетикалық параметрлерге болжамды әсерін көрсетеді. Алынған нәтижелерді эксперименттік кинетикалық деректер негізінде қосымша растау қажет.

5. Математикалық талдау және әртүрлі режимдерді салыстыру негізінде экстракциялық қондырғының жұмыс параметрлері қабылданды. Сутектің артық

қысымы 5×10^5 Па, температурасы 35 °С және экстракция ұзақтығы 1800 с құрады. Бұл параметрлер қондырғының жұмыс режимін есептік тұрғыдан негіздеу үшін пайдаланылды. Сонымен қатар, олар жүзім қабығынан биобелсенді компоненттерді бөліп алу тиімділігін кейіннен бағалау үшін қолданылды.

4 ЭКСТРАКЦИЯ ПРОЦЕСІН ТӘЖІРИБЕЛІК ЗЕРТТЕУ

4.1 Жүзім қабығынан биобелсенді компоненттерді экстракциялау әдістерін салыстырмалы бағалау

Жүзім қабығынан биобелсенді компоненттерді бөліп алудың оңтайлы жағдайларын анықтау үшін эксперименттік зерттеулер жүргізілді. Зерттеу барысында қысымның, температураның және экстракция ұзақтығының әсері бағаланды. Нәтижелік көрсеткіштер ретінде фенолдық қосылыстардың, флавоноидтардың, антоциандардың жалпы мөлшері, сондай-ақ антиоксиданттық белсенділік пайдаланылды.

Алдын ала кезеңде экстракцияның үш әдісіне салыстырмалы талдау жүргізілді: 70 %-дық этанолмен мацерация, Клевенджер аппаратымен гидродистилляция және аса жоғары критикалық CO_2-экстракция. Әрбір әдіс бойынша бақылау үлгілері (H_2 қолданылмаған) және H_2-мен барботаждалған үлгілер зерттелді. Салыстырмалы талдау нәтижелері 4.1-кестеде келтірілген.

Кесте 4.1 – Биобелсенді компоненттерді экстракциялау әдістерінің салыстырмалы сипаттамасы

Әдіс	Экстракция нұсқасы	TPC	TFC	TMA	DPPH	ABTS	FRAP
Мацерация	Этанол (бақылау)	1,50	0,57	232,29	2,60, мкмоль TE/г	29,81 мкмоль TE/г	0,27
	Этанол + H_2	1,41	0,52	237,67	2,71, мкмоль TE/г	32,07 мкмоль TE/г	0,20
Клевенджер аппаратымен гидродистилляция	Бақылау	3,74	–	–	–	4,24	–
	H_2-мен өңдеу	1,50	–	–	–	2,73	–
Жоғары критикалық CO_2-экстракция	CO_2	21,84	–	–	43,00	52,82	–
	CO_2 + 4% H_2	33,75	–	–	62,02	65,47	–

Ескертпе: мацерация әдісінде өлшем бірліктері: TPC – мг GAE/г, TFC – мг QE/г; TMA, DPPH, ABTS және FRAP; гидродистилляция әдісінде TPC – мг GAE/100 г, ABTS – %; жоғары критикалық CO_2-экстракция әдісінде TPC – мг GAE/100 мл, DPPH және ABTS – %

Алынған деректерді талдау аса жоғары критикалық CO_2-экстракция әдісінің 100 мл экстрактіге шаққанда фенолдық қосылыстардың жалпы мөлшерінің (TPC - 33,75 мг GAE/100 мл) және антиоксиданттық белсенділіктің (DPPH - 62,02 %, ABTS - 65,47 мкмоль TE/100 мл) жоғары көрсеткіштерімен сипатталатынын көрсетті. Жүйеге 4 % молекулалық сутекті енгізу аталған көрсеткіштерді сәйкесінше TPC бойынша 55 %-ға, DPPH бойынша 44 %-ға және ABTS бойынша 24 %-ға қосымша арттыруға мүмкіндік берді. Алайда бұл әдіс күрделі әрі қымбат қондырғыны және жоғары қысымды қолдануды талап етеді.

Клевенджер аппаратында гидродистилляция жүргізілді. Жүзім қабығының бақылау үлгісінде фенолдық қосылыстардың жалпы мөлшері 3,74 мг GAE/100 г

құрады. Ал молекулалық сутекпен өңделген үлгіде бұл көрсеткіш 1,50 мг GAE/100 г дейін төмендеді. Бұл өзгеріс гидродистилляция кезіндегі температураның әсерімен байланысты болуы мүмкін. Сонымен қатар, фенолдық қосылыстардың термиялық тұрақтылығы мен экстракция кезінде олардың ықтимал өзгеруі де әсер етуі мүмкін.

70 %-дық этанолды пайдаланып, молекулалық сутекпен барботаждау арқылы мацерация жүргізілді. Бұл жағдайда фенолдық қосылыстардың жалпы мөлшері 1,50-ден 1,41-ге дейін (6,0 %-ға) төмендеді. Флавоноидтардың мөлшері 0,57-ден 0,52-ге дейін (8,8 %-ға) азайды. Ал мономерлі антоциандардың мөлшері 232,29-дан 237,67-ге дейін (2,3 %-ға) артты. DPPH көрсеткіші 2,60-тан 2,71 мкмоль TE/г дейін (4,2 %-ға) жоғарылады. ABTS көрсеткіші 29,81-ден 32,07 мкмоль TE/г дейін (7,6 %-ға) артты. Ал FRAP көрсеткіші 0,27-ден 0,20-ға дейін (25,9 %-ға) төмендеді. Алынған нәтижелер молекулалық сутекпен барботаждаудың зерттелген көрсеткіштерге әсері бірдей емес екенін көрсетті. Мономерлі антоциандардың мөлшері мен DPPH және ABTS көрсеткіштері артты. Ал фенолдық қосылыстар мен флавоноидтардың жалпы мөлшері және FRAP көрсеткіші төмендеді.

Фенолдық қосылыстардың антиоксиданттық қасиеттері олардың молекулалық құрылымына байланысты. Бұл қосылыстардың құрамында электрондар мен сутек атомдарын тасымалдауға қатысатын гидроксил топтары болады. Фенолдық қосылыстардың мөлшері жоғары болғанымен, антиоксиданттық белсенділік міндетті түрде жоғары бола бермейді. Антиоксиданттық белсенділік экстрактінің химиялық құрамына және жеке қосылыстардың молекулалық құрылымына байланысты. Сонымен қатар, қосылыстардың өзара әрекеттесуі мен талдау жағдайлары да әсер етеді. Сондықтан экстрактілердің қасиеттерін бағалау үшін TPC, TFC және TMA көрсеткіштері анықталды. Сонымен қатар, антиоксиданттық белсенділік DPPH, ABTS және FRAP әдістерімен зерттелді. Бұл әдістер экстрактілердің қасиеттерін жан-жақты сипаттауға мүмкіндік береді.

Экстракцияның үш әдісіне салыстырмалы талдау жүргізілді. Нәтижесінде жоғары критикалық CO_2-экстракция фенолдық қосылыстардың жалпы мөлшері мен антиоксиданттық белсенділіктің жоғары көрсеткіштерімен ерекшеленді. Алайда бұл әдіс қымбат қондырғыны қажет етеді. Сонымен қатар, жоғары қысымды қолдану және процесті жүргізу күрделі. Гидродистилляция кезінде молекулалық сутекпен өңдеу фенолдық қосылыстардың жалпы мөлшерін және ABTS көрсеткішін төмендетті. Бұл нәтиже зерттелген жағдайларда сутекпен өңдеудің тиімділігі төмен болғанын көрсетті. 70 %-дық этанолды пайдаланып, молекулалық сутекпен барботаждау арқылы мацерация жүргізілді. Бұл жағдайда мономерлі антоциандардың мөлшері, DPPH және ABTS көрсеткіштері артты. Ал фенолдық қосылыстар мен флавоноидтардың жалпы мөлшері және FRAP көрсеткіші төмендеді. Осылайша, молекулалық сутектің зерттелген көрсеткіштерге әсері әртүрлі болды. Мацерация әдісі күрделі қондырғыны қажет етпейді. Оны зертханалық жағдайда жүргізу және қайталау оңай. Осы ерекшеліктер ескеріліп, кейінгі эксперименттік зерттеулер үшін негізгі әдіс

ретінде 70 %-дық этанолмен мацерация және молекулалық сутекпен барботаждау таңдалды. Кейінгі зерттеулер экстракция параметрлерін оңтайландыруға бағытталды.

4.2 Эксперименттік қондырғының жұмыс параметрлерінің биобелсенді компоненттерді бөліп алу тиімділігіне әсері

4.1-бөлімде ұсынылған экстракция әдістерін салыстырмалы талдау нәтижелері бойынша кейінгі зерттеулердің негізі ретінде 70 %-дық этанолдың сулы ерітіндісі мен молекулалық сутекті пайдалану арқылы жүргізілетін мацерация әдісі таңдалды. Аталған процесті аппараттық тұрғыдан жетілдіру мақсатында қысымның, температураның және өңдеу ұзақтығының реттелетін мәндерінде экстракция жүргізуге мүмкіндік беретін герметикалық жұмыс камерасы бар экстракциялық қондырғы әзірленді.

Атмосфералық қысымда жүргізілетін дәстүрлі мацерациядан айырмашылығы, әзірленген экстракциялық қондырғының конструкциясы жұмыс камерасында молекулалық сутектің артық қысымын қалыптастыруды және оны тұрақты ұстап тұруды қарастырады. Экстракциялық ортаны алдын ала барботаждау және кейіннен сутекті берілген қысымға дейін жіберу процесті бақыланатын жағдайларда жүзеге асыруға мүмкіндік береді. Герметикалық камера кептірілген жүзім қабығынан биобелсенді компоненттерді бөліп алу процесін әртүрлі жұмыс режимдерінде зерттеуге мүмкіндік береді.

Экстракциялық қондырғының тиімділігін бағалау үшін эксперименттік зерттеулер жүргізілді. Зерттеу барысында экстракция ұзақтығы, молекулалық сутектің қысымы және температура біртіндеп өзгертілді. Экстракция тиімділігі бірнеше көрсеткіш бойынша бағаланды. Оларға фенолдық қосылыстардың жалпы мөлшері, флавоноидтардың жалпы мөлшері және мономерлі антоциандардың мөлшері жатады. Сонымен қатар, экстрактілердің антиоксиданттық белсенділігі DPPH, ABTS және FRAP әдістерімен анықталды.

Алынған эксперименттік деректер негізінде жұмыс режимдерінің зерттелген көрсеткіштерге әсері бағаланды. Осы нәтижелер процестің рационалды технологиялық параметрлерін негіздеу үшін пайдаланылды. Масса тасымалының математикалық моделі негізінде экстракция ұзақтығы мен тиімді кинетикалық тұрақты арасындағы байланыс қарастырылды. Әртүрлі жұмыс режимдері үшін кинетикалық сипаттамалар есептелді. Есептік және эксперименттік нәтижелер салыстырылды. Осы талдау негізінде экстракциялық қондырғының рационалды жұмыс режимдері негізделді.

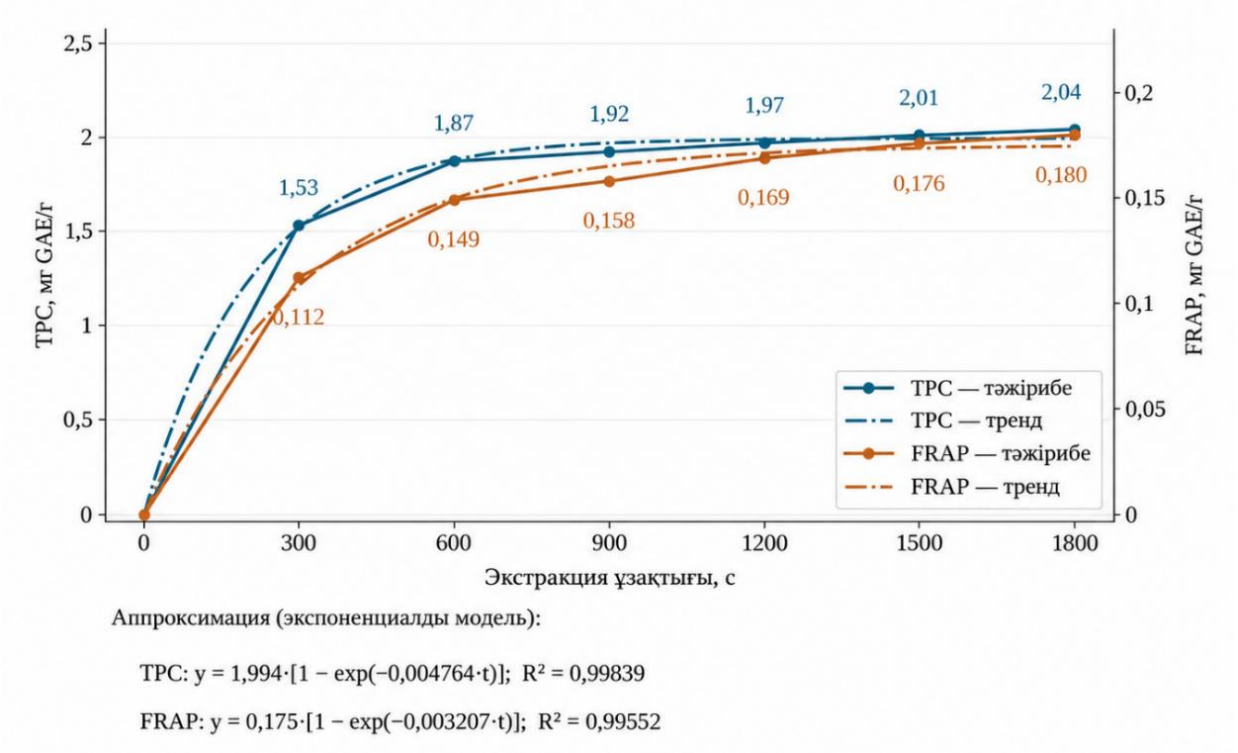
4.2.1 Экстракциялау ұзақтылығының биобелсенді компоненттерді бөліп алу тиімділігіне әсері

Экстракция ұзақтығы процестің негізгі режимдік параметрлерінің бірі болып табылады. Ол масса тасымалының тиімділігіне, биобелсенді компоненттердің бөлініп алыну дәрежесіне және экстракциялық қондырғының өнімділігіне әсер етеді. Жүзім қабығының экстрагентпен жанасу уақыты артқан сайын еритін компоненттер сұйық фазаға өтеді. Алайда процесс тепе-теңдік

күйге жақындаған сайын масса тасымалының қарқындылығы төмендейді. Сондықтан экстракцияның рационалды ұзақтығын анықтау маңызды. Бұл компоненттерді бөліп алудың қажетті тиімділігін қамтамасыз етуге және қондырғының жұмыс циклін қысқартуға мүмкіндік береді.

Эксперименттік зерттеулер әзірленген экстракциялық қондырғыда жүргізілді. Молекулалық сутектің артық қысымы 5×10^5 Па, ал температура 35 °С деңгейінде тұрақты сақталды. Экстракциялау ұзақтығы 300 с интервалмен 0-ден 1800 с-қа дейінгі диапазонда түрлендірілді. Экстрагенттің құрамы мен қатты және сұйық фазалардың арақатынасы өзгеріссіз сақталды.

Экстракция ұзақтығының фенолдық қосылыстарды бөліп алу тиімділігіне әсері бағаланды. Сонымен қатар, алынған экстрактілердің тотықсыздандыру қабілеті зерттелді. Осы мақсатта эксперименттік және есептік кинетикалық тәуелділіктер тұрғызылды. Нәтижелер 4.1-суретте көрсетілген.



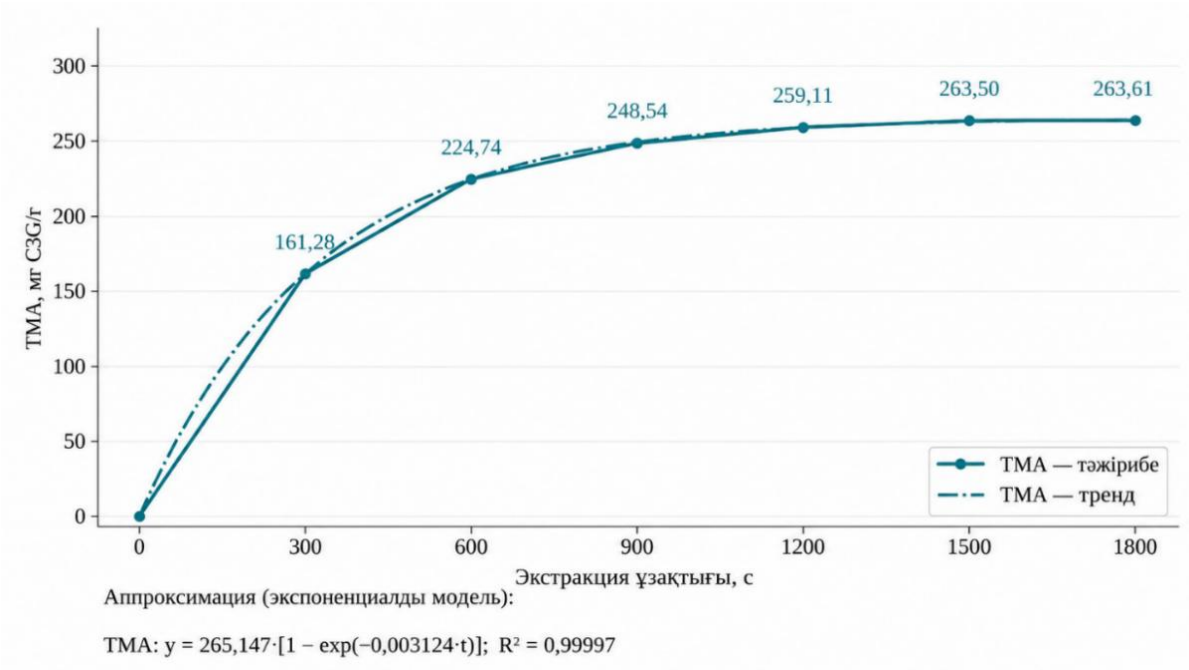
Сурет 4.1 – Экстракция ұзақтығының фенолдық қосылыстардың жалпы мөлшеріне (TPC) және FRAP көрсеткішіне әсері

4.1-суретте экстракция ұзақтығының фенолдық қосылыстардың жалпы мөлшеріне және экстрактілердің тотықсыздандыру қабілетіне әсері көрсетілген. Эксперименттік зерттеулер молекулалық сутектің 5×10^5 Па артық қысымы мен 35 °С температурада жүргізілді. Экстракция ұзақтығы артқан сайын екі көрсеткіш те біртіндеп жоғарылады. Фенолдық қосылыстардың ең қарқынды бөлініп алынуы процестің бастапқы кезеңінде байқалды. 300 с кезінде TPC көрсеткіші 1,53 мг GAE/г құрады. Экстракция ұзақтығы 600 с-қа жеткенде бұл көрсеткіш 1,87 мг GAE/г дейін артты. Кейін оның өсу қарқыны біртіндеп баяулады. 1800 с кезінде TPC мәні 2,04 мг GAE/г құрады. FRAP көрсеткіші де

осындай өзгеріс көрсетті. Оның мәні 300 с кезінде 0,112 мг GAE/г құрады. Ал 1800 с кезінде 0,180 мг GAE/г дейін жоғарылады. Бұл 60,7 %-дық өсімге сәйкес келеді.

Эксперименттік нәтижелер экстракция ұзақтығы артқан сайын компоненттердің бөлініп алыну қарқындылығы төмендейтінін көрсетті. Бастапқы кезеңде өсімдік матрицасындағы оңай қолжетімді фенолдық қосылыстар экстрагентке өтеді. Кейін ішкі диффузиялық шектеулердің әсері күшейеді. Есептік кинетикалық қисықтар да көрсеткіштердің өсу қарқыны біртіндеп баяулайтынын сипаттайды. Алынған нәтижелер экстракция ұзақтығын масса тасымалының қарқындылығына сәйкес таңдаудың маңызын көрсетеді. Себебі процестің соңғы кезеңінде өңдеу уақытын арттыру фенолдық қосылыстардың аз мөлшерде ғана қосымша бөлініп алынуына әкеледі.

Әзірленген экстракциялық қондырғыда экстракция ұзақтығының мономерлі антоциандарды бөліп алуға әсері зерттелді. Зерттеу барысында олардың мөлшерінің уақыт бойынша өзгерісі бағаланды. Алынған нәтижелер 4.2-суретте көрсетілген.



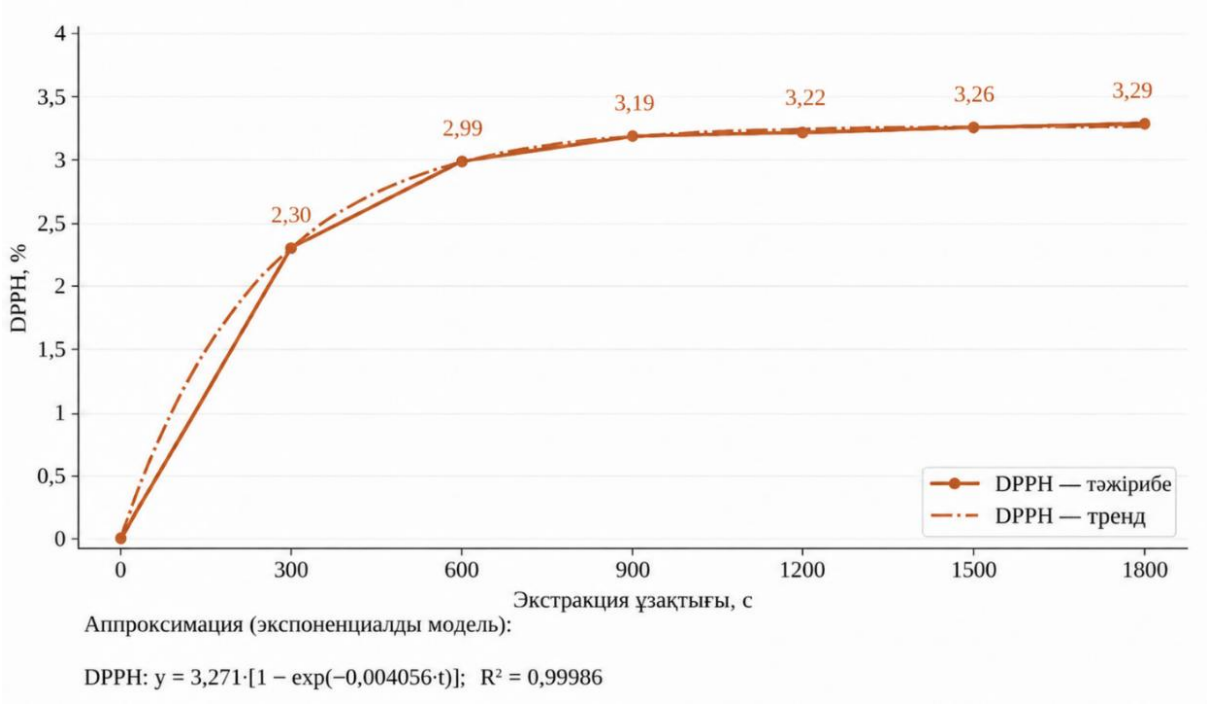
Сурет 4.2 – Экстракция ұзақтығының мономерлі антоциандардың мөлшеріне әсері

4.2-суретте мономерлі антоциандар мөлшерінің экстракция ұзақтығына тәуелділігі көрсетілген. Эксперименттік нәтижелер бойынша экстракция уақыты артқан сайын антоциандардың мөлшері жоғарылады. 300 с кезінде TMA көрсеткіші 161,28 мг C3G/г құрады. Экстракция ұзақтығы 600 с-қа жеткенде бұл көрсеткіш 224,74 мг C3G/г дейін артты. Өсім 39,3 % құрады. Ал 900 с кезінде антоциандардың мөлшері 248,54 мг C3G/г деңгейіне жетті. Ең жоғары мән 1800 с кезінде анықталды және 263,61 мг C3G/г құрады. Алайда 1500–1800 с

аралығында көрсеткіш айтарлықтай өзгермеді. Осы уақыт аралығында антоциандардың мөлшері небәрі 0,11 мг C3G/г немесе шамамен 0,04 %-ға артты.

Алынған нәтижелер антоциандардың ең қарқынды бөлініп алынуы процестің бастапқы кезеңінде жүретінін көрсетті. Кейін олардың мөлшерінің өсуі біртіндеп баяулады. Соңғы кезеңде көрсеткіш тұрақты мәнге жақындады. Мұндай өзгеріс қатты және сұйық фазалар арасындағы концентрациялар айырмасының азаюымен байланысты болуы мүмкін. Сонымен қатар, өсімдік матрицасындағы бөлініп алынуға қолжетімді компоненттердің мөлшері де біртіндеп төмендейді. Нәтижелер антоциандардың негізгі бөлігі алғашқы 900–1200 с ішінде бөлініп алынатынын көрсетті. Экстракция ұзақтығын одан әрі арттыру олардың мөлшерін аз ғана жоғарылатты. Сондықтан қондырғының рационалды жұмыс режимін таңдағанда бұл нәтижелер басқа биобелсенді компоненттердің көрсеткіштерімен бірге ескеріледі.

4.3-суретте экстракция ұзақтығының DPPH әдісімен анықталған антиоксиданттық белсенділікке әсері көрсетілген. Эксперименттік нәтижелер бойынша экстракция ұзақтығы артқан сайын антиоксиданттық белсенділік те жоғарылады.

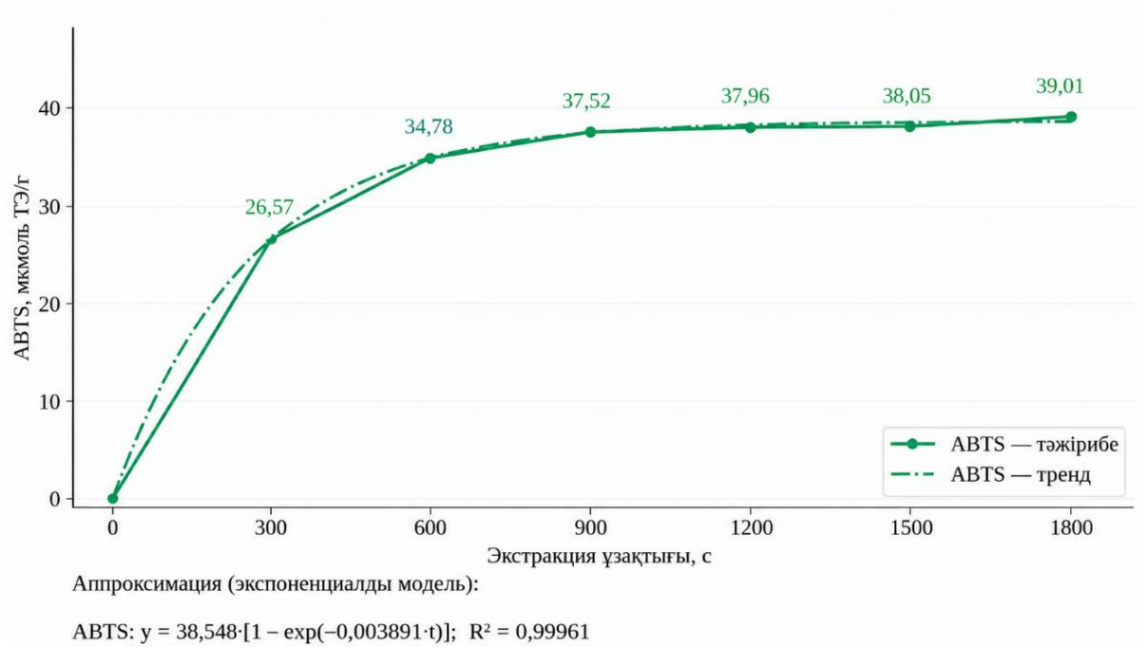


Сурет 4.3 - Экстракция ұзақтығының DPPH әдісі бойынша анықталған антиоксиданттық белсенділікке әсері

300 с кезінде DPPH көрсеткіші 2,30 % құрады. Экстракция ұзақтығы 600 с-қа жеткенде бұл көрсеткіш 2,99 %-ға, ал 900 с кезінде 3,19 %-ға дейін артты. Кейін антиоксиданттық белсенділіктің өсу қарқыны баяулап, 900–1800 с аралығында DPPH көрсеткіші 0,10 пайызға жоғарылады. Ең жоғары мән 1800 с кезінде тіркеліп, 3,29 % құрады.

DPPH көрсеткішінің артуы фенолдық қосылыстар мен антирадикалдық қасиетке ие басқа компоненттердің экстрагентке өтуімен байланысты болуы мүмкін. Алғашқы 900 с ішінде антиоксиданттық белсенділіктің қарқынды өсуі, ал кейінгі кезеңде оның баяулауы байқалды. Бұл заңдылық фенолдық қосылыстар мен флавоноидтардың мөлшеріндегі өзгерістерге сәйкес келеді. DPPH әдісі экстрактінің антирадикалдық белсенділігін сипаттайтындықтан, алынған нәтижелер масса тасымалының тікелей сандық көрсеткіші ретінде қарастырылмайды. Зерттелген уақыт аралығында биобелсенді компоненттердің мөлшері мен антиоксиданттық белсенділік көрсеткіштерін кешенді бағалау негізінде экстракцияның рационалды ұзақтығы 1800 с деп қабылданды.

Процесс ұзақтығының алынатын экстрактілердің антиоксиданттық қасиеттеріне әсерін қосымша бағалау үшін ABTS көрсеткішінің өзгеру динамикасы зерттелді. Оның тәжірибелік және есептік тәуелділіктері 4.4-суретте ұсынылған.

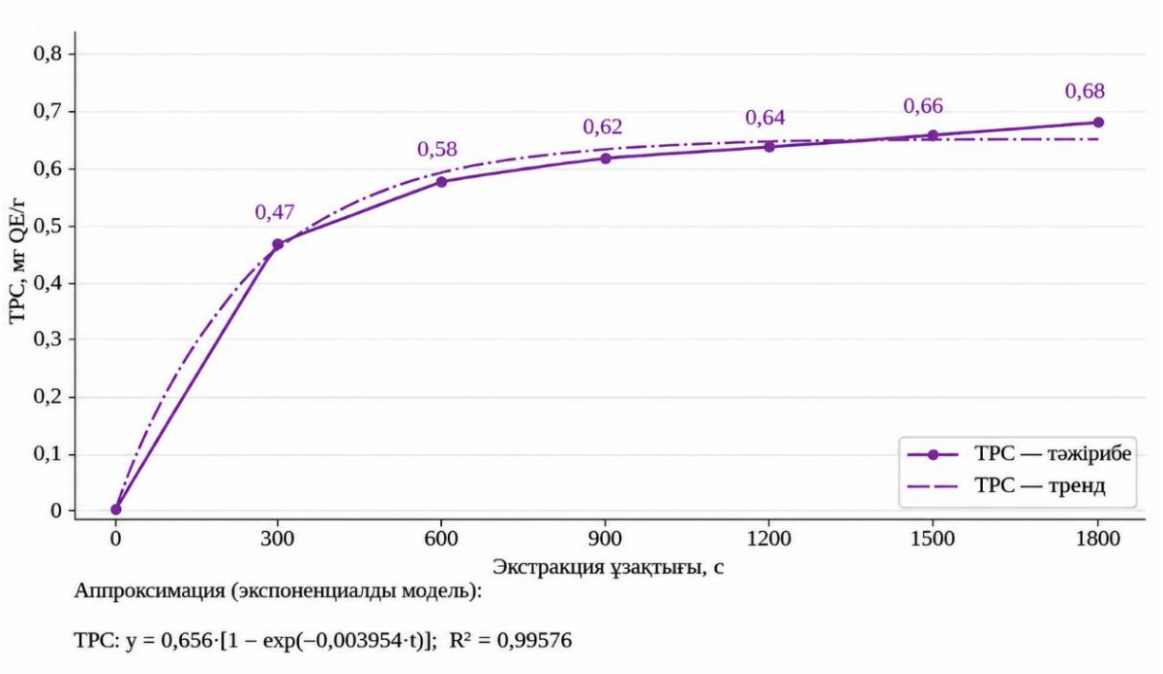


Сурет 4.4 – Экстракция ұзақтығының ABTS әдісі бойынша анықталған антиоксиданттық белсенділікке әсері

4.4-суретте экстракция ұзақтығының ABTS әдісімен анықталған антиоксиданттық белсенділікке әсері көрсетілген. Эксперименттік нәтижелер бойынша ABTS көрсеткіші процестің бастапқы кезеңінде қарқынды артты. Кейін оның өсу қарқыны біртіндеп баяулады. 300 с кезінде ABTS көрсеткіші 26,57 мкмоль ТЕ/г құрады. Экстракция ұзақтығы 600 с-қа жеткенде бұл көрсеткіш 34,78 мкмоль ТЕ/г дейін жоғарылады. Өсім 30,9 % құрады. Ал 900 с кезінде антиоксиданттық белсенділік 37,52 мкмоль ТЕ/г деңгейіне жетті. Ең жоғары мән 1800 с кезінде анықталды және 39,01 мкмоль ТЕ/г құрады. 900–1800 с аралығында көрсеткіш 4,0 %-ға артты. Бұл процестің соңғы кезеңінде антиоксиданттық белсенділіктің өсу қарқыны едәуір төмендегенін көрсетті.

ABTS көрсеткішінің өзгерісі фенолдық қосылыстардың жалпы мөлшері мен DPPH әдісінің нәтижелеріне ұқсас болды. Экстракция ұзақтығы артқан сайын антиоксиданттық қасиеті бар қосылыстар экстрагентте жиналады. Алайда уақыт өте келе антиоксиданттық белсенділіктің қосымша өсуі баяулайды. Есептік кинетикалық қисық та ABTS көрсеткішінің біртіндеп шекті мәнге жақындайтынын көрсетеді. Алынған нәтижелер әзірленген экстракциялық қондырғыда салыстырмалы түрде қысқа уақыт ішінде антиоксиданттық белсенділіктің жоғары деңгейіне жетуге болатынын көрсетті.

Экстракция ұзақтығының флавоноидтарды бөліп алуға әсері зерттелді. Осы мақсатта эксперименттік және есептік кинетикалық қисықтар тұрғызылды. Нәтижелер 4.5-суретте көрсетілген.



Сурет 4.5 – Экстракция ұзақтығының флавоноидтар мөлшеріне (TFC) әсері

4.5-суретте экстракция ұзақтығының флавоноидтар мөлшеріне әсері көрсетілген. Эксперименттік нәтижелер бойынша экстракция уақыты артқан сайын флавоноидтардың мөлшері жоғарылады. Алайда олардың өсу қарқыны біркелкі болмады. 300 с кезінде TFC көрсеткіші 0,47 мг QE/г құрады. Экстракция ұзақтығы 600 с-қа жеткенде бұл көрсеткіш 0,58 мг QE/г дейін артты. Өсім 23,4 % құрады. Ал 900 с кезінде флавоноидтардың мөлшері 0,62 мг QE/г деңгейіне жетті. Ең жоғары мән 1800 с кезінде анықталды және 0,68 мг QE/г құрады. Осылайша, 300 с кезіндегі мәнмен салыстырғанда жалпы өсім 44,7 % болды.

Кинетикалық қисықты талдау флавоноидтар мөлшерінің өсу қарқыны біртіндеп төмендейтінін көрсетті. Ең қарқынды өзгеріс процестің бастапқы кезеңінде байқалды. Бұл кезеңде ұсақталған жүзім қабығы экстрагентпен белсенді әрекеттеседі. Кейін масса тасымалының қозғаушы күші біртіндеп төмендейді. Соның нәтижесінде биобелсенді компоненттердің бөліну қарқыны

баяулауы мүмкін. Кинетикалық қисықта күрт өзгерістер байқалмады. Бұл зерттелген жұмыс режимдерінде процестің салыстырмалы түрде бірқалыпты жүргенін көрсетеді. Алынған нәтижелер әзірленген экстракциялық қондырғыны флавоноидтарды бақыланатын жағдайларда бөліп алу үшін қолдануға болатынын көрсетті. Алайда экстракцияның рационалды ұзақтығын анықтау үшін барлық зерттелген көрсеткіштерді бірге бағалау қажет. Сонымен қатар, қондырғының жұмыс циклінің ұзақтығы да ескерілуі тиіс.

4.2.2 Экстракциялау қысымының биобелсенді компоненттерді бөліп алу тиімділігіне әсері

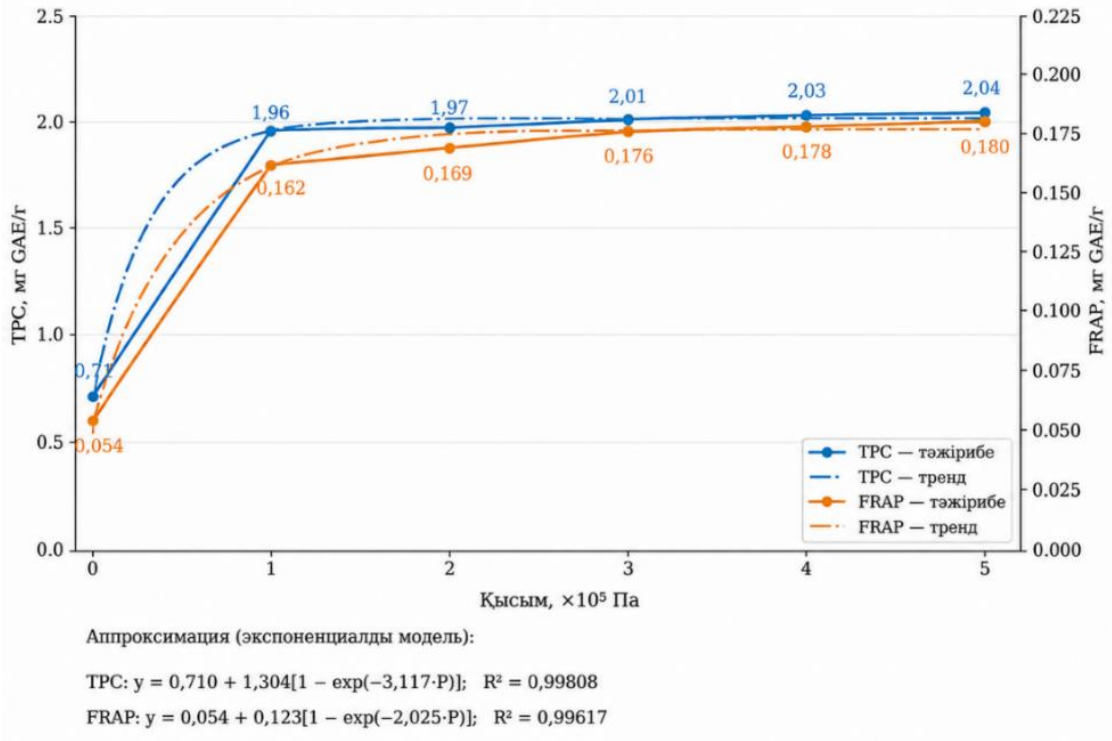
Молекулалық сутек қысымы экстракциялық қондырғының негізгі режимдік параметрлерінің бірі болып табылады. Ол қатты және сұйық фазалардың өзара әрекеттесуіне, масса тасымалының қарқындылығына және кептірілген жүзім қабығынан биобелсенді компоненттерді бөліп алу тиімділігіне әсер етеді. Жұмыс камерасындағы қысым артқан кезде экстрагенттің өсімдік шикізатының құрылымына ену жағдайлары өзгеруі мүмкін. Бұл еритін компоненттердің сұйық фазаға өтуіне ықпал етеді. Алайда қысымның жоғарылауы камераның герметикалығы мен конструкцияның беріктігіне қойылатын талаптарды арттырады. Сонымен қатар, қажетті қысымды қалыптастыру үшін энергия шығыны да көбеюі мүмкін. Сондықтан экстракцияның жоғары тиімділігін қамтамасыз ету үшін қысымның рационалды мәнін анықтау маңызды. Бұл ретте қондырғыны пайдалану талаптары да ескеріледі.

Эксперименттік зерттеулер әзірленген экстракциялық қондырғыда жүргізілді. Алдыңғы зерттеу кезеңінде анықталған температура мен экстракция ұзақтығы тұрақты сақталды. Температура 35 °C, ал процесс ұзақтығы 1800 с құрады. Молекулалық сутектің артық қысымы 0, 1×10^5, 3×10^5 және 5×10^5 Па мәндерінде өзгертілді. Экстрагент ретінде 70 %-дық этанол пайдаланылды. Қатты және сұйық фазалардың арақатынасы 1:20 құрады. Араластыру режимі де өзгеріссіз сақталды. Нөлдік артық қысым жағдайындағы экстракция салыстырмалы режим ретінде қабылданды. Бұл режим молекулалық сутек қысымының жоғарылауы зерттелетін көрсеткіштерге қалай әсер ететінін бағалау үшін пайдаланылды. Молекулалық сутек қысымының фенолдық қосылыстарды бөліп алу тиімділігіне әсері зерттелді. Сонымен қатар, алынған экстрактілердің тотықсыздандыру қабілеті бағаланды.

4.6-суретте молекулалық сутек қысымының TPC және FRAP көрсеткіштеріне әсері көрсетілген. Эксперименттік нәтижелер бойынша қысым артқан сайын екі көрсеткіш те жоғарылады. Қысым 0-ден 1×10^5 Па-ға дейін артқанда фенолдық қосылыстардың жалпы мөлшері 0,71-ден 1,96 мг GAE/г дейін өсті. Ал FRAP көрсеткіші 0,054-тен 0,162 мг GAE/г дейін жоғарылады. Қысымды одан әрі 5×10^5 Па-ға дейін арттырғанда TPC мәні 2,04 мг GAE/г, ал FRAP мәні 0,180 мг GAE/г құрады. Эксперименттік деректер экспоненциалдық модель арқылы аппроксимацияланды. Детерминация коэффициенті TPC үшін R^2

= 0,99808, ал FRAP үшін R^2 = 0,99617 құрады. Бұл мәндер математикалық модельдердің эксперименттік нәтижелерге жақсы сәйкес келетінін көрсетеді.

TPC және FRAP көрсеткіштерінің үйлесімді өзгеруі алынған сығындылардағы фенолды қосылыстардың мөлшері мен тотықсыздандырғыш антиоксиданттық қабілеті арасындағы ықтимал өзара байланысты көрсетеді.

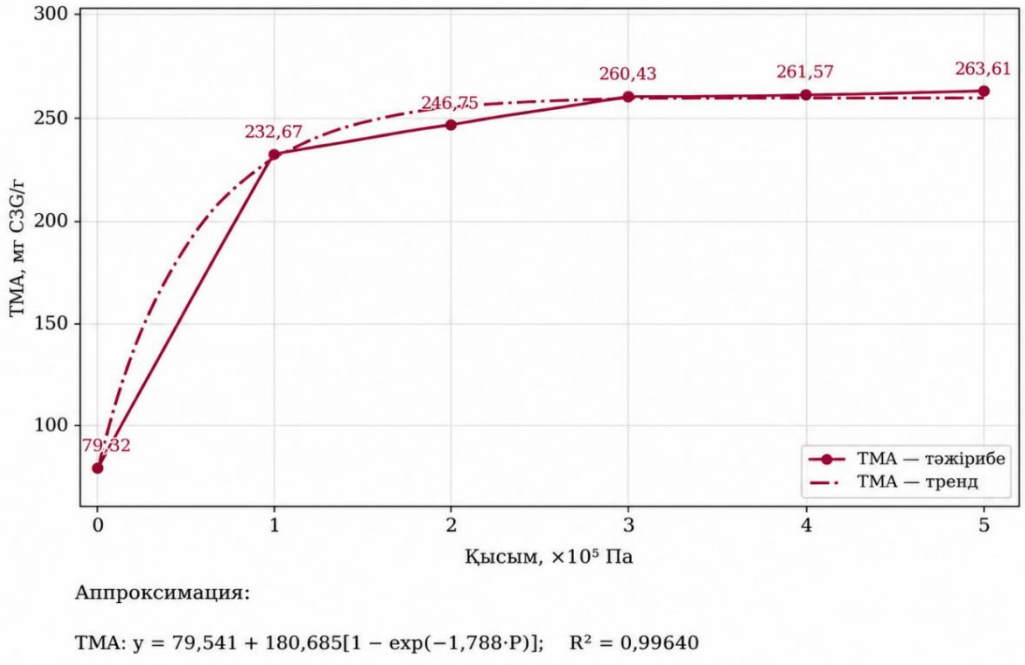


Сурет 4.6 - Молекулалық сутек қысымының фенолдық қосылыстардың жалпы мөлшеріне (TPC) және FRAP көрсеткішіне әсері

Фенолды қосылыстар құрамында гидроксил топтарының болуына байланысты электрон донорлары ретінде әрекет ете отырып, тотығу-тотықсыздану реакцияларына қатысуға және FRAP әдісі негізделген темір иондарының тотықсыздануына ықпал етуге қабілетті. Екі көрсеткіштің ең жоғары өсімі қысымды арттырудың бастапқы кезеңінде байқалды. Бұл масса тасымалының қарқындылығының жоғарылауымен байланысты болуы мүмкін. Сонымен қатар, өсімдік матрицасындағы фенолдық қосылыстардың бөлініп алынуға қолжетімділігі артуы мүмкін. Қысым 1×10^5 Па-дан асқан кезде TPC және FRAP көрсеткіштерінің өсу қарқыны айтарлықтай баяулады. Бұл оңай бөлініп алынатын фенолдық қосылыстар мөлшерінің біртіндеп азаюымен байланысты болуы мүмкін. Алайда FRAP көрсеткішіне фенолдық қосылыстардан басқа компоненттер де әсер етуі мүмкін. Сондықтан екі көрсеткіштің үйлесімді өзгеруі антиоксиданттық белсенділік тек фенолдық қосылыстарға байланысты екенін білдірмейді.

Әзірленген экстракциялық қондырғыда молекулалық сутек қысымының мономерлі антоциандарды бөліп алу тиімділігіне әсері зерттелді. Осы мақсатта

ТМА көрсеткішінің жұмыс қысымына тәуелді эксперименттік және есептік қисықтары тұрғызылды. Нәтижелер 4.7-суретте көрсетілген.



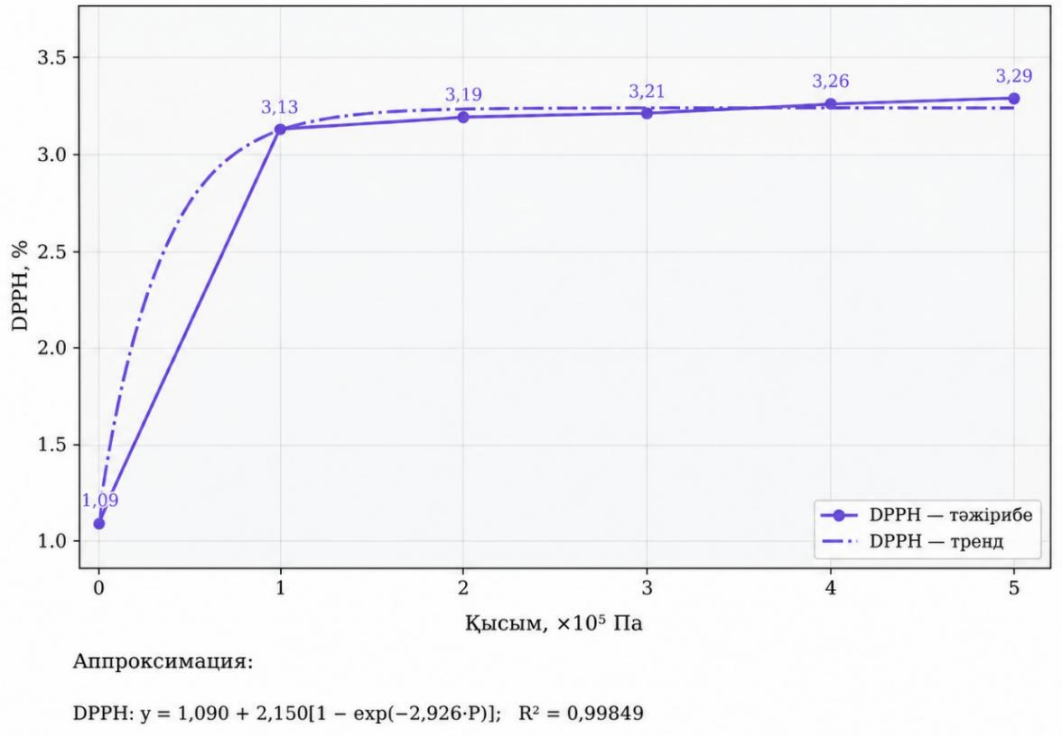
Сурет 4.7 – Молекулалық сутек қысымының мономерлі антоциандардың мөлшеріне (ТМА) әсері

4.7-суретте молекулалық сутек қысымының мономерлі антоциандардың мөлшеріне әсері көрсетілген. Зерттелген фенолдық компоненттердің ішінде ең айқын өзгеріс мономерлі антоциандар үшін байқалды. Бастапқы қысымда антоциандардың мөлшері 79,32 мг C3G/г құрады. Қысым 1×10^5 Па-ға дейін артқанда бұл көрсеткіш 232,67 мг C3G/г дейін жоғарылады. Өсім 2,93 есе құрады. Қысымды 2×10^5 Па-ға дейін арттырғанда ТМА мәні 246,75 мг C3G/г болды. Ал 3×10^5 Па кезінде 260,43 мг C3G/г деңгейіне жетті. 3×10^5–5×10^5 Па аралығында антоциандардың мөлшері аз ғана өзгерді. Ең жоғары мән 5×10^5 Па қысымда анықталды және 263,61 мг C3G/г құрады.

Қысымның бастапқы жоғарылауы кезінде антоциандар мөлшері айтарлықтай артты. Бұл олардың жүзім қабығы жасушаларында орналасу ерекшеліктерімен байланысты болуы мүмкін. Антоциандар негізінен жасушалардың вакуольдерінде жиналады. Сондықтан оларды бөліп алу тиімділігі жасуша қабықшаларының өткізгіштігіне байланысты. Сонымен қатар, жасуша ішіндегі қосылыстардың экстрагентке қолжетімділігі де маңызды. Қысымның жоғарылауы экстрагенттің өсімдік матрицасына енуін жақсартуы мүмкін. Бұл антоциандардың сұйық фазаға өтуіне ықпал етеді. Қысым 3×10^5 Па-дан асқан кезде ТМА көрсеткішінің өсуі айтарлықтай баяулады. Бұл таңдалған экстракция жағдайларында антоциандар мөлшерінің шекті мәнге жақындағанын көрсетеді. Антоциандардың ең жоғары мөлшері 5×10^5 Па қысымда анықталды.

Молекулалық сутек қысымының экстрактілердің антирадикалдық белсенділігіне әсері зерттелді. Осы мақсатта DPPH көрсеткішінің жұмыс

қысымына тәуелді эксперименттік және есептік қисықтары тұрғызылды. Нәтижелер 4.8-суретте көрсетілген.



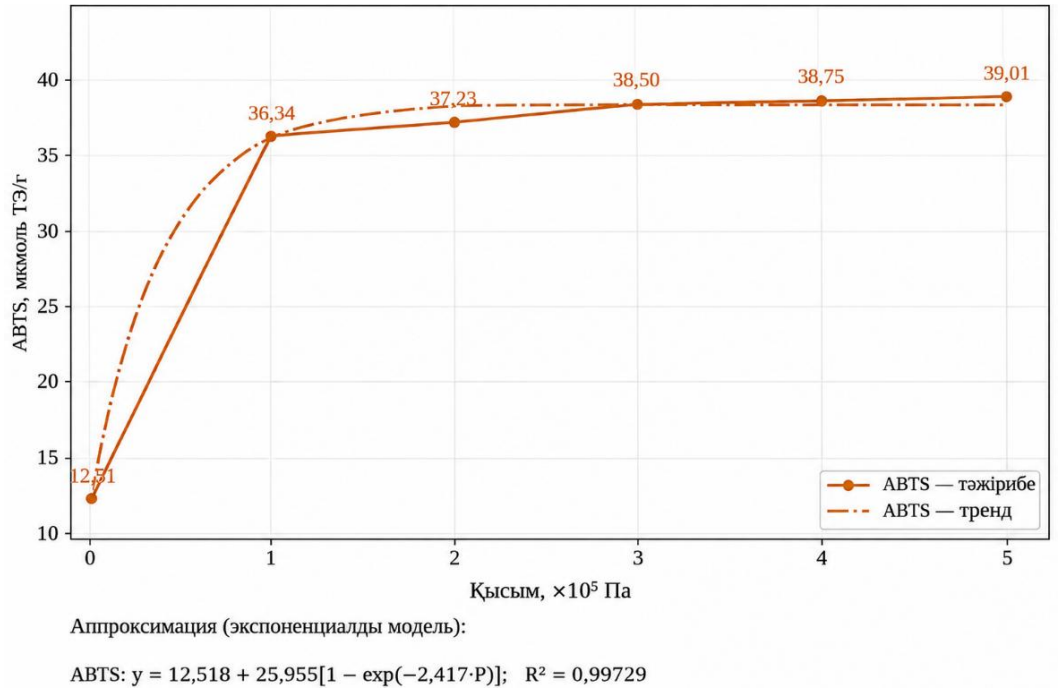
Сурет 4.8 – Молекулалық сутек қысымының DPPH әдісі бойынша антиоксиданттық белсенділікке әсері

4.8-суретте молекулалық сутек қысымының DPPH көрсеткішіне әсері көрсетілген. Эксперименттік нәтижелер бойынша қысымның бастапқы жоғарылауы кезінде антирадикалдық белсенділік күрт артты. Кейін көрсеткіштің өсу қарқыны біртіндеп баяулады. Нөлдік артық қысымда DPPH көрсеткіші 1,09 % құрады. Қысым 1×10^5 Па-ға жеткенде бұл көрсеткіш 3,13 %-ға дейін жоғарылады. Өсім 2,87 есе құрады. Қысымды одан әрі арттырғанда өзгеріс шамалы болды. 2×10^5 Па кезінде DPPH мәні 3,19 %, 3×10^5 Па кезінде 3,21 %, ал 4×10^5 Па кезінде 3,26 % құрады. Ең жоғары мән 5×10^5 Па қысымда анықталды және 3,29 % болды.

Алынған нәтижелер әртүрлі қысымда бөлініп алынған қосылыстардың антирадикалдық қасиеттерін сипаттайды. DPPH әдісі антиоксиданттардың тұрақты бос радикалдармен әрекеттесу қабілетін бағалауға негізделген. Сондықтан бұл көрсеткіш фенолдық қосылыстардың жалпы мөлшеріне ғана байланысты емес. Оған қосылыстардың химиялық құрылымы мен реакциялық қабілеті де әсер етеді. Қысымның бастапқы жоғарылауы кезінде антирадикалдық белсенділік айтарлықтай артты. Бұл бос радикалдарды бейтараптандыруға қабілетті қосылыстардың қарқынды бөлініп алынуымен байланысты болуы мүмкін. Алайда қысымды одан әрі арттырғанда DPPH көрсеткіші айтарлықтай өзгермеді. Бұл экстракт құрамындағы жекелеген компоненттердің антирадикалдық белсенділігі әртүрлі екенін көрсетеді. DPPH көрсеткішінің ең

жоғары мәні 5×10^5 Па қысымда тіркелді. Дегенмен оның негізгі өсімі 1×10^5 Па қысымда-ақ байқалды.

Молекулалық сутек қысымының экстрактілердің антиоксиданттық белсенділігіне әсері ABTS әдісімен қосымша зерттелді. Осы мақсатта ABTS көрсеткішінің жұмыс қысымына тәуелді эксперименттік және есептік қисықтары тұрғызылды. Нәтижелер 4.9-суретте көрсетілген.



Сурет 4.9 – Молекулалық сутек қысымының ABTS әдісі бойынша антиоксиданттық белсенділікке әсері

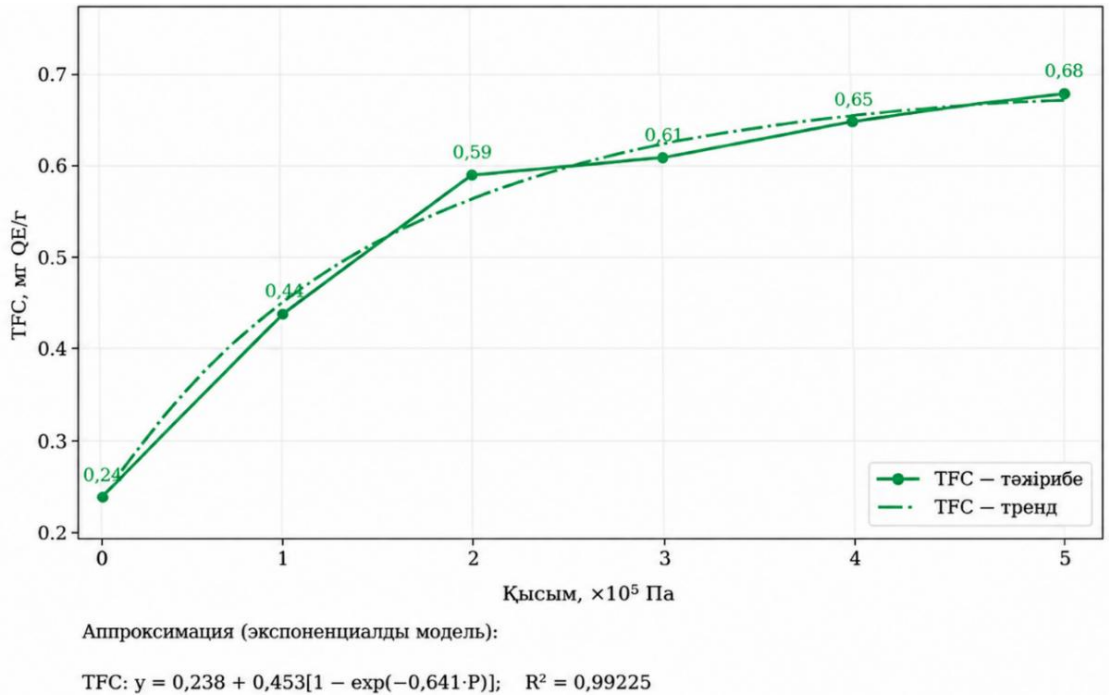
4.9-суретте молекулалық сутек қысымының ABTS көрсеткішіне әсері көрсетілген. ABTS әдісі жүзім қабығынан алынған экстрактілердің $ABTS^+$ радикал-катионын бейтараптандыру қабілетін бағалауға мүмкіндік берді.

Нөлдік артық қысымда ABTS көрсеткіші 12,51 мкмоль ТЕ/г құрады. Қысым 1×10^5 Па-ға жеткенде бұл көрсеткіш 36,34 мкмоль ТЕ/г дейін жоғарылады. 2×10^5 Па кезінде ABTS мәні 37,23 мкмоль ТЕ/г, ал 3×10^5 Па кезінде 38,50 мкмоль ТЕ/г құрады. Қысымды одан әрі арттырғанда көрсеткіш шамалы өзгерді. 4×10^5 Па кезінде оның мәні 38,75 мкмоль ТЕ/г болды. Ең жоғары мән 5×10^5 Па қысымда анықталды және 39,01 мкмоль ТЕ/г құрады. Бұл бастапқы көрсеткіштен 3,12 есе жоғары.

ABTS көрсеткіші экстрактілердің радикал-катиондарды бейтараптандыру қабілетін сипаттайды. Бұл қасиет экстракт құрамындағы әртүрлі антиоксиданттық компоненттердің жиынтық әсеріне байланысты. ABTS әдісі гидрофильді және липофильді антиоксиданттардың белсенділігін бағалауға мүмкіндік береді. Осы ерекшелігі арқылы ол DPPH әдісін толықтырады және экстрактілердің антиоксиданттық қасиеттері туралы қосымша ақпарат береді. Қысым артқан сайын ABTS көрсеткіші де жоғарылады. Осындай өзгеріс фенолдық қосылыстар мен мономерлі антоциандардың мөлшерінде де байқалды.

Алайда ABTS және DPPH әдістерінде антиоксиданттардың радикалдармен әрекеттесу механизмдері әртүрлі. Сондықтан олардың абсолюттік мәндерін тікелей салыстыруға болмайды. 3×10^5–5×10^5 Па қысым аралығында ABTS көрсеткіші аз ғана өзгерді. Бұл қысымды одан әрі арттырғанда антиоксиданттық белсенділіктің өсу қарқыны баяулайтынын көрсетті.

Молекулалық сутек қысымының флавоноидтарды бөліп алу тиімділігіне әсері зерттелді. Осы мақсатта TFC көрсеткішінің жұмыс қысымына тәуелді эксперименттік және есептік қисықтары тұрғызылды. Нәтижелер 4.10-суретте көрсетілген.



Сурет 4.10 – Молекулалық сутек қысымының флавоноидтар мөлшеріне (TFC) әсері

4.10-суретте молекулалық сутек қысымының флавоноидтардың жалпы мөлшеріне әсері көрсетілген. Эксперименттік нәтижелер бойынша қысым артқан сайын флавоноидтардың мөлшері тұрақты жоғарылады. Нөлдік артық қысымда TFC көрсеткіші 0,24 мг QE/г құрады. Қысым 1×10^5 Па-ға жеткенде бұл көрсеткіш 0,44 мг QE/г дейін артты. Ал 2×10^5 Па кезінде 0,59 мг QE/г деңгейіне жетті. Қысым 3×10^5 Па болғанда TFC мәні 0,61 мг QE/г, ал 4×10^5 Па кезінде 0,65 мг QE/г құрады. Ең жоғары мән 5×10^5 Па қысымда анықталды және 0,68 мг QE/г болды. Бұл бастапқы көрсеткіштен 2,83 есе жоғары. Эксперименттік деректер экспоненциалдық модель арқылы аппроксимацияланды. Детерминация коэффициенті $R^2 = 0,99225$ құрады. Бұл модельдің эксперименттік нәтижелерге жақсы сәйкес келетінін көрсетеді.

TFC көрсеткішінің өзгерісі TPC және FRAP көрсеткіштерінен ерекшеленді. Қысым артқан сайын флавоноидтардың мөлшері ұзағырақ жоғарылады. Мысалы, қысым 1×10^5 Па-дан 2×10^5 Па-ға дейін артқанда TFC

көрсеткіші 0,15 мг QE/г өсті. Ал осы аралықта TPC көрсеткішінің өсімі небәрі 0,01 мг GAE/г құрады. Бұл айырмашылық жүзім қабығындағы фенолдық қосылыстардың жеке топтарының құрылымдық ерекшеліктерімен байланысты болуы мүмкін. Олардың өсімдік матрицасындағы орналасуы мен қолжетімділігі әртүрлі. Сонымен қатар, бұл қосылыстар жасуша қабырғаларымен және басқа құрылымдық компоненттермен өзара әрекеттеседі. Қысымның жоғарылауы өсімдік матрицасымен байланысқан флавоноидтардың босап шығуына ықпал етуі мүмкін.

Алынған нәтижелер экстракция қысымын өзгерту арқылы экстрактілердегі флавоноидтардың мөлшерін реттеуге болатынын көрсетеді. Жалпы эксперименттік нәтижелер молекулалық сутек қысымының жоғарылауы биобелсенді компоненттердің бөлініп алынуына және экстрактілердің антиоксиданттық белсенділігіне оң әсер еткенін көрсетті. Зерттеулер 0-ден 5×10^5 Па-ға дейінгі қысым диапазонында жүргізілді. Көрсеткіштердің көпшілігі қысым 1×10^5 Па-ға дейін артқан кезде қарқынды жоғарылады. Кейін олардың өсу қарқыны біртіндеп баяулады. 5×10^5 Па қысымда фенолдық қосылыстардың жалпы мөлшері бастапқы мәннен 2,87 есе артты. Флавоноидтардың мөлшері 2,83 есе, ал мономерлі антоциандардың мөлшері 3,32 есе жоғарылады. Антиоксиданттық белсенділік көрсеткіштерінде де осындай өзгеріс байқалды. DPPH көрсеткіші 3,02 есе, ABTS көрсеткіші 3,12 есе, ал FRAP көрсеткіші 3,33 есе артты. Фенолдық қосылыстардың мөлшері мен антиоксиданттық белсенділік қысым артқан сайын бірге жоғарылады. Бұл фенолдық қосылыстардың экстрактілердің функционалдық қасиеттеріне әсер етуі мүмкін екенін көрсетеді. Мұндай өзгеріс қысымның масса тасымалына әсерімен байланысты болуы мүмкін. Қысым артқан кезде масса тасымалының қарқындылығы жоғарылайды. Сонымен қатар, өсімдік шикізатының жасушаларындағы компоненттердің экстрагентке қолжетімділігі артуы мүмкін. Алайда 3×10^5–5×10^5 Па қысым аралығында зерттелген көрсеткіштердің көпшілігінің өсу қарқыны баяулады. Бұл қысымды одан әрі арттырудың қосымша әсері біртіндеп азаятынын көрсетеді. Зерттелген қысым диапазонының жоғарғы шегі 5×10^5 Па құрады. Осы қысымда зерттелген көрсеткіштердің ең жоғары мәндері анықталды. Сондықтан 5×10^5 Па қысым экстракциялық қондырғының жұмыс режимін негіздеу кезінде қарастырылды.

4.2.3 Экстракциялау температурасының биобелсенді компоненттерді бөліп алу тиімділігіне әсері

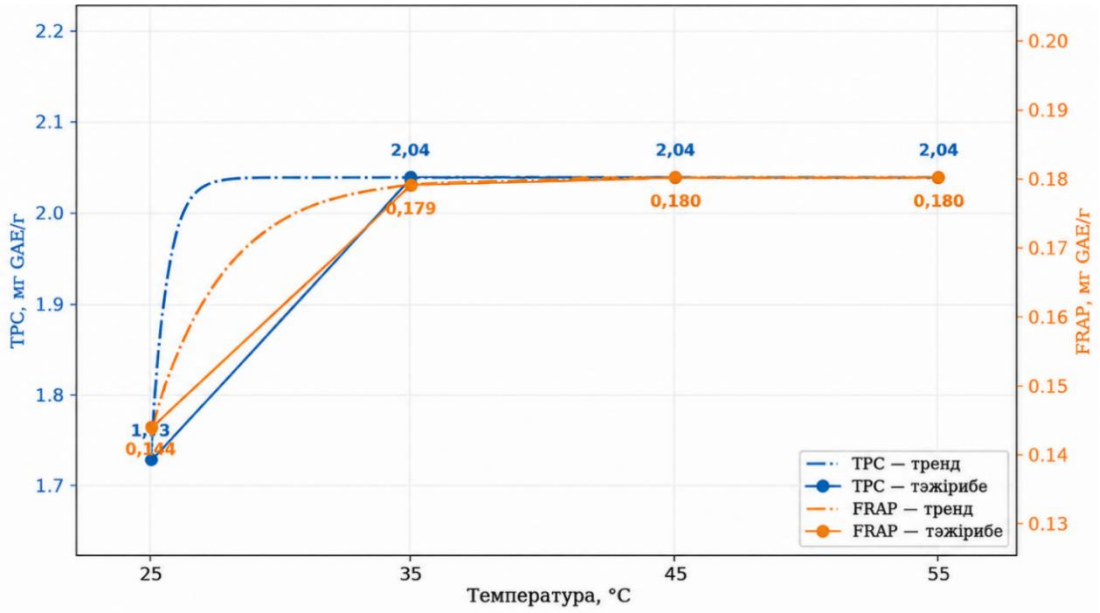
Температура артқан сайын экстрагенттің физика-химиялық қасиеттері өзгереді. Атап айтқанда, оның тұтқырлығы төмендеп, диффузия коэффициенттері жоғарылауы мүмкін. Бұл еритін компоненттердің өсімдік матрицасынан сұйық фазаға өтуін жылдамдатуға ықпал етеді. Алайда температураның шамадан тыс жоғарылауы кейбір биобелсенді компоненттердің термиялық өзгеруіне әкелуі мүмкін. Әсіресе антоциандар температура әсеріне сезімтал келеді. Сонымен қатар, жоғары температураны тұрақты ұстап тұру үшін энергия шығыны артады. Сондықтан экстракцияның рационалды

температурасын анықтау маңызды. Бұл биобелсенді компоненттердің сақталуын қамтамасыз етуге, экстракция тиімділігін арттыруға және қондырғының энергия тұтынуын шектеуге мүмкіндік береді.

Эксперименттік зерттеулер әзірленген экстракциялық қондырғыда жүргізілді. Алдыңғы зерттеу кезеңдерінде анықталған молекулалық сутектің артық қысымы мен экстракция ұзақтығы тұрақты сақталды. Қысым 5×10^5 Па, ал процесс ұзақтығы 1800 с құрады. Экстракция температурасы 25, 35, 45 және 55 °С мәндерінде өзгертілді. Температуралық аралық 10 °С құрады. Экстрагент ретінде 70 %-дық этанол пайдаланылды. Қатты және сұйық фазалардың арақатынасы 1:20 деңгейінде сақталды. Араластыру режимі де өзгеріссіз қалды. Экстракция тиімділігіне температураның әсері бірнеше көрсеткіш бойынша бағаланды. Оларға фенолдық қосылыстардың жалпы мөлшері, флавоноидтардың жалпы мөлшері және мономерлі антоциандардың мөлшері жатады. Сонымен қатар, алынған экстрактілердің антиоксиданттық белсенділігі DPPH, ABTS және FRAP әдістерімен анықталды.

Алынған эксперименттік деректер негізінде зерттелген көрсеткіштердің температураға тәуелділігі бағаланды. Сонымен қатар, биобелсенді компоненттерді бөліп алу тиімділігі мен процестің технологиялық ерекшеліктері ескерілді. Осы нәтижелер әзірленген экстракциялық қондырғының рационалды температуралық жұмыс режимін негіздеу үшін пайдаланылды.

Фенолдық қосылыстарды бөліп алу тиімділігіне экстракция температурасының әсері зерттелді. Сонымен қатар, алынған экстрактілердің тотықсыздандыру қабілеті бағаланды. Осы мақсатта TPC және FRAP көрсеткіштерінің температураға тәуелді эксперименттік және есептік қисықтары тұрғызылды. Нәтижелер 4.11-суретте көрсетілген.



Сурет 4.11 – Экстракция температурасының фенолдық қосылыстар мөлшеріне (TPC) және FRAP көрсеткішіне әсері

4.11-суретте экстракция температурасының TPC және FRAP көрсеткіштеріне әсері көрсетілген. Эксперименттік нәтижелер бойынша температура артқан сайын фенолдық қосылыстардың жалпы мөлшері мен экстрактілердің тотықсыздандыру қабілеті жоғарылады. 25 °C температурада TPC көрсеткіші 1,73 мг GAE/г құрады. Температура 35 °C-қа жеткенде бұл көрсеткіш 2,04 мг GAE/г дейін артты. Өсім 17,9 % құрады. Температураны одан әрі 45 және 55 °C-қа дейін арттырғанда TPC мәні өзгермеді. Ол 2,04 мг GAE/г деңгейінде сақталды. FRAP көрсеткіші де ұқсас өзгерді. 25 °C температурада оның мәні 0,144 мг GAE/г құрады. Ал 35 °C кезінде 0,179 мг GAE/г дейін жоғарылады. Өсім 24,3 % болды. Температура 45 °C-қа жеткенде FRAP көрсеткіші 0,180 мг GAE/г құрады. Бұл мән 55 °C температурада да өзгеріссіз сақталды.

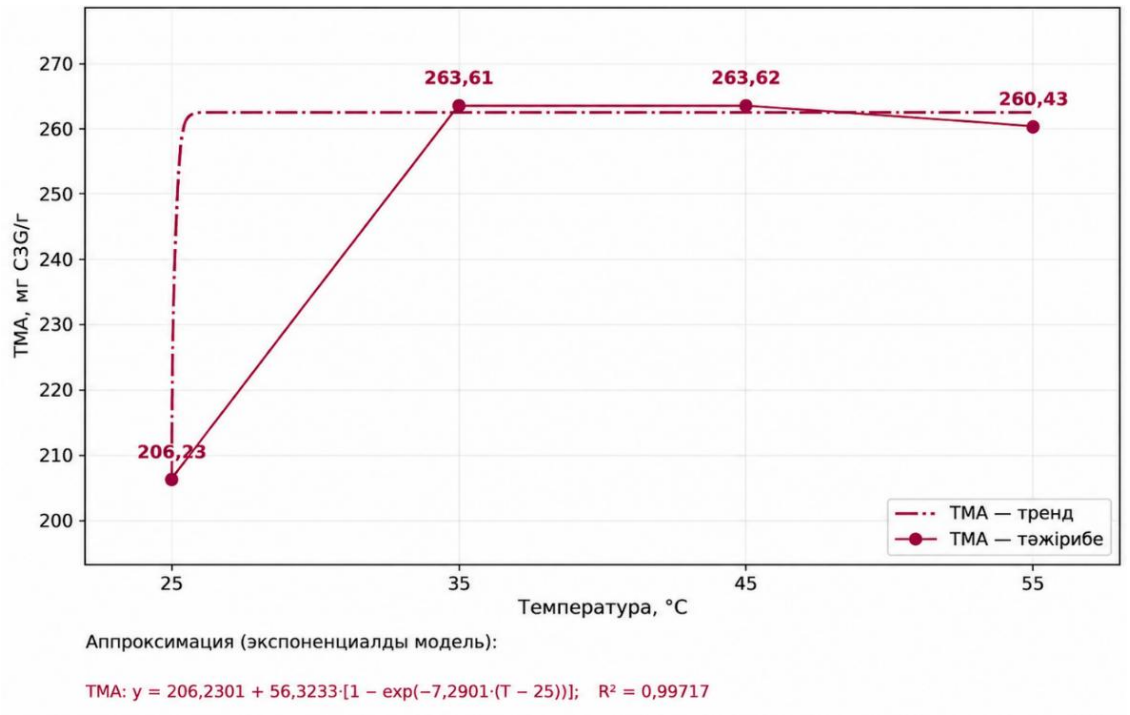
Осылайша, температураның TPC және FRAP көрсеткіштеріне ең айқын әсері 25–35 °C аралығында байқалды. Кейін көрсеткіштердің өсуі тоқтап, тұрақты мәндерге жақындады.

Температураның жоғарылауы экстрагенттің тұтқырлығын төмендетеді. Сонымен қатар, диффузия коэффициенттерінің артуына және экстрагенттің жүзім қабығының құрылымына жақсырақ енуіне ықпал етеді. Бұл фенолдық қосылыстардың сұйық фазаға өтуін жеңілдетеді. Алайда температура 35 °C-тан асқан кезде фенолдық қосылыстардың мөлшері қосымша артпады. Бұл берілген экстракция ұзақтығында бөлініп алынуға қолжетімді компоненттер мөлшерінің азаюымен байланысты. 35 °C температурада TPC көрсеткішінің ең жоғары эксперименттік мәні анықталды. Осы температурадағы FRAP көрсеткіші 45–55 °C кезінде алынған ең жоғары мәннің 99,4 %-ын құрады.

Алынған нәтижелер экстракция үшін 35 °C температураны қолданудың орындылығын көрсетті. Бұл температурада фенолдық қосылыстардың жоғары мөлшеріне және экстрактінің жоғары тотықсыздандыру қабілетіне қол жеткізілді. Сонымен қатар, жұмыс ортасын қосымша қыздыру қажеттілігі болмайды. Осылайша, температураны одан әрі арттыруға байланысты энергия шығындарын болдырмауға болады.

Экстракция температурасының мономерлі антоциандарды бөліп алу тиімділігіне әсері зерттелді. 4.12-суретте экстракция температурасының мономерлі антоциандар мөлшеріне әсері көрсетілген. Эксперименттік нәтижелер бойынша температура артқан сайын антоциандардың мөлшері бастапқыда жоғарылады. Кейін көрсеткіш тұрақтанып, ең жоғары температурада аздап төмендеді. 25 °C температурада TMA көрсеткіші 206,23 мг C3G/г құрады. Температура 35 °C-қа жеткенде бұл көрсеткіш 263,61 мг C3G/г дейін артты. Өсім 27,8 % құрады. Ал 45 °C кезінде антоциандардың мөлшері іс жүзінде өзгермеді және 263,62 мг C3G/г болды.

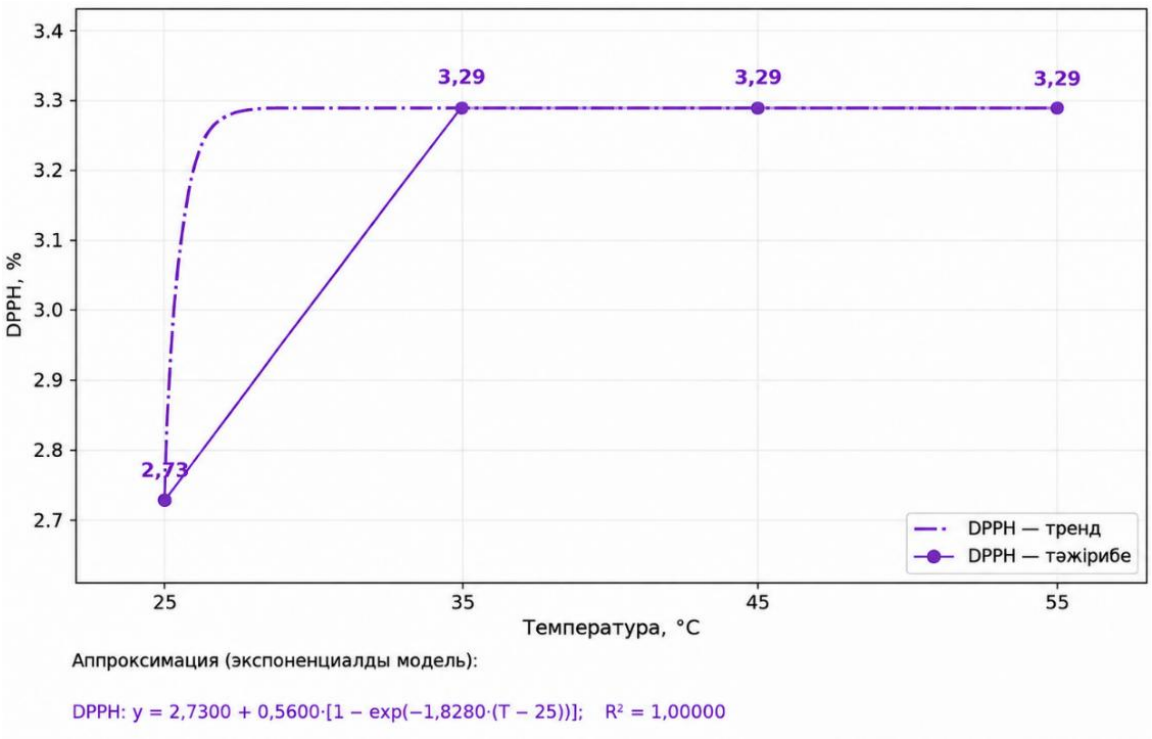
Бұл зерттелген температура диапазонындағы ең жоғары эксперименттік мән. Температура 55 °C-қа жеткенде TMA көрсеткіші 260,43 мг C3G/г дейін төмендеді. Бұл ең жоғары мәннен 1,2 %-ға аз.



Сурет 4.12 – Экстракция температурасының мономерлі антоциандар мөлшеріне (ТМА) әсері

Алынған нәтижелер антоциандар мөлшерінің ең қарқынды өсуі 25–35 °C аралығында байқалғанын көрсетті. Ал 35–45 °C аралығында көрсеткіш тұрақты деңгейде сақталды. Температураны 55 °C-қа дейін арттырғанда антоциандардың мөлшері аздап төмендеді. Температураның бастапқы жоғарылауы диффузия процесін жылдамдатады. Сонымен қатар, жүзім қабығы жасушаларындағы антоциандардың экстрагентке қолжетімділігін арттыруға ықпал етеді. Алайда температураны одан әрі арттырғанда антоциандардың термиялық өзгерістері орын алуы мүмкін. Бұл олардың мөлшерінің төмендеуіне әсер етуі ықтимал. Дегенмен алынған нәтижелер бұл өзгерістің нақты себебін анықтауға жеткіліксіз. Ол үшін антоциандардың термиялық тұрақтылығын қосымша зерттеу қажет етеді. 35 °C температурада ТМА көрсеткіші 45 °C кезінде алынған ең жоғары мәннің іс жүзінде 100 %-ына жетті. Сондықтан әзірленген экстракциялық қондырғы үшін 35 °C температураны қолдану рационалды болып табылады. Температураны одан әрі арттыру антоциандар мөлшерінің айтарлықтай жоғарылауына әкелмеді.

Экстракция температурасының алынған экстрактілердің антирадикалдық белсенділігіне әсерін бағалау үшін DPPH көрсеткішінің температураға тәжірибелік және есептік тәуелділіктері тұрғызылды. 4.13-суретте экстракция температурасының DPPH көрсеткішіне әсері көрсетілген. Эксперименттік нәтижелер бойынша температура артқан сайын экстрактілердің антирадикалдық белсенділігі жоғарылады.



Сурет 4.13 - Экстракция температурасының DPPH әдісі бойынша антиоксиданттық белсенділікке әсері

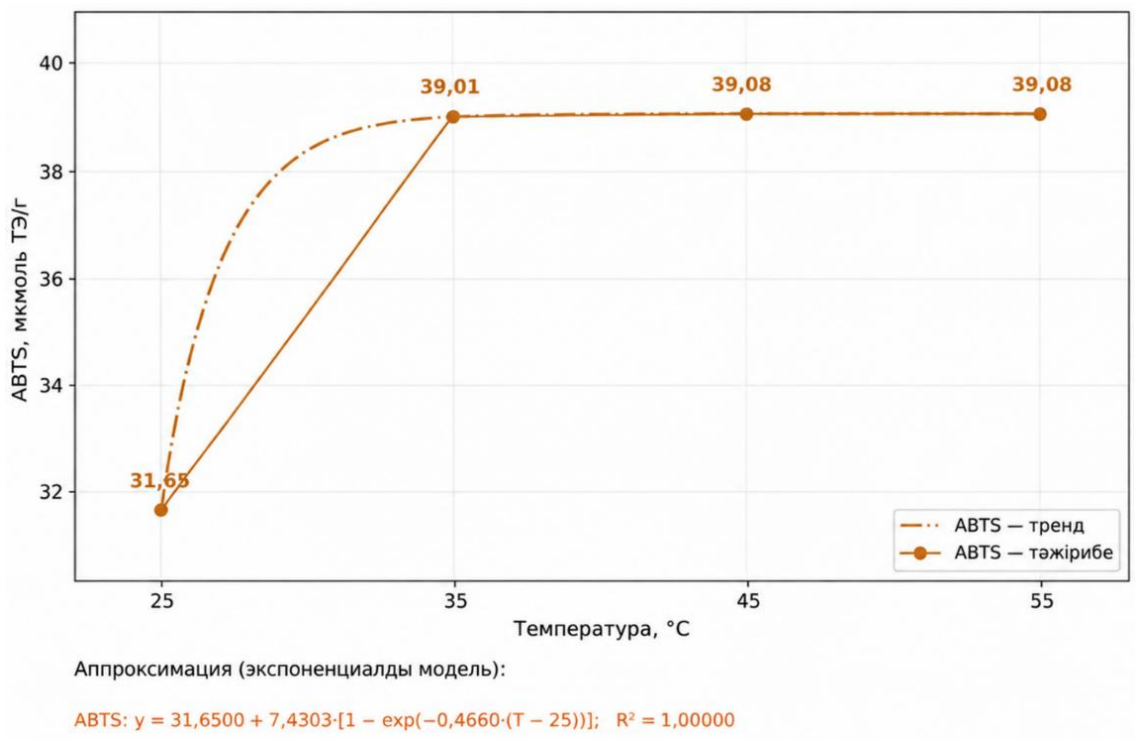
25 °С температурада DPPH көрсеткіші 2,73 мг ТЕ/г құрады. Температура 35 °С-қа жеткенде бұл көрсеткіш 3,29 мг ТЕ/г дейін артты. Өсім 20,5 % құрады. Температураны одан әрі 45 және 55 °С-қа дейін арттырғанда DPPH мәні өзгермеді. Ол 3,29 мг ТЕ/г деңгейінде сақталды. Осылайша, антирадикалдық белсенділіктің ең жоғары мәні 35 °С температурада анықталды. DPPH көрсеткішінің өзгерісі фенолдық қосылыстар мен флавоноидтардың жалпы мөлшерінің өзгеруіне ұқсас болды. Бұл қосылыстар экстрактілердің антиоксиданттық қасиеттеріне әсер етеді.

Температураны 35 °С-қа дейін арттыру антиоксиданттық компоненттердің өсімдік матрицасынан экстрагентке өтуін жылдамдатады. Бұл экстрактілердің антирадикалдық белсенділігінің жоғарылауына ықпал етеді. Алайда температура 35 °С-тан асқан кезде DPPH көрсеткіші қосымша артпады. Бұл зерттелген температура диапазонында экстрактілердің антирадикалдық белсенділігі тұрақты деңгейге жеткенін көрсетеді. DPPH көрсеткіші экстрактілердің бос радикалдармен әрекеттесу қабілетін сипаттайды. Ол масса тасымалы қарқындылығының тікелей сандық көрсеткіші болып табылмайды. Алынған нәтижелер 35 °С температураны қолданудың орындылығын көрсетті. Бұл температурада DPPH көрсеткішінің ең жоғары мәніне қол жеткізілді. Сонымен қатар, температураны одан әрі арттыру қажеттілігі болмады. Бұл шикізатқа түсетін температуралық әсерді шектеуге және экстрактінің антирадикалдық белсенділігін сақтауға мүмкіндік береді.

Экстракция температурасының экстрактілердің антиоксиданттық қасиеттеріне әсерін қосымша бағалау үшін ABTS көрсеткішінің температураға

тәжірибелік және есептік тәуелділіктері тұрғызылды. Аталған тәуелділіктер 4.14-суретте ұсынылған.

4.14-суретте экстракция температурасының ABTS көрсеткішіне әсері көрсетілген. Эксперименттік нәтижелер бойынша температура артқан сайын экстрактілердің антиоксиданттық белсенділігі жоғарылады. 25 °C температурада ABTS көрсеткіші 31,65 мкмоль ТЕ/г құрады. Температура 35 °C-қа жеткенде бұл көрсеткіш 39,01 мкмоль ТЕ/г дейін артты. Өсім 23,3 % құрады. Температураны 45 °C-қа дейін арттырғанда ABTS көрсеткіші ең жоғары 39,08 мкмоль ТЕ/г мәніне жетті. Ал 55 °C температурада бұл мән өзгеріссіз сақталды. 35–45 °C аралығында ABTS көрсеткіші небәрі 0,07 мкмоль ТЕ/г немесе 0,18 %-ға артты. Бұл температураны 35 °C-тан жоғары арттыру антиоксиданттық белсенділікке айтарлықтай әсер етпегенін көрсетті.

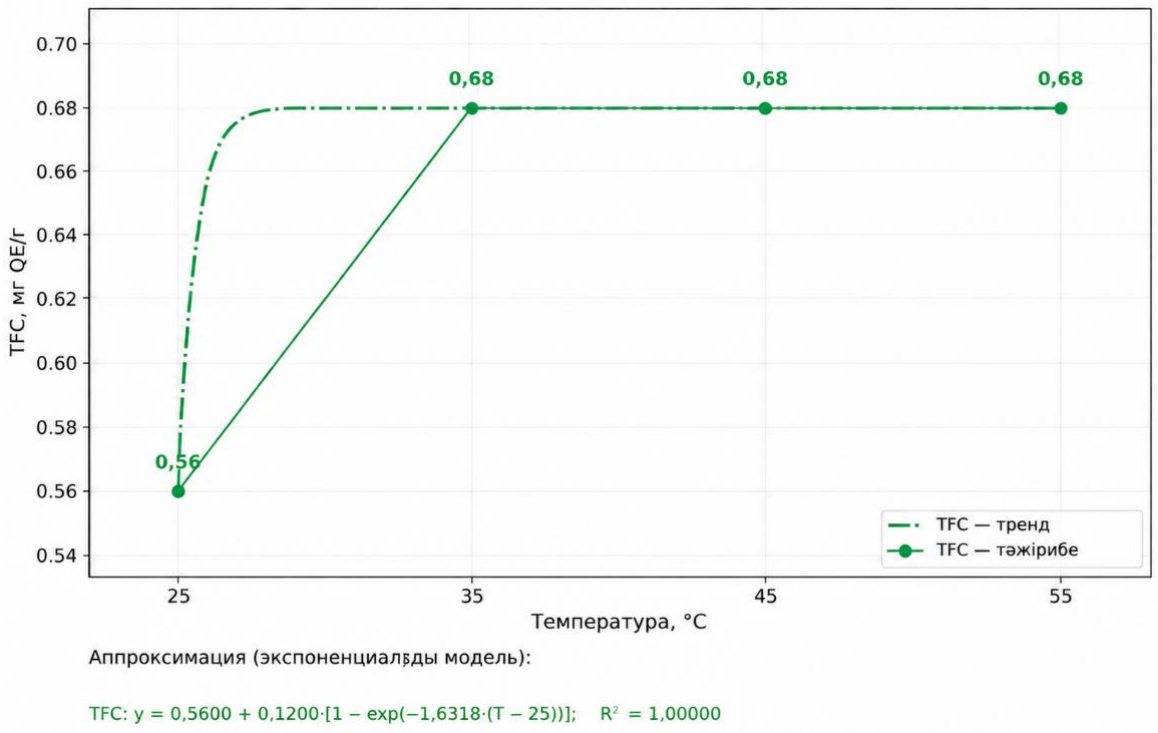


Сурет 4.14 – Экстракция температурасының ABTS әдісі бойынша антиоксиданттық белсенділікке әсері

Алынған эксперименттік нәтижелер 25–35 °C температура аралығында ABTS көрсеткішінің қарқынды жоғарылауымен, ал температураны одан әрі арттырғанда оның өсу қарқынының баяулауымен сипатталады. Бұл заңдылық фенолдық қосылыстардың жалпы мөлшері, экстрактілердің тотықсыздандыру қабілеті және DPPH әдісімен анықталған антирадикалдық белсенділік нәтижелерімен сәйкес келеді. Температураның жоғарылауы экстрагент пен өсімдік матрицасының өзара әрекеттесуін жақсартып, антиоксиданттық қасиеттері бар компоненттердің сұйық фазаға өтуіне ықпал етеді. 35 °C температурада ABTS көрсеткіші 39,01 мкмоль ТЕ/г құрап, ең жоғары эксперименттік мәннің 99,8 %-ына жетті. Температураны 45–55 °C-қа дейін

арттыру антиоксиданттық белсенділіктің айтарлықтай қосымша өсуін қамтамасыз етпеді. Алынған нәтижелер негізінде экстракцияның жоғары тиімділігін қамтамасыз ететін және қосымша қыздыруға жұмсалатын энергия шығындарын шектеуге мүмкіндік беретін 35 °C температура рационалды режимдік параметр ретінде қабылданды.

Экстракция температурасының флавоноидтарды бөліп алу тиімділігіне әсері зерттелді. Осы мақсатта TFC көрсеткішінің температураға тәуелді эксперименттік және есептік қисықтары тұрғызылды. Нәтижелер 4.15-суретте көрсетілген.



Сурет 4.15 – Экстракция температурасының флавоноидтар мөлшеріне (TFC) әсері

4.15-суретке сәйкес, температура артқан сайын экстрактілердегі флавоноидтардың мөлшері бастапқыда жоғарылады. 25 °C температурада TFC көрсеткіші 0,56 мг QE/г құрады. Температура 35 °C-қа жеткенде бұл көрсеткіш 0,68 мг QE/г дейін артты. Өсім 21,4 % құрады. Температураны одан әрі 45 және 55 °C-қа дейін арттырғанда TFC көрсеткіші өзгермеді. Ол 0,68 мг QE/г деңгейінде сақталды. Флавоноидтардың ең жоғары мөлшері 35 °C температурада анықталды. Температураны одан әрі арттыру олардың мөлшерінің қосымша өсуіне әкелмеді.

Алынған нәтижелер бойынша 25–35 °C аралығында флавоноидтардың мөлшері айтарлықтай артты. Ал температура 35 °C-тан асқан кезде көрсеткіш тұрақты деңгейде сақталды. Бұл өзгеріс температураның диффузия процесіне әсерімен байланысты болуы мүмкін. Температура жоғарылаған сайын диффузия қарқындылығы артады. Сонымен қатар, еритін қосылыстардың ұсақталған жүзім қабығынан экстрагентке өтуі жеңілдейді. Алайда температураны одан әрі

арттырғанда флавоноидтардың қосымша бөлініп алынуы баяулады. Бұл берілген экстракция жағдайларында бөлініп алынуға қолжетімді қосылыстар мөлшерінің шектелуімен байланысты болуы мүмкін. Эксперименттік нәтижелер бойынша TFC көрсеткішінің ең жоғары мәні 35 °C температурада анықталды. Температураны 45–55 °C-қа дейін арттыру флавоноидтар мөлшерінің қосымша өсуіне әкелмеді. Сондықтан флавоноидтарды тиімді бөліп алу үшін 35 °C температураны қолдану рационалды болып табылады. Бұл температурада жоғары экстракция тиімділігіне қол жеткізіледі. Сонымен қатар, қондырғының температуралық жүктемесі мен энергия шығындарын шектеуге мүмкіндік береді.

Биобелсенді компоненттердің мөлшері мен экстрактілердің антиоксиданттық белсенділігіне температураның әсері талданды. Алынған нәтижелер бойынша зерттелген көрсеткіштер экстракция температурасына тәуелді болды. Ең айқын өзгерістер температураны 25 °C-тан 35 °C-қа дейін арттырған кезде байқалды. Осы температура аралығында фенолдық қосылыстардың жалпы мөлшері 1,73-тен 2,04 мг GAE/г дейін артты. Өсім 17,9 % құрады. Флавоноидтардың мөлшері 0,56-дан 0,68 мг QE/г дейін жоғарылады. Бұл 21,4 %-дық өсімге сәйкес келеді. Ал мономерлі антоциандардың мөлшері 206,23-тен 263,61 мг C3G/г дейін артып, 27,8 %-ға жоғарылады. Экстрактілердің антиоксиданттық белсенділігі де артты. DPPH көрсеткіші 2,73-тен 3,29 %-ға дейін жоғарылады. ABTS көрсеткіші 31,65-тен 39,01 мкмоль TE/г дейін өсті. Ал FRAP көрсеткіші 0,144-тен 0,179 мг GAE/г дейін артты. Бұл өзгерістер температураның диффузия процесіне әсерімен байланысты. Температура жоғарылаған сайын кейбір фенолдық қосылыстардың ерігіштігі артады. Сонымен қатар, жүзім қабығы мен экстрагент арасындағы масса тасымалының қарқындылығы жоғарылайды. Фенолдық қосылыстардың мөлшері мен антиоксиданттық белсенділік көрсеткіштері бірге жоғарылады. Бұл бөлініп алынған фенолдық қосылыстардың экстрактілердің антиоксиданттық қасиеттеріне әсер етуі мүмкін екенін көрсетеді.

Температураны одан әрі 35-тен 55 °C-қа дейін арттыру зерттелген көрсеткіштердің көпшілігінің айтарлықтай жоғарылауымен қатар жүрмеді. TPC, TFC және DPPH көрсеткіштерінің мәндері іс жүзінде өзгеріссіз сақталды, ал ABTS және FRAP көрсеткіштері шамалы ғана ауытқулармен сипатталды. Бұл ретте 55 °C температурада мономерлі антоциандардың мөлшері 260,43 мг C3G/г дейін төмендеді, бұл 35 °C температурада тіркелген 263,61 мг C3G/г мәнінен 1,2 %-ға төмен. Жоғары температурада TMA көрсеткішінің шамалы төмендеуі антоциандардың температураға сезімталдығымен байланысты, алайда аталған өзгерістің себептерін анықтау экстракция ұзақтығы мен басқа да технологиялық факторларды ескеруді талап етеді.

Эксперименттік деректерге экспоненциалдық аппроксимация жүргізілді. Алынған модельдер зерттелген көрсеткіштердің шекті мәндерге біртіндеп жақындауын сипаттайды. Детерминация коэффициенттерінің жоғары мәндері модельдердің зерттелген температура диапазонындағы эксперименттік деректерге жақсы сәйкес келетінін көрсетті. Алынған нәтижелер бойынша 35 °C

температура экстракция процесінің рационалды технологиялық параметрі ретінде таңдалды. Бұл температурада биобелсенді компоненттердің жоғары мөлшеріне және экстрактілердің жоғары антиоксиданттық белсенділігіне қол жеткізілді. Температураны одан әрі арттыру айтарлықтай қосымша нәтиже бермеді. Сондықтан 35 °C температураны қолдану жұмыс ортасын қыздыруға жұмсалатын энергия шығындарын шектеуге мүмкіндік береді. Бұл экстракция процесінің ресурсты үнемдейтін жұмыс режимін таңдауда практикалық маңызға ие.

4.3 Биобелсенді компоненттерді экстракциялаудың рационалды параметрлерін таңдау және негіздеу

Эксперименттік зерттеулер нәтижесінде әзірленген экстракциялық қондырғының рационалды жұмыс параметрлері анықталды. Зерттеулер молекулалық сутекті қолдану арқылы кептірілген жүзім қабығынан биобелсенді компоненттерді бөліп алуға бағытталды. Технологиялық параметрлерді таңдау кезінде экстракция ұзақтығының, қысым мен температураның әсері ескерілді. Олардың фенолдық қосылыстардың жалпы мөлшеріне, флавоноидтардың жалпы мөлшеріне және мономерлі антоциандардың мөлшеріне әсері бағаланды. Сонымен қатар, экстрактілердің антиоксиданттық белсенділігі DPPH, ABTS және FRAP әдістерімен анықталды.

Эксперименттік нәтижелер бойынша экстракция ұзақтығын 1800 с-қа дейін арттырғанда зерттелген көрсеткіштер жоғарылады. Молекулалық сутектің қысымын 5×10^5 Па-ға дейін арттырғанда да ұқсас өзгерістер байқалды. Алайда көрсеткіштердің өсу қарқыны біртіндеп баяулады. Температураны 25 °C-тан 35 °C-қа дейін арттыру биобелсенді компоненттердің мөлшері мен экстрактілердің антиоксиданттық белсенділігін жоғарылатты. Температураны одан әрі 45–55 °C-қа дейін арттыру көрсеткіштердің көпшілігіне айтарлықтай әсер етпеді. Ал 55 °C температурада мономерлі антоциандардың мөлшері аздап төмендеді.

Алынған нәтижелер негізінде әзірленген экстракциялық қондырғының рационалды жұмыс параметрлері таңдалды. Молекулалық сутектің қысымы 5×10^5 Па, температура 35 °C және экстракция ұзақтығы 1800 с деп қабылданды. Қатты және сұйық фазалардың арақатынасы 1:20 деңгейінде сақталды. Экстрагент ретінде 70 %-дық этанолдың сулы ерітіндісі қолданылды.

Таңдалған параметрлер зерттелген диапазонда көрсеткіштердің ең жоғары немесе соған жақын эксперименттік мәндеріне қол жеткізуге мүмкіндік берді. Осы жағдайлар әзірленген экстракциялық қондырғының жұмысын одан әрі технологиялық және конструкциялық тұрғыдан негіздеуге мүмкіндік береді.

Төртінші бөлім бойынша қорытынды

1. Мацерация, Клевенджер аппаратымен гидродистилляция және аса жоғары критикалық CO_2 экстракция әдістерін салыстырмалы зерттеу нәтижесінде биобелсенді компоненттерді бөліп алу тиімділігі қолданылатын әдіске және молекулалық сутекпен өңдеу жағдайларына байланысты екені анықталды. Жоғары критикалық CO_2-экстракция кезінде жүйеге 4 % H_2 енгізу

фенолдық қосылыстардың мөлшерінің 21,84-тен 33,75 мг GAE/100 мл-ге дейін, DPPH әдісі бойынша антиоксиданттық белсенділіктің 43,00-ден 62,02 %-ға дейін, ал ABTS әдісі бойынша 52,82-ден 65,47 %-ға дейін жоғарылауымен сипатталды. Клевенджер аппаратымен гидродистилляция кезінде молекулалық сутекпен өңдеу фенолдық қосылыстар мөлшерінің 3,74-тен 1,50 мг GAE/100 г-ға дейін төмендеуімен қатар жүрді. Қышқылдандырылған этанол мен молекулалық сутекті пайдаланып жүргізілген мацерация кезінде TPC көрсеткіші 1,77 мг GAE/г, TFC - 0,63 мг QE/г және TMA - 252,13 мг C3G/г құрады. Технологиялық қарапайымдылығын, процесс параметрлерін реттеу мүмкіндігін және аппараттық тұрғыдан жүзеге асыру ерекшеліктерін ескере отырып, кейінгі зерттеулер үшін су-этанолды экстрагент пен молекулалық сутекті қолдануға негізделген мацерация әдісі таңдалды.

2. Экстракция ұзақтығы биобелсенді компоненттердің мөлшеріне және экстрактілердің антиоксиданттық белсенділігіне айқын әсер етті. Процесс ұзақтығын 300 с-тан 1800 с-қа дейін арттырғанда фенолдық қосылыстардың мөлшері 1,53-тен 2,04 мг GAE/г дейін жоғарылады. Флавоноидтардың мөлшері 0,47-ден 0,68 мг QE/г дейін артты. Ал мономерлі антоциандардың мөлшері 161,28-ден 263,61 мг C3G/г дейін өсті. Осы уақыт аралығында FRAP көрсеткіші 0,112-ден 0,180 мг GAE/г дейін жоғарылады. ABTS көрсеткіші 26,57-ден 39,01 мкмоль TE/г дейін артты. Көрсеткіштердің ең қарқынды өсуі алғашқы 600–900 с аралығында байқалды. Кейін олардың өсу қарқыны біртіндеп баяулады. Экстракция ұзақтығы 1800 с болғанда зерттелген көрсеткіштердің ең жоғары эксперименттік мәндері анықталды. Сондықтан 1800 с экстракцияның рационалды ұзақтығы ретінде таңдалды.

3. Әзірленген экстракциялық қондырғыда молекулалық сутек қысымының экстракция тиімділігіне әсері эксперименттік жолмен анықталды. Қысымды 0-ден 5×10^5 Па-ға дейін арттырғанда фенолдық қосылыстардың мөлшері 0,71-ден 2,04 мг GAE/г дейін жоғарылады. Флавоноидтардың мөлшері 0,24-тен 0,68 мг QE/г дейін артты. Ал мономерлі антоциандардың мөлшері 79,32-ден 263,61 мг C3G/г дейін өсті. Сонымен қатар, DPPH көрсеткіші 1,09-дан 3,29 мг TE/г дейін жоғарылады. ABTS көрсеткіші 12,51-ден 39,01 мкмоль TE/г дейін артты. FRAP көрсеткіші 0,054-тен 0,180 мг GAE/г дейін өсті. Көрсеткіштердің ең айқын жоғарылауы қысымды 1×10^5 Па-ға дейін арттырғанда байқалды. 3×10^5 Па қысымда көрсеткіштер өздерінің ең жоғары эксперименттік мәндерінің 97,8–99,5 %-ына жетті. Ал 5×10^5 Па қысымда зерттелген көрсеткіштердің ең жоғары мәндері анықталды. Сондықтан 5×10^5 Па қысым экстракциялық қондырғының рационалды жұмыс қысымы ретінде қабылданды.

4. Жүзім қабығынан биобелсенді компоненттерді бөліп алу тиімділігіне температураның әсері анықталды. Температураны 25-тен 35 °C-қа дейін арттырған кезде фенолдық қосылыстардың мөлшері 17,9 %-ға, флавоноидтардың мөлшері 21,4 %-ға, ал мономерлі антоциандардың мөлшері 27,8 %-ға жоғарылады. Сонымен қатар DPPH, ABTS және FRAP әдістерімен анықталған антиоксиданттық белсенділік сәйкесінше 20,5; 23,3 және 24,3 %-ға артты. Температураны одан әрі 45-55 °C-қа дейін арттыру ұсынылған

деректердің дәлдігі шегінде TPC, TFC және DPPH көрсеткіштерінің қосымша жоғарылауымен сипатталмады. TMA көрсеткішінің максималды мәні 263,62 мг C3G/г 45 °C температурада алынды, ал 55 °C температурада антоциандардың мөлшері 260,43 мг C3G/г-ға дейін төмендеді. 35 °C температурада зерттелген көрсеткіштердің максималды немесе оған жақын тәжірибелік нәтижелеріне қол жеткізілді, бұл экстракциялық ортаны қосымша қыздыру қажеттілігінсіз аталған температуралық режимді таңдауды негіздейді.

5. Эксперименттік нәтижелерді кешенді талдау негізінде әзірленген экстракциялық қондырғының рационалды жұмыс параметрлері анықталды. Молекулалық сутектің қысымы 5×10^5 Па, температура 35 °C және экстракция ұзақтығы 1800 с деп қабылданды. Қатты және сұйық фазалардың арақатынасы 1:20 құрады. Экстрагент ретінде 70 %-дық этанолдың сулы ерітіндісі қолданылды. Таңдалған жағдайларда фенолдық қосылыстардың жалпы мөлшері 2,04 мг GAE/г құрады. Флавоноидтардың мөлшері 0,68 мг QE/г, ал мономерлі антоциандардың мөлшері 263,61 мг C3G/г болды. Экстрактілердің антиоксиданттық белсенділігі де жоғары мәндерге жетті. DPPH көрсеткіші 3,29 мг TE/г, ABTS көрсеткіші 39,01 мкмоль TE/г және FRAP көрсеткіші шамамен 0,180 мг GAE/г құрады. Таңдалған жұмыс параметрлері биобелсенді компоненттердің жоғары мөлшеріне және экстрактілердің жоғары антиоксиданттық белсенділігіне қол жеткізуге мүмкіндік берді. Сонымен қатар, температуралық әсерді шектеуге жағдай жасалды. Алынған эксперименттік нәтижелер әзірленген экстракциялық қондырғының технологиялық тиімділігін, өнімділігін және пайдалану сипаттамаларын одан әрі бағалауға негіз болды.

5 ЭКСПЕРИМЕНТТІК ҚОНДЫРҒЫНЫ АПРОБАЦИЯЛАУ ЖӘНЕ ТЕХНИКА-ЭКОНОМИКАЛЫҚ БАҒАЛАУ

1.1 Эксперименттік қондырғыны апробациялау

Эксперименттік қондырғыны практикалық апробациялау молекулалық сутекті пайдалана отырып, жүзім қабығынан биобелсенді компоненттерді бөліп алудың анықталған рационалды режимдерін жүзеге асыру мүмкіндігін бағалау мақсатында жүргізілді. Зерттеу барысында ұсынылған конструкциялық шешімнің реттелетін артық қысым, белгіленген температура және процесс ұзақтығы жағдайында экстракциялау жүргізуге жарамдылығын тексеруге басты назар аударылды.

Апробациялау нысаны ретіндегі негізгі конструкциялық элемент коррозияға төзімді болаттан жасалған цилиндр пішінді герметикалық камера болып табылатын мерзімді әрекетті экстракциялық қондырғы пайдаланылды. Камера қапсырмалы бекітпелі қақпақпен, молекулалық сутекті беру жүйесімен және қысымды бақылау құралдарымен жабдықталған. Жұмыс камерасының ішіне алдын ала дайындалған жүзім қабығы мен экстрагенті бар ашық шыны ыдыс орналастырылады. Температуралық режимді сақтау және механикалық араластыру HZQ-X300 шейкер-инкубаторы арқылы қамтамасыз етіледі.

Эксперименттік қондырғының ерекшелігі - молекулалық сутектің жоғары қысымы жағдайында герметикалық көлемде сұйықтық экстракциясын жүргізу мүмкіндігі. Атмосфералық қысымда жүзеге асырылатын дәстүрлі мацерациядан айырмашылығы, герметикалық камераны пайдалану газ ортасының биобелсенді компоненттерді бөліп алу процесіне қосымша әсерін қамтамасыз етуге мүмкіндік береді.

Апробациялаудың негізгі технологиялық параметрлері 5.1-кестеде келтірілген.

Кесте 5.1 – Эксперименттік қондырғыны пайдалану кезіндегі экстракция процесінің негізгі параметрлері

Көрсеткіштер мен параметрлер	Сипаттамасы мен мәндері
Жүзім қабығы бөлшектерінің өлшемі, көп емес	250 мкм
Экстрагент	70 %-дық этанолдың сулы ерітіндісі
Шикізат пен экстрагенттің арақатынасы	1:20
Алдын ала барботаждау	300 с
Барботаждау кезіндегі сутек шығыны	1 л/мин
Жұмыс кезіндегі реттелетін артық қысым	5×10^5 Па
Экстракция температурасы	35 °С
Негізгі кезеңнің ұзақтығы	1800 с

Эксперименттік қондырғыны пайдалана отырып жүргізілген тәжірибелік зерттеулер биобелсенді компоненттер мөлшерінің экстракция ұзақтығына, молекулалық сутек қысымына және температураға тәуелділігін анықтауға мүмкіндік берді. Зерттелген диапазон шегінде 5×10^5 Па қысымға, 35 °С

температураға және негізгі кезеңнің 1800 с ұзақтығына сәйкес келетін жағдайлар рационалды деп қабылданды.

Аталған жағдайларда фенолдық қосылыстардың жалпы мөлшері 2,04 мг GAE/г құрады. Флавоноидтардың мөлшері 0,68 мг QE/г, ал мономерлі антоциандардың мөлшері 263,61 мг C3G/г болды. Экстрактілердің антиоксиданттық белсенділігі DPPH, ABTS және FRAP әдістерімен бағаланды. DPPH көрсеткіші 3,29 %, ABTS көрсеткіші 39,01 мкмоль TE/г және FRAP көрсеткіші 0,180 мг GAE/г құрады.

Алынған нәтижелер эксперименттік қондырғыдағы экстракция процесінің тиімділігін сипаттайды. Процестің қайталанымдылығы да бағаланды. Ол үшін дәстүрлі мацерация және әзірленген экстракциялық қондырғы арқылы алынған экстракт массасының нәтижелері пайдаланылды. Нәтижелер 5.2-кестеде келтірілген.

Кесте 5.2 –Экстракт шығымын эксперименттік анықтау нәтижелері

Көрсеткіш	Базалық экстракциялық қондырғы	Әзірленген экстракциялық қондырғы
Экстрактінің орташа массасы, мг	100,60	105,37
Массалық шығым, %	10,06	10,54

5.2-кестеге сәйкес, экстрактінің массалық шығымы 10,06 %-дан 10,54 %-ға дейін артты. Салыстырмалы өсім 4,74 % құрады. Әзірленген экстракциялық қондырғыны қолданғанда экстракт массасының стандартты ауытқуы 3,92 мг болды. Ал дәстүрлі мацерация әдісінде бұл көрсеткіш 14,07 мг құрады. Эксперименттік мәндердің ауытқуы әзірленген қондырғыда аз болды. Бұл зерттелген тәжірибелер сериясында нәтижелердің жинақтылығы жоғары болғанын көрсетеді.

Алынған нәтижелер әзірленген экстракциялық қондырғыда жүзім қабығынан экстракт алудың практикалық мүмкіндігін көрсетті. Экстракция процесі таңдалған жұмыс параметрлерінде жүргізілді. Бұл деректер қондырғының техникалық тиімділігін одан әрі бағалауға негіз болды.

Молекулалық сутекті қолдану арқылы жүзім қабығынан биобелсенді компоненттерді бөліп алуға бағытталған тәжірибелік зерттеулер «Шәкәрім университеті» КеАҚ-ның «Агроөнеркәсіп кешенінің өнімдерін валоризациялау» ғылыми-тәжірибелік орталығы базасында жүргізілді. Зерттеу нәтижелерін апробациялау Алматы технологиялық университетінің Тағам қауіпсіздігі ғылыми-зерттеу институтында және Iğdır University жүзеге асырылды, бұл тиісті апробация актілерімен расталған.

Апробация барысында әзірленген техникалық шешімді молекулалық сутектің реттелетін қысымы жағдайында жүзім қабығынан биобелсенді компоненттерді бөліп алу үшін практикалық қолдану мүмкіндігі қарастырылды. Процестің тиімділігі анықталған рационалды режимдік параметрлерді, атап айтқанда 5×10^5 Па реттелетін артық қысымды, 35 °C температураны және 1800 с экстракция ұзақтығын ескере отырып бағаланды. Алынған нәтижелер әзірленген

экстракциялық қондырғының техникалық тиімділігін бағалау және оны практикалық қолдану перспективаларын негіздеу үшін пайдаланылды.

5.2 Эксперименттік қондырғының техникалық тиімділігін бағалау

Әзірленген экстракциялау қондырғысының техникалық тиімділігі оның технологиялық көрсеткіштерін жүзім қабығын 70 %-дық этанолда дәстүрлі мацерациялау әдісімен салыстыру арқылы бағаланды. Базалық процесс атмосфералық қысымда, ал әзірленген қондырғыдағы экстракция молекулалық сутектің 5×10^5 Па реттелетін артық қысымы жағдайында герметикалық жұмыс камерасында жүргізілді. Екі жағдайда да экстракция температурасы 35 °C құрады. Салыстырмалы бағалаудың негізгі нәтижелері 5.3-кестеде ұсынылған.

Кесте 5.3 – Экстракциялау қондырғысының салыстырмалы техникалық тиімділігі

Көрсеткіш	Базалық экстракциялау қондырғысы	Әзірленген экстракциялау қондырғысы
Қысым, Па	Атмосфералық	5×10^5
Температура, °C	35	35
Экстракция ұзақтығы, с	14400	1800
TPC мөлшері, мг GAE/г	1,50	2,04
Экстрактінің массалық шығымы, %	10,06	10,54
Негізгі кезеңнің есептік өнімділігі, кг/сағ	0,1081	0,9062
Негізгі кезеңнің есептік энергия тұтынуы, кВт·сағ	4,40	0,55

Әзірленген экстракциялау қондырғысын қолдану экстракцияның негізгі кезеңінің ұзақтығын 8 есе қысқартуға, фенолдық қосылыстардың мөлшерін 36 %-ға арттыруға және экстрактінің массалық шығымын базалық мәнмен салыстырғанда 4,74 %-ға жоғарылатуға мүмкіндік берді. Құрғақ шикізаттың жүктемесі екі жағдайда да 4,3 кг болған кезде бір циклдегі экстрактінің есептік шығымы дәстүрлі мацерациядағы 0,4326 кг-мен салыстырғанда 0,4531 кг құрады.

Негізгі кезеңнің өнімділігі келесі формула бойынша анықталды:

$$Q = \frac{m_{\text{экстракт}}}{\tau}, \tag{5.1}$$

мұнда, $m_{экстракт}$ – алынған экстрактінің массасы, кг;

τ – экстракцияның негізгі кезеңінің ұзақтығы, с.

Әзірленген экстракциялау қондырғысының есептік өнімділігі 0,9062 кг/сағ құрады, бұл базалық нұсқаның көрсеткішінен 8,38 есе жоғары. Қолданылған HZQ-X300 шейкер-инкубаторының номиналды қуаты 1,1 кВт болған кезде негізгі кезеңнің энергия тұтынуы 4,40-тан 0,55 кВт·сағ-қа дейін, яғни 87,5 %-ға

төмендеді. Алынған көрсеткіштер қосалқы операцияларды, сүзуді, экстрактіні концентрлеуді және кептіруді ескермейді.

5.3 Күрделі және пайдалану шығындарын есептеу

Күрделі шығындар конструкциялық материалдардың, молекулалық сутекті беру жүйесінің, автоматтандыру құралдарының және экстракциялық қондырғыны дайындау жұмыстарының құны негізінде анықталды (5.4-кесте).

Кесте 5.4 – Экстракциялау қондырғысын дайындауға жұмсалатын күрделі шығындар

Шығындар бабы	Эксперименттік қондырғы, тг	Жобаланатын қондырғы, тг
Конструкциялық материалдар және корпус	30 400	406 500
Сутекті беру және бақылау жүйесі	191 800	614 600
Автоматтандыру және температураны реттеу құралдары	–	760 000
Дайындау, монтаждау және құрастыру	95 000	725 000
Барлығы	317 200	2 506 100

Әзірленген экстракциялау қондырғыны дайындау құны 317 200 тг, ал жобаланатын автоматтандырылған қондырғының құны 2 506 100 тг құрады. Жобаланатын қондырғының есептік құнына сүзу, еріткішті регенерациялау және экстрактіні кептірудің қосалқы жүйелері кірмейді.

Пайдалану шығындары шикізатқа, экстрагентке, молекулалық сутекке, электр энергиясына, еңбекақы төлеуге және қондырғыға техникалық қызмет көрсетуге жұмсалатын шығындарды қамтиды. Гидромодуль 1:20 болған кезде 1 кг құрғақ жүзім қабығына жұмсалатын экстрагент шығыны 20 л құрайды. Кейінгі есептеулер үшін экстрагенттің 95 %-ын қайта пайдалану көзделген болжамдық сценарий қабылданды. Қосымша пайдалану шығындары шартты түрде жылына 4 000 000 тг мөлшерінде қабылданды. Олардың нақты көлемі регенерациялау жүйесін жобалау нәтижелері бойынша нақтылануы тиіс.

5.4 Эксперименттік қондырғының техника-экономикалық тиімділігі және ақтау мерзімі

Эксперименттік экономикалық тиімділігі экстракт өндірудің болжамды жылдық көлемі, түсім, пайдалану шығындары және күрделі салымдар негізінде бағаланды. Есептеу үшін бір циклде 4,3 кг құрғақ жүзім қабығын жүктеу, экстрактінің 10,54 % массалық шығымы, 8 сағаттық ауысымда 7 цикл және айына 22 жұмыс күні қабылданды. Экстракт өндірудің болжамды жылдық көлемі 837,31 кг құрайды.

Жылдық түсім келесі формула бойынша анықталды:

$$В_{жыл} = М_{жыл} \times Ц_{экстракт}, \quad (5.2)$$

мұнда, $М_{жыл}$ –экстракт өндірудің жылдық көлемі, кг;

$Ц_{экстр}$ – экстрактіні өткізудің есептік бағасы, тг/кг.

Өткізу бағасы 32 000 тг/кг болған жағдайда болжамды жылдық түсім 26,79 млн тг құрайды.

Этанолды бір рет пайдаланған жағдайда оны сатып алуға жұмсалатын жылдық шығындар 238,39 млн тг-ге жетіп, болжамды түсімнен асып түседі. Сондықтан еріткіштің 95 %-ын регенерациялау қарастырылған сценарий зерттелді. Этанолдың шығынын толықтыруға жұмсалатын шығындар келесі тәуелділік бойынша анықталды:

$$З_{эт} = З_{эт.баст} \times (1 - \eta), \quad (5.3)$$

мұнда, $З_{эт.баст.}$ – регенерациялаусыз еріткішке жұмсалатын шығындар, тг/жыл;

η –регенерацияланған еріткіштің үлесі.

$$З_{эт} = 238\,392\,000 \times (1 - 0{,}95) = 11\,919\,600 \text{ тг/жыл.}$$

Салық салу мен амортизацияны есепке алғанға дейінгі жылдық қаржылық нәтиже келесі формула бойынша есептелді:

$$П_{есеп} = В_{жыл} - З_{жыл}, \quad (5.4)$$

мұнда, $З_{жыл}$ – қабылданған жиынтық пайдалану шығындары, тг/жыл.

$$З_{жыл} = 11\,919\,600 + 3\,776\,400 + 4\,000\,000 = 19\,696\,000 \text{ тг/жыл.}$$

$$П_{есеп} = 26\,793\,989 - 19\,696\,000 = 7\,097\,989 \text{ тг/жыл.}$$

Қабылданған жағдайларда болжамды қаржылық нәтиже жылына 7,10 млн тг құрайды. Қарапайым ақталу мерзімі күрделі салымдардың оң жылдық ақша ағынына қатынасы ретінде анықталды:

$$Т_{ок} = \frac{К}{CF_{жыл}}, \quad (5.5)$$

мұнда, $К$ - күрделі салымдар, тг;

$CF_{жыл}$ - жылдық ақша ағыны, тг/жыл.

Экстракциялық қондырғының құны 2 506 100 тг және регенерациялау жүйесіне жұмсалатын шартты күрделі салымдар 4 000 000 тг екенін ескергенде, күрделі шығындардың жалпы көлемі 6 506 100 тг құрайды.

$$Т_{ок} = 6\,506\,100 / 7\,097\,989 = 0{,}92 \text{ жыл.}$$

Алдын ала есептеуде жылдық ақша ағыны шартты түрде қаржылық нәтижеге теңестірілді. Экстрагентті қайтару дәрежесіне байланысты регенерациялаудың әртүрлі нұсқалары салыстырылды (5.5-кесте).

Кесте 5.5 – Этанолды регенерациялау дәрежесінің қаржылық нәтижеге және ақталу мерзіміне әсері

Регенерациялау дәрежесі, %	Жылдық қаржылық нәтиже, тг	Ақталу мерзімі, жыл
90	4 821 611	Ақталмайды
95	7 097 989	0,92
98	14 249 749	0,46

Ескертпе – Есептеулер жылына 4 млн тг мөлшеріндегі бірдей шартты қосымша пайдалану шығындары және 6 506 100 тг көлеміндегі күрделі салымдар негізінде жүргізілді. Еріткішті қайтарудың әртүрлі дәрежелерінде регенерациялау құнының өзгеруі ескерілген жоқ.

Есептеу нәтижелері регенерациялау дәрежесі 90 % болған жағдайда қаржылық нәтиженің теріс мәнге ие екенін көрсетті. Регенерациялау дәрежесі 95 % болған кезде жылдық қаржылық нәтиже 7,10 млн тг-ге, ал 98 % болған кезде 14,25 млн тг-ге жетеді. Таңдалған сценарийдің негізгі көрсеткіштері 5.6-кестеде келтірілген.

Кесте 5.6 – Әзірленген экстракциялық қондырғының жиынтық болжамды техника-экономикалық көрсеткіштері

Көрсеткіш	Мәні
Экстракт өндірудің жылдық көлемі, кг	837,31
Жылдық түсім, тг	26 793 989
Жылдық пайдалану шығындары, тг	19 696 000
Салықтар мен амортизацияны есепке алғанға дейінгі жылдық қаржылық нәтиже, тг	7 097 989
Жалпы есептік күрделі салымдар, тг	6 506 100
Ақталу мерзімі, жыл	0,92

Жүргізілген бағалау этанолдың 95 %-ын қайта пайдалану және қабылданған өнімділікке қол жеткізу жағдайында әзірленген экстракциялық қондырғыны пайдаланудың әлеуетті экономикалық тиімділігін көрсетеді. Есептік ақталу мерзімі шамамен 11 айды құрайды. Болжамды растау үшін қосалқы қондырғылардың толық құнын, пайдалану шығындарын және технологиялық желінің нақты өнімділігін нақтылау қажет.

Бесінші бөлім бойынша қорытынды

1. Әзірленген экстракциялық қондырғыға апробациялау жүргізілді. Зерттеу нәтижелерінің практикалық қолданылу мүмкіндігі тиісті апробация актілерімен расталды.

2. Әзірленген экстракциялық қондырғыда молекулалық сутек қолданылды. Эксперименттік нәтижелер бойынша экстракция ұзақтығы 8 есе қысқарды. Фенолдық қосылыстардың мөлшері 36 %-ға артты. Сонымен қатар, экстрактінің шығымы жоғарылады. Дәстүрлі мацерациямен салыстырғанда негізгі кезеңнің есептік өнімділігі 8,38 есе артты. Ал есептік энергия тұтынуы 87,5 %-ға төмендеді.

3. Әзірленген экстракциялық қондырғының техника-экономикалық бағалауы жүргізілді. Этанолдың 95 %-ын регенерациялау жағдайында болжамды жылдық түсім 26,79 млн тг, салықтар мен амортизацияны есепке алғанға дейінгі қаржылық нәтиже 7,10 млн тг, ал ақталу мерзімі 0,92 жыл құрайды. Алынған көрсеткіштер қабылданған өнімділікке қол жеткізу және есептік шығындарды растау жағдайында экстракциялық қондырғының әлеуетті экономикалық тиімділігін көрсетеді.

ҚОРЫТЫНДЫ

Диссертациялық жұмыста молекулалық сутекті қолданатын экстракциялық қондырғының конструкциялық шешімі әзірленіп, жүзім қабығынан биобелсенді компоненттерді бөліп алу процесінің рационалды режимдік параметрлері негізделді. Теориялық және тәжірибелік зерттеулер нәтижесінде келесі негізгі нәтижелер алынды:

1. Жүзім қалдықтарынан биобелсенді компоненттерді экстракциялаудың қолданыстағы әдістері мен жабдықтарына талдау жүргізіліп, дәстүрлі экстракция әдістерінің технологиялық шектеулері анықталды. Экстракция процесін қарқындату және биобелсенді компоненттердің бөліп алу тиімділігін арттыру тәсілі ретінде молекулалық сутекті қолданудың орындылығы негізделді.

2. Мацерация, гидродистилляция және аса жоғары критикалық CO_2 экстракция әдістерінде молекулалық сутекті қолданудың тиімділігі, сондай-ақ қысымның, температураның және өңдеу ұзақтығының биобелсенді компоненттердің бөлінуіне әсері тәжірибелік түрде зерттелді. 4 % молекулалық сутекті қолдану кезінде аса жоғары критикалық CO_2-экстракцияда фенолдық қосылыстар мөлшері 21,84-тен 33,75 мг GAE/100 мл-ге дейін артты. Жүзім қабығын экстракциялаудың рационалды параметрлері негізделді: молекулалық сутектің реттелетін артық қысымы – 5×10^5 Па, температура – 35 °C, процесс ұзақтығы – 1800 с, қатты және сұйық фазалардың арақатынасы – 1:20, экстрагент – этанолдың 70 %-дық сулы ерітіндісі. Аталған жағдайларда TPC – 2,04 мг GAE/г, TFC – 0,68 мг QE/г, TMA – 263,61 мг C3G/г, DPPH – 3,29 мг TE/г, ABTS – 39,01 мкмоль TE/г және FRAP – 0,180 мг GAE/г көрсеткіштеріне қол жеткізілді. Сонымен қатар молекулалық сутекті беру жүйесімен және технологиялық параметрлерді реттеу мүмкіндігімен жабдықталған мерзімді әрекетті экстракциялық қондырғының конструкциясы әзірленді.

3. Молекулалық сутекті қолдану кезінде «қатты өсімдік матрицасы – сұйық экстрагент» жүйесінде жүретін масса алмасу процесінің математикалық сипаттамасы әзірленді. Экстракция кинетикасы масса тасымалының тиімді көлемдік коэффициенті $k_f a$ арқылы сипатталып, оның қысымға, температураға және өңдеу ұзақтығына тәуелділігі анықталды. Эксперименттік қондырғыда жүргізілген зерттеулер аталған параметрлердің жүзім қабығынан полифенолдардың бөліну қарқындылығы мен экстрагентке өту дәрежесіне әсер ететінін көрсетті. Алынған нәтижелер негізінде процестің негізгі кинетикалық заңдылықтары айқындалып, математикалық модельдің эксперименттік деректерге сәйкестігі бағаланды. Бұл қондырғының рационалды жұмыс режимдерін негіздеуге мүмкіндік берді.

4. Әзірленген экстракциялық қондырғыны қолданудың техника-экономикалық тиімділігі бағаланды. Жылына 837,31 кг экстракт өндіру жағдайында есептік түсім 26,79 млн теңгені, күрделі салымдар 6,51 млн теңгені, ал этанолды 95 % регенерациялау жағдайындағы жылдық қаржылық нәтиже 7,10 млн теңгені құрады. Қондырғының есептік ақталу мерзімі 0,92 жылды құрады,

бұл ұсынылған технологиялық шешімнің экономикалық тұрғыдан орындылығын көрсетеді.

Алынған нәтижелер жүзім қабығынан биобелсенді компоненттерді бөліп алу үшін молекулалық сутектің реттелетін қысымымен жұмыс істейтін әзірленген экстракциялық қондырғыны қолдану мүмкіндігін растайды. Анықталған заңдылықтар мен негізделген режимдік параметрлер экстракциялық қондырғыны жетілдіруге және жүзім қалдықтарын кешенді қайта өңдеу технологияларын әзірлеуге ғылыми-техникалық негіз қалыптастырады.

ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ

1 Қазақстан Республикасы Үкіметі. Қазақстан Республикасының агроөнеркәсіптік кешенін дамытудың 2021–2030 жылдарға арналған тұжырымдамасын бекіту туралы: Қазақстан Республикасы Үкіметінің 2021 жылғы 30 желтоқсандағы № 960 қаулысы. – Нұр-Сұлтан, 2021. – URL: https://adilet.zan.kz/kaz/docs/P2100000960

2 Zanini M., Silvestre W. P., Baldasso C., Tessaro I. C. Valorization of Wastes Generated in Organic Grape Processing // Brazilian Archives of Biology and Technology. – 2024. – Vol. 67. – DOI: 10.1590/1678-4324-2024230183

3 Peixoto C. M., Dias M. I., Alves M. J., Calhelha R. C., Barros L., Pinho S. P., Ferreira I. C. F. R. Grape pomace as a source of phenolic compounds and diverse bioactive properties // Food Chemistry. – 2018. – Vol. 253. – DOI: 10.1016/j.foodchem.2018.01.163

4 Azmir J., Zaidul I. S. M., Rahman M. M., Sharif K. M., Mohamed A., Sahena F., Jahurul M. H. A., Ghafoor K., Norulaini N. A. N., Omar A. K. M. Techniques for extraction of bioactive compounds from plant materials: A review // Journal of Food Engineering. – 2013. – Vol. 117, Iss. 4. – P. 426–436. – DOI: 10.1016/J.JFOODENG.2013.01.014

5 FAOSTAT. Crops and Livestock Products – Grapes Production (2024) // Food and Agriculture Organization of the United Nations [Электрондық ресурс]. – 2024. – URL: https://www.fao.org/faostat/en/#data/QCL.

6 OIV. Statistical Brief: Wine, Table Grapes & Dried Grapes in 2024 // International Organisation of Vine and Wine [Электрондық ресурс]. – 2025. – URL: https://www.oiv.int/

7 Chowdhary P., Gupta A., Gnansounou E., Pandey A., Chaturvedi P. Current trends and possibilities for exploitation of Grape pomace as a potential source for value addition // Environmental Pollution. – 2021. – Vol. 278. – P. 116796. – DOI: 10.1016/j.envpol.2021.116796

8 Bender A. B. B., Speroni C. S., Salvador P. R., Loureiro B. B., Lovatto N. M., Goulart F. R., Lovatto M. T., Miranda M. Z., Silva L. P., Penna N. G. Grape Pomace Skins and the Effects of Its Inclusion in the Technological Properties of Muffins // Journal of Culinary Science and Technology. – 2017. – Vol. 15, Iss. 2. – DOI: 10.1080/15428052.2016.1225535

9 García-Lomillo J., González-SanJosé M. L. Applications of Wine Pomace in the Food Industry: Approaches and Functions // Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety. – 2017. – Vol. 16, Iss. 1. – DOI: 10.1111/1541-4337.12238

10 Oliveira M., Duarte E. Integrated approach to winery waste: waste generation and data consolidation // Frontiers of Environmental Science and Engineering. – 2016. – Vol. 10, Iss. 1. – P. 168–176. – DOI: 10.1007/s11783-014-0693-6

11 Beres C., Costa G. N. S., Cabezudo I., da Silva-James N. K., Teles A. S. C., Cruz A. P. G., Mellinger-Silva C., Tonon R. V., Cabral L. M. C., Freitas S. P. Towards integral utilization of grape pomace from winemaking process: A review // Waste Management. – 2017. – Vol. 68. – DOI: 10.1016/j.wasman.2017.07.017

12 Abreu T., Sousa P., Gonçalves J., Hontman N., Teixeira J., Câmara J. S., Perestrelo R. Grape Pomace as a Renewable Natural Biosource of Value-Added Compounds with Potential Food Industrial Applications // Beverages. – 2024. – Vol. 10, Iss. 2. – DOI: 10.3390/beverages10020045

13 Chikwanha O. C., Pfukwa T. M., Tayengwa T., Katiyatiya C. L. F., Mapiye C. Grape (Vitis vinifera) Biowastes: Applications in Egg, Meat and Dairy Production and Products // Mediterranean Fruits Bio-wastes: Chemistry, Functionality and Technological Applications. – 2022. – DOI: 10.1007/978-3-030-84436-3_19

14 EastFruit. Казахстан увеличил импорт винограда, банана, дыни и арбуза – итоги 10 месяцев 2025 года. – 2026. URL: https://east-fruit.com/novosti/kazahstan-uvelichil-import-vinograda-bananov-dyn-i-arbuzov-itogi-10-mesyaczev-2025-goda/

15 Da Rocha C. B., Noreña C. P. Z. Microwave-Assisted Extraction and Ultrasound-Assisted Extraction of Bioactive Compounds from Grape Pomace // International Journal of Food Engineering. – 2020. – Vol. 16, Iss. 1–2. – DOI: 10.1515/ijfe-2019-0191

16 Ćurko N., Lukić K., Tušek A. J., Balbino S., Vukušić Pavičić T., Tomašević M., Redovniković I. R., Ganić K. K. Effect of cold pressing and supercritical CO2 extraction assisted with pulsed electric fields pretreatment on grape seed oil yield, composition and antioxidant characteristics // LWT. – 2023. – Vol. 184. – DOI: 10.1016/j.lwt.2023.114974

17 Garcia-Jares C., Vazquez A., Lamas J. P., Pajaro M., Alvarez-Casas M., Lores M. Antioxidant white grape seed phenolics: Pressurized liquid extracts from different varieties // Antioxidants. – 2015. – Vol. 4, Iss. 4. – P. 737–749. – DOI: 10.3390/antiox4040737

18 Alwazeer D., Özkan N. Incorporation of hydrogen into the packaging atmosphere protects the nutritional, textural and sensorial freshness notes of strawberries and extends shelf life // Journal of Food Science and Technology. – 2022. – Vol. 59, Iss. 10. – DOI: 10.1007/s13197-022-05427-y

19 Alwazeer D. Hydrogen-rich solvent method in phytochemical extraction: Potential mechanisms and perspectives // Phytochemical Analysis. – 2024. – Vol. 35, Iss. 2. – DOI: 10.1002/pca.3304

20 Ohsawa I., Ishikawa M., Takahashi K., Watanabe M., Nishimaki K., Yamagata K., Katsura K. I., Katayama Y., Asoh S., Ohta S. Hydrogen acts as a therapeutic antioxidant by selectively reducing cytotoxic oxygen radicals // Nature Medicine. – 2007. – Vol. 13, Iss. 6. – DOI: 10.1038/nm1577

21 Machado T. de O. X., Portugal I., Kodel H. de A. C., Fathi A., Fathi F., Oliveira M. B. P. P., Dariva C., Souto E. B. Pressurized liquid extraction as an innovative high-yield greener technique for phenolic compounds recovery from grape pomace // Sustainable Chemistry and Pharmacy. – 2024. – Vol. 40. – DOI: 10.1016/j.scp.2024.101635

22 Galanakis C. M. Handbook of grape processing by-products // ELSEVIER. – 2017. URL: https://shop.elsevier.com/books/handbook-of-grape-processing-by-products/galanakis/978-0-12-809870-7

23 Portilla Rivera O. M., Saavedra Leos M. D., Solis V. E., Domínguez J. M. Recent trends on the valorization of winemaking industry wastes // Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry. – 2021. – Vol. 27. – P. 100415. – DOI: 10.1016/J.COGSC.2020.100415

24 Rodríguez-Pérez M., García-Béjar B., Burgos-Ramos E., Silva P. Valorization of Olive Oil and Wine Industry Byproducts: Challenges and Opportunities in Sustainable Food Applications // Foods. – 2025. – Vol. 14, Iss. 14. – DOI: 10.3390/foods14142475

25 Jin Q., Neilson A. P., Stewart A. C., O'Keefe S. F., Kim Y. T., McGuire M., Wilder G., Huang H. Integrated Approach for the Valorization of Red Grape Pomace: Production of Oil, Polyphenols, and Acetone-Butanol-Ethanol // ACS Sustainable Chemistry and Engineering. – 2018. – Vol. 6, Iss. 12. – DOI: 10.1021/acssuschemeng.8b03136

26 Shrikhande A. J. Wine by-products with health benefits // Food Research International. – 2000. – Vol. 33, Iss. 6. – DOI: 10.1016/S0963-9969(00)00071-5

27 Spinei M., Oroian M. The potential of grape pomace varieties as a dietary source of pectic substances // Foods. – 2021. – Vol. 10, Iss. 4. – DOI: 10.3390/foods10040867

28 Cook N. Flavonoids—Chemistry, metabolism, cardioprotective effects, and dietary sources // The Journal of Nutritional Biochemistry. – 1996. – Vol. 7, Iss. 2. – P. 66–76. – DOI: 10.1016/S0955-2863(95)00168-9

29 Garcia-Perez J. V., García-Alvarado M. A., Carcel J. A., Mulet A. Extraction kinetics modeling of antioxidants from grape stalk (Vitis vinifera var. Bobal): Influence of drying conditions // Journal of Food Engineering. – 2010. – Vol. 101, Iss. 1. – DOI: 10.1016/j.jfoodeng.2010.06.008

30 Karvela E., Makris D. P., Kalogeropoulos N., Karathanos V. T. Deployment of response surface methodology to optimise recovery of grape (Vitis vinifera) stem polyphenols // Talanta. – 2009. – Vol. 79, Iss. 5. – DOI: 10.1016/j.talanta.2009.05.042

31 Maté I., Vargas M., Atarés L., Chiralt A. Fractionation of Winemaking Grape Stalks by Subcritical Water Extraction to Obtain Added-Value Products // Foods. – 2024. – Vol. 13, Iss. 22. – DOI: 10.3390/foods13223566

32 Kosińska-Cagnazzo A., Heeger A., Udrisard I., Mathieu M., Bach B., Andlauer W. Phenolic compounds of grape stems and their capacity to precipitate proteins from model wine // Journal of Food Science and Technology. – 2020. – Vol. 57, Iss. 2. – DOI: 10.1007/s13197-019-04071-3

33 Antonić B., Jančíková S., Dordević D., Tremlová B. Grape pomace valorization: A systematic review and meta-analysis // Foods. – 2020. – Vol. 9, Iss. 11. – DOI: 10.3390/foods9111627

34 Баядилова А.А., А. Г. Б. , С. Ж. А. Жүзім тұқымынан май алу әдістерін зерттеу// Аграрлық және тамақ өнеркәсібін дамытудың преспективкалық бағыттары. – 2023. – Б. 47–49.

35 Garavaglia J., Markoski M. M., Oliveira A., Marcadenti A. Grape seed oil compounds: Biological and chemical actions for health // Nutrition and Metabolic Insights. – 2016. – Vol. 9. – DOI: 10.4137/NMI.S32910

36 Sousa E. C., Uchôa-Thomaz A. M. A., Carioca J. O. B., de Morais S. M., de Lima A., Martins C. G., Alexandrino C. D., Ferreira P. A. T., Rodrigues A. L. M., Rodrigues S. P., Silva J. do N., Rodrigues L. L. Chemical composition and bioactive compounds of grape pomace (Vitis vinifera L.), Benitaka variety, grown in the semiarid region of Northeast Brazil // Food Science and Technology. – 2014. – Vol. 34, Iss. 1. – DOI: 10.1590/S0101-20612014000100020

37 Gowman A. C., Picard M. C., Rodriguez-Uribe A., Misra M., Khalil H., Thimmanagari M., Mohanty A. K. Physicochemical analysis of Apple and Grape Pomaces // BioResources. – 2019. – Vol. 14, Iss. 2. – DOI: 10.15376/biores.14.2.3210-3230

38 Onache P. A., Geana E. I., Ciucure C. T., Florea A., Sumedrea D. I., Ionete R. E., Tița O. Bioactive Phytochemical Composition of Grape Pomace Resulted from Different White and Red Grape Cultivars // Separations. – 2022. – Vol. 9, Iss. 12. – DOI: 10.3390/separations9120395

39 José Jara-Palacios M., Hernanz D., Escudero-Gilete M. L., Heredia F. J. Antioxidant potential of white grape pomaces: Phenolic composition and antioxidant capacity measured by spectrophotometric and cyclic voltammetry methods // Food Research International. – 2014. – Vol. 66. – DOI: 10.1016/j.foodres.2014.09.009

40 Mohamed Ahmed I. A., Özcan M. M., Al Juhaimi F., Babiker E. F. E., Ghafoor K., Banjanin T., Osman M. A., Gassem M. A., Alqah H. A. S. Chemical composition, bioactive compounds, mineral contents, and fatty acid composition of pomace powder of different grape varieties // Journal of Food Processing and Preservation. – 2020. – Vol. 44, Iss. 7. – DOI: 10.1111/jfpp.14539

41 Hilbert G., Temsamani H., Bordenave L., Pedrot E., Chaher N., Cluzet S., Delaunay J. C., Ollat N., Delrot S., Mérillon J. M., Gomès E., Richard T. Flavonol profiles in berries of wild Vitis accessions using liquid chromatography coupled to mass spectrometry and nuclear magnetic resonance spectrometry // Food Chemistry. – 2015. – Vol. 169. – P. 49–58. – DOI: 10.1016/J.FOODCHEM.2014.07.079

42 Siller-Sánchez A., Aguilar C. N., Chávez-González M. L., Ascacio-Valdés J. A., Kumar Verma D., Aguilar-González M. Solid-State Fermentation-Assisted Extraction of Flavonoids from Grape Pomace Using Co-Cultures // Processes. – 2024. – Vol. 12, Iss. 9. – DOI: 10.3390/pr12092027

43 da Costa K. C. M., Oliveira L. de S., Silva J. C., Santana T. S., de Freitas R. A., Bressan A. F. M., Gómez-Alonso S., Pérez-Navarro J., Pertuzatti P. B., Giachini F. R. Enhancing Vascular Health and Lowering Blood Pressure in Spontaneously Hypertensive Rats through Syrah Grape (Vitis vinifera) Pomace: The Role of Phenolic Compounds // Nutrients. – 2024. – Vol. 16, Iss. 14. – DOI: 10.3390/nu16142312

44 Costa-Pérez A., Medina S., Sánchez-Bravo P., Domínguez-Perles R., García-Viguera C. The (Poly)phenolic Profile of Separate Winery By-Products Reveals Potential Antioxidant Synergies // Molecules. – 2023. – Vol. 28, Iss. 5. – DOI: 10.3390/molecules28052081

45 Teixeira A., Baenas N., Dominguez-Perles R., Barros A., Rosa E., Moreno D. A., Garcia-Viguera C. Natural bioactive compounds from winery by-products as health promoters: A review // International Journal of Molecular Sciences. – 2014. – Vol. 15. – P. 9, сс. 15638–15678., Iss. 9. – DOI: 10.3390/ijms150915638

46 Karastergiou A., Gancel A. L., Jourdes M., Teissedre P. L. Valorization of Grape Pomace: A Review of Phenolic Composition, Bioactivity, and Therapeutic Potential // Antioxidants. – 2024. – Vol. 13, Iss. 9. – DOI: 10.3390/antiox13091131

47 Huaman-Castilla N. L., Martínez-Cifuentes M., Camilo C., Pedreschi F., Mariotti-Celis M., Pérez-Correa J. R. The impact of temperature and ethanol concentration on the global recovery of specific polyphenols in an integrated HPLE/RP process on Carménère pomace extracts // Molecules. – 2019. – Vol. 24, Iss. 17. – DOI: 10.3390/molecules24173145

48 Yang C., Han Y., Tian X., Sajid M., Mehmood S., Wang H., Li H. Phenolic composition of grape pomace and its metabolism // Critical Reviews in Food Science and Nutrition. – 2024. – Vol. 64, Iss. 15. – DOI: 10.1080/10408398.2022.2146048

49 Vasyliev G. S., Vorobyova V. I., Linyucheva O. V. Evaluation of Reducing Ability and Antioxidant Activity of Fruit Pomace Extracts by Spectrophotometric and Electrochemical Methods // Journal of Analytical Methods in Chemistry. – 2020. – Vol. 2020. – DOI: 10.1155/2020/8869436

50 Jara-Palacios M. J., Hernanz D., Cifuentes-Gomez T., Escudero-Gilete M. L., Heredia F. J., Spencer J. P. E. Assessment of white grape pomace from winemaking as source of bioactive compounds, and its antiproliferative activity // Food Chemistry. – 2015. – Vol. 183. – P. 78–82. – DOI: 10.1016/J.FOODCHEM.2015.03.022

51 Mildner-Szkudlarz S., Bajerska J., Zawirska-Wojtasiak R., Górecka D. White grape pomace as a source of dietary fibre and polyphenols and its effect on physical and nutraceutical characteristics of wheat biscuits // Journal of the Science of Food and Agriculture. – 2013. – Vol. 93, Iss. 2. – DOI: 10.1002/jsfa.5774

52 Radulescu C., Buruleanu L. C., Nicolescu C. M., Olteanu R. L., Bumbac M., Holban G. C., Simal-Gandara J. Phytochemical profiles, antioxidant and antibacterial activities of grape (Vitis vinifera l.) seeds and skin from organic and conventional vineyards // Plants. – 2020. – Vol. 9, Iss. 11. – DOI: 10.3390/plants9111470

53 Cacace J. E., Mazza G. Mass transfer process during extraction of phenolic compounds from milled berries // Journal of Food Engineering. – 2003. – Vol. 59, Iss. 4. – P. 379–389. – DOI: 10.1016/S0260-8774(02)00497-1

54 Lucas S., Calvo M. P., García-Serna J., Palencia C., Cocero M. J. Two-parameter model for mass transfer processes between solid matrixes and supercritical fluids: Analytical solution // Journal of Supercritical Fluids. – 2007. – Vol. 41, Iss. 2. – DOI: 10.1016/j.supflu.2006.10.007

55 Lee J., Rennaker C. Influence of extraction methodology on grape composition values // Food Chemistry. – 2011. – Vol. 126, Iss. 1. – P. 295–300. – DOI: 10.1016/J.FOODCHEM.2010.11.006

56 Vatai T., Škerget M., Knez, Ž., Kareth S., Wehowski M., Weidner E. Extraction and formulation of anthocyanin-concentrates from grape residues // The Journal of Supercritical Fluids. – 2008. – Vol. 45, Iss. 1. – P. 32–36. – DOI: 10.1016/J.SUPFLU.2007.12.008

57 Lores Aguín M., Iglesias Estévez M., Álvarez Casas M., Llompart Vizoso M. P., García Jares C. M. Extraction of bioactive polyphenols from grape marc by a matrix solid-phase dispersion method // Recursos Rurais. – 2012. – Vol. 0, Iss. 8. URL:https://www.researchgate.net/publication/269313811_Extraction_of_bioactive_polyphenols_from_grape_marc_by_a_matrix_solid-phase_dispersion_method

58 Makris D. P., Boskou G., Andrikopoulos N. K. Polyphenolic content and in vitro antioxidant characteristics of wine industry and other agri-food solid waste extracts // Journal of Food Composition and Analysis. – 2007. – Vol. 20, Iss. 2. – P. 125–132. – DOI: 10.1016/j.jfca.2006.04.010

59 Cheng V. J., Bekhit A. E. D. A., McConnell M., Mros S., Zhao J. Effect of extraction solvent, waste fraction and grape variety on the antimicrobial and antioxidant activities of extracts from wine residue from cool climate // Food Chemistry. – 2012. – Vol. 134, Iss. 1. – DOI: 10.1016/j.foodchem.2012.02.103

60 Fontana A. R., Antoniolli A., Bottini R. Grape pomace as a sustainable source of bioactive compounds: Extraction, characterization, and biotechnological applications of phenolics // Journal of Agricultural and Food Chemistry. – 2013. – Vol. 61, Iss. 38. – P. 8987–9003. – DOI: 10.1021/jf402586f

61 Plaza M., Santoyo S., Jaime L., García-Blairsy Reina G., Herrero M., Señoráns F. J., Ibáñez E. Screening for bioactive compounds from algae // Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis. – 2010. – Vol. 51, Iss. 2. – P. 450–455. – DOI: 10.1016/J.JPBA.2009.03.016

62 Tokuoka M., Sawamura N., Kobayashi K., Mizuno A. Simple metabolite extraction method for metabolic profiling of the solid-state fermentation of Aspergillus oryzae // Journal of Bioscience and Bioengineering. – 2010. – Vol. 110, Iss. 6. – P. 665–669. – DOI: 10.1016/J.JBIOSC.2010.07.002

63 Cacace J. E., Mazza G. Extraction of anthocyanins and other phenolics from black currants with sulfured water // Journal of Agricultural and Food Chemistry. – 2002. – Vol. 50, Iss. 21. – DOI: 10.1021/jf025614x

64 de Campos L. M. A. S., Leimann F. V., Pedrosa R. C., Ferreira S. R. S. Free radical scavenging of grape pomace extracts from Cabernet sauvingnon (Vitis vinifera) // Bioresource Technology. – 2008. – Vol. 99, Iss. 17. – DOI: 10.1016/j.biortech.2008.02.058

65 Hogan S., Canning C., Sun S., Sun X., Zhou K. Effects of grape pomace antioxidant extract on oxidative stress and inflammation in diet induced obese mice // Journal of Agricultural and Food Chemistry. – 2010. – Vol. 58, Iss. 21. – DOI: 10.1021/jf102759e

66 Wenzel J., Samaniego C. S., Wang L., Nelson L., Ketchum K., Ammerman M., Zand A. Superheated liquid and supercritical denatured ethanol extraction of antioxidants from crimson red grape stems // Food Science and Nutrition. – 2015. – Vol. 3, Iss. 6. – DOI: 10.1002/fsn3.246

67 Yilmaz E. E., Özvural E. B., Vural H. Extraction and identification of proanthocyanidins from grape seed (Vitis Vinifera) using supercritical carbon dioxide // The Journal of Supercritical Fluids. – 2011. – Vol. 55, Iss. 3. – P. 924–928. – DOI: 10.1016/J.SUPFLU.2010.10.046

68 Kallithraka S., Garcia-Viguera C., Bridle P., Bakker J. Survey of solvents for the extraction of grape seed phenolics // Phytochemical Analysis. – 1995. – Vol. 6, Iss. 5. – DOI: 10.1002/pca.2800060509

69 Pinelo M., Arnous A., Meyer A. S. Upgrading of grape skins: Significance of plant cell-wall structural components and extraction techniques for phenol release // Trends in Food Science and Technology. – 2006. – Vol. 17, Iss. 11. – DOI: 10.1016/j.tifs.2006.05.003

70 Lafka T. I., Sinanoglou V., Lazos E. S. On the extraction and antioxidant activity of phenolic compounds from winery wastes // Food Chemistry. – 2007. – Vol. 104, Iss. 3. – P. 1206–1214. – DOI: 10.1016/J.FOODCHEM.2007.01.068

71 Nawaz H., Shi J., Mittal G. S., Kakuda Y. Extraction of polyphenols from grape seeds and concentration by ultrafiltration // Separation and Purification Technology. – 2006. – Vol. 48, Iss. 2. – P. 176–181. – DOI: 10.1016/J.SEPPUR.2005.07.006

72 Moutinho J., Gouvinhas I., Domínguez-Perles R., Barros A. Optimization of the Extraction Methodology of Grape Pomace Polyphenols for Food Applications // Molecules. – 2023. – Vol. 28, Iss. 9. – DOI: 10.3390/molecules28093885

73 Aguilar T., Loyola C., de Bruijn J., Bustamante L., Vergara C., von Baer D., Mardones C., Serra I. Effect of thermomaceration and enzymatic maceration on phenolic compounds of grape must enriched by grape pomace, vine leaves and canes // European Food Research and Technology. – 2016. – Vol. 242, Iss. 7. – DOI: 10.1007/s00217-015-2619-3

74 Poblete J., Aranda M., Quispe-Fuentes I. Efficient Conditions of Enzyme-Assisted Extractions and Pressurized Liquids for Recovering Polyphenols with Antioxidant Capacity from Pisco Grape Pomace as a Sustainable Strategy // Molecules. – 2025. – Vol. 30, Iss. 14. – DOI: 10.3390/molecules30142977

75 Cascaes Teles A. S., Hidalgo Chávez D. W., Zarur Coelho M. A., Rosenthal A., Fortes Gottschalk L. M., Tonon R. V. Combination of enzyme-assisted extraction and high hydrostatic pressure for phenolic compounds recovery from grape pomace // Journal of Food Engineering. – 2020. – Vol. 288. – DOI: 10.1016/j.jfoodeng.2020.110128

76 Wang C., You Y., Huang W., Zhan J. Efficient recovery of procyanidins from grape residue by UAE-NADES and macroporous resin // Ultrasonics Sonochemistry. – 2025. – Vol. 119. – DOI: 10.1016/j.ultsonch.2025.107400

77 Garcia-Montalvo J., Garcia-Martín A., Bujan J. I., Santos Mazorra V. E., Cuesta P. Y., Bolivar J. M., Ladero M. Extraction of Antioxidants from Grape and Apple Pomace: Solvent Selection and Process Kinetics // Applied Sciences (Switzerland). – 2022. – Vol. 12, Iss. 10. – DOI: 10.3390/app12104901

78 Dai J., Mumper R. J. Plant phenolics: Extraction, analysis and their antioxidant and anticancer properties // Molecules. – 2010. – Vol. 15, Iss. 10. – DOI: 10.3390/molecules15107313

79 Nicoué E. É., Savard S., Belkacemi K. Anthocyanins in wild blueberries of Quebec: Extraction and identification // Journal of Agricultural and Food Chemistry. – 2007. – Vol. 55, Iss. 14. – DOI: 10.1021/jf0703304

80 Mildner-Szkudlarz S., Zawirska-Wojtasiak R., Gośliński M. Phenolic compounds from winemaking waste and its antioxidant activity towards oxidation of rapeseed oil // International Journal of Food Science and Technology. – 2010. – Vol. 45, Iss. 11. – DOI: 10.1111/j.1365-2621.2010.02397.x

81 Wang L., Weller C. L. Recent advances in extraction of nutraceuticals from plants // Trends in Food Science & Technology. – 2006. – Vol. 17, Iss. 6. – P. 300–312. – DOI: 10.1016/J.TIFS.2005.12.004

82 Pandu K., Joseph S. COMPARISONS AND LIMITATIONS OF BIOHYDROGEN PRODUCTION PROCESSES: A REVIEW // International Journal of Advances in Engineering & Technology. – 2012. – Vol. 2, Iss. 1. URL https://www.researchgate.net/publication/292124539_Comparisons_and_limitations_of_biohydrogen_production_processes_A_review

83 Ohta S. Molecular hydrogen is a novel antioxidant to efficiently reduce oxidative stress with potential for the improvement of mitochondrial diseases // Biochimica et Biophysica Acta - General Subjects. – 2012. – Vol. 1820, Iss. 5. – DOI: 10.1016/j.bbagen.2011.05.006

84 Cui W., Fang P., Zhu K., Mao Y., Gao C., Xie Y., Wang J., Shen W. Hydrogen-rich water confers plant tolerance to mercury toxicity in alfalfa seedlings // Ecotoxicology and Environmental Safety. – 2014. – Vol. 105, Iss. 1. – DOI: 10.1016/j.ecoenv.2014.04.009

85 Alwazeer D., Örs B. Reducing atmosphere drying as a novel drying technique for preserving the sensorial and nutritional notes of foods // Journal of Food Science and Technology. – 2019. – Vol. 56, Iss. 8. – DOI: 10.1007/s13197-019-03850-2

86 Galanakis C. M., Barba F. J., Prasad K. N. Cost and safety issues of emerging technologies against conventional techniques // Food Waste Recovery: Processing Technologies and Industrial Techniques. – 2015. – DOI: 10.1016/B978-0-12-800351-0.00014-6

87 Drosou C., Kyriakopoulou K., Bimpilas A., Tsimogiannis D., Krokida M. A comparative study on different extraction techniques to recover red grape pomace polyphenols from vinification byproducts // Industrial Crops and Products. – 2015. – Vol. 75. – P. 141–149. – DOI: 10.1016/J.INDCROP.2015.05.063

88 Li H., Chen B., Nie L., Yao S. Solvent effects on focused microwave assisted extraction of polyphenolic acids from Eucommia ulmodies // Phytochemical Analysis. – 2004. – Vol. 15, Iss. 5. – DOI: 10.1002/pca.783

89 Liyana-Pathirana C., Shahidi F. Optimization of extraction of phenolic compounds from wheat using response surface methodology // Food Chemistry. – 2005. – Vol. 93, Iss. 1. – P. 47–56. – DOI: 10.1016/J.FOODCHEM.2004.08.050

90 Vatai T., Škerget M., Knez, Ž. Extraction of phenolic compounds from elder berry and different grape marc varieties using organic solvents and/or supercritical carbon dioxide // Journal of Food Engineering. – 2009. – Vol. 90, Iss. 2. – P. 246–254. – DOI: 10.1016/J.JFOODENG.2008.06.028

91 Barba F. J., Zhu Z., Koubaa M., Sant'Ana A. S., Orlien V. Green alternative methods for the extraction of antioxidant bioactive compounds from winery wastes and by-products: A review // Trends in Food Science & Technology. – 2016. – Vol. 49. – P. 96–109. – DOI: 10.1016/J.TIFS.2016.01.006

92 Corrales M., García A. F., Butz P., Tauscher B. Extraction of anthocyanins from grape skins assisted by high hydrostatic pressure // Journal of Food Engineering. – 2009. – Vol. 90, Iss. 4. – DOI: 10.1016/j.jfoodeng.2008.07.003

93 Ignat I., Volf I., Popa V. I. A critical review of methods for characterisation of polyphenolic compounds in fruits and vegetables // Food Chemistry. – 2011. – Vol. 126, Iss. 4. – DOI: 10.1016/j.foodchem.2010.12.026

94 Galanakis C. M. Recovery of high added-value components from food wastes: Conventional, emerging technologies and commercialized applications // Trends in Food Science and Technology. – 2012. – Vol. 26, Iss. 2. – DOI: 10.1016/j.tifs.2012.03.003

95 Jayaprakasha G. K., Singh R. P., Sakariah K. K. Antioxidant activity of grape seed (Vitis vinifera) extracts on peroxidation models in vitro // Food Chemistry. – 2001. – Vol. 73, Iss. 3. – DOI: 10.1016/S0308-8146(00)00298-3

96 Louli V., Ragoussis N., Magoulas K. Recovery of phenolic antioxidants from wine industry by-products // Bioresource Technology. – 2004. – Vol. 92, Iss. 2. – P. 201–208. – DOI: 10.1016/j.biortech.2003.06.002

97 Makris D. P., Boskou G., Chiou A., Andrikopoulos N. K. An investigation on factors affecting recovery of antioxidant phenolics and anthocyanins from red grape (Vitis vinifera L.) pomace employing water/ethanol-based solutions // American Journal of Food Technology. – 2008. – Vol. 3, Iss. 3. – DOI: 10.3923/ajft.2008.164.173

98 Kammerer D., Claus A., Carle R., Schieber A. Polyphenol screening of pomace from red and white grape varieties (Vitis vinifera L.) by HPLC-DAD-MS/MS // Journal of Agricultural and Food Chemistry. – 2004. – Vol. 52, Iss. 14. – DOI: 10.1021/jf049613b

99 Yi C., Shi J., Kramer J., Xue S., Jiang Y., Zhang M., Ma Y., Pohorly J. Fatty acid composition and phenolic antioxidants of winemaking pomace powder // Food Chemistry. – 2009. – Vol. 114, Iss. 2. – P. 570–576. – DOI: 10.1016/J.FOODCHEM.2008.09.103

100 Ruberto G., Renda A., Daquino C., Amico V., Spatafora C., Tringali C., Tommasi N. De. Polyphenol constituents and antioxidant activity of grape pomace extracts from five Sicilian red grape cultivars // Food Chemistry. – 2007. – Vol. 100, Iss. 1. – P. 203–210. – DOI: 10.1016/J.FOODCHEM.2005.09.041

101 Amendola D., De Faveri D. M., Spigno G. Grape marc phenolics: Extraction kinetics, quality and stability of extracts // Journal of Food Engineering. – 2010. – Vol. 97, Iss. 3. – P. 384–392. – DOI: 10.1016/J.JFOODENG.2009.10.033

102 Rockenbach I. I., Gonzaga L. V., Rizelio V. M., Gonçalves A. E. de S. S., Genovese M. I., Fett R. Phenolic compounds and antioxidant activity of seed and skin extracts of red grape (Vitis vinifera and Vitis labrusca) pomace from Brazilian winemaking // Food Research International. – 2011. – Vol. 44, Iss. 4. – P. 897–901. – DOI: 10.1016/J.FOODRES.2011.01.049

103 Spigno G., Tramelli L., De Faveri D. M. Effects of extraction time, temperature and solvent on concentration and antioxidant activity of grape marc phenolics // Journal of Food Engineering. – 2007. – Vol. 81, Iss. 1. – P. 200–208. – DOI: 10.1016/J.JFOODENG.2006.10.021

104 Pinelo M., Rubilar M., Jerez M., Sineiro J., Núñez M. J. Effect of solvent, temperature, and solvent-to-solid ratio on the total phenolic content and antiradical activity of extracts from different components of grape pomace // Journal of Agricultural and Food Chemistry. – 2005. – Vol. 53, Iss. 6. – DOI: 10.1021/jf0488110

105 Llobera A., Cañellas J. Dietary fibre content and antioxidant activity of Manto Negro red grape (Vitis vinifera): pomace and stem // Food Chemistry. – 2007. – Vol. 101, Iss. 2. – P. 659–666. – DOI: 10.1016/J.FOODCHEM.2006.02.025

106 Robards K. Strategies for the determination of bioactive phenols in plants, fruit and vegetables // Journal of Chromatography A. – 2003. – Vol. 1000, Iss. 1–2. – P. 657–691. – DOI: 10.1016/S0021-9673(03)00058-X

107 Baiano A. Recovery of biomolecules from food wastes - A review // Molecules. – 2014. – Vol. 19, Iss. 9. – DOI: 10.3390/molecules190914821

108 Luque de Castro M. D., Priego-Capote F. Soxhlet extraction: Past and present panacea // Journal of Chromatography A. – 2010. – Vol. 1217, Iss. 16. – P. 2383–2389. – DOI: 10.1016/J.CHROMA.2009.11.027

109 Bimakr M., Rahman R. A., Taip F. S., Ganjloo A., Salleh L. M., Selamat J., Hamid A., Zaidul I. S. M. Comparison of different extraction methods for the extraction of major bioactive flavonoid compounds from spearmint (Mentha spicata L.) leaves // Food and Bioproducts Processing. – 2011. – Vol. 89, Iss. 1. – DOI: 10.1016/j.fbp.2010.03.002

110 Коничев А. С., Баурин П. В., Федоровский Н. Н., Марахова А. И., Якубович Л. М., Черникова М. А. Традиционные и современные методы экстракции биологически активных веществ из растительного сырья: перспективы, достоинства, недостатки // Вестник МГОУ. Серия «Естественные науки». – 2011. – Vol. 3.

111 Lainez-Cerón E., Jiménez-Munguía M. T., López-Malo A., Ramírez-Corona N. Effect of process variables on heating profiles and extraction mechanisms during hydrodistillation of eucalyptus essential oil // Heliyon. – 2021. – Vol. 7, Iss. 10. – DOI: 10.1016/j.heliyon.2021.e08234

112 Božović M., Navarra A., Garzoli S., Pepi F., Ragno R. Esential oils extraction: a 24-hour steam distillation systematic methodology // Natural Product Research. – 2017. – Vol. 31, Iss. 20. – DOI: 10.1080/14786419.2017.1309534

113 Chemat F., Fabiano-Tixier A. S., Vian M. A., Allaf T., Vorobiev E. Solvent-free extraction of food and natural products // TrAC - Trends in Analytical Chemistry. – 2015. – Vol. 71. – DOI: 10.1016/j.trac.2015.02.021

114 Ju Z. Y., Howard L. R. Subcritical water and sulfured water extraction of anthocyanins and other phenolics from dried red grape skin // Journal of Food Science. – 2005. – Vol. 70, Iss. 4. – DOI: 10.1111/j.1365-2621.2005.tb07202.x

115 Corrales M., Toepfl S., Butz P., Knorr D., Tauscher B. Extraction of anthocyanins from grape by-products assisted by ultrasonics, high hydrostatic pressure or pulsed electric fields: A comparison // Innovative Food Science & Emerging Technologies. – 2008. – Vol. 9, Iss. 1. – P. 85–91. – DOI: 10.1016/J.IFSET.2007.06.002

116 Vilkhu K., Mawson R., Simons L., Bates D. Applications and opportunities for ultrasound assisted extraction in the food industry - A review // Innovative Food Science and Emerging Technologies. – 2008. – Vol. 9, Iss. 2. – DOI: 10.1016/j.ifset.2007.04.014

117 Casazza A. A., Aliakbarian B., Mantegna S., Cravotto G., Perego P. Extraction of phenolics from Vitis vinifera wastes using non-conventional techniques // Journal of Food Engineering. – 2010. – Vol. 100, Iss. 1. – P. 50–55. – DOI: 10.1016/J.JFOODENG.2010.03.026

118 Novak I., Janeiro P., Seruga M., Oliveira-Brett A. M. Ultrasound extracted flavonoids from four varieties of Portuguese red grape skins determined by reverse-phase high-performance liquid chromatography with electrochemical detection // Analytica Chimica Acta. – 2008. – Vol. 630, Iss. 2. – P. 107–115. – DOI: 10.1016/J.ACA.2008.10.002

119 Ghafoor K., Choi Y. H., Jeon J. Y., Jo I. H. Optimization of ultrasound-assisted extraction of phenolic compounds, antioxidants, and anthocyanins from grape (Vitis vinifera) seeds // Journal of Agricultural and Food Chemistry. – 2009. – Vol. 57, Iss. 11. – DOI: 10.1021/jf9001439

120 Khan M. K., Abert-Vian M., Fabiano-Tixier A. S., Dangles O., Chemat F. Ultrasound-assisted extraction of polyphenols (flavanone glycosides) from orange (Citrus sinensis L.) peel // Food Chemistry. – 2010. – Vol. 119, Iss. 2. – DOI: 10.1016/j.foodchem.2009.08.046

121 Farid Chemat and Cravotto Giancarlo. Microwave Assisted Extraction for Bioactive Compounds (Theory and Practice) // Springer. – 2018. – Vol. 4, Iss. 1. https://doi.org/10.1007/978-1-4614-4830-3

122 Letellier M., Budzinski H. Microwave assisted extraction of organic compounds // Analusis. – 1999. – Vol. 27, Iss. 3. – DOI: 10.1051/analusis:1999116

123 Vivekananda Mandal, Yogesh Mohan, S. Hemalatha. Microwave Assisted Extraction-An Innovative and Promising Extraction Tool for Medicinal Plant Research | Paper | Microsoft Academic // Pharmacognosy Reviews. – 2007. – Vol. 1, Iss. 1.

124 Li Y., Skouroumounis G. K., Elsey G. M., Taylor D. K. Microwave-assistance provides very rapid and efficient extraction of grape seed polyphenols // Food Chemistry. – 2011. – Vol. 129, Iss. 2. – DOI: 10.1016/j.foodchem.2011.04.068

125 Pronyk C., Mazza G. Design and scale-up of pressurized fluid extractors for food and bioproducts // Journal of Food Engineering. – 2009. – Vol. 95, Iss. 2. – DOI: 10.1016/j.jfoodeng.2009.06.002

126 Teo C. C., Tan S. N., Yong J. W. H., Hew C. S., Ong E. S. Pressurized hot water extraction (PHWE) // Journal of Chromatography A. – 2010. – Vol. 1217, Iss. 16. – DOI: 10.1016/j.chroma.2009.12.050

127 Lorenzo R. A., Carro A. M., Alvarez-Lorenzo C., Concheiro A. To remove or not to remove? The challenge of extracting the template to make the cavities available in molecularly imprinted polymers (MIPs) // International Journal of Molecular Sciences. – 2011. – Vol. 12, Iss. 7. – DOI: 10.3390/ijms12074327

128 Richter B. E. Extraction of hydrocarbon contamination from soils using accelerated solvent extraction // Journal of Chromatography A. – 2000. – Vol. 874, Iss. 2. – DOI: 10.1016/S0021-9673(00)00073-X

129 Ramos L., Kristenson E. M., Brinkman U. A. T. Current use of pressurised liquid extraction and subcritical water extraction in environmental analysis // Journal of Chromatography A. – 2002. – Vol. 975, Iss. 1. – DOI: 10.1016/S0021-9673(02)01336-5

130 Richter B. E., Jones B. A., Ezzell J. L., Porter N. L., Avdalovic N., Pohl C. Accelerated solvent extraction: A technique for sample preparation // Analytical Chemistry. – 1996. – Vol. 68, Iss. 6. – DOI: 10.1021/ac9508199

131 Giergielewicz-Mozajska H., Dabrowski L., Namieśnik J. Accelerated solvent extraction (ASE) in the analysis of environmental solid samples - Some aspects of theory and practice // Critical Reviews in Analytical Chemistry. – 2001. – Vol. 31, Iss. 3. – DOI: 10.1080/20014091076712

132 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, Iss. 7. – DOI: 10.1016/j.trac.2010.03.014

133 Zuckerman H., Krasik Y. E., Felsteiner J. Inactivation of microorganisms using pulsed high-current underwater discharges // Innovative Food Science and Emerging Technologies. – 2002. – Vol. 3, Iss. 4. – DOI: 10.1016/S1466-8564(02)00052-8

134 Hofmann J., Weise T. H. G. G. Pulsed power technologies for commercial material reduction and crushing applications // Digest of Technical Papers-IEEE International Pulsed Power Conference. – 1997. – Vol. 1. – DOI: 10.1109/ppc.1997.679306

135 Sugiarto A. T., Sato M. Pulsed plasma processing of organic compounds in aqueous solution // Thin Solid Films. – 2001. – Vol. 386, Iss. 2. – P. 295–299. – DOI: 10.1016/S0040-6090(00)01669-2

136 Boussetta N., Lanoisellé J. L., Bedel-Cloutour C., Vorobiev E. Extraction of soluble matter from grape pomace by high voltage electrical discharges for polyphenol recovery: Effect of sulphur dioxide and thermal treatments // Journal of Food Engineering. – 2009. – Vol. 95, Iss. 1. – P. 192–198. – DOI: 10.1016/J.JFOODENG.2009.04.030

137 Raso J., Heinz V., Alvarez I., Toepfl S. Pulsed Electric Fields Technology for the Food Industry // Food Engineering Series. – 2022. DOI: https://doi.org/10.1007/978-3-030-70586-2

138 Zimmermann U., Pilwat G., Riemann F. Dielectric Breakdown of Cell Membranes // Biophysical Journal. – 1974. – Vol. 14, Iss. 11. – DOI: 10.1016/S0006-3495(74)85956-4

139 Lebovka N. I., Bazhal M. I., Vorobiev E. Pulsed electric field breakage of cellular tissues: Visualisation of percolative properties // Innovative Food Science and Emerging Technologies. – 2001. – Vol. 2, Iss. 2. – DOI: 10.1016/S1466-8564(01)00024-8

140 Vorobiev E., Lebovka N. I. Extraction of intercellular components by pulsed electric fields // Food Engineering Series. – 2006. – DOI: 10.1007/978-0-387-31122-7_6

141 Lima M., Heskitt B. F., Sastry S. K. Effect of frequency and wave form on the electrical conductivity-temperature profiles of turnip tissue // Journal of Food Process Engineering. – 1999. – Vol. 22, Iss. 1. – DOI: 10.1111/j.1745-4530.1999.tb00470.x

142 Vorobiev E., Lebovka N. Enhanced extraction from solid foods and biosuspensions by pulsed electrical energy // Food Engineering Reviews. – 2010. – Vol. 2, Iss. 2. – DOI: 10.1007/s12393-010-9021-5

143 Ghafoor K., AL-Juhaimi F. Y., Choi Y. H. Supercritical Fluid Extraction of Phenolic Compounds and Antioxidants from Grape (Vitis labrusca B.) Seeds // Plant Foods for Human Nutrition. – 2012. – Vol. 67, Iss. 4. – DOI: 10.1007/s11130-012-0313-1

144 Savage P. E., Gopalan S., Mizan T. I., Martino C. J., Brock E. E. Reactions at supercritical conditions: Applications and fundamentals // AIChE Journal. – 1995. – Vol. 41, Iss. 7. – DOI: 10.1002/aic.690410712

145 Babovic N., Djilas S., Jadranin M., Vajs V., Ivanovic J., Petrovic S., Zizovic I. Supercritical carbon dioxide extraction of antioxidant fractions from selected Lamiaceae herbs and their antioxidant capacity // Innovative Food Science and Emerging Technologies. – 2010. – Vol. 11, Iss. 1. – DOI: 10.1016/j.ifset.2009.08.013

146 Salgin U. Extraction of jojoba seed oil using supercritical CO2+ethanol mixture in green and high-tech separation process // Journal of Supercritical Fluids. – 2007. – Vol. 39, Iss. 3. – DOI: 10.1016/j.supflu.2006.03.013

147 Cai Y., Yu Y., Duan G., Li Y. Study on infrared-assisted extraction coupled with high performance liquid chromatography (HPLC) for determination of catechin, epicatechin, and procyanidin B2 in grape seeds // Food Chemistry. – 2011. – Vol. 127, Iss. 4. – DOI: 10.1016/j.foodchem.2011.02.026

148 Chen Y., Duan G., Xie M., Chen B., Li Y. Infrared-assisted extraction coupled with high-performance liquid chromatography for simultaneous determination of eight active compounds in Radix Salviae miltiorrhizae // Journal of Separation Science. – 2010. – Vol. 33, Iss. 17–18. – DOI: 10.1002/jssc.201000234

149 Puri M., Sharma D., Barrow C. J. Enzyme-assisted extraction of bioactives from plants // Trends in Biotechnology. – 2012. – Vol. 30, Iss. 1. – DOI: 10.1016/j.tibtech.2011.06.014

150 Tomaz I., Maslov L., Stupić D., Preiner D., Ašperger D., Kontić J. K. Recovery of flavonoids from grape skins by enzyme-assisted extraction // Separation Science and Technology (Philadelphia). – 2016. – Vol. 51, Iss. 2. – DOI: 10.1080/01496395.2015.1085881

151 Sowbhagya H. B., Chitra V. N. Enzyme-assisted extraction of flavorings and colorants from plant materials // Critical Reviews in Food Science and Nutrition. – 2010. – Vol. 50, Iss. 2. – DOI: 10.1080/10408390802248775

152 Alwazeer D., Elnasanelkasim M. A., Çiğdem A., Engin T., LeBaron T. W. Incorporation of molecular hydrogen into solvents increases the extraction efficiency of phenolics, flavonoids, anthocyanins, and antioxidants: the case of lemon peels // Frontiers in Sustainable Food Systems. – 2023. – Vol. 7. – DOI: 10.3389/fsufs.2023.1223027

153 Ю.И. Шишацкий Е. И. Перспективные типы экстракционного оборудования // ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный университет инженерных технологий». – 2012. – P. 339–352.

154 Шегельман И. Р., Васильев А. С. ЭКСТРАКТОР ДЛЯ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ. – 2018.

155 Авакянц С.П., Черепин С.А., Даурова Е.А., Толкачев В.А., Аксенов А.А. Экстрактор для виноградных выжимок. – 1990.

156 Лабораторный аппарат непрерывной экстракции (модифицированный экстрактор Сокслета) по патенту JP2011189259A Китай.

157 Кошевой Е. П., Боровский А. Б., Блягоз Х. Р. CO2 экстрактор. – 2002.

158 United States Patent (19) Paré 54). Microwave-Assisted Extraction From Materals Containing Organic Matter.

159 Llp C., Wootton T. A., O J. P. (12) United States Patent (c)(1), (2), (4) Date: (30) Foreign Application Priority Data Primary Examiner-Anthony Weier (74) Attorney, Agent, or Firm-Honigman Miller Schwartz. – 2013.

160 Llp F. Backpresssure regulator Oven Preheating coil Collection tube Extraction cell. – 2003.

161 Баядилова А. А., Абдилова Г. Б., Бекбаев К. С., Байчиева К. С., Арын А. Б. Молекулярлық сутектің жүзім қабығынан биоактивті заттардың бөлінуіне әсері // Mechanics and technologies. – 2026. – № 2. – Б. 137–146. – DOI: 10.55956/GDRW6729

162 Alwazeer D., Karaogul E., Al Çiçek S., Ugurtay A., Çiğdem A., Engin T., Bekbayev K., Abdilova G., Bolkenov B., Orynbekov D. A novel hydrogen-incorporated carbon dioxide supercritical system for extracting phytochemicals from grape peels: Response surface methodology–based modeling and optimization // Results in Engineering. – 2026. – Vol. 29. – P. 109142. – DOI: 10.1016/J.RINENG.2026.109142

163 Karaogul E., Al Çiçek S., Uğurtay A., Engin T., Çiğdem A., Alwazeer D., Bayadilova A., Bekbayeva R., Orynbekov D., Bekbayev K. Optimizing supercritical CO2 extraction of phytochemicals from grape peels using response surface technology: Modeling, characterization, and antioxidant potential // Applied Food Research. – 2026. – Vol. 6, Iss. 1. – P. 101579. – DOI: 10.1016/J.AFRES.2025.101579

ҚОСЫМША А

Қазақстан Республикасының өнертабысқа патентін беруге өтінімі

Дата поступления 09.10.2026	(85) Дата перевода международной заявки на национальную фазу	(21) Регистрационный № 2026/1111.1	(22) Дата подачи 09.10.2026

☐ (86) регистрационный номер международной заявки и дата международной подачи, установленные получающим ведомством

☐ (87) номер и дата международной публикации международной заявки

☐ (96) номер европейской заявки и дата подачи заявки, установленные получающим ведомством

☐ (97) номер и дата публикации европейской заявки

ЗАЯВЛЕНИЕ
о выдаче патента
Республики Казахстан на изобретение

Предоставляя указанные ниже документы, прошу (просим) выдать патент Республики Казахстан на изобретение на имя заявителя(ей)

(71) Заявитель(и):

1. БЕКБАЕВ КАЙРАТ СЕРИКЖАНОВИЧ (мкрн Карагайлы, дом 58, кв. 19, Семей, 071400)

(указывается полное имя или наименование и местожительство или местонахождение. Данные о местожительстве авторов-заявителей приводятся в графе, рядом с графой с кодом (72))

Код страны по стандарту ВОИС ST.3 (если он установлен)

KZ

Заполняется только при испрашивании приоритета по дате, более ранней, чем дата подачи заявки в РГП «Национальный институт интеллектуальной собственности»

Прошу (просим) установить приоритет изобретения по дате:

☐ подачи первой(ых) заявки(ок) в государстве-участнике Парижской конвенции (пунктом 2 статьи 20 Закона)

☐ подачи более ранней заявки в РГП «Национальный институт интеллектуальной собственности» в соответствии с пунктом 4 статьи 20 Закона

☐ подачи первоначальной заявки в РГП «Национальный институт интеллектуальной собственности» в соответствии с пунктом 5 статьи 20 Закона

☐ приоритета первоначальной заявки (пунктом 5 статьи 20 Закона)

☐ поступления дополнительных материалов к более ранней заявке (пунктом 3 статьи 20 Закона)

(31) № первой, более ранней, первоначальной заявки	(32) Дата испрашиваемого приоритета	(33) Код страны подачи по ST.3 (при испрашивании конвенционного приоритета)

(54) Название изобретения

Установка для экстракции биоактивных соединений из растительного сырья с двухэтапной подачей молекулярного водорода

Өсімдік шикізатынан биоактивті қосылыстарды молекулалық сутекті екі кезеңді беру арқылы экстракциялауға арналған қондырғы

Адрес для переписки (полный почтовый адрес и имя адресата)

БЕКБАЕВ КАЙРАТ СЕРИКЖАНОВИЧ, мкрн Карагайлы, дом 58, кв. 19, Семей, Республика Казахстан, 071400

Телефон:	Мобильный тел.	Факс:	Адрес электронной почты
+77025204479			k.bekbaev80@gmail.com

(74) Патентный поверенный (полное имя, регистрационный номер) или представитель заявителя(ей) (полное имя или наименование)

Электронная подача

Перечень прилагаемых документов	Количество листов в 1 экземпляре	Количество экземпляров	
☐ приложение к заявлению			
☑ описание изобретения	6	1	
☑ формула изобретения	1	1	
☐ чертеж(и) и иные материалы			
☑ реферат	1	1	
☑ документ об оплате подачи заявки	1	1	
☐ документ, подтверждающий наличие оснований для уменьшения размера оплаты			(место для штампа РГП «Национальный институт интеллектуальной собственности»)
☐ копия(и) первой(ых) заявки(ок) (при испрашивании конвенционного приоритета)			
☐ документы заявки на иностранном языке			
☐ доверенность, удостоверяющая полномочия патентного поверенного или представителя			
☐ другой документ (указать)			

№ фигуры чертежей, предлагаемой для публикации с формулой(рефератом)

(72) Автор(ы) (указывается полное имя)	Полный почтовый адрес местожительства, включая наименование страны и ее код по стандарту ВОИС ST.3, если он установлен
1. Бекбаев Кайрат Серикжанович	мкрн Карагайлы, дом 58, кв. 19, Семей, KZ, 071400
2. Абдилова Галия Бекеновна	ул. Физкультурная 9/1, кв. 44, Семей, KZ, 071412
3. Бекбаева Роза Серикжановна	ул. Би боранбая 47, кв.40, Семей, KZ, 071412
4. Толеугазыкызы Акерке	ул. Т.Жургенова 27/1, кв 240, Астана, KZ, 010000
5. Болкенов Бакытжан Тургазыевич	мкрн Карагайлы, дом 26, кв. 24, Семей, KZ, 071400
6. Баядилова Асыл АргынгазыевнаСемей	ул. 1-ая Степная 144 кв 2, Семей, KZ, 071412
7. Мелісова Ақнұр Асхатқызы	Каркаралинская 11, кв 36, Семей, KZ, 071400
8. Данияров Аяулым Ермекқызы	ул. Докучаева 34б, кв. 29, Семей, KZ, 071411
9. Жаппаров Перизат Ахатаевич	15 микрорайон 22 дом, кв 86, Семей, KZ, 071410

Я (мы)
прошу (просим) не упоминать меня (нас) как автора(ов) при публикации сведений о выдаче патента на изобретение

Подпись(и) автора(ов):

Согласен на использование сведений, составляющих охраняемую законом тайну, содержащуюся в информационных системах

Подпись
09.10.2026

Подписано с помощью ЭЦП. БЕКБАЕВ КАЙРАТ
Роль (Заявитель, Автор)

Подпись(и) заявителя(ей), (при подписании от имени юридического лица подпись руководителя скрепляется печатью)

Электронная подача

Электронная подача

Документ сформирован на основании подписанных ЭЦП данных

ФИО	Роль	Дата подписания	Срок действия ЭЦП	Кем выдан
БЕКБАЕВ КАЙРАТ	Заявитель	2026-10-09 21:42:25	2027-03-26 14:49:39	ҰЛТТЫҚ КУӘЛАНДЫРУШЫ ОРТАЛЫҚ (GOST) 2022, KZ

ҚОСЫМША Б

«Өсімдік шикізатынан сығынды алу тәсілі» пайдалы моделіне № 11184 патенті



ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ

РЕСПУБЛИКА КАЗАХСТАН

REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

ПАТЕНТ
PATENT

№ 11184

ПАЙДАЛЫ МОДЕЛЬГЕ / НА ПОЛЕЗНУЮ МОДЕЛЬ / FOR UTILITY MODEL

(21) 2025/1115.2

(22) 24.07.2025

(45) 19.09.2025

(54) ӨСІМДІК ШИКІЗАТЫНАН СЫҒЫНДЫ АЛУ ТӘСІЛІ
СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ЭКСТРАКТА ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ
METHOD OF PRODUCTION OF AN EXTRACT FROM PLANT RAW MATERIAL

(73) «Шәкәрім университеті» коммерциялық емес акционерлік қоғамы (KZ)
Некоммерческое акционерное общество «Шәкәрім Университет» (KZ)
Non-profit joint-stock company «Shakarim University» (KZ)

(72) Бекбаев Кайрат Серикжанович (KZ)
Төлеуғазықызы Ақерке (KZ)
Болкенов Бакытжан Тургазыевич (KZ)
Бекбаева Роза Серикжановна (KZ)
Баядилова Асыл Аргынгазыевна (KZ)

Bekbayev Kairat Serikzhanovich (KZ)
Toleugazykyzy Akerke (KZ)
Bolkenov Bakytzhan Turgazyevich (KZ)
Bekbayeva Roza Serikzhanovna (KZ)
Bayadilova Asyl Argyngazyevna (KZ)

ЭЦҚ қол қойылды
Подписано ЭЦП
Signed with EDS

С. Ахметов
С. Ахметов
S. Akhmetov

«Ұлттық зияткерлік меншік институты» РМК директоры
Директор РГП «Национальный институт интеллектуальной собственности»
Director of the «National Institute of Intellectual Property» RSE

ҚОСЫМША В

Экстракциялау қондырғысының конструкциялық есептеулері

Беріктікке есептеу жүргізудің алдында жабдықты дайындаудың технологиялық ерекшеліктерін, пайдалану жағдайларын, механикалық беріктігін және химиялық төзімділігін ескере отырып, конструкциялық материал таңдалады.

Әзірленген экстракциялық камераның корпусы МЕМСТ 5632-72 бойынша 10Х17Н13М2Т маркалы коррозияға төзімді болаттан жасалған. Жабдық ішкі артық қысымды реттеу жағдайында молекулалық сутекті пайдалана отырып, өсімдік шикізатынан биобелсенді компоненттерді экстракциялаудың мерзімді әрекетті процесін жүргізуге арналған. Экстрагент ретінде этил спиртінің 70%-дық сулы ерітіндісі қолданылады.

Цилиндрлік ұяшық қабырғасының қалыңдығын есептеу кезінде коррозияға арналған қосымша қалыңдық ескеріледі және ол келесі формула бойынша анықталады:

$$С_к = П\tau_а, \quad (Б.1)$$

мұнда, $\tau_а$ – қондырғының амортизациялық қызмет ету мерзімі, жыл;

П – коррозиялық өтімділік, мм/жыл.

Цилиндрлік ұяшық қабырғасының қалыңдығын есептеу. Әзірленген экстракциялық камераның негізгі конструкциялық элементі 10Х17Н13М2Т маркалы коррозияға төзімді болаттан жасалған цилиндрлік ұяшық болып табылады. Қабырға қалыңдығын есептеу молекулалық сутектің ішкі артық қысымы кезінде МЕМСТ 34233.2-2017 стандартына сәйкес жүргізіледі.

Бастапқы деректер: ұяшықтың ішкі диаметрі D=90 мм; цилиндрлік бөлігінің биіктігі H=200 мм; жұмыс кезіндегі артық қысым P=0,5 МПа; температура t=35 °С.

Цилиндрлік ұяшық қабырғасының есептік қалыңдығы келесі формула бойынша анықталады

$$s_p = \frac{pD}{2[\sigma]\varphi - p} \quad (Б.2)$$

где, s_p – ұяшық қабырғасының есептік қалыңдығы, мм;

D – ұяшықтың ішкі диаметрі, мм;

$[\sigma]$ – ұяшық материалы үшін созылу кезіндегі рұқсат етілетін кернеу, МН/м².

φ – беріктік коэффициенті;

p – ішкі артық қысым, Мпа.

10Х17Н13М2Т маркалы болат үшін МЕМСТ 34233.1-2017 стандартының А.3-кестесі бойынша (кестелік мәндер нақты дайындама түріне қолдануға жарамды болған жағдайда) келесі мәндер қабылданады:

$$[\sigma]_{20} = 184 \text{ МПа және } [\sigma]_{100} = 174 \text{ МПа.} \quad \text{(Б.3)}$$

35 °С температурадағы сызықтық интерполяция:

$$[\sigma]35 = 184 - \frac{184-174}{100-20} \cdot (35 - 20) = 182{,}125 \text{ МПа} \quad \text{(Б.4)}$$

0,5 МПа дәлдікке дейін төмен қарай дөңгелектегеннен кейін:

$$[\sigma]_{35} = 182{,}0 \text{ МПа.}$$

Жіксіз бөлік үшінφ = 1,0.

Бастапқы шамаларды формулаға қою:

$$s_p = \frac{0{,}5 \cdot 90}{2 \cdot 182 \cdot 1{,}0 - 0{,}5} = 0{,}1238 \text{ мм} \approx 0{,}124 \text{ мм}$$

Қабырғаның қажетті орындау қалыңдығы \(c\) жиынтық қосымша қалыңдығын ескере отырып, келесі өрнек бойынша анықталады:

$$s \geq s_p + c \ , \quad \text{(Б.5)}$$

мұнда, s_p – қабырғаның есептік қалыңдығы, мм;

c – есептік қалыңдыққа қосылатын жиынтық қосымша қалыңдық, мм;

s – қабырғаның орындау қалыңдығы, мм.

Мәндерді қою:

$$s \geq 0{,}124 + c \text{ мм}$$

Кейінгі конструкциялық есептеу үшін қабырғасының қабылданған қалыңдығы s=7 мм болатын цилиндрлік ұяшық қарастырылады. Қабырғаның қабылданған қалыңдығы ішкі артық қысым кезіндегі беріктік шарты бойынша анықталған есептік мәнмен салыстырылады.

Қабырғаның қабылданған қалыңдығының ішкі диаметрге қатынасы:

$$\frac{s}{D} = \frac{7}{90} = 0{,}0778 < 0{,}1$$

Тегіс ұяшық үшін рұқсат етілетін ішкі артық қысым келесі формула бойынша анықталады:

$$P = \frac{2 \cdot [\sigma] \cdot \varphi \cdot (s - c)}{D + (s - c)} \quad \text{(Б.6)}$$

$$P = \frac{2 \cdot 182 \cdot 1{,}0 \cdot (7 - c)}{90 + (7 - c)} = \frac{364 \cdot (7 - c)}{97 - c} \text{ МПа} = \frac{364 \cdot (7 - c)}{97 - c} \text{ МПа}$$

Цилиндрлік жұмыс камерасының көлемі келесі формула бойынша анықталады:

$$V = \frac{\pi D^2 \text{H}}{4}, \quad \text{(Б.7)}$$

мұнда, V – камераның геометриялық көлемі, мм³;

D – камераның ішкі диаметрі, мм;

H – камераның ішкі биіктігі, мм.

$$V = \frac{3{,}1416D^2 \cdot 90^2 200}{4} = 1272348 \text{мм}^3$$

$$V \approx 1{,}27 \text{ л}$$

Әзірленген герметикалық экстракциялық камераның төменгі түбі жазық пішінде орындалған және цилиндрлік корпуспен дәнекерленген жік арқылы біріктірілген. Түптің материалы – МЕМСТ 5632-72 бойынша 10Х17Н13М2Т маркалы коррозияға төзімді болат.

Бастапқы деректер: цилиндрлік корпустың ішкі диаметрі D=90 мм; қысым Р=0,5 МПа; температура t=35 °С.

Жазық түптің есептік қалыңдығын анықтау формуласы:

$$s_1\text{p} = K \cdot K_0 \cdot D\text{p} \cdot \sqrt{p \,/\, ([\sigma] \cdot \varphi)} \quad \text{(Б.8)}$$

мұнда, s_1 – түптің орындау қалыңдығы, мм;

s_{1p} – қосымша қалыңдықтарсыз есептік қалыңдық, мм;

c – нормативтік жиынтық қосымша қалыңдық, мм;

D_p – түптің есептік диаметрі, мм;

K – МЕМСТ 34233.2-2017 стандартының 4-кестесі бойынша бекіту коэффициенті;

K_0 – тесіктер әсерінен әлсіреу коэффициенті;

φ – тиісті элементтің беріктік коэффициенті.

Тесіктері жоқ түп үшін K_0=1. Есептік диаметрі 90 мм болған жағдайда:

$$s_1\text{p} = K \cdot 1{,}0 \cdot 90 \cdot \sqrt{\frac{0{,}5}{182 \cdot 1}}$$

$$s_1\text{p} = 4{,}7173 \cdot K, \text{мм}$$

Рұқсат етілетін қысымды тексеру есебі МЕМСТ 34233.2-2017 стандартының (75) формуласы бойынша орындалады:

$$\text{P} = (\frac{s_1 - c}{K \cdot K_0 \cdot D\text{p}})^2 \cdot [\sigma] \cdot \varphi \qquad \text{(Б.9)}$$

K_0=1,0, Dp=90 мм, [σ]=182,0 МПа және φ=1,0 болған жағдайда:

$$\text{P} = 182{,}0 \cdot (\frac{s_1 - c}{90 \cdot K})^2, \text{МПа}$$

Формулалардың қолданылу аймағы МЕМСТ 34233.2-2017 стандартының 7.1-тармағы бойынша тексеріледі. Атап айтқанда, (s_1-c)/D_p>0,11 болған жағдайда K_p түзету коэффициентін ескере отырып, қосымша тексеру жүргізіледі. Мұндай тексеруге дейін дәнекерленген қосылыстың өлшемдері мен K коэффициентінің мәні анықталады.

Есептеу нәтижесі. p=0,5 МПа қысым кезінде жазық төменгі түп үшін қосымша қалыңдықтарды есепке алмағанда ең аз есептік қалыңдықтың s_{1p}=4,7173K мм тәуелділігі алынды.

Экстракциялық камераның алынбалы қақпағы мен қамытты қосылысын есептеу. Экстракциялық камераның алынбалы қақпағы 10Х17Н13М2Т маркалы болаттан жасалған және дәнекерленген мойынға жылдам алынатын қамыт арқылы бекітіледі. Герметикалығы сақиналы тығыздағыш элемент арқылы қамтамасыз етіледі. Есептік сұлба қамытты қосылысқа сәйкес келеді.

Камераның көлденең қимасы проекциясының ауданы келесі формула бойынша есептеледі:

$$A = \frac{\pi D^2}{4} \qquad \text{(Б.10)}$$

мұнда, *A* –көлденең қиманың ауданы, м²;

D – камераның ішкі диаметрі, м.

$$A = \frac{3{,}1416 \cdot 0{,}090^2}{4} = 0{,}006362 \text{ м}^2$$

Есептік көлденең қимаға ішкі артық қысым әсерінен түсетін күш келесі өрнек бойынша анықталады:

$$F = pA = \frac{p\pi D^2}{4} \qquad \text{(Б.11)}$$

мұнда, *F* – қысым әсерінен туындайтын күш, Н;

P – артық қысым, Па.

$$F = \frac{0{,}5 \cdot 10^6 \cdot 3{,}1416 \cdot 0{,}090^2}{4} = 3181\ \text{Н} \approx 3{,}18\ \text{кН}$$

Демек, 0,5 МПа артық қысым кезінде диаметрі 90 мм дөңгелек қимаға әсер ететін есептік күш 3,18 кН құрайды.

Қамытты қосылыс үшін герметизацияның тиімді диаметрі $D_у$ бойынша ажыратушы күш келесі формуламен анықталады:

$$Fу = \frac{p\pi Dу^2}{4} \qquad (Б.12)$$

мұнда, $D_у$ – тығыздағыштың тиімді диаметрі, м.

Қамытты қосылыстың толық қысу күші қысым әсерінен туындайтын күш пен тығыздағышты алдын ала қысу күшін қамтиды

:

$$Fпр \geq Fу + Fупл \qquad (Б.13)$$

мұнда, $F_{пр}$ – қосылыстың қысу күші, Н;

$F_{упл}$ – тығыздағыш элементті алдын ала қысу күші, Н.

Жоғарғы тораптың конструкциясы технологиялық штуцерлері бар жазық алынбалы қақпақты, дәнекерленген профильді мойынды, сақиналы тығыздағышты және жылдам алынатын қамытты қамтиды. Бұл конструкция үшін болтты фланецтік қосылыстардың есептік қатынастары қолданылмайды.

Есептеу нәтижесі: камераның ішкі көлденең қимасының ауданы 0,006362 м², ал артық қысым әсерінен туындайтын күш 3181 Н (3,18 кН) құрайды.

ҚОСЫМША Г

Ғылыми тағылымдамадан өту туралы сертификаты



ҚОСЫМША Д

Диссертациялық зерттеу нәтижелерін өндірістік апробациялау актісі

«УТВЕРЖДАЮ»
Директор научно-исследовательского
института пищевой безопасности
АО «Алматинский технологический
университет»
_____ Ж.С. Набиева
«08» 07 2026 г.

АКТ ПРОМЫШЛЕННОЙ АПРОБАЦИИ

Комиссия в составе: заведующего научно-исследовательской лабораторией по определению качества и безопасности продовольственных продуктов в АО «Алматинский технологический университет», А.Самадун; ассоциированного профессора кафедры «Биоинженерные системы» НАО «Шәкәрім университет», к.т.н. Г.Б. Абдиловой; ассоциированного профессора-исследователя кафедры «Биоинженерные системы» НАО «Шәкәрім университет», к.т.н. К.С. Бекбаева; докторанта образовательной программы 8D07101 – «Технологические машины и оборудование» А.А. Баядиловой, составили настоящий акт о том, что в рамках научно-исследовательской работы на тему «Повышение эффективности экстракционной установки на основе разработки режимов извлечения ценных компонентов из виноградных отходов» на базе научно-исследовательского института пищевой безопасности АО «Алматинский технологический университет» была проведена производственная апробация разработанной экстракционной установки, предназначенной для извлечения ценных биологически активных компонентов из виноградной кожуры с применением молекулярного водорода.

В качестве сырья использовали подготовленную виноградную кожуру. Экстрагент – 70 %-ный этанол. Соотношение сырья и экстрагента составляло 1:20.

Предварительное насыщение жидкого экстрагента молекулярным водородом осуществляли в отдельной емкости методом барботирования в течение 5 мин при расходе газа 1 л/мин. После завершения барботирования экстрагент совместно с растительным сырьем помещали в рабочую камеру, которую герметично закрывали. Затем посредством распределительного газового узла подачу молекулярного водорода переключали на экстракционную камеру и создавали рабочее давление 5×10^5 Па. По достижении заданного давления подачу водорода прекращали. Экстракцию проводили при температуре 35 °С с перемешиванием при частоте 210 об/мин в течение 30 мин.

Проведенная апробация показала, что конструкция установки обеспечивает герметичность рабочей камеры, поддержание заданного давления и температуры, равномерное перемешивание экстракционной смеси и воспроизводимость технологического режима. При установленном режиме получены максимальные для проведенной серии экспериментов значения содержания целевых компонентов: общие полифенолы (TPC) – 2,04 мг GAE/г, флавоноиды (TFC) – 0,68 мг QE/г и мономерные антоцианы (TMA) – 263,61 мг C3G/г.

Таблица 1. Технические и технологические показатели разработанной экстракционной установки

Наименование показателя	Характеристика и технические показатели
Тип установки	Периодического действия, герметичная
Внутренний диаметр рабочей камеры, мм	90
Высота цилиндрической части рабочей камеры, мм	200
Геометрический объем камеры, л	≈ 1,27
Рабочий объем камеры, л	≈ 0,50
Разовая загрузка виноградной кожуры, кг	0,015
Соотношение сырье : экстрагент	1 : 20
Расчетная производительность по сырью, кг/ч*	до 0,03
Рабочее давление водорода, МПа	0,5
Температура экстракции, °С	35
Продолжительность экстракции, мин	30
Барботирование водородом	5 мин при расходе 1 л/мин
Частота вращения мешалки, об/мин	210
Экстрагент	70 % этанол
Материал рабочей камеры	Коррозионностойкая сталь 10Х17Н13М2Т

* *Расчетная производительность определена по разовой загрузке 0,015 кг и продолжительности основной стадии экстракции 30 мин, без учета операций загрузки, герметизации, сброса давления, выгрузки и промывки.*

По результатам апробации комиссия отмечает, что разработанная экстракционная установка обеспечивает проведение процесса извлечения ценных компонентов из виноградной кожуры при контролируемых параметрах давления, температуры, продолжительности и интенсивности перемешивания.

Применение молекулярного водорода при рабочем давлении 0,5 МПа в сочетании с установленным температурно-временным режимом позволяет

проводить экстракцию в герметичной системе и получать экстракты с высоким содержанием полифенольных соединений и антоцианов.

Разработанная установка может быть рекомендована для проведения научно-исследовательских и опытно-промышленных работ по переработке виноградных отходов с последующим масштабированием конструкции при сохранении установленных рациональных технологических режимов.

Заведующий научно-исследовательской лаборатории по определению качества и безопасности продовольственных продуктов в АО «Алматинский технологический университет»		А. Самадун
Ассоц. профессор кафедры «Биоинженерные системы» НАО «Шәкәрім университет»		Г.Б. Абдилова
Ассоц. профессор-исследователь кафедры «Биоинженерные системы» НАО «Шәкәрім университет»		К.С. Бекбаев
Докторант кафедры «Биоинженерные системы» НАО «Шәкәрім университет»		А.А. Баядилова

Жүзім қабығынан биобелсенді компоненттерді экстракциялау әдісін әзірлеу және сынақтан өткізу актісі

УНИВЕРСИТЕТ ИГДЫР

Центр разработки, внедрения и исследования инновационных технологий пищевых продуктов

IGDIR UNIVERISTY

Innovative Food Technologies Development, Application, and Research Center

City of Iğdır, Turkey, 76000 Suveren, Şehit Bülent Yurtseven Campus, Phone: +90476 223 0010, E-Mail: info@igdir.edu.tr

ACT on Development and Testing

14.05.2025

We, the undersigned:

1. Duried Alwazeer, Lead researcher
2. Enes Kavrut, Senior researcher
3. Bulut Menekse, Senior researcher
4. Ayhan Cigdem, PhD
5. Tunahan Engin, PhD
6. Bekbayev Kairat, Program leader
7. Toleugazykyzy Akerke, Lead researcher
8. Bayadilova Assyl, Junior researcher
9. Daniyarova Ayaulym, Junior researcher

hereby confirm that within the framework of project BR24992914, titled "Comprehensive biotechnological solutions for the production of value-added products aimed at increasing the value of lignocellulosic by-products", research was conducted from April 14, 2025 to May 13, 2025 at Iğdır University, Republic of Türkiye. The research focused on the analysis of grape peel samples to determine the content and composition of phytochemical compounds extracted using hydrogen-enriched acidified solvents.

Testing Methods

In this experimental study, several solvents (distilled water, methanol, ethanol) and an acidic medium (HCl) were used to extract phenolic compounds from grape peel. To evaluate the extraction efficiency, various processing methods were applied and their effects were comparatively assessed. The sequence of grape peel processing steps is shown in Figure 1.

Grape peel was used as the primary raw material. Freshly harvested grapes were processed using a juicer, after which the peel and seeds were mechanically separated from the juice. The collected peel was subjected to lyophilization at –80 °C for 120 hours. After drying, the samples were sealed in vacuum bags and stored in a state suitable for further use (Figure 2).

Raw Material Processing

In this study, three different solvents were used: distilled water, methanol, and ethanol. During the experimental stage, the following treatment variants were prepared based on each solvent system:

- 1 g of ground raw material + 20 mL of solvent (distilled water, methanol, or ethanol);
- 1 g of ground raw material + 20 mL of solvent, followed by hydrogen (H_2) bubbling for 5 minutes;
- 1 g of ground raw material + 20 mL of solvent + 100 µL of hydrochloric acid (HCl);

- 1 g of ground raw material + 20 mL of solvent + 100 µL of HCl, followed by hydrogen (H_2) bubbling for 5 minutes.
  Hydrogen was introduced directly into glass vials with screw caps (Figure 3).

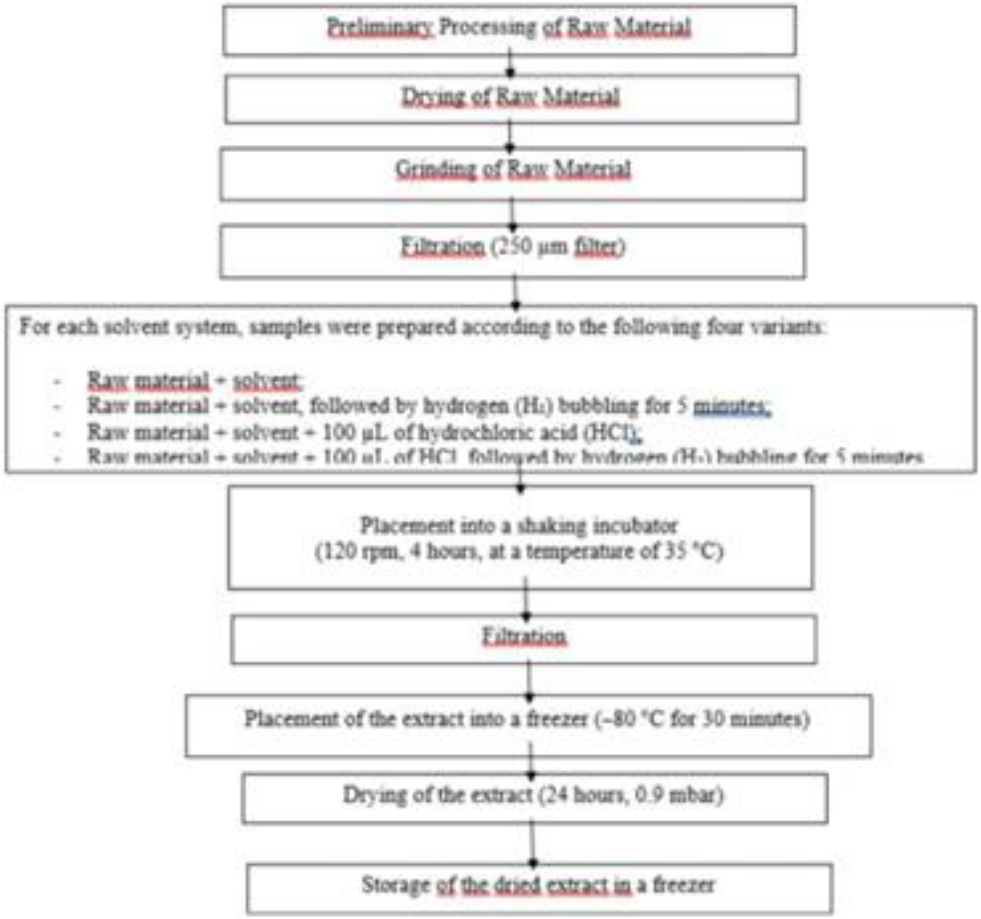
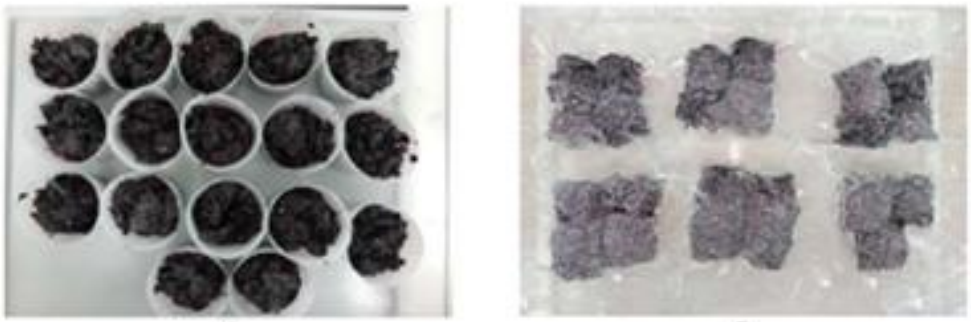


Figure 1. Sequence of grape peel processing steps



а) б)

Figure 2. Grape peel: (a) before drying; (b) after drying



Figure 3. Hydrogen enrichment

All samples obtained from grape peel were processed using a unified extraction scheme. The differences lay only in the stages of hydrogen addition and the use of hydrochloric acid.

The dried grape peel was preliminarily ground using a specialized grinder (Figure 4). This operation facilitated better solvent penetration into the plant matrix and improved the efficiency of the extraction process.



Figure 4. Raw Material Grinding

To obtain a uniform particle size, the resulting powder was sieved through a 250 µm mesh sieve (Figure 5).



Figure 5. Sifting raw materials through a sieve

From each sample, 1 g of powder was measured and placed into glass vials with screw caps (Figure 6).

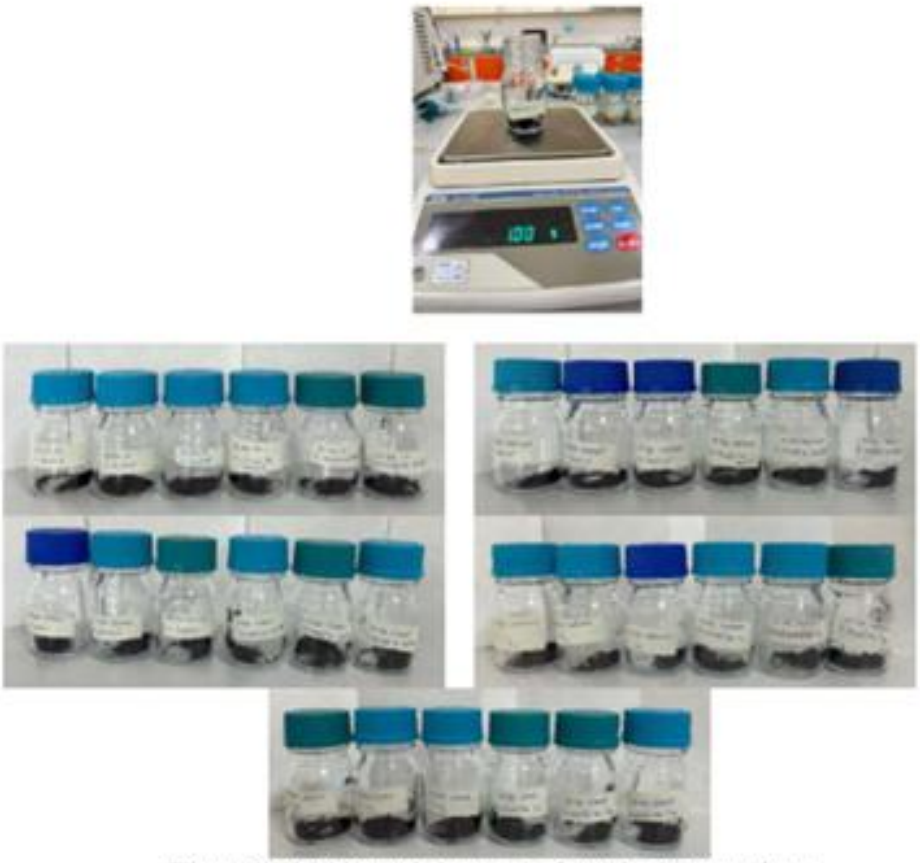


Figure 6. Weighing and placement of samples into containers

To prepare the liquid substrate, 20 mL of solvent was added to the ground grape peel: distilled water for the first sample, methanol for the second, and ethanol for the third (Figure 7).

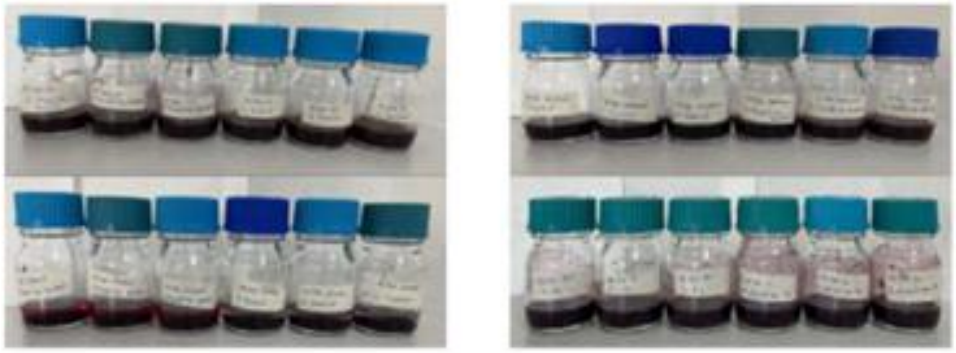




Figure 7. Addition of solvents to the samples

The prepared samples were placed in an HZQ113 X300 shaking incubator at a temperature of 35 °C and a rotation speed of 120 rpm, where they were stabilized for 4 hours (Figure 8).



Figure 8. Placement into HZQ113 X300 shaking incubator

At the end of the extraction process, the liquid phase was separated from the solid residue using filter paper (Figure 9).



Figure 9. Filtration of the obtained extract through filter paper



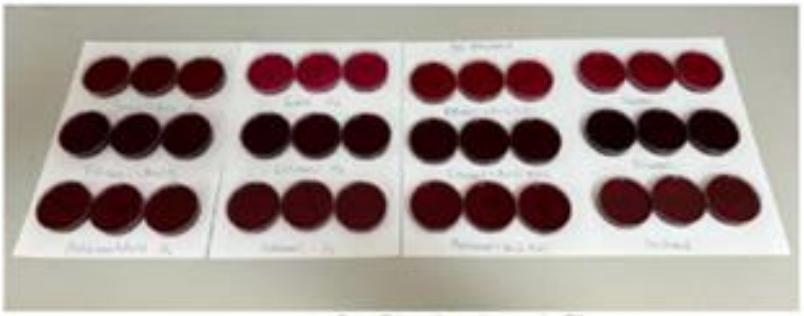


Figure 10. Extracts after filtration through filter paper

To preserve thermolabile compounds in the obtained extract, rapid freezing was performed at –80 °C for 30 minutes (Figure 11).

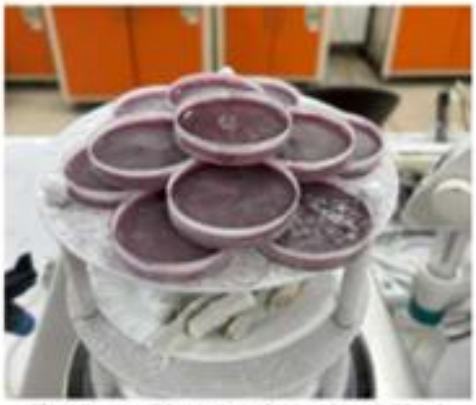


Figure 11. Placement into a lyophilizer

Then, for the samples in which distilled water was used as the solvent, the lyophilization method was applied (vacuum: 0.9 mbar, 24 hours). As a result of sublimation, water was removed and a lyophilized dry extract was obtained, preserving the biologically active compounds (Figure 12).







Figure 12. Placement of the extract into the lyophilizer

The samples in which methanol and ethanol were used as solvents were processed in a vacuum drying oven at a temperature of 30 °C (Figure 13).



Figure 13. Processing using a vacuum drying oven

After obtaining the extract, 10 mg of the dried substance was taken and mixed with 1 mL of distilled water, ethanol, or another solvent. The mixture was vortexed for 30 seconds using a Wortex device. The resulting solution was then filtered through a 0.45 µm membrane filter and used as a ready-to-analyze sample for further analysis.

Chemical Analyses

To comprehensively characterize the chemical composition and antioxidant properties of the samples, the following analytical studies were conducted:

1. Determination of Total Phenolic Content (TPC)

This method is based on the reaction with Folin–Ciocalteu reagent. The results are expressed as gallic acid equivalents (mg GAE/g).

2. Determination of Total Flavonoid Content (TFC)

The quantitative assessment of flavonoids was performed spectrophotometrically using the aluminum chloride method. The results are expressed as rutin equivalents (mg RE/g).

3. Determination of Total Monomeric Anthocyanins (TMA)

The content of monomeric anthocyanins was determined using the pH-differential method. Concentration is expressed as cyanidin-3-glucoside equivalents (mg C3G/g).

4. Assessment of Antioxidant Activity

To evaluate the radical-scavenging ability of the samples, the following methods were applied:

- **DPPH assay** – based on the interaction with the 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl radical.
- **ABTS assay** – using the $ABTS^{+}$ radical cation.
- **FRAP assay** – the ferric reducing antioxidant power was measured by the ability to reduce Fe^{3+} to Fe^{2+}.

Research Results

1. Extraction by Maceration

To study the efficiency of extracting phytochemical compounds (phenolics, flavonoids, anthocyanins, and antioxidants) from grape peel collected in Kazakhstan, water and ethanol-based solvents were used in pure, acidified, and hydrogen-enriched forms.

2. Total Phenolic Content (TPC)

- No significant differences were observed among the solvent types in aqueous extracts.
- In ethanol-based extracts, the highest phenolic content was recorded in the hydrogen-enriched acidified samples.

3. Total Flavonoid Content (TFC)

- No differences were observed among solvents in aqueous extracts.
- In ethanol-based extracts, H_2-enriched ethanol extracts showed a significant decrease in flavonoid content. However, the highest TFC values were found in H_2-acidified extracts, surpassing all other groups.

4. Total Monomeric Anthocyanins (TMA)

- In aqueous extracts, acidified solutions showed an increase in TMA content, while H_2-acidified samples had the highest values among all.
- In ethanol-based extracts, only the H_2-acidified samples showed significantly higher TMA levels compared to the acidified ethanol extracts.

5. Antioxidant Activity (DPPH Assay)

- No significant differences were found among most solvents in both aqueous and ethanol-based extracts.
- However, H_2-acidified ethanol extracts exhibited higher radical scavenging activity compared to acidified ethanol extracts.

6. Antioxidant Activity (ABTS Assay)

- In general, no significant differences were observed among solvents, except for the H_2-acidified ethanol extracts, which showed higher activity compared to the acidified ethanol extracts.

7. Ferric Reducing Antioxidant Power (FRAP)

- All tested extracts showed similar FRAP values regardless of the solvent type.
- In the ethanol group, the addition of hydrogen or acid did not result in a significant effect.

Table 1. Biological activities of various extraction types of grape peels.

Solvents	Applications	N	TPC	TFC	ABTS	DPPH	FRAP	TMA
Water	Water	3	1.75 ± 0.05	0.38 ± 0.00	20.66 ± 0.3	2.95 ± 0.05	0.25 ± 0.01	144.67±4.13
	H2	3	1.54 ± 0.01	0.38 ± 0.00	19.59 ± 0.34	2.85 ± 0.03	0.22 ± 0.00	158.31±1.27
	Acidified Water	3	1.72 ± 0.04	0.37 ± 0.00	19.39 ± 0.16	2.90 ± 0.10	0.26 ± 0.01	173.19±4.55
	H2 Acidified Water	3	1.68 ± 0.01	0.38 ± 0.01	24.49 ± 0.71	2.91 ± 0.11	0.30 ± 0.02	188.48±10.75
Ethanol	Ethanol	3	1.5 ± 0.00	0.57±0.02	29.81 ± 0.2	2.60 ± 0.21	0.27 ± 0.01	232.29±1.65
	H2 Ethanol	3	1.41 ± 0.01	0.52±0.00	32.07 ± 0.08	2.71 ± 0.25	0.20 ± 0.00	237.67±10.33
	Acidified Ethanol	3	1.44 ± 0.03	0.56±0.01	28.11 ± 0.51	2.25 ± 0.05	0.15 ± 0.00	227.85±18.19
	Acidified H2 Ethanol	3	1.77 ± 0.15	0.63±0.01	36.6 ± 1.25	2.82 ± 0.02	0.17 ± 0.01	252.13±1.65

Table 2. Phenolic Profile of Grape Pomace Extracts Obtained Using Different Extraction Methods (HPLC Analysis)

		Phenolic Compounds (ng/µg)											
Water	Samples	Gallic Acid	Cholorgenic Acid	Catechin	Epicatechin	Caffeic Acid	Rutin	p-Coumaric Acid	trans-Ferulic Acid	Rosmaric Acid	Quercetin	Totals	Totals Mean
	Pure 1	nd	nd	nd	nd	1.30	1.19	nd	nd	nd	nd	1.25	1.26
	Pure 2	nd	nd	nd	nd	1.35	1.26	nd	nd	nd	nd	1.31	
	Pure	nd	nd	nd	nd	1.25	1.22	nd	nd	nd	nd	1.24	
	H_2 1	nd	nd	nd	nd	1.28	2.08	nd	nd	nd	nd	1.68	1.67
	H_2 2	nd	nd	nd	nd	1.28	1.95	nd	nd	nd	nd	1.62	
	H_2 3	nd	nd	nd	nd	1.29	2.16	nd	nd	nd	nd	1.73	

	Acidified 1	nd	nd	nd	nd	1.30	1.32	nd	nd	nd	nd	1.31	1.42
	Acidified 2	nd	nd	nd	nd	1.34	1.38	nd	nd	nd	nd	1.36	
	Acidified 3	nd	nd	nd	nd	1.34	1.85	nd	nd	nd	nd	1.60	
	Acidified H_2 1	nd	nd	nd	nd	1.16	1.73	nd	1.40	1.15	nd	1.46	1.93
	Acidified H_2 2	nd	nd	nd	nd	1.23	1.86	nd	1.36	1.26	nd	1.81	
	Acidified H_2 3	nd	nd	nd	nd	1.28	1.94	nd	1.45	1.66	nd	2.52	
Ethanol	Pure 1	9.08	nd	nd	nd	nd	nd	1.33	nd	7.78	nd	6.06	5.31
	Pure 2	7.62	nd	nd	nd	nd	nd	1.29	nd	nd	nd	4.46	
	Pure 3	7.54	nd	nd	nd	nd	nd	1.25	nd	7.45	nd	5.41	
	H_2 1	7.99	nd	nd	nd	nd	nd	1.30	nd	8.17	nd	5.82	5.37
	H_2 2	5.93	nd	nd	nd	nd	nd	1.13	nd	6.48	nd	4.51	
	H_2 3	7.52	nd	nd	nd	nd	nd	1.29	nd	8.55	nd	5.79	
	Acidified 1	3.59	nd	nd	nd	nd	nd	1.27	nd	7.99	nd	4.28	4.90
	Acidified 2	6.48	nd	nd	nd	nd	nd	1.22	nd	7.39	nd	5.03	
	Acidified 3	6.88	nd	nd	nd	nd	nd	1.24	nd	8.02	nd	5.38	
	Acidified H_2 1	6.70	nd	nd	nd	nd	nd	1.28	nd	8.28	nd	5.42	5.93
	Acidified H_2 2	8.16	nd	nd	nd	nd	nd	1.43	nd	10.08	nd	6.56	
	Acidified H_2 3	7.94	nd	nd	nd	nd	nd	1.34	nd	8.12	nd	5.80	

Note: N.D. – Not Detected.

CONCLUSIONS

There are several traditional and emerging methods used for extracting phytochemicals from plant materials like agri-food wastes. Each method has its advantages and drawbacks. Traditional methods have lower extraction yields. However, emerging extraction methods require sophisticated equipment at a high cost. The hydrogen extraction method, developed recently at Igdir University in Turkey by the H2 team of YENİGIDAM Research Center, is characterised by its low cost and high efficiency. Many agri-food wastes have been studied for the extraction of phytochemicals. In the present project, for the first time, the hydrogen-rich acidification extraction method was used to recover phytochemicals from Kazakhstan grape peels. This emerging method showed its efficiency in extracting phenolics and flavonoids from agri-food wastes, like grape peels.

Lead researcher
Duried Alwazeer

Program leader
Bekbayev Kairat

Senior researcher
Enes Kavrut

Lead researcher,
Toleugazykyzy Akerke

Senior researcher
Bulut Menekse

Junior researcher
Bayadilova Assyl

PhD
Ayhan Cigdem

Junior researcher
Daniyarova Ayaulym

PhD
Tunahan Engin