Министерство образования и науки
Донецкой Народной Республики
Государственная организация высшего профессионального образования
«ДОНЕЦКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ЭКОНОМИКИ
И ТОРГОВЛИ ИМЕНИ МИХАИЛА ТУГАН-БАРАНОВСКОГО»

На правах рукописи

КАТАНАЕВА ЮЛИЯ АЛЕКСАНДРОВНА

ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРОЦЕССА ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЭКСТРАКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ ИЗ ОТХОДОВ ТОМАТНОГО ПРОИЗВОДСТВА

Специальность 05.18.12 – процессы и аппараты пищевых производств

Диссертация

на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук, доцент
Соколов Сергей Анатольевич

ДОНЕЦК – 2020

СОДЕРЖАНИЕ

ПЕРЕЧЕНЬ УСЛОВНЫХ СОКРАЩЕНИЙ…… 6

ВВЕДЕНИЕ……..... 7

РАЗДЕЛ 1. СОВРЕМЕННЫЕ ПРИНЦИПЫ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ С ВЫСОКОЙ ДОБАВЛЕННОЙ СТОИМОСТЬЮ ИЗ ОТХОДОВ ПИЩЕВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ…….. 17

1.1. Пищевые отходы как природный источник ценных соединений……. 19

1.2. Физические и химические свойства томатов……... 21

1.3. Каротиноиды и особые случаи ликопин и β-каротин…… 23

1.4. Технологии получения каротиноидов из растительных отходов, промышленных и послеуборочных материалов…… 26

1.5. Предварительная обработка перед экстракцией…….. 30

1.6. Инновационные процессы экстрагирования каротиноидов……. 40

1.6.1. Экстрагирование субкритической водой……. 40

1.6.2. Экстрагирование высоким гидростатическим давлением (ЭВГД)……... 42

Выводы по разделу 1…… 46

РАЗДЕЛ 2. МЕТОДИКО-АППАРАТУРНОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ В ОБЛАСТИ РАЗРАБОТКИ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ ОТХОДОВ ТОМАТНОГО ПРОИЗВОДСТВА…….. 47

2.1. Предметы и материалы исследований…….. 47

2.1.1. Каротиноидные пигменты плодов томата и методы их определения…… 48

2.1.2. Структура каротиноидов……... 49

2.1.3. Свойства каротиноидов……. 51

2.1.4. Структура хлорофиллов…… 53

2.1.5. Свойства хлорофиллов…….. 54

2.2. Методы исследований…… 55

2.2.1. Общепринятые и адаптированные к задачам методы исследований свойств сырья и получаемых экстрактов……. 56
2.2.2. Методика эксперимента по определению общей фракции каротиноидов……... 58
2.2.3. Адаптация возможностей цифровой микроскопии для определения относительного содержания каротиноидов…….. 59
2.2.4. Адаптация возможностей абсорбционной спектрофотометрии для определения относительного содержания каротиноидов…… 60
2.3. Методические приёмы предварительной подготовки сырья для экстрагирования каратиноидов……... 65
2.3.1. Аппаратурное обеспечение процесса сушки томатных выжимок……. 66
2.3.2. Методика проведения экспериментов с использованием сушильной установки с циркуляционным контуром……. 70
2.3.3 Методика проведения экспериментов с использованием сушильной установки с псевдоожиженным слоем……... 71
2.4. Методико - аппаратурное обеспечение исследований экстрагирования субкритической водой……. 71
2.5. Статистическая обработка экспериментальных данных……. 76
2.6. Программные продукты и компьютерные технологии, используемые при проведении исследований…… 76
Выводы по разделу 2……. 77

РАЗДЕЛ 3. РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ КОЛИЧЕСТВЕННОЙ ОЦЕНКИ ПРИМЕНИМОСТИ ИСХОДНОГО СЫРЬЯ ДЛЯ ПОСЛЕДУЮЩЕГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ КАРОТИНОИДОВ ……. 78

3.1. Определение содержания каротиноидов в плодах томата методом цифровой микроскопии…… 79
3.2. Определение относительного содержания каротиноидов в плодах томата методом абсорбционной спектрофотометрии…….. 83
Выводы по разделу 3……. 89
РАЗДЕЛ 4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ОТРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РЕЖИМОВ ЭКСТРАГИРОВАНИЯ СУБКРИТИЧЕСКОЙ ВОДОЙ…….. 91
4.1. Предварительная подготовка сырья для экстрагирования каротиноидов из томатных выжимок…….. 92
4.2. Экстрагирование каротиноидов субкритической водой…… 94
4.3. Разработка математической модели процесса экстрагирования каротиноидов субкритической водой……. 98
Выводы по разделу 4……. 105
РАЗДЕЛ 5. ЭКСТРАГИРОВАНИЕ КАРОТИНОИДОВ ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ……..... 107
5.1 Теоретические предпосылки использования высокого давления для интенсификации экстрагирования……...…. 107
5.2. Методико-аппаратурное обеспечение для экспериментальной оценки применимости высокого давления в качестве интенсифицирующего массообменные процессы фактора……... 111
5.3. Экспериментальные исследования…… 114
5.4. Моделирование кинетики экстрагирования каротиноидов из томатных выжимок…….. 119
5.5. Экспериментальная оценка возможностей интенсификации экстрагирования каротиноидов из отходов томатного производства комбинированной обработкой высоким давлением и ультразвуком.. 122
Вывод по разделу 5…… 127
РАЗДЕЛ 6. ПРАКТИЧЕСКАЯ РЕАЛИЗАЦИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ

ИССЛЕДОВАНИЙ……... 129
6.1. Разработка магнитно-ленточного сепаратора……... 129
6.2. Разработка аппаратурно-технологических схем производства томатопродуктов и переработки отходов…… 132
Вывод по разделу 6…… 138
ВЫВОДЫ 139
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ 141
ПРИЛОЖЕНИЯ 172

ПЕРЕЧЕНЬ УСЛОВНЫХ СОКРАЩЕНИЙ

ВД – высокое давление

ВГД – высокое гидростатическое давление

СБВЭ – субкритическая водная экстракция

ЭВГД – экстракция высоким гидростатическим давлением

БАВ – биологически активные вещества

ПОС – псевдоожиженный слой

САО – среднее абсолютное отклонение

АУВД – автоматизированная установка высокого давления

КВД – камера высокого давления

ТЖЭ – твёрдо-жидкостная экстракция

ВЕДЕНИЕ

Большое количество биологических отходов, производимых как в аграрном комплексе, так и в обществе создают экологические, экономические и социальные проблемы. Глобальный объем пищевых отходов оценивается в 1,6 миллиарда тонн так называемых «эквивалентов первичных продуктов», в которых общее количество условно съедобных пищевых отходов составляет 1,3 млрд. тонн [1]. Кроме того, упаковка и расходные материалы, связанные с пищевой цепью, ложатся дополнительным бременем на потребителя, промышленность и окружающую среду. На фоне глобальных проблем связанных с изменением климата и его негативным влиянием на экосистему и истощение ресурсов, проблема пищевых отходов и их размещение и утилизация на полигонах становится все более актуальной задачей и привлекает внимание правительств, общественных организаций, бизнеса и ученых. В связи с этим растет понимание того, что проблемы связанные с переработкой пищевых отходов и истощением ресурсов, должны решаться совместно, путем более эффективного использования отходов в качестве возобновляемых источников сырья. Этот потенциальный источник сырья постоянно пополняется не только в аграрном секторе в виде отходов получаемых при переработке урожая и продукции животноводства, но и на предприятиях пищевой и кормовой промышленности и в обществе. Таким образом, использование отходов и побочных продуктов переработки из сельскохозяйственного сектора и смежных отраслей, должны найти эффективное использование в получении химических веществ и материалов с добавленной стоимостью. В принципе, основные проблемы, связанные с получением ценных компонентов из биоотходов отражают природу и источник этих отходов, и не зависят от технологий, доступных для их переработки. Зрелые технологии, разработанные для переработки первичного сырья пищевых производств, доступны для применения и могут быть адаптированы для переработки биологических отходов.

В настоящий момент, законодательство, как ЕС [2,3], так и РФ уделяет большое внимание глубокой переработке побочных продуктов. Распоряжением

Правительства РФ от 25 января 2018 г. № 84-р утверждена Стратегия развития промышленности по обработке, утилизации и обезвреживанию отходов производства и потребления на период до 2030 года [4]. Этим распоряжением определены основные тенденции в области накопления, переработки и утилизации отходов, как в пищевой, так и в перерабатывающих отраслях промышленности. Приоритетными задачами этого распоряжения названы разработки ресурсосберегающих технологий накопления, хранения и глубокой переработки. При этом особое внимание уделено экологической составляющей мероприятий по обращению с отходами подразумевающих рациональное использование природных ресурсов. С этими задачами тесно связаны комплексные проекты в рамках реализации курса на устойчивое развитие РФ. Этим документом определены основные направления, формирующие возможность устойчивого развития промышленных кластеров по переработке, утилизации и обезвреживанию отходов. Безусловными лидерами в области рационального обращения с отходами являются страны ЕС в которых повторно используются, в той или иной мере, порядка 80 - 87 процентов от общего числа накопленных отходов [3]. Именно эти цифры определены как ориентиры для создания российской отрасли промышленности по обработке, утилизации и обезвреживанию отходов. В стратегии констатируется факт отсутствия в России научно-технического и производственного потенциала и научно-производственной инфраструктуры в сфере переработки отходов. Декларируется практическое отсутствие работ по технологиям широкого применения вторичных ресурсов. В связи с этим Стратегией перед научным сообществом поставлена задача, вплотную заняться обеспечением промышленности современными инновационными разработками, направленными на максимальное повышение процента повторного использования отходов производства при обеспечении высокого уровня экологической безопасности. Так же пристальное внимание к технологиям направленным на повторное использование вторичных ресурсов уделено в прогнозе научно-технологического развития Российской Федерации на период до 2030 года [5]. Этим документом так же определены актуальные задачи, стоящие перед отечественной наукой и дан старт на проведение всесторонних исследова-

ний по разработке альтернативных существующим технологий получения продуктов из возобновляемых источников сырья. Перспективным направлением научно-технологического развития является проведение научных исследований и опытно-конструкторских разработок по созданию высокотехнологичного оборудования для утилизации различных отходов с получением вторичного сырья и готовой продукции, экологически безопасной и ресурсосберегающей переработки отходов с получением изделий, материалов и ценных компонентов.

Вопросами изучения и разработки процессов и технологий глубокой переработки и эффективного использования вторичных ресурсов в пищевой промышленности занимались отечественные ученые: Баканов М.И., Денщиков М.Т., Евланов Л.Г., Канторович Л.В., Касьянов Г.И., Ларионов А.И., Осипов В.Н., Сайфуллин Р.С., Шахбанов Р.Б., Шеремет А.Д., Проблемам комплексного использования вторичных материальных ресурсов посвящены научные труды Голиковой Н.В., Комарова В.И., Лебедева Е.И., Лебединского Ю.П., Сизенко Е.И., Сонжаровского В.А., Файвишевского М.Л., Хачатурова Т.Е., и др. Весомый вклад в изучение возможностей повторного использования пищевых отходов внесли иностранные учёные: Карр Ч., Ланкастер К., Хайман Д., Хеддвик К., Хоув Ч. Schaub S. M., Hall G. M., Howe J., Naziri E., Nenadis N., Schieber, A., Stintzing, F. C., Laufenberg G., Kunz B. И др.

Актуальность темы: В настоящее время предприятия пищевой промышленности, занятые переработкой томатов, являются источником значительного количества отходов органического происхождения. Эти отходы являются не только ценным кормовым продуктом, но, как правило, содержат в себе вещества, представляющие большой интерес для последующего использования при производстве функциональных продуктов питания или в качестве адъювантов в лекарственных и фармацевтических препаратах. Переработка томатов - это одна из отраслей, которые производят большие объемы отходов, которые богаты ценными компонентами с большим экономическим интересом. Вопросами изучения и разработки процессов и технологий глубокой переработки и эффективного использования вторичных ресурсов в пищевой промышленности занимались отечест-

венные ученые: Баканов М.И., Денщиков М.Т., Евланов Л.Г., Канторович Л.В., Касьянов Г.И., Ларионов А.И., Осипов В.Н., Сайфуллин Р.С., Шахбанов Р.Б., Шеремет А.Д. и др.

Проблемам комплексного использования вторичных материальных ресурсов посвящены научные труды Голиковой Н.В., Комарова В.И., Лебедева Е.И., Лебединского Ю.П., Сизенко Е.И., Сонжаровского В.А., Файвишевского М.Л., Хачатурова Т.Е., и др. Весомый вклад в изучение возможностей повторного использования пищевых отходов внесли иностранные учёные: Карр Ч., Ланкастер К., Хайман Д., Хеддвик К., Хоув Ч., Schaub S. M., Hall G. M., Howe J., Naziri E., Nenadis N., Schieber A., и др.

Таким образом, тема диссертационного исследования, посвященная разработке процессов и технологии ресурсосберегающей переработки отходов томатного производства в компоненты с большой добавленной стоимостью, к которым относятся природные красители - каротиноиды, является актуальной.

Связь работы с научными программами, планами, темами. Работа содержит результаты исследований, выполненных автором в плане госбюджетной тематики НИР ГО ВПО «ДонНУЭТ» Д-2014-9 «Теоретическое обоснование инновационных методов обработки продуктов питания, сырья и создание технологического оборудования», Д-2018-21 «Разработка инновационной стратегии и моделей массообменных процессов повышенной эффективности для получения экстрактов из растительного сырья», а также хоздоговорной тематики (Договор № 97ХТ/2019 «Разработка системы авторегулирования температуры в камере высокого давления»).

Цель работы - определение и развитие научно - технических подходов к получению веществ с высокой добавленной стоимостью за счёт повышения эффективности процессов извлечения экстрактивных веществ из отходов томатного производства.

Задачи исследования:

- провести системный анализ современного состояния в области продовольственных потерь и органических отходов в пищевой промышленности, в общем, и в томатном производстве в частности;

- выполнить сравнительный анализ существующих массообменных процессов, применяемых для извлечения целевых компонентов из растительного сырья;

- на основании анализа и обобщения известных методов экспериментальных исследований принять адаптированную стратегию и тактику собственных экспериментальных исследований с одновременной разработкой соответствующей методики и техники эксперимента;

- на основании изучения возможностей цифровой микроскопии разработать оценочный экспресс-метод определения относительного содержания каротиноидов в исходном сырье;

- адаптировать возможности абсорбционной спектрофотометрии для определения относительного содержания каротиноидов;

- разработать методику подготовки исходного сырья к конечному этапу извлечения каротиноидов;

- экспериментально изучить процесс получения водных экстрактов каротиноидов за счёт применения субкритической воды в качестве растворителя;

- экспериментально изучить процесс экстрагирования каротиноидов из отходов томатного производства с применением высокого давления в широком диапазоне физических параметров, определить режимы, обеспечивающие извлечение экстрактивных веществ с максимальным выходом;

- разработать аппаратурную схему и её отдельные конструктивные элементы для реализации разработанных процессов извлечения каротиноидов из томатного сырья;

- внедрить результаты исследований в практику исследовательских, проектных и производственных предприятий, а также в учебный процесс.

Объект исследований - процессы экстрагирования каротиноидов из отходов томатного производства.

Предмет исследований - параметры процессов экстрагирования каротиноидов из отходов томатного производства.

Методы исследования. При выполнении работы использовался комплекс общепринятых и специальных физических, химических, биохимических, физико-химических, математических методов, адаптированных для использования с пищевыми продуктами и продуктами, полученными в результате экстрагирования, методы математической статистики для обработки и моделирования результатов экспериментальных исследований.

Обоснование и достоверность научных положений, выводов и рекомендаций.

1. Для экспериментальных работ результаты получены с использованием поверенных измерительных приборов и апробированных методов обработки экспериментальных данных при проведении экспериментов на лабораторных установках:

- для сушки в псевдожиженном слое;
- для экстрагирования высоким гидростатическим давлением;
- для субкритической водной экстракции.

2. Обработка экспериментальных данных проведена корректно, с использованием современных программных средств и приложений для инженерных вычислений.

3. Теоретические исследования включают в себя разработку математических моделей процессов экстрагирования каротиноидов субкритической водой и высоким давлением.

Научная новизна полученных результатов заключается в решении научно-прикладной проблемы получения компонентов с высокой добавленной стоимостью за счет применения инновационных процессов экстрагирования субкритической водой и высоким гидростатическим давлением.

В основу теоретических и экспериментальных исследований положена научная концепция, заключающаяся в создании условий проведения процессов экс-

трагирования, которые способствуют наиболее полному и менее затратному получению целевых компонентов из отходов томатного производства.

На основании проведенных теоретических и экспериментальных исследований **впервые**:

- разработана методика и техника комплексных исследований влияния высокого гидростатического давления на кинетику извлечения каротиноидов из отходов томатного производства;

- разработан и запатентован экспресс-метод цифровой микроскопии для определения содержания каротиноидов в растительном сырье и способ подготовки образцов для измерений;

- адаптированы возможности абсорбционной спектрофотометрии для определения относительного содержания каротиноидов;

- показано, что процесс экстрагирования высоким гидростатическим давлением возможно интенсифицировать воздействием дополнительных физических факторов за счет создания адиабатических или изотермических условий набора давления и применения звуковых волн.

получили дальнейшее развитие:

- представления, касающиеся совокупности явлений, сопровождающих процесс экстрагирования целевых компонентов высоким гидростатическим давлением;

усовершенствованы:

- методические приёмы предварительной подготовки сырья для экстрагирования каротиноидов из отходов томатного производства**;**

- методико-аппаратурное обеспечение для проведения мобильных экспериментов экстрагирования субкритической водой.

Практическое значение полученных результатов заключается в разработке и практическом применении процесса экстрагирования каротиноидов на основе результатов экспериментов, в рамках которых **впервые:**

- даны практические рекомендации по использованию возможностей цифровой микроскопии и абсорбционной спектрофотометрии в проведении экспресс-анализа содержания каротиноидов в растительном сырье;

- разработана аппаратурно-технологическая схема линии экстрагирования каротиноидов из отходов томатного производства с использованием субкритической водной экстракции;

- разработана аппаратурно-технологическая схема линии экстрагирования каротиноидов из отходов томатного производства с использованием высокого гидростатического давления;

-для очистки томатного сырья от магнитных примесей разработан магнитно-ленточный сепаратор, конструкция которого обеспечивает необходимую производительность и селективность выделения различных по магнитным свойствам фракций из вязко-пластичных пищевых масс;

Результаты научных исследований защищены патентами на полезную модель:

- Пат. 41762 Україна, МПК B03C 1/08. Магнітно-стрічковий сепаратор / О.І.Баришев, **Ю.О.Катанаєва**; заявник і власник Донецьк. нац. ун-т економіки і торгівлі ім. Михайла Туган-Барановського. – № u200814215 заявл. 10.12.2008; опубл. 10.06.2009, Бюл. № 11. – 4 с. : іл.

- Пат. 117916 Україна, МПК (2017.01) G01N 33/02, G01N 21/00, G01N 21/25, G01J 3/46. Експрес-метод визначення вмісту каратеноїдів у плодах томату / Гура О.А., Соколов С.А., Севаторов М.М., Декань О.О., **Катанаєва Ю.О.**, Букіна Я.Г.; заявник і власник Гура О.А., Соколов С.А., Севаторов М.М., Декань О.О., **Катанаєва Ю.О.**, Букіна Я.Г. –№ u 201701431 ; заявл. 15.02.2017; опубл. 10.07.2017, Бюл. №13. – 3 с.

Научные результаты, полученные при выполнении диссертационной работы, рекомендованы для использования в научно-исследовательских и проектно-конструкторских учреждений пищевого машиностроения, а также в учреждениях высшего профессионального образования, которые занимаются подготовкой специалистов в области разработки и эксплуатации оборудования пищевых производств.

Реализация результатов работы. Внедрение научно-технических и технологических разработок осуществлено в производственных условиях на предприятиях Донецкой Народной Республики: ООО «Фирма «ВИ-ВА» (г. Донецк, акт от 20.12.2019); ООО «ТЕРМ» (г. Донецк, акт от 11.09.2020); ООО «Завод Амплитуда» (г. Донецк, акт от 12.06.2020).

Личный вклад соискателя заключается: в разработке основной концепции диссертационной работы, критическом анализе материалов, касающихся традиционных и современных процессов извлечения целевых компонентов из растительного сырья, постановке цели и формулировке задач исследований, проведении экспериментальных исследований, обработке и анализе экспериментальных данных, определении закономерностей процессов экстрагирования каротиноидов из отходов томатного производства, подготовке к публикации материалов исследований, разработке теоретических положений и их экспериментальной проверке, разработке научно-обоснованных способов переработки вторичных сырьевых ресурсов консервного производства с использованием физических и биохимических приемов с целью извлечения ценных компонентов, анализе эмпирических результатов, формулировании выводов и рекомендаций по использованию материалов работы в практике, осуществлении мероприятий по внедрению полученных результатов.

Апробация результатов диссертации. Положения и выводы диссертации апробированы в ходе научно-практической деятельности автора. Основные результаты по теме диссертационной работы докладывались на: ежегодных научных конференциях Донецкого национального университета экономики и торговли имени Михаила Туган-Барановского в 2016-2020 годах; I-IV Международные научно-технические конференции «Современные процессы в пищевых производствах и инновационные технологии обеспечения качества пищевых продуктов» в 2016-2020 годах; X Международной научной конференции студентов и аспирантов «Техника и технология пищевых производств» (г. Могилев, 2016 г.); Международной научно-технической конференции, посвящённой 105-летию со дня рождения А. Н. Плановского (г. Москва, 2016 г.); Международная научно-

техническая конференция, посвящённая 100-летию со дня рождения М.Х. Кишиневского «Явления переноса в процессах и аппаратах химических и пищевых производств» (г. Воронеж, 2016г.); Международная молодёжная научная конференция "XIV Королёвские чтения", посвящённая 110-летию со дня рождения академика С. П. Королёва, 75-летию КуАИСГАУ-СамГУ-Самарского университета и 60-летию со дня запуска первого искусственного спутника Земли (г. Самара, 2017); Материалы международной научно-практической конференции, посвященной 25-летию факультета технологии и товароведения Воронежского государственного аграрного университета имени императора Петра I «Производство и переработка сельскохозяйственной продукции: менеджмент качества и безопасности» (г. Воронеж, 2018 г.); II-й Всероссийской научно-практической конференции «Актуальные проблемы биоразнообразия и природопользования» (г. Керчь, 2019г.); IV Международной научной конференции «Донецкие чтения 2019: образование, наука, инновации, культура и вызовы современности» (г. Донецк, 2019 г.); Пуле научно-практических конференций (г. Сочи, 2020 г.).

Публикации. По результатам исследований опубликовано 23 научных работы, в том числе: 4 статьи в рецензируемых научных изданиях, утвержденных МОН ДНР, 9 статей в утвержденных журналах РИНЦ, 1 – в издании Scopus, 2 патента Украины на полезную модель, 6 тезисов докладов и материалов конференций, 1 монография.

Структура диссертации. Основное содержание работы изложено на 136 страницах машинописного текста, который состоит из 6 разделов и 5 приложений. Диссертация проиллюстрирована 42 рисунками и содержит 12 таблиц. Список использованной литературы содержит 260 наименований.

РАЗДЕЛ 1.
СОВРЕМЕННЫЕ ПРИНЦИПЫ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ С ВЫСОКОЙ ДОБАВЛЕННОЙ СТОИМОСТЬЮ ИЗ ОТХОДОВ ПИЩЕВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

В последние годы одна из основных социальных проблем связана с загрязнением окружающей среды и выбросами парниковых газов, что сильно влияет на экосистемы и здоровье человека. В этом контексте Программа Организации Объединенных Наций по окружающей среде [6] определила двадцать одну проблему XXI века, которая охватывает широкий круг вопросов, связанных с окружающей средой, и обсуждает их в целях обеспечения более устойчивого развития. Этот сценарий также изменил способ, которым академические и промышленные сообщества в настоящее время развивают свои продукты, процессы и технологии. Зеленая химия и ее 12 принципов [7, 8] определяют стратегию проектирования химических продуктов и процессов на уровне областей, связанных с химией, поскольку они поощряют, например, предотвращение отходов (1-й принцип), использование более безопасных химических веществ (5 принцип) и / или возобновляемого сырья (7 принцип). Фактически, седьмой принцип «зеленой химии» определяет отходы как ресурс для переработки, повторного использования и восстановления сырья. С 90-х годов двадцатого века научным сообществом была высказана озабоченность ростом количества отходов в пищевой промышленности [9, 10], а в последнее время интерес к такой тематике усилился. Несмотря на то, что восстановление и повышение ценности этого типа отходов имеют разнообразные устойчивые применения, они все еще остаются недостаточно изученными [11-13]. Пищевые отходы образуются на протяжении всего жизненного цикла пищевых продуктов, по некоторым оценкам, в Европейском союзе (ЕС) образуется около 89 миллионов тонн отходов в год [14, 15]. В этом контексте одной из целей, предложенных Европейской комиссией, является сокращение пищевых отходов

наполовину до 2020 года [16]. Действительно, сокращение пищевых отходов является важной социальной проблемой со значительными этическими, экологическими и экономическими последствиями.

В пищевой промышленности образование отходов огромно и является результатом непосредственной обработки сырья. В итоге образуются соединения с низкой пищевой ценностью или вообще непригодные для потребления, которые выбрасываются как ненужные материалы и следовательно, классифицируется как отходы [17]. Пищевые отрасли, которые производят наибольшее количество отходов фрукты и овощи. Оценка количества отходов, производимых этими отраслями промышленности, показана в таблице 1.1. [1].

Таблица 1.1

Оценка отходов в пищевой промышленности (адаптировано из [1])

Производственный сектор	Количество отходов (тонна)	Отходы %
Производство, переработка и консервирование мяса и мясопродуктов.	150000	2,5
Производство и консервирование рыбы и рыбных продуктов	8000	3,5
Производство и консервирование фруктов и овощей	279000	4,5
Производство овощей и животных масел и жиров	73000	1,5
Молочная продукция и производство мороженого	404000	3,0
Производство зерновых и крахмальных продуктов	245000	1,5
Производство других пищевых продуктов	239000	2,0
Индустрия напитков	492000	2,0
Всего	1890000	2,6

Как правило, особенно в странах со слабо развитой экономикой и низкой культурой производства и переработки пищевого сырья, несмотря на признание ценного статуса пищевых отходов, они обычно рассматриваются как мусор,

вывозятся на свалки, используются для кормления животных или отправляются на компостирование [18, 19]. Тем не менее, законодательство ЕС установило, что свалки не являются устойчивыми, и предложило сократить количество биоразлагаемых отходов на свалках (включая пищевые отходы) [20]. В настоящее время рассматриваются другие альтернативы обращению с пищевыми отходами, такие как биоремедиация [11, 20-24], производство энергии и извлечение соединений с высокой добавленной стоимостью. За исключением этого последнего варианта, в пищевых отходах есть недоиспользуемые или даже полностью разрушенные соединения, представляющие интерес (например, фенольные соединения, белки, полисахариды, волокна, вкусовые соединения и фитохимические вещества) [25-28]. Фактически, повышение ценности отходов за счет извлечения ценных соединений в последние годы представляло значительный интерес как способ уменьшения негативного воздействия отходов на окружающую среду при одновременном повышении его экономической ценности. Таким образом, термин «пищевые побочные продукты» соответствует идее в рамках концепций ООН «Зеленая химия», «Устойчивость» и «Биоэкономика» [29]. Это действительно соответствует европейскому законодательству, касающемуся поощрения инвестиций в исследования и развитие рынков на биологической основе [30] тем не менее, существует острая необходимость в разработке новых, более эффективных и, если возможно, более устойчивых технологий восстановления.

1.1. Пищевые отходы как природный источник ценных соединений

В настоящее время в общественном потреблении сложилась ситуация когда спрос на повсеместное потребление природных соединений по сравнению с теми, которые производятся синтетическими путями из-за проблем безопасности и правового характера растёт лавинообразно. [31-34]. По причине этого всё чаще усилия многих исследователей направлены на поиск как сырья с богатым содержанием полезных ингредиентов, так и на разработку соответствующих

процессов и технологий позволяющих извлечь искомые ингредиенты с минимальными потерями, максимальной производительностью и минимальным вредом для окружающей среды. В мировой практике был предпринят целый ряд усилий по разработке новых стратегий для достижения этой цели [11, 35-40]. При разработке этих стратегий и соответственно подходящих подходов крайне важно было тщательно изучить состав каждого типа отходов с точки зрения целевых соединений, особенно при определении их концентрации в каждой части продукта [41]. Кроме того, технология, принятая для проведения экстракции, должна быть максимально эффективной с эксплуатационной точки зрения [42] и в то же время иметь низкую экологическую нагрузку.

Переработка фруктов и овощей, как основного источника пищевых отходов, приводит к образованию пищевых побочных продуктов, которые являются потенциальными источниками волокон (пектина), фенольных соединений и каротиноидов [43, 44]. В таблице 2 приводится обзор некоторых примеров, касающихся извлечения ценных соединений из пищевых отходов и основных используемых методов извлечения.

Таблица 1.2

Примеры субстратов, ценных соединений и методик применяемых для их извлечения

Целевой компонент	Субстрат	Метод экстрагирования	Ссылка
1	2	3	4
Пектин	Яблочные выжимки, кожура цитрусовых, головки подсолнечника, твёрдые отходы тропических фруктов	Экстрагирование в системе «твердое тело-жидкость»	[11,37-39]
Пектин	Жом сахарной свеклы	Экстрагирование в системе «твердое тело-жидкость» с предварительной обработкой водным раствором гидрокарбоната натрия	[40]

1	2	3	4
Пектин	Яблочные и виноградные выжимки, кожура апельсинов	Экстрагирование высоким давлением	[41-51]
Флавоноиды	Цитрусовая кожура и остатки от сегментов и семян после прессования	Экстрагирование в системе «твердое тело-жидкость»	[52-55]
Растворимые пищевые волокна	Яблочный жмых	Экстрагирование в системе «твердое тело-жидкость»	[56-58]
Фенольные соединения	Яблочный жмых	Экстрагирование в системе «твердое тело-жидкость»	[59-61]
Ликопин и β-каротин	Томатный жмых	Сверхкритическая экстракция CO_2	[12,62]
Антоцианы	Виноградная кожура	Термическая обработка при 70 °C, ультразвук, Высокое гидростатическое давление, импульсные электрические поля	[63]
Кофеин	Листья зеленого чая	Сверхкритическая жидкостная экстракция	[64,65]
Капсаициноиды и компоненты цвета	Перец чили	Сверхкритическая жидкостная экстракция	[66]
Антоцианины	Отходы цветной капусты	Экстрагирование в системе «твердое тело-жидкость»	[67]
Ликопин	Томатная кожура	Предварительная ферментативная обработка не ионными поверхностно-активными веществами	[68]

1.2. Физические и химические свойства томатов

Томат (ботаническое название *Solanum Lycopersicum L.*) является хорошо известным овощем, вторым в ряду наиболее потребляемых в пищу овощей с годовым производством более 160 миллионов тонн по всему миру [69]. Томат в

основном состоит из воды (около 94%) и его питательная ценность определяется наличием волокон, белков, липидов и углеводов. В его составе присутствуют микроэлементы, такие как калий, фолиевая кислота а также витамины А и С. Следует выделить присутствие других биологически активных фитохимических веществ, таких как органические кислоты (лимонная и яблочная), фенольные соединения (хлорогеновая и кофейная кислоты), флавоноиды (кверцетин и кемпферол), аминокислоты (глутаминовые, аспарагиновая, гамма-аминомасляная кислота и глутамин) и, наконец, каротиноиды (в основном ликопин и β-каротин) [70]. Некоторые из этих соединений обладают существенными антиоксидантными свойствами [71]. По содержанию аскорбиновой кислоты томаты стоят в одном ряду с цитрусовыми и чёрной смородиной.

Многими исследованиями доказано то, что отходы, получаемые после переработки свежих томатов (кожура, семена и несъедобная мякоть), содержат значительные количества биологически активных фитохимических веществ (например, стеролы, каротиноиды, терпены). Эти соединения обладают хорошо известными свойствами, которые позволяют применять их на уровне пищевой промышленности (например, составление функциональных продуктов питания и в качестве пищевых консервантов) [72-74]. В здравоохранении они находят применение в качестве профилактики сердечных заболеваний, цереброваскулярных явлений и рака [75-77]. Этими исследованиями подтверждается высокий потенциал повышения ценности таких отходов. Томатные выжимки являются хорошим источником белка, витаминов и минералов, характеризуются высоким содержанием клетчатки [78-80]. Кроме того, томатные выжимки содержат значительное количество природных пигментов, таких как бета-каротин и ликопин. В таблице 1.1 приведены среднестатистические данные по генерированию пищевых отходов в различных областях пищевой промышленности. Приведены данные, что при переработке плодов и овощей производится 4,5% отходов. Если воспользоваться данными «Сборника удельных показателей образования отходов производства и потребления», который содержит среднестатистические и среднеотраслевые

значения удельных показателей образования основных видов отходов производства в материалоемких отраслях экономики Российской Федерации, и удельные показатели образования наиболее распространенных отходов производственного и бытового потребления, то в нём приведены данные о том, что при переработке томатов отходы составляют от 11 до 32 % от массы перерабатываемого сырья [81]. Химический состав томатных выжимок изучался многими исследователями и, по их данным, варьирует в довольно широких пределах, что, видимо, можно объяснить различными сортами томатов и степенью их созревания, а также различным соотношением анатомических частей в исследуемых отходах [82, 83].

Таблица 1.3

Химический состав томатных выжимок (в расчете на сухое вещество) [84]

Показатели	Содержание	Показатели	Содержание
Массовая доля: влаги, %	70,00	триптофана, %	0,12
сырого протеина, %	7,60	фенилаланина, %	0,01
сырого жира, %	5,96	витамина В1, мг%	6,1
сырой клетчатки, %	8,81	витамина В2, мг%	0,05
валина, %	0,07	витамина В5, мг%	1,5
изолейцина, %	0,29	витамина Е, мг%	3,9
лейцина, %	0,58	витамина С, мг%	4,6
лизина, %	0,61	фосфора, мг%	30,0
метионина+цистина, %	0,24	кальция, мг%	50,0
треонина, %	0,18	каротина, мг%	4,0

1.3. Каротиноиды и особые случаи ликопин и β-каротин

Каротиноиды представляют собой липофильные органические пигменты, которые относятся к классу тетратерпеновых соединений [76, 77]. поскольку они состоят из сорока атомов углерода в результате конденсации восьми изопреновых звеньев. Их длинные цепи сопряженных двойных связей обладают двусторонней симметрией вокруг центральной двойной связи, и этот набор сопряженных

двойных связей является основной причиной их типичного поглощения света в видимой области электромагнитного спектра [85]. Каротиноиды имеют разные уровни антиоксидантных свойств и различные окраски, которые по существу являются результатом двух основных виды модификаций на уровне их типичных структур; они могут быть введением атомов кислорода или циклизацией концевых групп [86]. Таким образом, каротиноиды могут принадлежать к двум различным классам, а именно: каротины, которые состоят исключительно из атомов углерода и водорода, и ксантофиллы, которые являются их оксигенированными аналогами [85, 87, 88]. Из более чем семисот каротиноидов, идентифицированных на сегодняшний день, только немногие могут быть поглощены, метаболизированы и использованы человеческим организмом; тем не менее, учитывая те, которые действительно обнаружены в плазме крови с доказанной пользой для здоровья, набор сокращен до шести (α-каротин, β-каротин, ликопин, лютеин, зеаксантин и β-криптоксантин [89].

Кроме того, каротиноиды могут подвергаться изомеризации в цис-транс-конформации из-за присутствия двойных связей. Несмотря на то что транс-изомер является наиболее распространенным в пищевых продуктах (из-за его более высокой термодинамической стабильности), существуют некоторые свидетельства присутствия цис-изомеров в некоторых натуральных и обработанных овощах и фруктах [85]. Из каротиноидов, присутствующих в томатах, бета-каротин и ликопин являются наиболее распространенными. Согласно базе данных Министерства сельского хозяйства США, содержание в томатах ликопина и β-каротина может составлять от 0,88 до 4,2 мг на 100 г и от 0,1 до 0,7 мг на 100 г свежего томата соответственно [90]. Ликопин - каротин красного цвета, являющийся основной причиной отличительного красного цвета томатов, содержание которого напрямую связано со стадией зрелости. В спелых томатах более 90% ликопина сконцентрировано в кожуре и, следовательно, является самым богатым и доступным источником ликопина. С другой стороны, β-каротин имеет оранжевый цвет, и его основным природным источником является морковь [91]. По сравнению с ликопином этот каротиноид присутствует

в более низкой концентрации и составляет всего 5-10% от общего содержания каротиноидов в томатах [92]. Ликопин и β-каротин имеют одинаковую молекулярную формулу $C_{40}H_{56}$ и среднюю молярную массу около 537 г.моль-л [93]. Ликопин является полиненасыщенным алифатическим соединением, и его линейная форма происходит из тринадцати углерод-углеродных двойных связей, из которых одиннадцать сопряжены. Кроме того, он имеет две центральные метильные группы, а остальные находятся в 1,5 позиции между ними. В природе ликопин (так же как и β-каротин) встречается преимущественно в виде транс-изомера. В свою очередь, β-каротин состоит из симметричной цепочки из 11 двойных связей сопряженных с метильными ответвлениями, расположенными вдоль основной цепи. Его концевые группы связаны с циклогексенильными кольцами с 1,1,5- триметильным замещением [95, 96]. По сравнению с ликопином стабильность β-каротина в большей степени зависит от температуры обработки [97]. Ликопин и β-каротин являются гидрофобными соединениями и хорошо растворимы в органических растворителях, таких как гексан, ацетонитрил, ацетон, тетрагидрофуран и петролейный эфир [97, 99]. В настоящее время проводятся исследования ликопина и β-каротина в нескольких областях знаний, поскольку они являются одними из наиболее важных коммерческих и лекарственных растительных пигментов, обнаруживаемых в природе. Кроме того, интересные биологические свойства и высокая ценность ликопина (10 мг ликопина из томатов с чистотой ≥ 90% стоят 1022,50 евро в компании Sigma-Aldrich®) [100] и β-каротина (5 г синтетического β-каротина с чистотой ≥ 93% стоимость 84,60 евро в компании Sigma-Aldrich®) безусловно говорят о том, что количество исследований в этой области будет только нарастать. Биологическая активность этих соединений включает антиоксидантную активность [95, 101, 102], индукцию межклеточной коммуникации, стимулирование иммунной системы, контроль роста и модуляцию гормонов , подчеркивая их преимущества для здоровья человека [103, 104]. Перечисленные области применения каротиноидов выходят далеко за рамки медицинской сферы и имеют потенциал на уровне косметической и пищевой

промышленности в качестве натуральноых добавок и красителей в качестве альтернативы обычно используемым синтетическим соединениям [105, 106].

1.4. Технологии получения каротиноидов из растительных отходов, промышленных и послеуборочных материалов

За последние несколько десятилетий были предприняты многочисленные усилия для разработки и усовершенствования методов экстрагирования метаболитов, из растительного сырья включая каротиноиды.

Тем не менее, извлечение целевых компонентов из сложных пищевых матриц присущих растительному сырью, остается низким, так как различные физические и химические барьеры, присутствующие в пищевой матрице, предотвращают массоперенос каротиноидов при экстракции. Присутствие в сырье разнообразных наборов каротиноидов различной полярности также делает их одновременное извлечение затруднительным. Кроме того, окислительные свойства каротиноидов ограничивают применение избыточного тепла, света, кислот, и длительного времени извлечения. Вследствие их гидрофобной природы, каротиноиды обычно экстрагируются с использованием органических растворителей. Обычно, неполярные растворители, такие как гексан, петролейный эфир или тетрагидрофуран, являются отличным выбором для экстракции неполярных каротинов или этерифицированных ксантофиллов, тогда как полярные растворители, такие как ацетон, этанол и этилацетат больше подходят для экстракции полярных каротиноидов. Существующие методы, используемые для извлечения каротиноидов из природных источников, можно разделить на пять основных категорий:

- жидкостная экстракция атмосферной жидкостью с помощью аппаратов Сокслета, мацерация, микроволновая экстракция (MAE - *microwave-assisted extraction*), экстракция с помощью ультразвука (UAE- *ultrasound-assisted extraction*);

- ускоренная экстракция растворителем (ASE- *accelerated solvent extraction*)

Так же известная как экстракция жидкостью под давлением (PLE - *pressurized liquid extraction*);

- импульсная экстракция с помощью электрического поля (PEF- *pulsed electric field assisted extraction*);

- экстракция сверхкритической жидкостью (SFE - *supercritical fluid extraction)*которая основана на использовании сверхкритического CO_2 или воды в субкритическом и сверхкритическом состоянии в качестве растворителя, с минимальным использованием органического сорастворителя, такого как этиловый спирт;

- ферментативная экстракция (EAE - *enzyme-assisted extraction*).

Вышеперечисленные методы извлечения различаются по способу распада клеток, и величине температуры и давления процесса. Например, при экстракции Сокслета при кипячении используются растворители при температуре и давлении окружающей среды [107, 108], а ASE и PLE работают при низких температурах и высоких давлениях процесса [109, 110]. В методах экстрагирования, таких как UAE, MAE PEF и EAE используются ультразвуковые волны [111] микроволны [112, 113], импульсы высокого напряжения [114,] и целлюлолитические ферменты для разрушения клеток [115], что облегчает высвобождение внутриклеточных каротиноидов.

По различным аспектам экстрагирования каротиноидов были опубликованы многочисленные обзоры [116-119]. Авторами [116] проведены исследования по сравнению различных традиционных и передовых методов экстрагирования биологически активных соединений, в том числе и каротиноидов. В работе [117] рассмотрены методы извлечения каротиноидов из водорослей с моделированием кинетики экстракции. Авторы обсуждали наличие каротиноидов в микроводорослях, методы предварительной обработки образцов, омыление, антиоксидант и антимикробные свойства, и последующую обработку полученных экстрактов. В работе [119] рассмотрены методы ферментативной экстракции каротиноидов из люцерны, перца чили, сафлоры, календулы, клубники и томатов с использованием целлюлозы, фермента гемицеллюлозы, пектиназы и

гликозидазы. За последнее десятилетие методы извлечения каротиноидов развивались быстро, акцент при этом делался на поиск лучших растворителей, методов нацеленных на быстрое, экономически эффективное извлечение каротиноидов. В отличие от методов с использованием обычных органических растворителей, основное внимание исследователей было направлено на развитие методов экстракции с использованием экологически безопасных и нетоксичных растворителей. Различные этапы, связанные с экстракцией и анализом каротиноидов из природных источников суммированы на рисунке 1.1. Содержание плодов и клеток исходного сырья благодаря гидрофобной природе каротиноидов и экстрагирующих растворителей, как правило, считается неблагоприятным для эффективного извлечения каротиноидов, в частности с применением сверх- и суб-критической флюидной экстракции [120]. Тем не менее, обычно используемые тепловые методы сушки (в печах или микроволновая сушка) вызывают термическую деградацию и изомеризацию каротиноидов [95, 121].Таким образом, чтобы защитить каротиноиды от тепловой деградации, сырьё подвергается обезвоживанию лиофилизацией, что значительно увеличивает время и стоимость всего процесса извлечения каротиноидов. Учитывая эти факторы, обезвоживание считается в качестве необязательного этапа для образцов, содержащих небольшое количество влаги. Нарушение клеточной системы во время процесса также вызывает быструю деградацию каротиноидов, даже при низкой температуре. Минимизировать деградацию вызванную нарушением клеточной системы можно применением карбоната кальция ($CaCO_3$), бикарбоната натрия ($NaHCO_3$) или карбоната магния ($MgCO_3$), добавляемых во время экстракции с целью нейтрализации кислот, выделяющихся из образцов растений. Выделяющиеся при экстрагировании кислоты могут вызвать потенциальную изомеризацию и перегруппировку 5,6-эпокси- в 5,8-эпоксикаротиноиды (например, в виолаксантине и неоксантине). Снижает деградацию каротиноидов так же и применение пищевых добавок - антиоксидантов, таких как трет-бутилгидрохинон (TBHQ), бутилированный

гидрокситолуол (BHT), пирогаллол или аскорбил пальмитат, добавленные к экстракционным растворителям при концентрации ≈ 0,1% (вес/объем) [122,123].

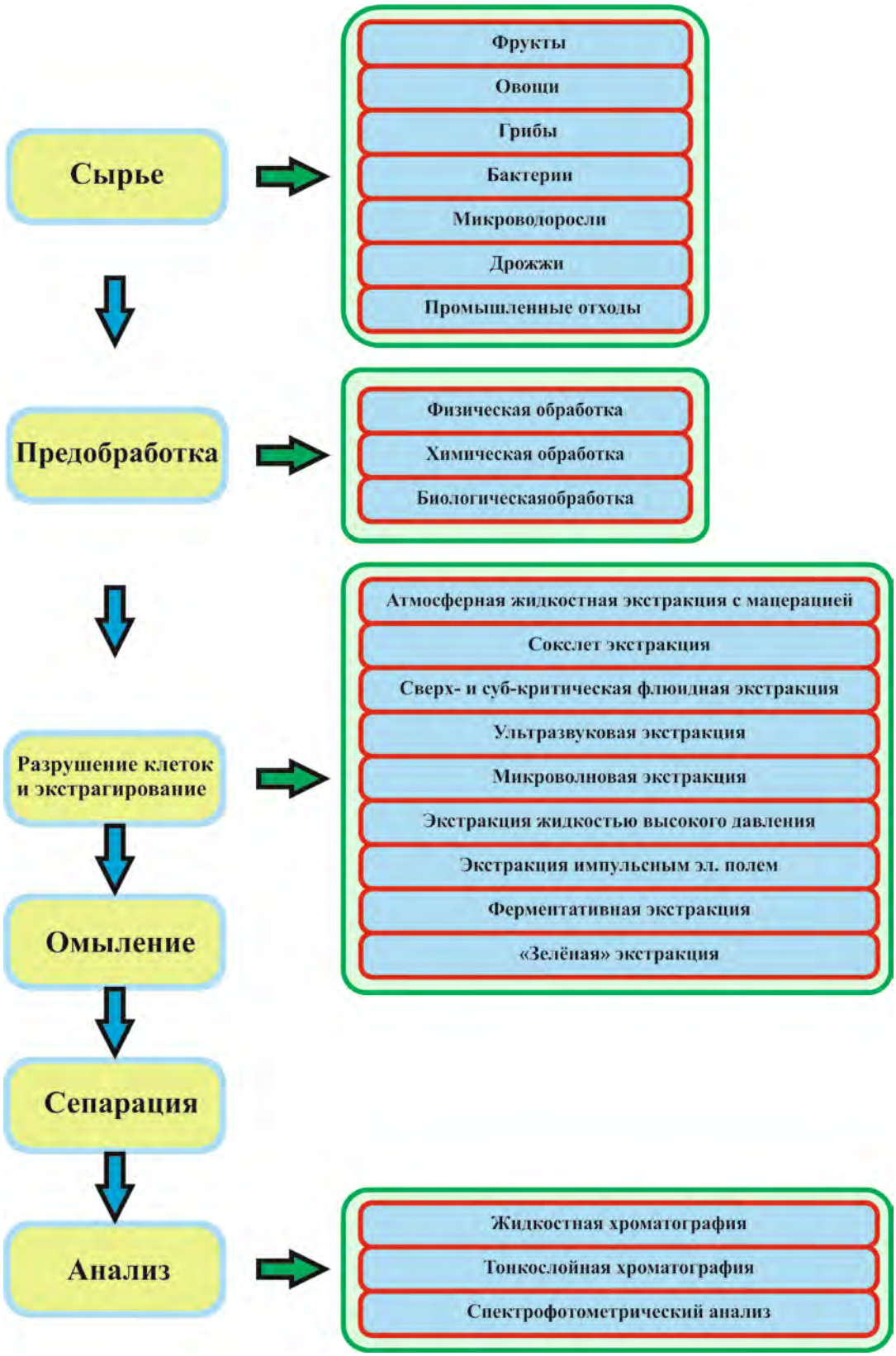


Рисунок 1.1- Различные этапы извлечения и анализа каротиноидов из природных источников

Чтобы предотвратить ферментативное окисление необходимо минимизировать временную задержку между мацерацией образца и извлечением искомого компонента. Кроме того, короткое время извлечения при соответствующей температуре рекомендуется для рационального экстрагирования. Значительно сокращает деградацию каротиноидов обеспечение эффективной защиты от прямого воздействия ультрафиолета, действие которого может способствовать транс-цис фотоизомеризации и фотодеструкции. Ну и наконец, необходимым условием для удаления кислорода и обеспечения инертности окружающей среды, является промывка азотом химической посуды для сбора экстракта. Извлечение каротиноидов иногда включает этапы предварительной обработки исходного сырья, которые помогают в разрушении клеточной стенки и других физических барьеров присутствующих в образце [124-127].

Таким образом, различные химические и физические предварительные обработки применяются для облегчения выделения каротиноидов из сложных пищевых матриц.

1.5. Предварительная обработка перед экстракцией

В последнее время всё шире используется предобработка сырья с целью дальнейшего улучшения процесса экстрагирования любым из используемых для этой цели методов. Клетки растений в своём составе имеют сложные и жесткие клеточные стенки, которые препятствуют проникновению растворителей в клетку. Кроме того, связь каротиноидов с другими макромолекулами, такими как белки и жирные кислоты, затрудняют массоперенос каротиноидов при экстракции. Таким образом, на первом этапе извлечения, для разрушения этих барьеров применяют физические методы воздействия (измельчение, сушка, осмотический шок, замораживание-оттаивание, криогенное измельчение, повышенные давления). К химическим методам относят обработку кислотами, основаниями, поверхностно активными веществами. С той же целью

применяются ферментативные или биологические средства, способствующие эффективному экстрагированию каротиноидов. Выбор подходящего вида обработки для разрушения клеток в корне зависят от клеточного матрикса и характеристики клеточной стенки. Например, надежная структура трехслойной клеточной стенки пресноводных зелёных водорослей из семейства *Haematococcus pluvialis* обычно требует интенсивных методов для эффективного разрушения [128]. Авторы этого исследования так же изучали различные методы предварительной обработки для экстрагирования астаксантина и общих каротиноидов из розовых креветок (*Penaeus brasiliensis и P. paulensis*), используя обычные и передовые методы предобработки с последующим экстрагированием различными растворителями. В результате было признано, что варка оказалась наиболее полезной для получения наибольшего выхода каротиноидов, по сравнению с процедурами обезвоживания и измельчения. Это, вероятно, могло быть связано с распадом комплекса каротиноид - белок, вызванным варкой, что увеличило выход каротиноидов. Микроэмульсионные методы с использованием поверхностно-активных веществ были эффективно использованы для извлечения каротиноидов авторами [129], которые изучали сравнительную эффективность предобработки различными поверхностно-активными веществами в присутствии ультразвука для извлечения ликопина из томатных выжимок. Наибольший выход ликопина (35%) был получен при комбинации ультразвука, предварительной обработкой ферментами и сапонином в качестве поверхностно-активного вещества, и глицерин в качестве вспомогательного поверхностно-активного вещества. Вообще применение сапонина перспективно для широкомасштабного промышленного применения, так как он является природным гликозидом, содержащемся в многих видах растительного сырья. Кроме того, сапонин признан безопасным для использования в пищевых продуктах и напитках FDA [130]. Ликопинсодержащие микроэмульсии (образующиеся с сапонином) представляют собой водный раствор, что дает значительные преимущества для применения в пищевых продуктах. Мацерация сублимированных дрожжей (*Phaffia rhodozyma*) с кизельгуром привела к наибольшему извлечению

каротиноидов, по сравнению с ультразвуковой обработкой, истиранию стеклянными жемчужинами и погружением в жидкий азот [131]. Обработка диметилсульфоксидом давала самый высокий выход каротиноидов, по сравнению с обработками кислотами – молочной, уксусной, соляной и бикарбонатом натрия. Однако для промышленного производства использование диметилсульфоксида не рекомендуется из-за токсичности его производных. Также было выяснено, что ферментативный лизис дрожжевых клеток с помощью глюканазы фирмы Glucanex® улучшает извлечение каротиноидов. Авторы [132] путем сочетания методов мацерации лиофилизированной биомассы с использованием кизельгура и ферментативного лизиса с помощью глюканазы Glucanex® получили самый высокий выход каротиноидов без использования диметилсульфоксида.

Исследователями [133] рассмотрены различные разрушения клеточной стенки и методы экстракции для извлечения липидов и астаксантина из микроводоросли хлорелла. Они пришли к выводу, что хотя различные методы разрушения клеточной стенки с использованием физических и химических средства доступны, многие критические вопросы, такие как потребление энергии, токсичность, стабильность метаболитов и увеличение масштабов еще предстоит изучить.

Авторами [134] были проведены исследования заключающиеся в том, что они применили ферментативную предобработку высушенной кожуры томатов четырьмя коммерческими препаратами с пектинолитической, целлюлолитической и гемицеллюлолитической активностью. В ходе скрининговых экспериментов была оценена способность этих препаратов усиливать экстракцию ликопина из томатной кожуры. Высушенную кожуру томатов подвергали четырёхчасовой ферментативной инкубации при 25°C, с последующим одночасовым экстрагированием гексаном. Выход ликопина был повышен от 3-30% для необработанной кожуры до 77-98% для ферментативно обработанного сырья. Что касается влияния типа растворителя, то было отмечено, что использование гексана или этилацетата не приводило к значительным различиям в эффективности экстрагирования. Напротив, смесь гексан / ацетон / этанол в

пропорции 50:25:25 оказалась наиболее эффективной как при наличии, так и при отсутствии ферментативной обработки.

Активно развивающийся в 21 столетии метод обработки продуктов питания высоким гидростатическим давлением с целью их обеззараживания и придания им новых потребительских свойств может быть применён так же как для непосредственного экстрагирования под давлением, так и для предобработки сырья для интенсификации последующего экстрагирования. Наличие высокого гидростатического давления (ВГД) приводит к нарушению равновесия образования химических связей в биохимических реакциях, фазовых переходах и процессах переноса. Таким образом, использование ВГД, предполагает широкий спектр применений. Исследователями [135] были проведены исследования, которые на двух примерах иллюстрирует влияние механических эффектов на биотехнологические и биологические преобразования при применении высокого гидростатического давления. В первом случае исследованы макроскопические процессы переноса жидкости вследствие действия давления и их влияние на однородность полученных результатов процесса. Во втором примере рассмотрено давление как механическая нагрузка на одну дрожжевую клетку *(Saccharomyces cerevisiae*) и проиллюстрированы деформация и напряжения вследствие этой нагрузки. Морфологические изменения дрожжевых клеток (Saccharomyces cerevisiae) под высоким гидростатическим давлением с повреждением органоидов клетки до полного разрушения ее стенки на уровне давления между 400 и 500 МПа описаны в [136]. Анализ выполнен ex-situ, так как наблюдение за клетками, подверженными высокому гидростатическому давлению, возможно только при умеренно высоких давлениях. Дрожжевая клетка выбрана потому, что широко используется в продуктах питания и биотехнологии. Кроме того, она имеет определенную механическую сложность, так как в ней присутствует стенка, а также мембрана и органоиды. Авторы статьи [136] проследили, что мембраны органоидов полностью разрушаются при обработке высоким давлением 400 МПа при комнатной температуре. Внешняя форма организмов в этом случае остается нетронутой. Данное исследование показывает, что при любом уровне давления

максимальные значения эффективного напряжения расположены в мембранах органоидов. Согласно наблюдениям, описанным в [137], оценка критического эффективного напряжения в момент разрушения мембран органоидов может быть получена при данной величине нагрузки в 400 МПа. Исследования с помощью внешних средств, которые проводили на клетках дрожжей под давлениями 400 и 500 МПа [136], и критические значения напряжений по фон Мизесу после разрушения материала стенки клетки [137] в негидростатических условиях окружающей среды можно соотнести с результатами данного анализа. Авторы источника [136] наблюдали разрушение стенки клетки при давлениях выше 400 МПа, в то время как напряжение по фон Мизесу в момент разрушения стенки клетки дано в диапазоне $\epsilon_{VM,f} = 70 \pm 4$ MPa [137]. В дополнение к этому на основании анализа размерности механической стороны проблемы авторами сделан вывод, что переходное давление в ходе применяемых циклов при обработке высоким гидростатическим давлением не приводит к динамической реакции со стороны клетки. Структурная инактивация клеток (т.е. повреждение стенки клетки или мембраны) является результатом статической нагрузки на клетку и не может быть усилена использованием переходного давления. Этот факт требует дальнейшего изучения для оценки применимости ВГД в качестве предобработки перед экстрагированием.

Ультразвуковая экстракция является одним из наиболее многообещающих методов как собственно экстрагирования, так и предобработки сырья перед экстрагированием. Этот метод, сочетает в себе акустическую энергию и действие растворителя для извлечения искомых нутриентов из разных растительных матриц. Ультразвук генерирует акустические волны, которые распространяются в жидкой среде, вызывая чередующиеся циклы сжатия и расширения. Если интенсивность ультразвука достаточно высока, цикл расширения может создавать полости или пузырьки в жидкости, которые внезапно разрушаются, выделяя большое количество энергии. Это явление называется кавитацией. Взрыв кавитационного пузыря может локально достигать значений температуры 5000 К и давления 20 МПа создавая резкие струи жидкости со скоростью до 280 м/с.

Механическая сила сдвига вызванная этими струями разрушает клеточную стенку сырья, что позволяет улучшить проникновение растворителя в матрицу образца. Таким образом, площадь контакта между твердой и жидкой фазой увеличивается и происходит более высокий массоперенос целевого соединения к растворителю. Так авторами научной работы [138] был исследован процесс экстрагирования ликопина из отходов производства томатной пасты с применением ультразвука. При этом был проведен сравнительный анализ обычного экстрагирования органическим растворителем и экстрагирования при помощи ультразвука. Применялись различные растворители, как однокомпонентные, так и их комбинации в различных пропорциях. Содержание ликопина в образцах определяли спектрофотометрическим методом. Были исследованы влияние различных факторов, в том числе температуры, вида и концентрации растворителя, гидромодуля и мощности озвучивания на выход ликопина. Было установлено, что при применении ультразвука сокращается время процесса экстрагирования и можно применять более низкую концентрацию растворителя.

Оценка эффективности ультразвукового кавитационного воздействия на процесс экстракции биологически активных веществ из семян томата обсуждается в [139]. Показано, что использование ультразвуковой кавитации позволяет осуществить экстракцию при пониженной температуре (от 30 до 40^{o}C) без использования химических реагентов. Предложенный способ обеспечивает существенное сокращение продолжительности и понижение температуры экстракции. Анализ полученных данных показывает, что при обработке семян микроструями ультразвуковой кавитации продолжительность экстракции биологически активных веществ сокращается более чем в 8 -9 раз. Отмечено, что ускорение экстракции происходит за счет акустического давления микропотоков, инициированных взрывами пузырьков, и звукового давления, генерируемого капиллярным эффектом, что приводит к ускорению диффузии растворителя в оболочках клеток и последующему набуханию семян.

В исследовании [140] дана оценка целесообразности предварительной обработки ультразвуком и ферментативной обработки ферментами целлюлазы и

пектиназы для извлечения ликопинового пигмента из отходов переработки томатов с использованием методологии поверхности реакции (*reaction surface methodologies (RSM)*). Для достижения этой цели использовался центральный композитный план, состоящий из четырех независимых переменных, включая концентрацию целлюлазы (0–10%), концентрацию пектиназы (0–5%), время экспозиции ультразвука (0–60 мин) и pH (3,5–5,5). Модель извлечения ликопина второго порядка, полученная из анализа RSM, имела значение p менее 0,001 и представляла коэффициент детерминации (R^2) 93,82%. Таким образом, было получено удовлетворительное согласие между экспериментальными и предсказанными значениями содержания ликопина, полученными с помощью модели второго порядка. Кроме того, результаты инфракрасной спектроскопии с Фурье-преобразованием не показали разрушения функциональных групп исследуемых экстрактов, содержащих ликопиновый пигмент. Сканирование изображений электронной микроскопии из оставшихся отходов обработки томатов после обработки с большим содержанием экстракции ликопина показало более пористую структуру. Эти результаты подразумевают, что ферментативная экстракция с помощью ультразвука является эффективным методом экстракции.

Использование томатных выжимок требует их быстрой переработки, так как они подвергаются порче из-за наличия гнилостных микробов и плесени. Томатные выжимки консервируют разнообразными методами, основанными на принципах биоза, анабиоза и абиоза. При этом стремятся как можно полнее сохранить их натуральные свойства, чтобы готовый продукт по пищевой и биологической ценности не уступал исходному веществу. Для увеличения срока хранения отходов томатного производства перед их переработкой необходимо их высушить до влажности менее 10%. Одним из наиболее известных методов переработки растительного пищевого сырья является процесс сушки. Томатные выжимки имеют исходную влажность 80-90%. При сушке их до влажности 14% и ниже, томатные выжимки можно хранить длительное время перед дальнейшей переработкой [141,142]. Требования к качеству конечного продукта с заданными характеристиками (низкое влагосодержание, пористость, сохранение

биологически активных веществ и их минимальные потери при хранении и т.п.) могут быть реализованы только при использовании определенных способов и режимов обезвоживания. Эти требования требуют также применения энергосберегающих, гибких технологий, которые обеспечивают конкурентоспособность сушеной продукции.

Группой учёных Дагестанского государственного технического университета и Кубанского государственного технологического университета были проведены совместные широкомасштабные исследования по изучению кинетики и моделированию процесса сушки томатов [71, 75, 143, 144], в задачу которых входила отработка технологии щадящей сушки томатного сырья с максимальным сохранением исходных полезных свойств. Было определено, что кинетика деструкции аскорбиновой кислоты при ступенчатой сушке может быть описана экспоненциальным уравнением. Сушка практически не оказывает влияния на сохранность ликопина. Его потери составляют не более 5% от первоначального содержания при обоих режимах сушки. Авторы определили, что импульсный способ сушки томатопродуктов как перспективный, позволяющий получать высококачественные, не окисленные порошкообразные полуфабрикаты, с низкой себестоимостью и повышенной пищевой ценностью. Исследование равновесного состояния влаги в образце томатов в широком диапазоне температур от 0 до 60°С позволило получить зависимость максимального гигроскопического влагосодержания материала от температуры. Установлен также алгоритм оптимизации процесса импульсной сушки томатов способом управляемого режима, с последовательной обработкой сырья в течение 10 мин, а в импульсном режиме – в течение 5 мин. Существенно, что томатное сырье, высушенное способом импульсной сушки, имеет полноценный химический состав и может применяться в составе комбинированных продуктов питания. Авторы исследования [144] оценивали влияние различных сушилок (лоток, вакуум и псевдоожиженный слой) и температуры сушки (50, 60, 70, 80 и 90°С) на содержание ликопина в высушенных томатных выжимках. Температуру и способ сушки стандартизировали на основе наибольшего содержания ликопина в

высушенной выжимке. Из рассмотренных трех сушилок выжимки, высушенные в лотковой сушилке, имели значительно более высокое содержание ликопина по сравнению с выжимками, высушенными в псевдоожиженном слое и вакуумной сушилке при определенной температуре сушки. Однако по мере повышения температуры содержание ликопина постепенно уменьшалось для всех сушилок. Это может быть связано с изомеризацией транс -ликопин в цис- ликопин при повышении температуры. Из пяти различных испытанных температур выжимки, высушенные при 50°C, имели самое высокое содержание ликопина для конкретной сушилки. Аналогично, выжимки, высушенные при 90°C, имели минимальное содержание ликопина. Эффект взаимодействия сушилки и температуры также был значительным. Среди различных комбинаций, выжимки, высушенные при температуре 50°C в сушилке с псевдоожиженным слоем, имели максимальное содержание ликопина (24,34 мг/100 г). Выжимки, высушенные при 90°C в вакуумной сушилке, имели минимальное содержание ликопина (12,20 мг/100 г). Содержание ликопина в высушенном на солнце контрольном образце оказалось минимальным (11,47 мг / 100 г). Авторы проведенных экспериментов рекомендовали, использовать для сушки томатных выжимок сушилки с псевдоожиженным слоем при 50°C.

В последние годы в ряде стран проведены исследования и разработаны установки для сушки продуктов переработки фруктов и овощей (пюре, пульпы, пасты, концентрированные соки) во вспененном состоянии с получением быстровосстанавливаемых порошков [145]. Сущность способа состоит в том, что пюреобразный или концентрированный жидкий продукт взбивают в стойкую пену в присутствии пеностабилизирующих веществ и высушивают до содержания влаги 2-4%. Вспенивание придает продукту более жесткую структуру и увеличивает его поверхность для ускорения диффузии влаги. С точки зрения теплопередачи этот способ менее эффективен, так как пене присуща низкая теплопроводность. Тем не менее, пеносушка представляет собой сравнительно быстрый способ обезвоживания (продолжительность процесса для разных продуктов составляет от 3 до 20 мин), не требующий высокой температуры.

Стойкую пену получают при взбивании с эмульгатором, который добавляют из расчета 1 - 2% на сухое вещество продукта. В качестве эмульгаторов используют моностеарат глицерина, метилцеллюлозу, яичный альбумин, сухое молоко, агар, желатин, растворимый крахмал, различные альгинаты и др. В некоторых случаях, для улучшения вспенивания через взбитую массу продувают воздух или инертный газ (азот, углекислый газ). Авторами статьи [146] изучены характеристики пены и ее структура, методы пенообразования, виды пенообразования и стабилизирующие агенты для производства стабильной пены. Были проанализированы. влияние пенообразователей и пенообразующих свойств на характеристики сушки фруктовых соков. Области применения пеносушки и применение её для различных пищевых сред, микроструктура и качество порошков, полученных с использованием различных пенообразователей, были рассмотрены в статье [147]. Было определено, что такой способ сушки особенно применим для сушки мякоти фруктов и овощей, таких как гуава, бананы, томаты.

Кондуктивная (контактная) сушка широко применяется для обезвоживания разнообразных высоковлажных материалов и продуктов: фруктовых и овощных пюреобразных продуктов [145]. В отличие от конвективной сушки при кондуктивном способе обезвоживания испарение влаги происходит за счет передачи тепла высушиваемому продукту через нагретую поверхность. Основным преимуществом кондуктивной сушки является значительная интенсивность, обусловленная высоким коэффициентом теплопередачи (в десятки раз большим, чем при конвективной сушке) между горячей поверхностью и материалом, благодаря чему он быстро обезвоживается. Этот способ сушки отличается малыми затратами энергии, сравнительной простотой и невысокой стоимостью оборудования. В пищевой промышленности кондуктивная сушка применяется главным образом в овощесушильной отрасли при производстве сухого картофельного пюре (хлопьев, крупки). Закономерности тепло- и массообмена при кондуктивной сушке капиллярно-пористых и коллоидных капиллярно-пористых материалов детально исследованы В. В. Красниковым [148].

1.6. Инновационные процессы экстрагирования каротиноидов

Как уже было сказано выше существующие методы, используемые для извлечения каротиноидов из природных источников, подразделяются на пять основных категорий. В рамках поставленных нами задач, рассмотрим наиболее соответствующие, на наш взгляд, им процессные решения, а именно процесс экстрагирования субкритической водой (СБВЭ), и процесс экстрагирования высоким давлением.

1.6.1. Экстрагирование субкритической водой

Экстрагирование субкритической водой относится к одному из наиболее перспективных процессов [149]. Этот метод обеспечивают более высокую селективность, более короткое время процесса при неиспользовании токсичных органических растворителей. СБВЭ считается мощной и сравнительно новой альтернативой обычным процессам экстрагирования биологически активных компонентов из растительного сырья. Вследствие чрезвычайно высоких значений коэффициентов сжимаемости, теплового расширения и теплоемкости воды в суб- и сверхкритическом состоянии небольшие изменения давления (P) или температуры (T) приводят к резким изменениям плотности и энтальпии. Это, в свою очередь, влияет на коэффициенты диффузии, вязкости и теплопроводности, а также на диэлектрические и сольватационные свойства воды, тем самым воздействуя на кинетику и механизмы химических реакций в водной среде. Это делает СКВ и СБВЭ очень привлекательной (с точки зрения как экологических, так и энергетических соображений) средой для самых разных химических реакций, таких как синтез новых веществ и производство наночастиц, производство синтетических топлив из биомассы путем каталитической конверсии, уничтожения токсичных отходов путем сверхкритического водного окисления, и др.

Под экстракцией в среде субкритической воды, понимают экстракцию с использованием в качестве растворителя горячей воды под давлением (температура 100 °С - 374°С) [150-152]. В работе [150] рассмотрены вопросы проведения экстракции и гидролиза биофлавоноидов в субкритической воде. Показано, что экстракция в среде субкритической воды позволяет извлекать 7,6 раз больше кверцетина из горца перечного, по сравнению с традиционным методом. Так же разработана экологически дружественная методика экстракции дигидрокверцетина в среде субкритической воды. Установлено, что экстракция субкритической водой в проточном режиме превосходит по эффективности традиционные методики выделения дигидрокверцетина из растительного сырья в 1,4 раза. Авторами [153] проведена экстракция биологически активных соединений из листьев эвкалипта прутовидного в среде субкритической воды при температурах 120 ± 1, 160 ± 1, 200 ± 1°С и давлении 5.0 ± 0.1 МПа в динамическом режиме, а также экстракция 10, 50, 70% раствором этанола в воде при температуре 200 ± 1°С и давлении 5.0 ± 0.1 МПа. Исследован качественный и количественный состав полученных экстрактов методом гравиметрии, УФ-, ИК-спектрометрии и обращено-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии. Установлена зависимость эффективности извлечения биологически активных соединений эвкалипта прутовидного от типа экстракции. Экспериментальное исследование показало, что проведение экстракции с использованием субкритической воды при температуре менее 200°С нецелесообразно, поскольку не позволяет добиться эффективного извлечения биологически активных соединений. Установлено, что эффективность экстракции субкритической водой при 200°С и давлении 5 МПа становится сопоставима с традиционной экстракцией этанолом, при этом значительно сокращается объем используемого экстрагента, время проведения экстракции, а также материальные затраты на получение экстрагента. Модификация воды 10, 50% этанола незначительно улучшает ее экстракционные свойства относительно соединений эвкалипта прутовидного. Использование в качестве экстрагента 70% этанола при

200°C и давлении 5 МПа существенно увеличивает количество извлекаемых соединений, по сравнению с традиционной экстракцией.

Основным недостатком экстрагирования субкритической водой считают авторы исследования [154] является высокое рабочее давление, которое требует применения дорогостоящего оборудования. Таким образом, стоимость процесса относительно высока, что делает его непригодным для извлечения основных пищевых компонентов в промышленных масштабах. Что касается получения компонентов с высокой добавленной стоимостью, то цена процесса и соответствующего оборудования не играет решающей роли так затраты компенсируются другими преимуществами, такими как высокая чистота экстрактов и эффективность процесса [155]. Тонкая настройка селективности экстрагирования за счет небольшого изменения температуры воды является еще одним преимуществом субкритической экстракции [154,155].

Авторами работы [156] была перепроверена гипотеза, состоящая в том субкритическая экстракция водой является той технологией, которая в состоянии извлечь природные антиоксиданты из обезжиренной муки канолы [157]. Результаты этого исследования частично отвергают эту гипотезу, так как экстрагирование этанолом оказалось более эффективным, чем экстрагирование субкритической водой при извлечении природных антиоксидантов из муки канолы. Но при этом экстрагирование субкритической водой позволило извлечь натуральные антиоксиданты из муки канолы более эффективно, чем обычное извлечение горячей водой. Такие результаты позволяют сделать выводы о том, что выбор способа извлечения компонентов с высокой добавленной стоимостью требует аналитического подхода, базирующегося на масштабных экспериментальных исследованиях.

1.6.2. Экстрагирование высоким гидростатическим давлением (ЭВГД)

В последние годы, по мере развития общества и экономики, экологические проблемы усилились, это привело к ужесточению экологических законов, что

значительно активировало усилия по поиску путей решения экологических проблем, вызываемых традиционными методами извлечения целевых компонентов из пищевого сырья. Принимая это во внимание, экстрагирование, поддерживаемое высоким гидростатическим давлением (ВГД), все чаще используется из-за его менее вредного воздействия на окружающую среду. FDA признало экстракцию ВГД более экологически чистым методом экстракции [158].

Пищевые процессы при ВГД включают воздействие на жидкие или твердые продукты давлением от 100 до 800 МПа (1200 МПа). Температура обработки может варьироваться от ниже 0°C до более 100°C, а время воздействия давления может варьироваться от нескольких секунд до 20 минут [159-162]. ЭВГД применяется не только в пищевой промышленности, но и в других областях, таких как экстракция биологически активных ингредиентов из природных материалов [163-165] таких как виноградные антоцианы и фенольные соединения из плодов *Maclura pomifera* (адамово яблоко) [166].

Действие ВГД уменьшает объем системы, к которой приложено давление. Согласно закону Ле-Шателье-Брауна, в условиях равновесия из-за влияния повышенного давления на замкнутую систему те реакции, которые приводят к уменьшению объема, будут усиливаться, тогда как, напротив, те реакции, которые приводят к увеличению объема системы, будут подавлены [167].

Во время процесса ЭВГД, увеличение давления увеличивает растворимость в соответствии с фазовой теорией. Клетки, подвергнутые воздействию давления, показывают более высокую проницаемость в соответствии с теорией массопереноса, это означает, что чем выше гидростатическое давление, тем больше растворителя попадает в клетку. При попадании растворителя в клетку клеточная мембрана способна пропускать больше соединений, что приводит к более высокому выходу экстракта [168]. Так же более высокая проницаемость клеточной мембраны наблюдалась под действием ВГД из-за большой разницы давлений между внутренней частью клетки и окружающей средой вне клеточных мембран [169]. Кроме того, ЭВГД обеспечивает инактивацию ферментов в свежем материале, что может привести к увеличению выхода по сравнению с

другими методами экстракции. ВГД также обладает способностью снижать pH растворителей во время экстрагирования, что может повысить его эффективность при извлечении фенольных соединений, поскольку они более стабильны при более низких значениях pH [168, 170].

ВГД может вызвать структурные изменения в пище, такие как деформации клеток, повреждение мембран и денатурация белка [169]. По сравнению с традиционными технологиями, процесс ЭВГД дает более высокий выход целевого компонента при уменьшении примесей, возможен при комнатной температуре и может сократить время экстракции [171]. По сравнению с экстракцией сверхкритической жидкостью оборудование, используемое для ЭВГД, является более простым и дешевым, и даёт возможность использовать различные растворители [172]. Пищевые компоненты, которые отвечают за специфическую питательную ценность и сенсорные характеристики продукта из-за небольшой доли вторичной, третичной и четвертичной структуры, практически нечувствительны к действию высокого давления [173]. Многие научные работы показывают, что ЭВГД является более эффективным методом экстрагирования фенольных соединений по сравнению с обычными нетепловыми методами экстракции. Исследователи [174] экстрагировали антоцианы из кожицы винограда с помощью ВГД при концентрациях этанола от 20 до 100%. При проведении экспериментов варьировались следующие параметры: давление (200, 400 и 600 МПа), время экстракции (30-90 мин) и температура (20-70°C). Для сравнения они также провели обычную экстракцию в горячей воде, экстракцию с помощью ультразвука и экстракцию с помощью пульсирующего электрического поля. Было обнаружено, что применение ЭВГД привело к наибольшему содержанию антоцианов в полученных экстрактах по сравнению с остальными испытанными методами. Наибольший выход антоцианов был получен при использовании 100% этанола, температуре экстрагирования 50°C и давлении 500 МПа без статистически значимого влияния на время экстракции.

Целью исследования [175] было изучить влияние ЭВГД на выделение общих фенолов из выжимки винограда Мерло. Экстракцию проводили 70%

этанолом, при давлениях 200 МПа, 400 МПа и 600 МПа, температурах 60 и 80°С и экспозиции 5 и 15 минут. Определение общего количества фенолов проводили спектрофотометрически, и наибольший выход был достигнут при температуре 60°С, давлении 400 МПа и времени обработки 5 минут.

В работе [174] приведены результаты исследований посвящённых экстрагированию полифенолов из выжимок винограда, при этом оценивался такой параметр, как содержание пестицидов в полученных экстрактах. Исследования показали, что следы пестицидов, найденные в экстрактах, лежат ниже допустимого уровня в винограде. Они не представляют риск для здоровья человека, но влияют на антибактериальные свойства экстракта. Авторами отмечено, что такие параметры процесса, как время экспозиции, величина давления и температура оказывают значительное влияние на выход экстракции. Максимальный выход полифенолов наблюдался при температуре растворителя 70°С, концентрации этанола 50% и давлении 200 МПа. Причём температура 50°С и этанол, концентрации 100%, были оптимальными условиями для извлечения антоцианов. Аналогичные исследования по экстрагированию антоцианов были проведены при использовании процессов ультразвуковой экстракции и экстракции при помощи импульсных электрических полей. После реализации процессов было проведено сравнение традиционного теплового экстрагирования и технологий, использующих ВГД, ультразвук и импульсные электрические поля. Отмечено, что антиоксидантная активность экстрактов в четыре раза, в три раза и в два раза выше, соответственно, чем в контроле. На этом основании авторы пришли к выводу, что высокая степень извлечения при экстрагировании, осуществляемого ВГД, ультразвуком и импульсными электрическими полями представляют большой интерес с точки зрения промышленного применения ввиду того, что количество растворителя может быть уменьшено, а время экстракции сокращено.

Авторами научной работы [176] был проведен сравнительный анализ существующих методов экстрагирования биологически активных веществ из лекарственного сырья. По результатам этой работы сделаны выводы, что…

«несмотря на разнообразие способов повышения эффективности экстракции, а также бурное развитие современных технологий, направленных на оптимизацию процессов извлечения биологически активных веществ из растительного сырья, многие вопросы остаются открытыми». В качестве примера указано на то, что большое количество лекарственного растительного сырья применяется в виде водных извлечений, а публикаций, посвященных проблеме увеличения перехода БАВ в воду не много. Однако, водные настои и отвары являются наиболее физиологичными лекарственными формами для организма человека.

Выводы по разделу 1

1. В настоящее время в области получения компонентов с высокой добавленной стоимостью из отходов пищевой промышленности использование сочетания новейших технологий в целях переработки бросового сырья представляют экономическую альтернативу традиционным методам экстрагирования в соответствии с возрастающими экологическими требованиями.
2. О целесообразности применения в пищевых технологиях инновационных процессов переработки отходов пищевой промышленности господствуют представления, сделанные на основании большого количества разнообразных теоретических и экспериментальных исследований. Эти выводы отражают общепринятые понятия и показывают преимущества и ограничения использования инновационных методов интенсифицирующих процесс экстрагирования в пищевых технологиях.

3. Разработка высокоинтенсивных, экологически чистых, энергосберегающих технологий, обеспечивающих высокий уровень комплексного, безотходного использования отходов томатного производства, является важной научно-практической проблемой, решение которой не возможно без всестороннего экспериментального исследования влияния технологических факторов на процесс извлечения каротиноидов из бросового томатного сырья.

РАЗДЕЛ 2.
МЕТОДИКО-АППАРАТУРНОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ В ОБЛАСТИ РАЗРАБОТКИ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ ОТХОДОВ ТОМАТНОГО ПРОИЗВОДСТВА

2.1. Предметы и материалы исследований

Основываясь на логике, изложенной в первом разделе, в качестве предметов исследований, были приняты томаты и выжимки томатного производства, оставшиеся после переработки томатов на сок и томатную пасту. Ввиду отсутствия возможности исследовать выжимки, полученные на предприятии пищевой промышленности, нами в качестве объекта исследования были использованы плоды томатов тех сортов, которые по содержанию сухих веществ рекомендованы [177] для переработки в томатную пасту - Украинский 192, Гибрид 153, Донецкий 3/2-1. Свежие томаты интенсивно красного цвета согласно ГОСТ 34298-2017 Томаты свежие. Технические условия [178].

Согласно [179] пищевая ценность и химический состав томатов в значительной степени зависит от сорта, состояния зрелости, климатических условий и районов выращивания. Из 5 % углеводов в плодах томатов преобладает глюкоза и фруктоза. Органических кислот содержится от 0,3 до 0,7%, преимущественно яблочная и лимонная кислоты, а также винная, щавелевая, янтарная. Томаты содержат от 4 до 6 % сухих веществ; белков в них до 1,6%, клетчатки 0,84 %, пектиновых веществ до 0,23 %, витамина С (до 40 мг %). В недозрелых плодах томатов обнаружены гликозиды: соланин и томатин. Плоды содержат также витамины К, РР, В1, В2, В3. В составе кожицы и мякоти томатов имеются хлорофилл и каротиноиды. Красную окраску зрелым плодам придает ликопин, оранжево-желтую β-каротин и ксантофилл. Из минеральных веществ содержатся калий, натрий, магний, фосфор, железо, кобальт, цинк и др.

При изучении химического состава выжимок томатов определяли массовую долю влаги и летучих веществ, клетчатки, липидов, минеральных элементов, качественный и количественный состав белков, углеводов, фосфолипидов, токоферолов, каротиноидов, а также массовую долю токсичных элементов и хлорорганических пестицидов по известным методикам [180].

2.1.1. Каротиноидные пигменты плодов томата и методы их определения

В последние годы достигнут определенный прогресс в понимании механизмов влияния каротиноидных пигментов (или каротиноидов), обусловливающих окраску многих растений и животных, на протекание физиологических процессов в биологических системах. Длительное время считалось, что основная их роль в организме человека обусловлена превращением в витамин А, однако в последние десятилетия установлено, что каротиноиды обладают антиоксидантными, адаптогенными, антиканцерогенными, радиопротекторными, антимутагенными и иммуномодулирующими свойствами, не связанными с их провитаминной активностью [181-184].

Среди многочисленной группы каротиноидных пигментов, состоящей примерно из 600 элементов [185] наибольшее внимание привлекает красный пигмент плодов томата ликопин (витамин I), выделяющийся своей способностью выступать в качестве очень мощного антиоксиданта, понижающего степень перекисного окисления липидов [186,187] и тормозящего начальные стадии развития атеросклероза [188]. Кроме ликопина очень важен и полезен для здоровья человека жёлто-оранжевый пигмент моркови бета-каротин (провитамин А) [189]. Последнее время каротиноиды все чаще используются в парфюмерно-косметической промышленности при изготовлении лечебно-косметических средств [190] и нашли свое широкое применение в пищевой промышленности [191]. В качестве природного красителеля бета-каротин и его водорастворимые производные добавляют в напитки, что делает из них дополнительный источник необходимого для организма витамина А.

Возрастающая в настоящее время потребность в каротиноидах, делает актуальным поиск новых источников каротиноидосодержащего сырья природного происхождения, среди которых плоды томатов могут занять одно из лидирующих мест. Благодаря наличию сахаров, органических кислот, минеральных солей, ароматических веществ, хлорофилла и таких важных для организма витаминов, как С, В1, В2, РР, К, ликопина, бета-каротина, плоды томатов являются одним из наиболее ценных овощных продуктов.

2.1.2. Структура каротиноидов

Большинство каротиноидов представляют собой тетратерпены, т.е. C_{40}-соединения, углеродный остов которых состоит из восьми C_5-изопреновых фрагментов (рис. 2,1) или их производные.

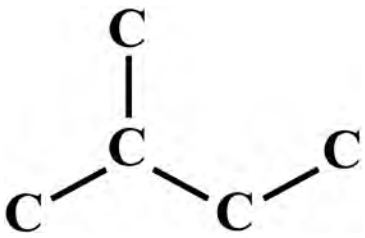


Рисунок 2.1- C_5-изопреновый фрагмент

Основная структура молекул состоит из двух C_{20}-половин и является симметричной. Так, например, красный пигмент томатов ликопин представляет собой ненасыщенный углеводород $C_{40}H_{56}$, структура которого представлена на рисунке 2.2.

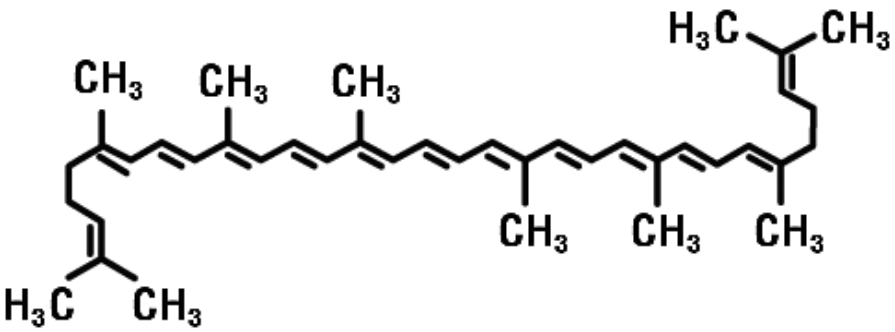


Рисунок 2.2 - Структура ликопина

На концах молекулы может присутствовать шестичленное или, пятичленное кольцо, как у бета-каротина, оранжевого пигмента корней моркови, который является наиболее распространенным в природе. Структура бета- и альфа-каротина показана на рисунок 2.3.

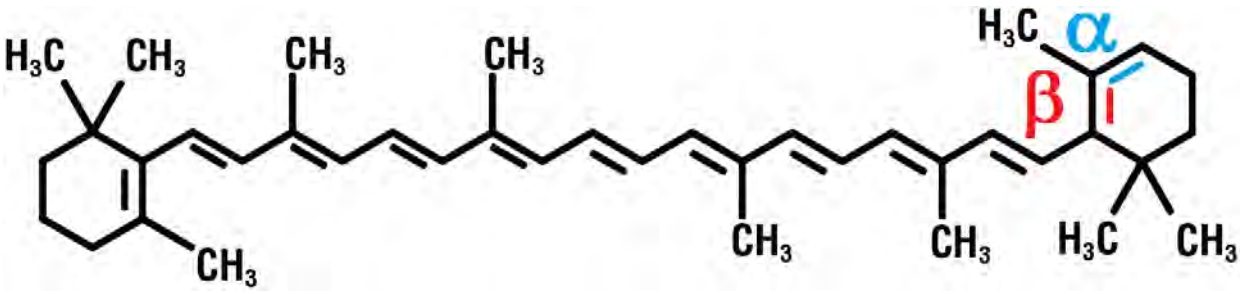


Рисунок 2.3 - Структура бета- и альфа-каротина.

Производные каротиноидных углеводородов могут содержать кислородосодержащие функциональные группы, например, гидрокси-, метокси-, эпокси-, кето-, альдегидную и карбоксильную группы. На сегодняшний день не известны каротиноиды, включающие азот-, серу- или галогенсодержащие заместители.

Полиеновая система каротиноидов позволяет существовать большому числу геометрических изомеров. Например, симметричная молекула ликопина (рис. 2.2) с 11 сопряженными двойными связями теоретически может существовать в 1056 формах, а для несимметричных каротиноидов возможно наличие еще большего числа пространственных изомеров. Однако, из-за определенных пространственных препятствий, образование большинства изомеров встречается в природе достаточно редко. Из всех возможных пространственных форм молекулы ликопина на практике реализуется 72 изомера. Среди числа возможных пространственных конфигураций молекул каротиноидов чаще встречаются хиральные стереоизомеры, когда пространственная структура молекулы не совпадает со своим зеркальным отражением. Наиболее распространенный тип

хиральности наблюдается при наличии в молекуле каротиноидного пигмента асимметрического атома углерода.

2.1.3. Свойства каротиноидов

Каротиноиды являются простыми биоорганическими соединениями. Они практически не растворимы в воде и могут быть экстрагированы из организмов полярными органическими растворителями, такими, как ацетон и спирты. In vivo каротиноиды являются составной частью клетки и обычно присутствуют в ее гидрофобных частях, образованных из органических соединений с малой интенсивностью молекулярного взаимодействия с водой, таких, как липидные глобулы и клеточные мембраны. При использовании соответствующих растворителей большинство каротиноидов может быть получено в твердой фазе в виде кристаллов.

Общей структурной особенностью всех каротиноидов является наличие длинной системы сопряженных π-связей, благодаря которой проявляются такие их свойства, как легкость окисления и восстановления, способность поглощать ультрафиолетовый и видимый свет. С увеличением длины системы сопряженных π-связей для возбуждения электронов требуется меньше энергии и первое возбужденное состояние становится более стабильным.

Типичный спектр поглощения растворов большинства каротиноидных пигментов обычно содержит три четко выраженные полосы. Положение максимумов полос поглощения и их тонкая структура в значительной степени зависят от используемого растворителя. Если в качестве растворителя используется сероуглерод CS_2, галогенированное или ароматическое органическое соединение, в котором сопряженное кольцо ненасыщенных связей проявляет аномально высокую стабильность, то максимумы полос поглощения наблюдаются при большей длине волны, чем при использовании петролейного эфира, гексана или этанола. Спектр поглощения ликопина в разных растворителях показан на рисунок 2.4 [192].

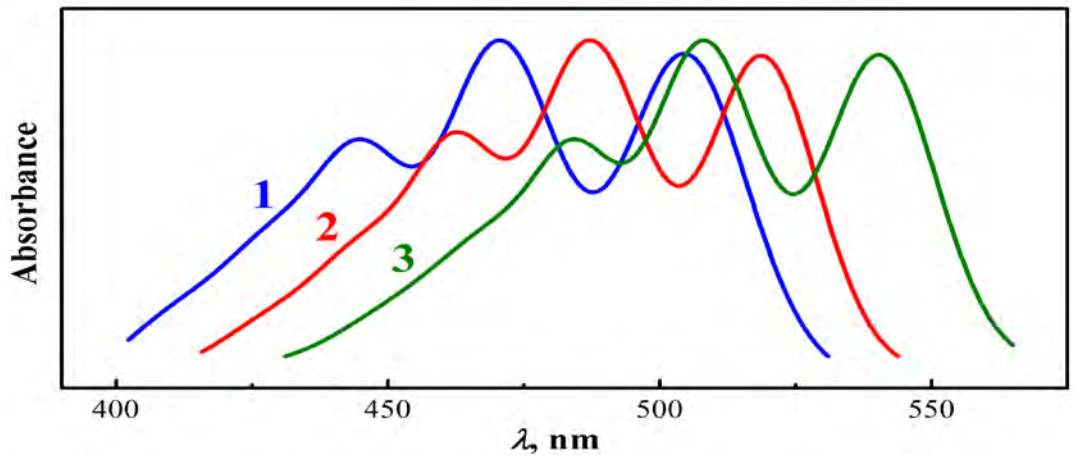


Рисунок 2.4 - Спектр поглощения ликопина в разных растворителях.
1 – петролейный эфир или этанол, 2 – хлороформ или бензол, 3 – сероуглерод

Спектр поглощения бета-, альфа- и гамма-каротина в петролейном эфире показан на рисунок 2.5 [192].

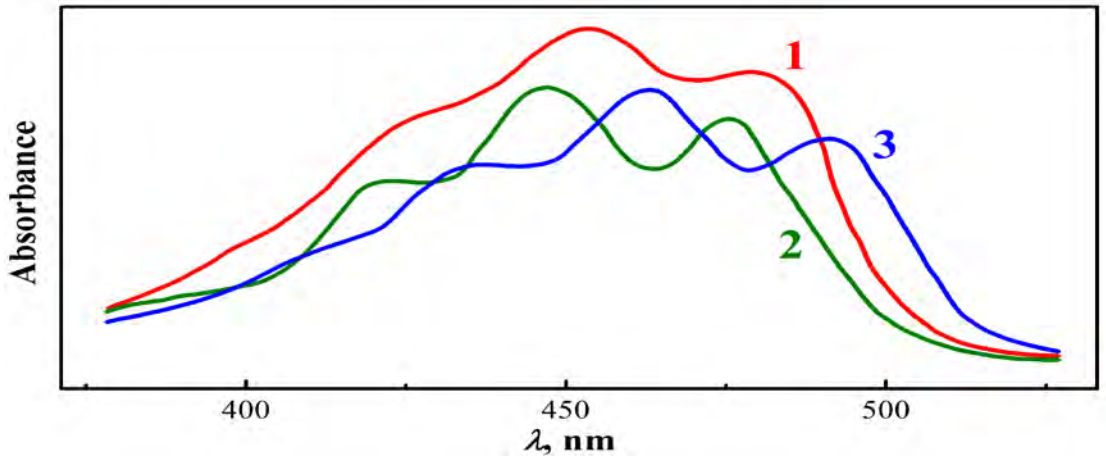


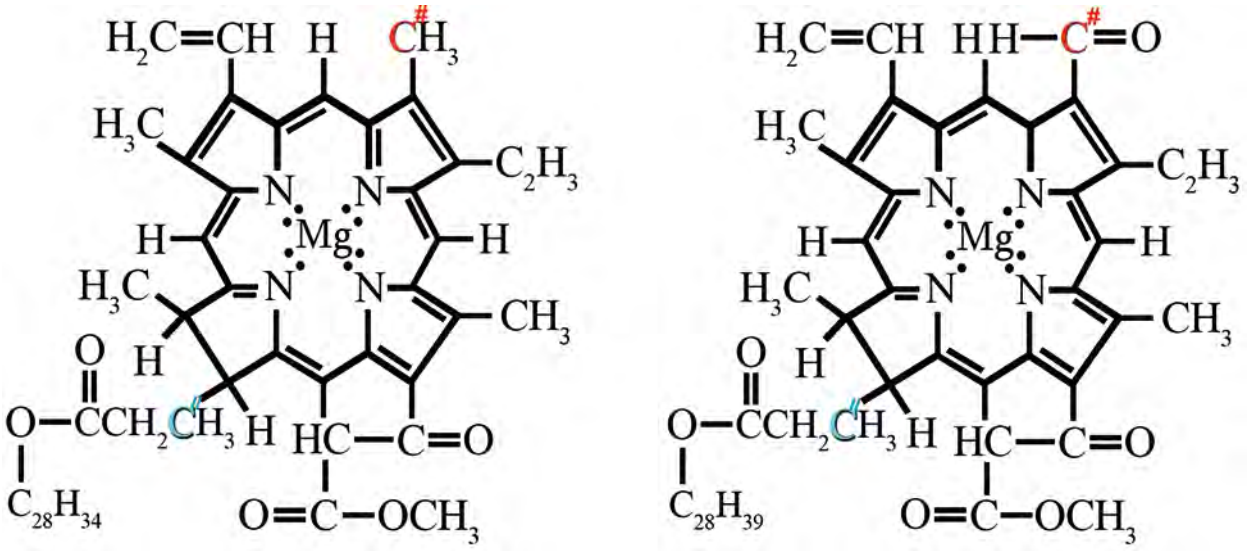
Рисунок 2.5 - Спектр поглощения бета- (1), альфа- (2) и гамма-каротина (3) в петролейном эфире

Максимумы поглощения in vivo каротиноидов, которые находятся в клетке в ассоциации с липидами или белками, обычно расположены при длинах волн примерно на 10 nm больше, чем в гексановом или этанольном растворе. Спектры поглощения in vivo каротиноидов подобны спектрам искусственно полученных мицеллярных суспензий каротиноидов с другими липидами в водной среде.

Если происходит изменение соотношения между эффективной длиной хромофора и полной длиной системы сопряженных двойных π-связей, при котором изменяется степень перекрытия π-орбиталей, то в спектрах поглощения каротиноидов могут наблюдаться изменение как положения максимумов полос поглощения, так и их тонкая структура.

2.1.4. Структура хлорофиллов

Хлорофиллы вносят значительный вклад в зеленую окраску растительных тканей во время их роста и развития. Все зеленые ткани высших растений содержат в своих фотосинтетических органеллах два хлорофилла, *a* и *b*, структура которых приведена на рисунок 2.6.



хлорофилл *a* хлорофилл *b*

Рисунок 2.6 - Структура хлорофиллов *a* и *b*.

Как видно на рисунке 2.6, различие в структуре между хлорофиллом *a* и *b* состоит в различном типе заместителя при атоме углерода, указанного на рисунке $\boldsymbol{C}^{/}$. Важными особенностями хлорофиллов *a* и *b* являются хелатирование иона Mg^{2+} и этерификация атома углерода указанного на рисунке как $\boldsymbol{C}^{\#}$ пропионатного

заместителя изопреноидным спиртом фитолом. В некоторых видах растений встречаются хлорофиллы *c* и *d*, незначительно отличающиеся от хлорофиллов *a* и *b* распределением заместителей. Наряду с фитолом в качестве спиртов в состав хлорофилла может входить фарнезол и геранилгераниол. Микроокружение молекул хлорофилла при ассоциации с белками может приводить к возникновению иных форм хлорофиллов, различающихся между собой лишь спектрофотометрически, что может указывать на различия в их функционировании в процессе фотосинтеза.

2.1.5. Свойства хлорофиллов

Хлорофиллы представляют собой сложные эфиры, растворимые в большинстве органических растворителях. Например, их можно экстрагировать полярными органическими растворителями, такими как ацетон и спирты. Под действием кислорода, света, тепла, кислот и щелочей хлорофиллы легко разрушаются. Хлорофиллы, будучи в виде раствора, настолько не стабильны, что даже при комнатной температуре подвергаются изомеризации. При взаимодействии с кислотами из молекулы хлорофилла сначала удаляется ион магния, а затем происходит отщепление фитола и образуется водорастворимый феофорбит, являющийся продуктом щелочного гидролиза хлорофиллов в отсутствии кислорода.

Спектры поглощения хлорофиллов *a* и *b* в диэтиловом эфире приведены на рисунке 2.7. Коротковолновые (фиолетовые) полосы поглощения хлорофиллов *a* и *b* расположены при 430 и 455 nm, а длинноволновые – при 662 и 641 nm соответственно. Спектры поглощения хлорофиллов *c* и *d* в диэтиловом эфире приведены на рисунке 2.8.

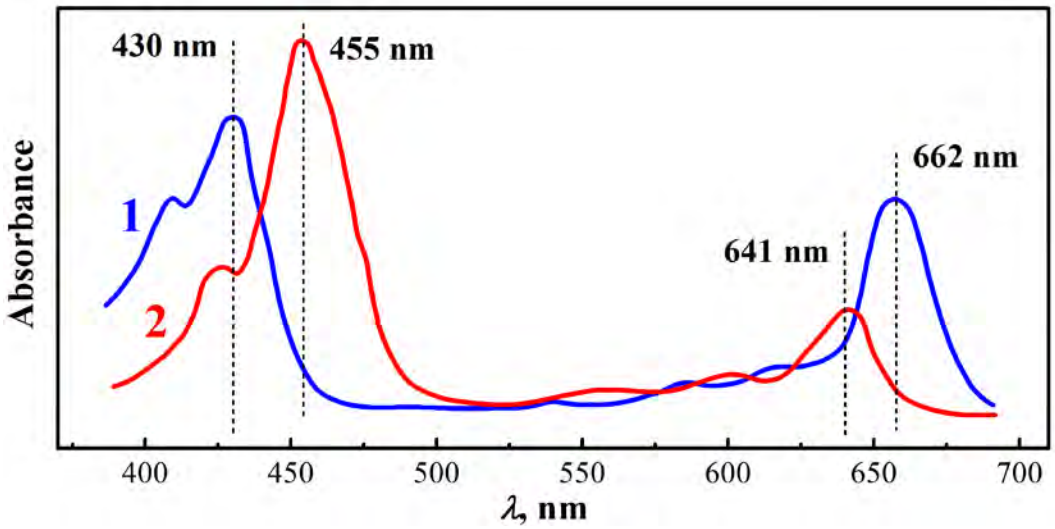


Рисунок 2.7 - Спектры поглощения хлорофиллов *a* (1) и *b* (2) в диэтиловом эфире

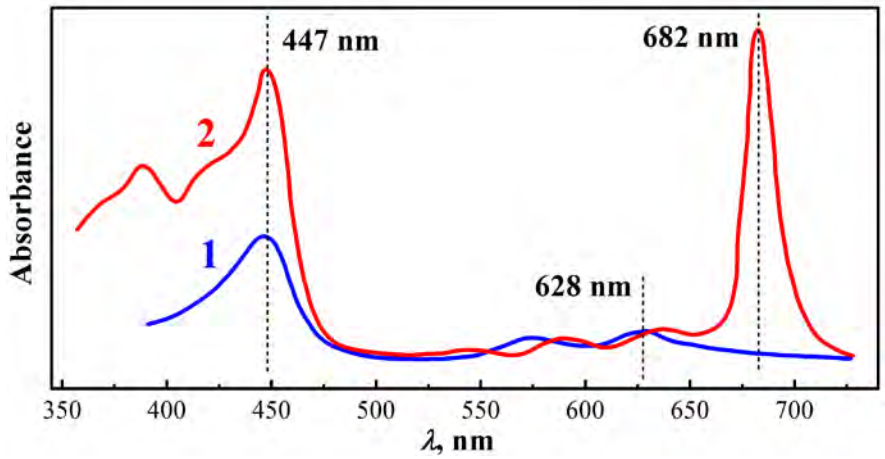


Рисунок 2.8 - Спектры поглощения хлорофиллов *c* (1) и *d* (2) в диэтиловом эфире

Сравнения рисунок 2.7 и рисунок 2.8 показывает подобие спектров поглощения хлорофиллов *c* и *d* со спектрами поглощения хлорофиллов *a* и *b*, однако положение максимумов полос различается.

2.2. Методы исследований

В работе использовались общепринятые, стандартные и оригинальные методы исследований, которые обеспечили выполнение поставленных задач. По назначению и сути методы исследований следующие: методы исследования химического и биохимического состава, методы исследования физико-

химических показателей, спектрографические методы изучения состава продуктов [193].

2.2.1. Общепринятые и адаптированные к поставленным задачам методы исследований свойств сырья и получаемых экстрактов

Характеристика общепринятых в химико-технологическом процессе методов исследований приведена в таблице 2.1.

Таблица 2.1.

Методы исследований используемые при выполнении работы

Показатель	Метод исследований или прибор	Нормативный документ	Источник литературы
1	2	3	4
Отбор проб		ГОСТ 26313-2014 Продукты переработки фруктов и овощей. Правила приемки и методы отбора проб	[194]
Органолептическая оценка	Описательный качественный. Метод профильного анализа	ГОСТ ISO 3972-2014 Органолептический анализ. Методология. Метод исследования вкусовой чувствительности; ГОСТ ISO 5496-2014 Органолептический анализ. Методология. Обучение испытателей обнаружению и распознаванию запахов; ГОСТ ISO 11037-2013 Органолептический анализ. Руководство по оценке цвета пищевых продуктов	[195-197]
Содержание растворимых сухих веществ	Рефрактометр, шкала которого градуирована в единицах массовой доли сахарозы, с ценой деления не более 0,1%.	ГОСТ Р 51433-99 Соки фруктовые и овощные Метод определения содержания растворимых сухих веществ рефрактометром М.: Стандартинформ, 2010	[198]

1	2	3	4
Массовая доля титруемых кислот в расчете на лимонную кислоту.	потенциометрическое титрованием неразбавленного сока	ГОСТ Р 51434-99.Соки фруктовые и овощные. Метод определения титруемой кислотности	[199]
Массовая доля общих сухих веществ	Метод смешивания пробы продукта с кизельгуром с предварительным подсушиванием полученной смеси и окончательном высушивании в течение 2 ч в вакуумном шкафу при температуре (70±2)°С и давлении около 6,6 кПа.	ГОСТ Р 51437-99 Соки фруктовые и овощные. Гравиметрический метод определения массовой доли общих сухих веществ по убыли массы при высушивании	[200]
Определение общей фракции каротиноидов	Спектрофотометр или фотометр с шириной спектральной полосы	ГОСТ Р 540058-2010 Продукты пищевые специализированные и функциональные. Метод определения каротиноидов	[201]

	не более 10нм и допустимой абсолютной погрешностью измерений оптической плотности не более 1%, позволяющий проводить измерения при 450 нм.		
Влажность материала	Согласно ГОСТ 10856-96. Семена масличные. Метод определения влажности	ГОСТ 10856-96. Семена масличные. Метод определения влажности	[202]

2.2.2. Методика эксперимента по определению общей фракции каротиноидов

Определение общей фракции каротиноидов было проведено по методу, описанному в ГОСТ Р 540058-2010 «Продукты пищевые функциональные. Метод определения каротиноидов».

В 6 - 7 мл испытуемого образца прибавляли 2 мл ацетона и 0,01 г магния углекислого, пробу перемешивали, образовавшийся осадок центрифугировали 5 - 10 мин при 3000 об / мин. К надосадочной жидкости прибавляли по 3 мл петролейного эфира. Выдерживали некоторое время для формирования верхнего слоя органической фазы. Органическую фазу переносили в пробирку для центрифугирования с 2 г предварительно высушенного сернокислого натрия.

Содержимое пробирки тщательно перемешивали и центрифугировали 5 -10 мин при 3000 об / мин. Определение каротиноидов проводили в надосадочной жидкости спектрофотометрическим методом при длине волны 450 нм.

Массовую концентрацию общих каротиноидов $\rho(C_{40}H_{56})$, мг/дм^3, выраженную через β-каротин, вычисляли по формуле

$$\rho(C_{40}H_{56}) = A \cdot 4{,}00 \cdot \frac{V_1}{V_2},$$

где A - оптическая плотность раствора экстрагированных веществ;

4,00 - показатель, равный отношению массовой концентрации (в миллиграммах на кубический дециметр) раствора β-каротина в петролейном эфире к его оптической плотности при длине волны 450 нм и длине оптического пути 10 мм.

V_1 - объем исследуемой пробы продукта, см^3;

V_2- объем экстракта в петролейном эфире, см^3.

2.2.3. Адаптация возможностей цифровой микроскопии для определения относительного содержания каротиноидов

Для адаптации возможностей цифровой микроскопии использовалось следующее оборудование и программное обеспечение:

- Поляризационный микроскоп «ПОЛАМ Р-312»
- Цифровой фотоаппарат «Canon EOS 700D»
- Устройство механического и оптического сопряжения
- Автоматизированная система анализа растровых микроскопических изображений

Образцы для измерений подготавливали в соответствии со следующей методикой:

1. Выделенную мякоть из плода без кожуры и семян тщательно измельчают до получения однородной массы.
2. Из полученной массы формируют плоскопараллельный слой толщиной 0.07 mm между предметными стеклами поляризационного микроскопа «ПОЛАМ Р-312».
3. При помощи многоканального фотоприемника цифрового фотоаппарата «Canon EOS 700D» с использованием устройства механического и оптического сопряжения регистрируют 10 микроизображений разных полей зрения образца.
4. Обработку микроизображений и расчет количественного содержания каротиноидов проводят при помощи разработанной автоматизированной системы анализа растровых микроскопических изображений.

По адаптированной методике был разработан экспресс - метод цифровой микроскопии для определения содержания каротиноидов в плодах томата, перца и арбузах и способ подготовки образцов для измерений, который подробно описан в Разделе 3.

2.2.4. Адаптация возможностей абсорбционной спектрофотометрии для определения относительного содержания каротиноидов

Для адаптации возможностей абсорбционной спектрофотометрии использовалось следующее оборудование и программное обеспечение:

- Модернизированный однолучевой спектрограф PGS-2 (Carl Zeiss)
- Вольфрамовая лампа накаливания мощностью 170 Вт с цветовой температурой 1630 К
- Фотоприемное устройство на основе спектро-фотометрического детектора СФД-1 с фотодиодом ФДУК-100УТ [203]
- Автоматизированная система документирования и анализа данных

Определение относительного содержания каротиноидов проводили с использованием метода абсорбционной спектрофотометрии в диапазоне длин

волн от 3500 до 10000 А. Объектами исследования являлись: in vivo мякоть плодов томата, сушеная мякоть плода томата и томатная паста [204, 205].

Образцы для измерений подготавливали в соответствии с методикой, описанной ниже:

1. В случае in vivo мякоти плодов томата выбирали 10 плодов, параметры и свойства которых в полной мере отвечают соответствующим параметрам и свойствам данного сорта томата.
2. Из каждого плода отбирали по 1 $см^3$ мякоти без кожуры и семян, тщательно их измельчали и перемешивали между собой до образования однородной пастообразной смеси.
3. Между плоскопараллельными бесцветными и прозрачными кварцевыми пластинами формировали слой полученной смеси, толщиной 0,6 мм.
4. В случае высушенной мякоти томата, подготовленной в виде полидисперсного порошка с эквивалентным диаметром частиц не более 0,05 мм, формировали слой, толщиной 0,1 мм.
5. В случае томатной пасты, толщину слоя делали равной 0,6 мм.
6. Кварцевые пластины с подготовленным образцом устанавливали в оптическую кювету модернизированного однолучевого спектрографа PGS-2 и проводили измерения спектров пропускания.

Подготовленные для измерений образцы представляют собой полидисперсные многофазные светорассеивающие и светопоглощающие системы. Ослабление интенсивности светового потока при прохождении через такую систему происходит в результате взаимодействия электромагнитного излучения с поглощающими и рассеивающими центрами в системе и зависит от их количества. В случае, когда образец представляет собой плоскопараллельный и однородный слой вещества, то часть светового потока отражается еще и от поверхности границ раздела. На рисунке 2.9. схематично показаны процессы взаимодействия электромагнитного излучения при прохождении через плоскопараллельный и однородный слой светорассеивающего и светопоглощающего вещества:

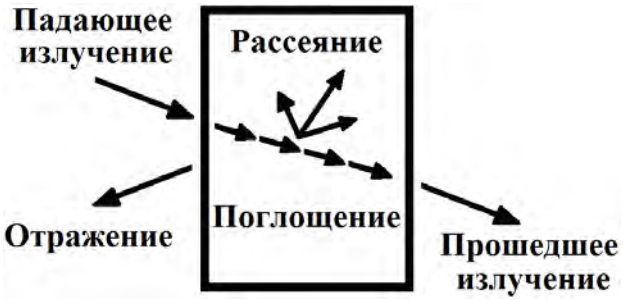


Рисунок 2.9 - Схема процессов взаимодействия электромагнитного излучения при прохождении через плоскопараллельный и однородный слой светорассеивающего и светопоглощающего вещества.

Интенсивность светового потока, прошедшего через плоскопараллельный и однородный слой светорассеивающего и светопоглощающего вещества, представим в виде:

$$I_{Прош.} = I_0 - \left(I_{Погл.} + I_{Отр.} + I_{Расс.}\right) \tag{2.1}$$

где I_0 – интенсивность излучения, падающего на слой вещества; $I_{Погл.}$ – интенсивность излучения, поглощенного веществом; $I_{Отр.}$ – интенсивность излучения, отраженного от границы раздела; $I_{Расс.}$ –интенсивность излучения, рассеянного веществом в произвольных направлениях; $I_{Прош.}$ – интенсивность излучения, прошедшего через слой вещества.

При сравнительных измерениях поглощенной энергии излучения различными образцами использовали одинаковые плоскопараллельные бесцветные и прозрачные кварцевые пластины, для которых интенсивность излучения, отраженного от границы раздела, является постоянной, имеет относительно малую величину и поэтому не учитывается ($I_{отр} \approx 0$). Тогда уравнение (2.1) будет:

$$I_{Прош.} = I_0 - \left(I_{Погл.} + I_{Расс.}\right) \tag{2.2}$$

Таким образом, ослабление светового потока при прохождении через плоскопараллельный и однородный слой полидисперсных многофазных светорассеивающих и светопоглощающих образцов происходит за счет процессов рассеяния и поглощения. При этом принимаем, что поглощение и рассеяние света являются независимыми процессами взаимодействия излучения с частицами дисперсной фазы и считаем рассеянное излучение фиктивно поглощенным. В этом случае основной закон светоослабления Бугера - Ламберта - Бера, выражающий связь между интенсивностями падающего и прошедшего потоков электромагнитного излучения, будет иметь вид:

$$I_{Прош.} = I_0 \cdot \exp\left[-(\varepsilon(\lambda) + k(r)) \cdot C \cdot d\right] \tag{2.3}$$

где $\varepsilon(\lambda)$ – молярный коэффициент светопоглощения, зависящий от температуры, давления и длины волны λ электромагнитного излучения; $k(r)$ –коэффициент фиктивной абсорбции (ослабления интенсивности светового потока), вызванной светорассеянием частицами дисперсной фазы с радиусом r; C – молярная концентрация светопоглощающей фазы, [mol/l]; d – толщина слоя [cm].

Логарифмируя и преобразуя закон (2.3), получим выражение для натуральной оптической плотности:

$$\mathrm{D} = \ln\frac{I_0}{I_{Прош.}} = (\varepsilon(\lambda) + k(r)) \cdot C \cdot d = \mathrm{D}_\varepsilon + \mathrm{D}_k \tag{2.4}$$

где D_ε – оптическая плотность, обусловленная поглощением, D_k – оптическая плотность, обусловленная светорассеянием.

Из выражения (2.4) следует, во-первых, что связь между оптической плотностью D, концентрацией C и толщиной слоя d является прямопропорциональной и во-вторых, что оптическая плотность D не зависит от

энергии светового потока *I*. Светопоглощающие и светорассеивающие свойства вещества характеризуют соответственно коэффициенты $\varepsilon(\lambda)$ и $k(r)$, которые так же, как и D, не зависят от интенсивности освещения.

В случае, когда в состав полидисперсного многофазного светопоглощающего и светорассеивающего вещества входит *N* невзаимодействующих дисперсных фаз, то для оптической плотности соблюдается закон аддитивности:

$$\mathrm{D}_{Общ.} = \sum_{i=1}^{\mathrm{N}} \mathrm{D}_i = d \cdot \sum_{i=1}^{\mathrm{N}} \left[(\varepsilon_i(\lambda) + k_i(r_i)) \cdot C_i \right] = \sum_{i=1}^{\mathrm{N}} \left[\mathrm{D}_{\varepsilon_i} + \mathrm{D}_{k_i} \right] \qquad (2.5)$$

где $\mathrm{D}_{\varepsilon_i}$ – оптическая плотность *i*-ой дисперсной фазы, обусловленная поглощением, D_{k_i} – оптическая плотность *i*-ой дисперсной фазы, обусловленная светорассеянием.

Схема экспериментальной установки для регистрации спектра излучения источника света и спектров пропускания образцов при постоянной комнатной температуре 295 К и атмосферном давлении, приведена на рис. 2.10.

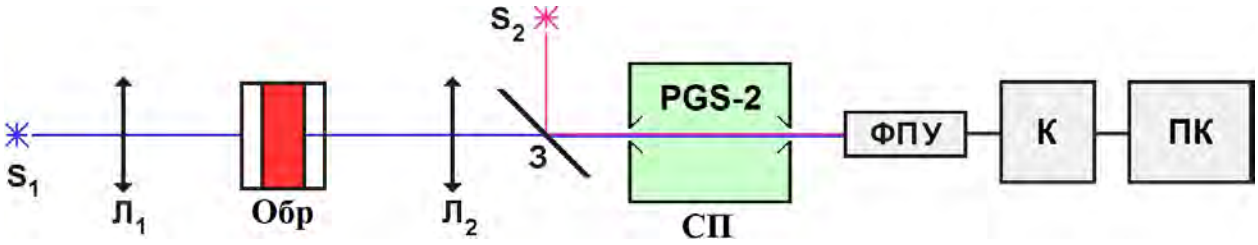


Рисунок 2.10 - Схема экспериментальной установки для регистрации спектра излучения источника света и спектров пропускания образцов сушеной мякоти плода томата, мякоти плодов томата различной степени зрелости и томатной пасты при постоянной комнатной температуре 295 К и атмосферном давлении

Источником непрерывного естественно-поляризованного электромагнитного излучения является вольфрамовая лампа накаливания мощностью 170 Вт с цветовой температурой 1630 К (S_1). При регистрации

спектра излучения источника, свет от лампы S_1 проходит через кювету без образца и фокусируется системой кварцевых конденсоров ($Л_1$ и $Л_2$) в плоскости входной щели спектрографа PGS-2 (СП). Полученный в плоскости выходной щели СП спектр регистрируется фотоприемным устройством на основе спектро - фотометрического детектора СФД-1 (ФПУ) [206]. При регистрации спектров пропускания, излучение от лампы S_1 проходит через кювету с исследуемым образцом (Обр). Выходной сигнал с СФД-1 в цифровом виде поступает на вход контроллера (К), который обеспечивает обработку цифровых данных и передачу результатов измерения на персональный компьютер (ПК). Запись и обработка данных, поступающих с контроллера, а также графическое отображение результатов измерения ФПУ на основе СФД-1 проводится при помощи программного обеспечения. Для градуировки измеренных спектров по длинам волн, в качестве репера используется полоса излучения зеленого лазерного светодиода (S_2) с максимумом при ≈ 5319.48 Å, подаваемая на входную щель спектрографа при помощи зеркала (З).

Зарегистрированные спектры пропускания образцов сушеной мякоти плода томата, мякоти плодов томата различной степени зрелости и томатной пасты, результаты обработки графических изображений и расчета спектральных зависимостей оптической плотности образцов будут подробно приведены в разделе 3.

2.3. Методические приёмы предварительной подготовки сырья для экстрагирования каратиноидов

Процесс производства томатных продуктов (томатный сок, томатная паста и пр.) в результате которого образуются отходы в виде выжимок, имеет традиционную последовательность, включающую следующие операции. Красные томаты после мойки и инспекции дробят при помощи дробилок, полученную дробленую массу томатов пропускают через устройство для отделения семян, где томатные свежие семена отделяются от массы мякоти, сока и кожицы томатов.

Полученную томатную массу без томатных семян центрифугируют, отделяя при этом томатный сок. После центрифугирования, оставшиеся мякоть и кожицу томатов нагревают до 60^{o}С и протирают на протирочной машине [74]. Коллективом авторов [71] выполнены исследования по кинетике и моделированию процесса сушки томатов, в задачу которых входила отработка технологии щадящей сушки томатного сырья с максимальным сохранением исходных полезных свойств. Было определено, что кинетика деструкции аскорбиновой кислоты при ступенчатой сушке может быть описана экспоненциальным уравнением и то, что сушка практически не оказывает влияния на сохранность ликопина.

Томатные выжимки очень неустойчивые при хранении, быстро закисают, сбраживаются, теряя ценные компоненты и загрязняя окружающую среду. Хранение их в таком состоянии возможно лишь в течение 2-3 суток. Поэтому возникает необходимость повысить степень и глубину переработки сырья за счет применения дополнительных процессов, которые могут обеспечить длительную сохранность исходного сырья для последующего извлечения каротиноидов.

2.3.1. Аппаратурное обеспечение процесса сушки томатных выжимок

Сушку томатных выжимок производили двумя методами [207]. Первый из них на сушильной установке с циркуляционным контуром (рис. 2.11). Сушильная установка с циркуляционным контуром оснащена контрольно-измерительными приборами для определения значений основных параметров процесса сушки. Установка состоит из циркуляционного воздушного контура 13, выполненного из металлической трубы, которая имеет прямоугольное сечение. Контур выполнен в виде овала. С помощью заслонки 5, расположенной в правом нижнем углу (если смотреть с лицевой стороны), можно изменить направление перемещения воздуха и сделать замкнутый или разомкнутый контур. Для перемещения воздуха по заданному контуру в левом нижнем углу контура смонтирован центробежный вентилятор 1.

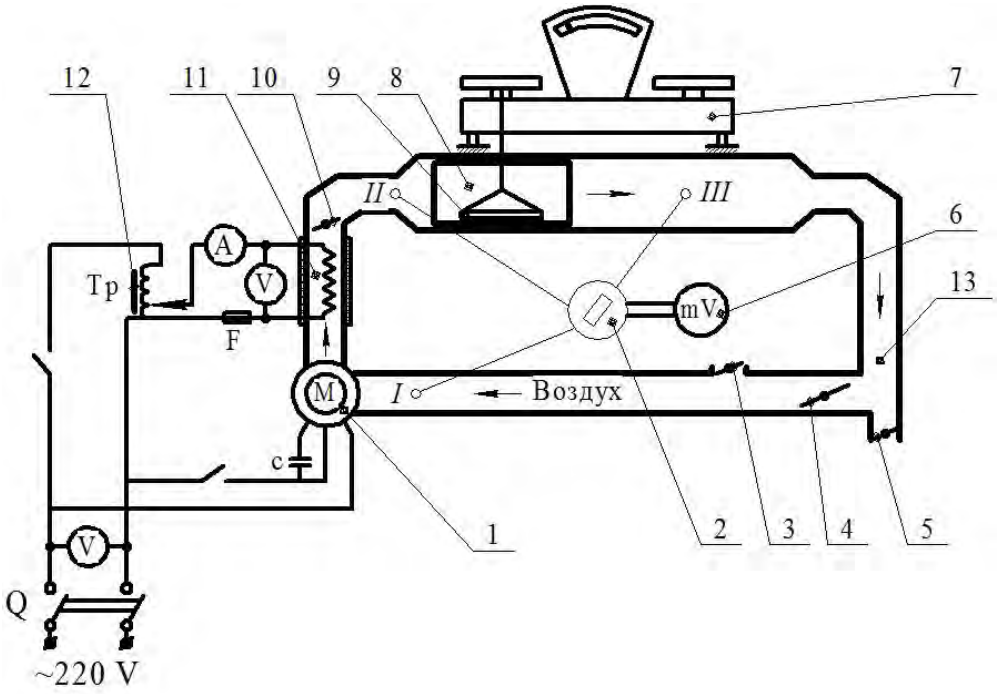


Рисунок 2.11 - Схема экспериментального стенда сушильной установки с замкнутым контуром

Нагрев воздуха осуществляется электрическим калорифером 11, который оснащен нихромовым нагревателем. Температура воздуха регулируется изменением силы тока, подаваемого на спираль с помощью лабораторного автотрансформатора (ЛАТР) 12. В верхней горизонтальной части воздушного контура расположена специальная сушильная камера 8, которая имеет форму параллелепипеда с размерами В × Н × L = 90 × 100 × 190 мм. По периметру воздушного контура расположены три термопары: I термопара расположена на входе воздуха в вентилятор; II термопара - перед сушильной камерой; III термопара - после сушильной камеры. Сверху на горизонтальной части стенда расположены циферблатные весы ВНЦ-2 7. Грузовая платформа весов соединена со штоком, нижний конец которого заходит в петлю. На петлю прикрепляется платформа 9 с продуктом, подлежащим сушке. Платформа выполнена из фторопласта (марки Ф-4). Для регулирования расхода теплоносителя - горячего воздуха, за калорифером установлена заслонка 10.

Так же сушку томатных выжимок производили и на сушильной установке с псевдоожиженным слоем (рис. 2.12).

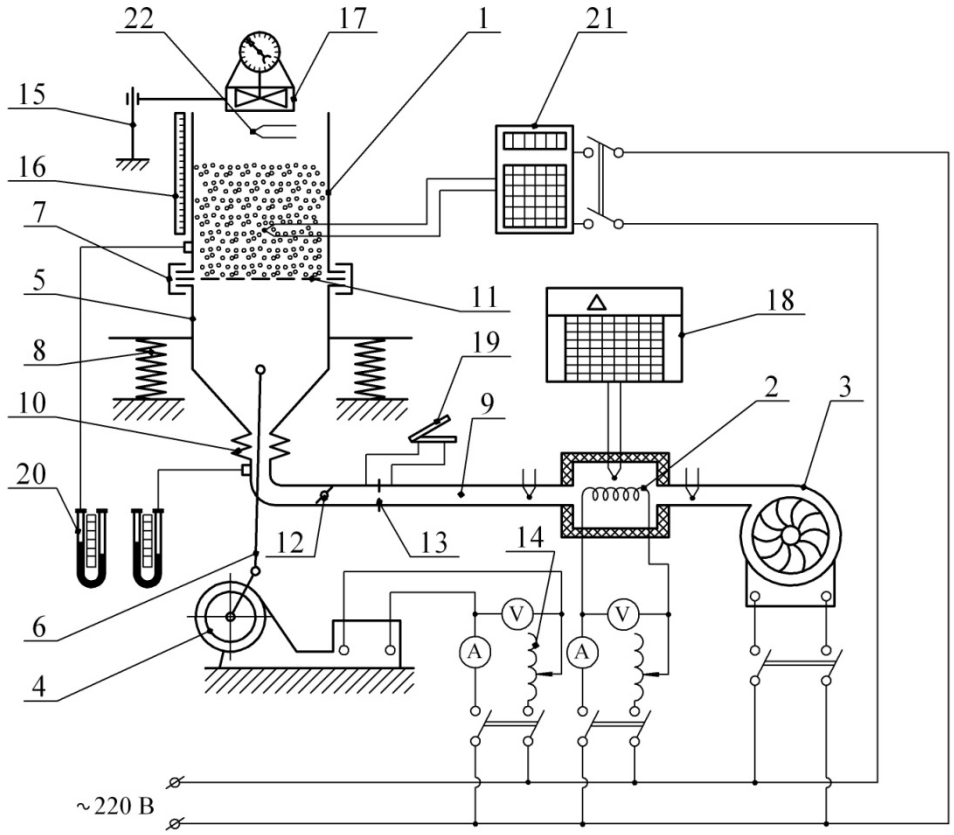


Рисунок 2.12 - Принципиальная схема экспериментальной установки с псевдоожиженным слоем

1 - сушильная камера; 2 - электрический калорифер; 3 - вентилятор; 4 - вибратор; 5 - цилиндрический патрубок; 6 - тяга; 7 - захват; 8 - направляющая с пружинными амортизаторами; 9 - воздуховод; 10 - мягкий рукав 11 - газораспределительная решетка; 12 - регулирующая заслонка; 13 - диафрагма; 14 – лабораторный автотрансформатор (ЛАТР); 15 - стойка; 16 - линейка; 17 - анемометр;18 - потенциометр ЭПП-0,9; 19 микроманометр; 20 – дифференциальный микроманометр; 21 - потенциометр КСП-4, 22 – термопара.

Цилиндрическая сушильная камера 1 из термостойкого стекла диаметром 100 мм, в которую загружается исследуемый материал, закреплялась на патрубке 5 с помощью захвата 7. Патрубок 5 движется в направляющих 8, имеющих пружины-амортизаторы, и соединяется с воздуховодом 9, вдоль которого через мягкий рукав 10 поступает горячий воздух с калорифера 2 мощностью 2,5 кВт.

Температура воздуха на входе в камеру и перед газораспределительной решеткой регулировалась изменением напряжения на калорифере с помощью ЛАТРа в интервале 20 ... 120 ºС и контролировалась по показателям амперметра и вольтметра. Температуры воздуха на входе и выходе из камеры, слоя материала, внутри частиц материала измерялись хромель-капелевыми термопарами 22 с диаметром проволоки 0,2 мм в комплекте с шеститочечными автоматическим потенциометром 21 марки КСП-4 и автоматическим потенциометром 23 марки ЭПП 0,9.

Калорифер 2 и воздуховод 9 теплоизолированы слоем асбеста толщиной 10 ... 15 мм. Для измерения падения давления в камере и слое материала использовались дифференциальные манометры 20. Определение массового расхода воздуха, подаваемого на сушку вентилятором 3, осуществлялось расходомером переменного перепада давления, принцип действия которого основан на зависимости перепада давления, создаваемого неподвижным устройством, установленным в трубопроводе, от расходы вещества. Применяемое устройство состоит из следующих частей: преобразователя расхода 13, который создает перепад давлений в зависимости от расхода; соединительных устройств, передающих перепад давления от преобразователя 13 к дифференциальному манометру 19. В качестве преобразователя расхода 13 применено сужающее устройство. Сужающим устройством для расходомера на экспериментальной установке применена диафрагма с входным конусом, которая позволяет измерять скорость воздуха в широком интервале значений (0,3 ... 6,0 м / с). Конструкция диафрагмы выполнена в соответствии с рекомендациями [208]. Как преобразователь расхода выбрана стандартная диафрагма диаметром 25 мм, так как у нее коэффициент расхода в широкой области значений критерия Re практически не меняется. Заметное изменение наступает лишь при сравнительно малых значениях критерия Re. В примененной диафрагме использовался угловой метод отбора давления - непосредственно в плоскости диафрагмы. Погрешность измерения расхода такой диафрагмой составляет ± 1%.

2.3.2. Методика проведения экспериментов с использованием сушильной установки с циркуляционным контуром

Перед началом проведения эксперимента необходимо выставить весы 7 (рис. 2.11) по уровню (при проведении опытов использовались электронные лабораторные весы типа SNAG II-300 с дискретностью 0.01 г). После этого определяют массу тары - фторопластовой подложки 9 и равномерно заполняют ее необходимым количеством томатных выжимок.

Для того, чтобы вывести стенд на стационарный режим, его подключают к сети 220 В и в обязательной последовательности включают сначала двигатель вентилятора 1, а затем калорифер 11. С помощью лабораторного автотрансформатора 12 и амперметра устанавливают необходимую температуру нагрева воздуха. Заслонкой 10 изменяют проходное сечение канала и, таким образом, регулируют скорость (расход) воздуха. С помощью заслонки 5 делают воздушный контур 13 замкнутым или разомкнутым (в зависимости от поставленной задачи эксперимента). Для того, чтобы определить температуру в точках воздушного контура многоточечный переключатель ставят в нужное положение и подключают милливольтметр 6. После того, как температура в воздушном контуре стабилизировалась (что можно видеть по показанию милливольтметра), делают нулевой замер: показания массы томатных выжимок, амперметра, вольтметра, II и III термопар заносят в протокол измерений. Затем фторопластовую подложку с продуктом подвешивают к штоку, закрывают сушильную камеру и включают секундомер - начало эксперимента. Показания массы исследуемой навески и термопар снимают через определенный промежуток времени. Опыт заканчивают, когда масса навески прекращает меняться.

2.3.3. Методика проведения экспериментов с использованием сушильной установки с псевдоожиженным слоем

Перед тем, как проводить эксперимент сушильную установку выводят на стационарный режим. Для этого ее подключают к сети в 380 В, включают электродвигатель и калорифер 2 (рис.2.12). С помощью регулятора мощности и амперметру устанавливают заданную температуру и меняют заслонками 12 проходное сечение воздуховода, регулируя скорость (расход) воздуха, которую определяют анемометром 17. После этого с помощью U-образного манометра 20 фиксируют давление, а по мерной линейке 16 определяют высоту слоя материала. Когда температура стабилизируется, загружают томатные выжимки и начинают замеры температуры. Эксперимент повторяют при различных температурах.

2.4. Методико - аппаратурное обеспечение исследований экстрагирования субкритической водой

Для проведения исследований по оценке применимости флюидных технологий для извлечения целевых компонентов из отходов томатного производства нами была использована экспериментальная установка для обработки пищевых материалов суб- и сверхкритической водой, созданная на базе научно- исследовательской лаборатории флюидных технологий ДонНУЭТ [209, 210]. На рис. 2.13, представлен общий вид лабораторной установки, где: 1 - реактор с ТЭНами; 2 - термоизоляционный кожух; 3 - температурный измеритель-регулятор; 4 - задатчик времени выдержки; 5 - кнопка «Нагрев»; 6 - кнопка «Стоп».

Схема рабочего реактора ёмкостью 0,6 литра представлена на рис. 2.14. А технические характеристики приведены в таблице 2.2.

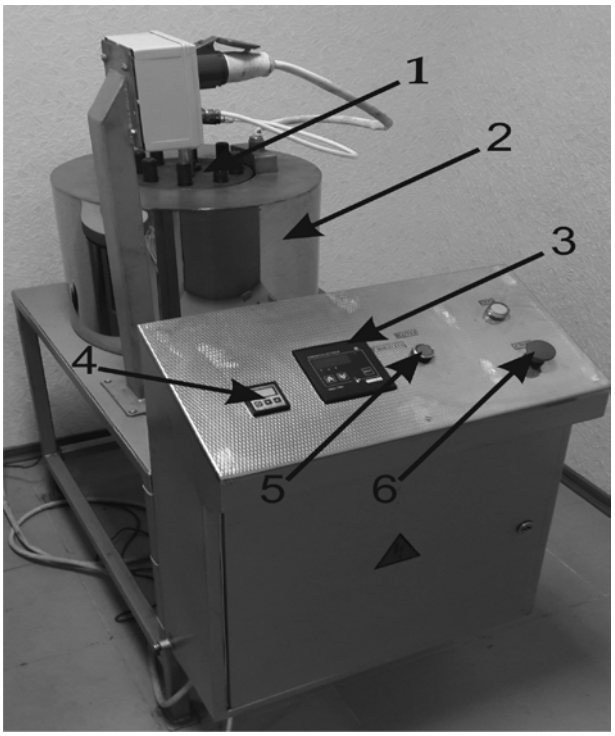


Рисунок 2.13 - Внешний вид установки для для обработки пищевых материалов суб- и сверхкритической водой

Таблица 2.2.

Технические характеристики лабораторной установки

Номинальный объем, л:	0,6
Номинальная температура, °С:	400
Температура ТЭНа, °С:	450
Номинальное давление в системе, МПа:	40
Время цикла нагрева, мин:	60
Масса, кг:	130

Учитывая литературные данные [151, 211], нами был разработан план эксперимента по обработке отходов томатов суб- и сверхкритической водой для получения каратинсодержащего экстракта, включающий в себя подготовку образцов и экстрагирование на лабораторной установке для обработки пищевых материалов суб- и сверхкритической водой с варьированием температуры (250-400°С), давления (20-40 МПа) и времени выдержки (10-60 мин).

Для обработки отходов томатов был разработан порядок работы на лабораторной установке:

1. Подготовка образца.

1.1. Подготовка стеклянной ампулы (определение объема до 0,1 мл)

1.2. Заливка промежуточной среды (дидистиллированная вода) и загрузка продукта с обеспечением условия объемного соотношения воздух-вода (2/3 воды и 1/3 воздуха)

1.3. Запайка ампулы с помощью газовой горелки.

2. Подготовка рабочей камеры.

2.1. Заливка промежуточной среды (вода) в рабочую камеру с обеспечением условия объемного соотношения воздух-вода (2/3 воды и 1/3 воздуха) с учетом объема погружаемых образцов.

2.2. Помещение в рабочую камеру образцов

2.3. Герметизация камеры (установка крышки с медным уплотняющим кольцом) и протяжка гаек по схеме крест-накрест

2.4 . Подключение разъемов ТЭНа и термопары к управляющей линии.

3. Проведение эксперимента.

3.1. Подача питания к установке (380 В).

3.2. Установка температуры нагрева и Δt на температурном измерителе-регуляторе.

3.3. Установка времени выдержки при заданной температуре на втором задатчике (в минутах)

3.4. Запуск установки кнопкой «Нагрев»

3.5. При выходе установки на заданную температуру происходит автоматическое отключение напряжения и начинается обратный отсчет времени на задатчике выдержки. При изменении температуры на заданное Δt в автоматическом режиме происходит коррекция температуры посредством кратковременного включения ТЭНов.

4. Извлечение образцов:

4.1. После истечения времени выдержки питание с ТЭНов автоматически снимается, после этого необходимо обесточить установку

4.2. Извлечение камеры из термоизоляционного кожуха и установка ее на специальный стол для охлаждения с термостойким покрытием

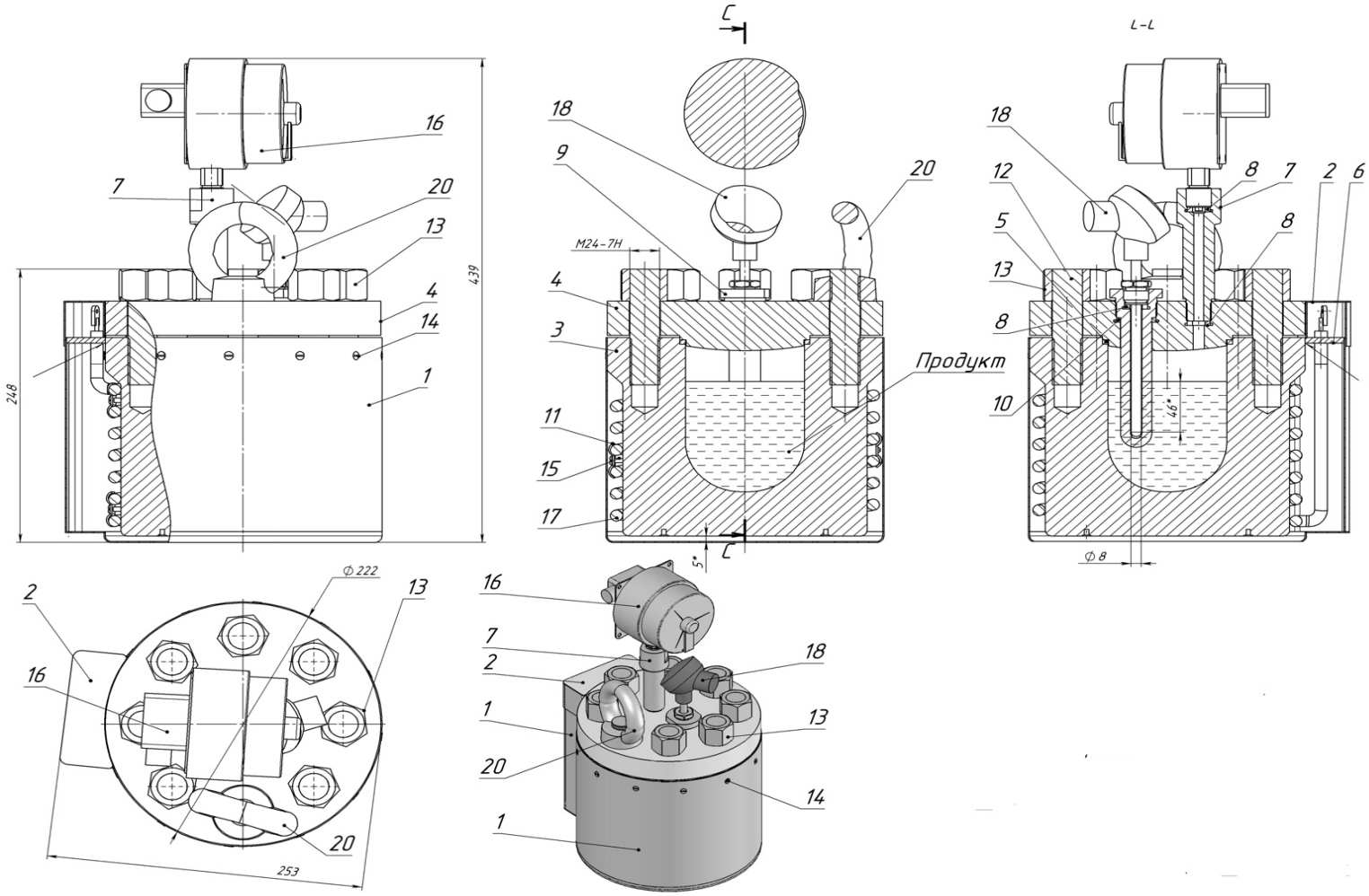


Рисунок 2.14 - Реактор

1 - кожух; 2 - кожух ТЭНа; 3 – корпус реактора; 4 - крышка; 5 - прокладка; 6 - платик; 7 - удлинитель; 8 - прокладка; 9 - гильза; 10 - прокладка; 11 - скоба; 12 - шпилька М24; 13 - гайка М24; 14 - винт; 15 - винт; 16 - манометр; 17 - ТЭН специальный; 18 - ТСП; 20 - рым-гайка М24.

4.3. При достижении камеры комнатной температуры производится разгерметизация посредством развинчивания гаек и снятия крышки

4.4. Извлечение образцов и удаление промежуточной среды из камеры.

Для проведения мобильных экспериментов, использовался автоклав с меньшим объемом 300 мл (рис.2.15), помещенный в глицериновую баню. В качестве нагревательного элемента использовалась электрическая печь. Данный автоклав использовался для обработки и транспортировки образцов к месту проведения хроматографических исследований. Проба помещалась в автоклав, который ставился на глицериновую баню и выдерживался с учетом заданного времени при необходимой температуре. После эксперимента автоклав вынимался из бани. Охлаждение сначала проходило на воздухе (5 мин.), затем под проточной водой. После охлаждения автоклав открывается и проба извлекается для проведения последующих измерений.

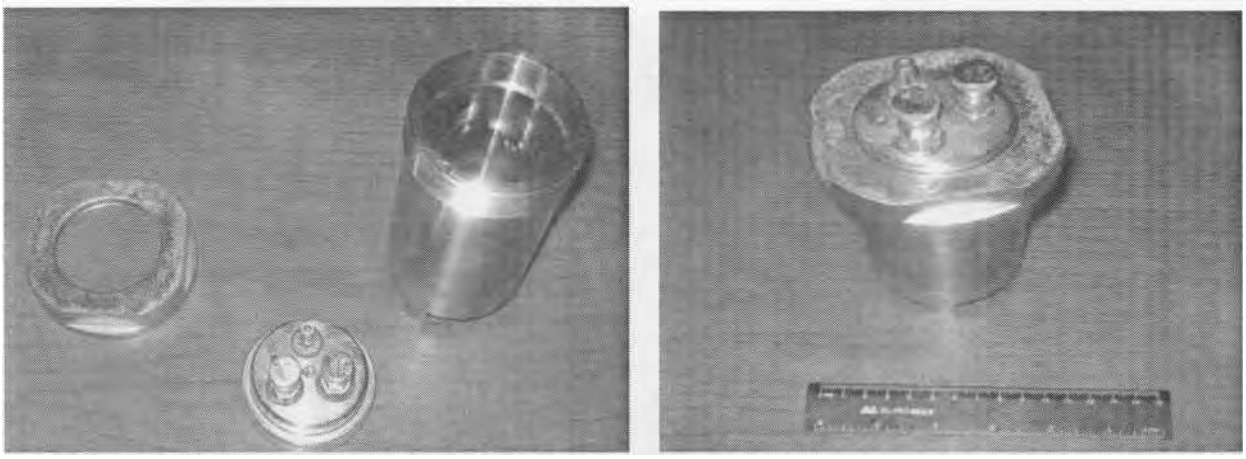


Рисунок 2.13 - Мобильный лабораторный автоклав с рабочим объемом 300 мл

Фильтрация пробы проходила на воронке Бюхнера под вакуумом ~ 0,5 атм. При фильтровании использовался хлопчатобумажный фильтр, после чего полученный экстракт дополнительно отфильтровывали на «синей ленте».

Фильтрат в зависимости от объема количественно переносили в мерную колбу на 200 или 250 мл и доводили до метки бидистилированной водой. В дальнейшем фильтрат анализировали в соответствии с принятыми методиками.

2.5. Статистическая обработка экспериментальных данных

Для объективной оценки степени вероятности полученных данных проводили математическую обработку результатов исследований [212, 213]. Оценка ошибки экспериментальных данных и измеряемых величин осуществлялась по методике [214]. При сопоставлении результатов экспериментальных данных учитывали стандартные погрешности эксперимента (коэффициент вариации). При этом проводили не меньше пяти параллельных опытов, из которых находили среднеарифметическое и среднеквадратичное отклонения [215].

Надёжность полученных результатов определяли при помощи коэффициентов Стьюдента t_{ST} для принятого уровня зависимости P = 0,05 и отвечающего n-1 числу ступеней свободы. С целью прогнозирования состояния исследуемых систем в условиях оптимизации их параметров использовали математическое моделирование [215, 216], в частности корреляционно-регрессионный анализ, что позволило не только интерполировать экспериментальные данные, но и экстраполировать их на более широкий диапазон исследуемых параметров.

2.6. Программные продукты и компьютерные технологии используемые при проведении исследований

В диссертационной работе использовались следующие компьютерные технологии: пакет MsOffice версий 2005, 2007, 2009, специальный пакет для математической обработки результатов исследований Mathcad, Find Graph 2.61. Коммерческое программное обеспечение ANSYS ICEM CFD (версия с 5.0 по

11.0). Поиск и обмен информацией осуществляли при помощи Internet Explorer 6.0 в глобальной сети Интернет.

Выводы по разделу 2

1. Определены адаптированы и описаны методы экспериментальных исследований, планирования эксперимента и математической обработки полученных экспериментальных данных с использованием вычислительной техники.

2. Разработан экспресс - метод цифровой микроскопии для определения содержания каротиноидов в плодах томата, перца и арбузах и способ подготовки образцов для измерений.

3. Показаны возможности абсорбционной спектрофотометрии для определения относительного содержания каротиноидов, разработан алгоритм и схема экспериментальной установки проведения спектрофотометрических исследований.

4. Разработаны и экспериментально апробированы методические приёмы предварительной подготовки бросового сырья для экстрагирования каротиноидов.

5. Разработано методико-аппаратурное обеспечение эксперимента по обработке отходов томатов субкритической водой для получения водного экстракта, включающее в себя подготовку образцов и экстрагирование на лабораторной установке субкритической водой с широким диапазоном варьирования температуры, давления и времени выдержки.

РАЗДЕЛ 3.
РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ КОЛИЧЕСТВЕННОЙ ОЦЕНКИ ПРИМЕНИМОСТИ ИСХОДНОГО СЫРЬЯ ДЛЯ ПОСЛЕДУЮЩЕГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ КАРОТИНОИДОВ

В зависимости от условий получения и сорта плоды томатов могут иметь различное содержание каротиноидов, в результате чего возникает необходимость в разработке надежного, экономически выгодного и в то же время быстрого способа определения содержания каротиноидов в плодах растений. Установлено, что плоды разных сортов томата содержат от 4 до 7% сухих веществ, в состав которых входят углеводы, азотистые и минеральные соединения, органические кислоты и некоторые витамины [217] Витаминная ценность плодов томата, в первую очередь, обусловлена наличием в них каротиноидов, функции, которых чрезвычайно разнообразны. Кроме пищевой ценности каротиноидов, их наличие в плодах томата определяет степень зрелости плодов и товарные качества при хранении и транспортировке[218]. При селекции томатов одной из основных задач является создание растения с высокими потребительскими свойствами, питательной ценностью плодов. Эти свойства подразумевают оптимальное содержание в плодах сахаров, кислот, микроэлементов, пигментов, ароматических веществ, пектинов, витаминов и пр. Содержание некоторых из перечисленных компонентов обуславливает хозяйственную и пищевую ценность томатов [219]. Содержание ценных веществ в томатах и продуктах их переработки определяют в специализированных лабораториях, имеющих в своём оснащении специализированное лабораторное оборудование и соответствующие дорогостоящие химреактивы. По мнению авторов [220] классические способы отбора форм томатов с высоким содержанием каротиноидов в плодах с использованием жидкостной хроматографии имеют низкую производительность, требуют дорогостоящих реактивов, длительных

химических анализов. Разработка методов определения их содержания всегда была важной задачей сельскохозяйственных науки и производства. На сегодняшний день существует достаточное количество современных аналитических методов, позволяющих устанавливать структуру, идентифицировать и определять количественное содержание каротиноидов, но все они являются трудоемкими и дорогостоящими.

В этом разделе приведены результаты экспериментальной отработки экономически выгодных методов определения содержания каротиноидов в образцах плодов разных сортов томата и в продуктах их переработки. В качестве сравнительного анализа метод был апробирован на плодах перца и арбуза с использованием цифровой микроскопии.

3.1. Определение содержания каротиноидов в плодах томата методом цифровой микроскопии

Методика проведения экспериментальных исследований приведена в Разделе 2. Для проведения сравнительного анализа по содержанию каротиноидов и отработки техники эксперимента нами были исследованы плоды томата, перца и арбуза, доминирующим цветом мякоти всех этих объектов исследования является красный цвет. В отличие от перца, плод томата и арбуз имеют близкий оттенок красного цвета, что наиболее вероятно может быть связано с близким количеством и составом содержащихся в них каротиноидных пигментов. Диапазоны цвета мякоти объектов в цветовой модели RGB приведены в таблице 3.1.

Таблица 3.1.

Диапазоны цвета мякоти объектов в цветовой модели RGB

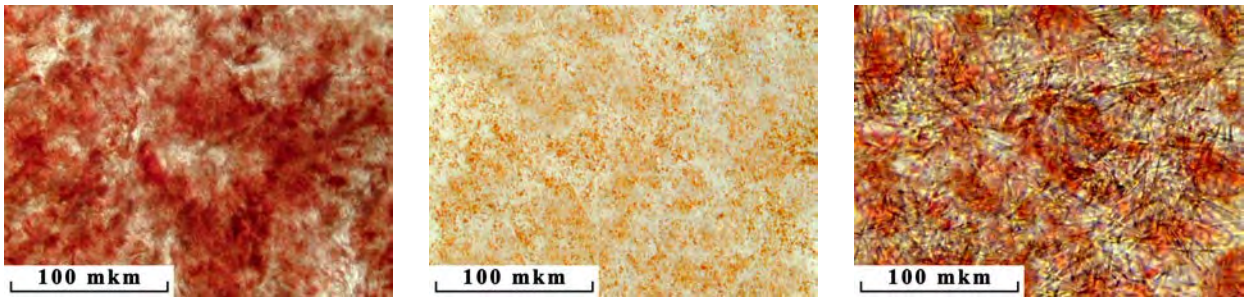
Диапазон цвета	Плод томата	Плод перца	Арбуз
R	230-245	195-220	220-240
G	5-30	8-25	7-28
B	6-18	17-45	5-20

Данные таблицы 3.1 демонстрируют совпадение количества основных цветов в цветовой модели RGB в цвете мякоти плода томата и арбуза и отличие их количества в цвете мякоти перца.

Поскольку подготовленные для измерений образцы представляют собой однородные полидисперсные многофазные системы, микроизображения которых являются двумерными распределениями цветового сигнала, отображающего фазовый состав и структуру пигментированных микрообъектов в исследуемом поле зрения, то измеряемой величиной является цвет.

При анализе микроизображений [221] решалась задача обнаружения и разделения отдельных фаз в поле зрения образца и определение их процентного содержания в пределах кадра изображения размером 12 мегапикселей. Как ранее отмечалось, in vivo каротиноиды находятся в клетках в ассоциации с липидами или белками и на микроизображении представляют собой пигментированные образования, состоящие из микрообъектов, имеющие разветвленную границу раздела фаз.

Примеры микрофотографий образцов мякоти плода томата, перца и арбуза представлены на рисунке 3.1.



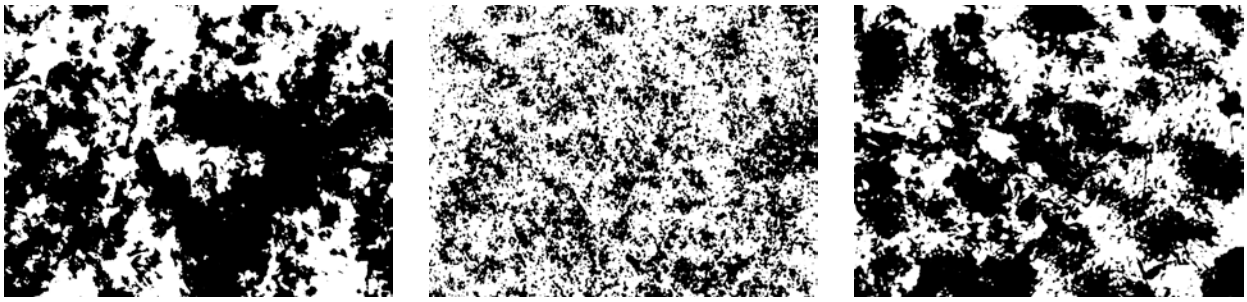
а б в

Рисунок 3.1 - Микрофотографии образцов мякоти плода томата (а), перца (б) и арбуза (в)

На рисунке 3.1. видно, что в отличие от мякоти перца, мякоти плода томата и арбуза имеют микрообъекты с близким цветом и структурой, что

может говорить о близости состава содержащихся в них каротиноидных пигментов.

На первом этапе обработки микрофотографий проводили фильтрацию изображений по цвету исследуемой фазы, пигментированной каротиноидами. Для этого сначала разлагали цвет каждого пикселя цифрового изображения на значения трех основных цветов в цветовой модели RGB: R (красного), G (зеленого) и B (синего) и определяли величину диапазона основных цветов, соответствующих цвету измеряемой фазы. Далее, проводили фильтрацию фаз на изображении, в результате которой тем пикселям, у которых значения трех основных цветов находятся вне диапазона основных цветов исследуемой фазы, присваивали белый цвет, а цвет пикселей исследуемой фазы оставляли без изменения. Полученное изображение переводили в оттенки серого и проводили выравнивание значений цветовых составляющих в соответствии с подходом, описанным в [222]. Однако три цветовых составляющих приравнивали к наибольшему из значений цветовой схемы. В результате модификации метода выравнивания значений цветовых составляющих пикселя, изображения в оттенках серого обладают большей контрастностью, которая играет существенную роль для последующей обработки микрофотографий. Затем проводили бинаризацию полученного изображения, совпадающего с исследуемой фазой в пределах одного поля зрения. На рисунке 3.2 приведены полученные таким образом бинарные изображения микрофотографий образцов мякоти томата, перца и арбуза.

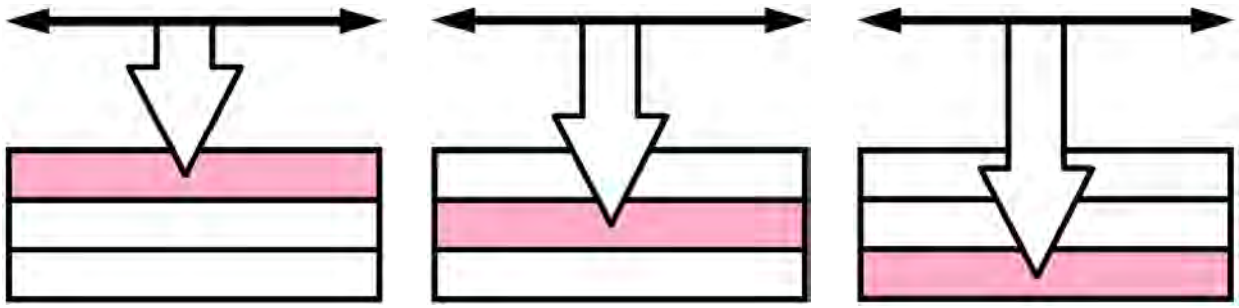


а б в

Рисунок 3.2 - Бинарные изображения микрофотографий образцов мякоти плода томата (а), перца (б) и арбуза (в).

На последнем этапе, используя разработанную нами автоматизированную систему анализа растровых микроскопических изображений, подсчитывали количество черных пикселей и определяли их процентное содержание в пределах кадра изображения. В результате для микрофотографий на рисунке 3.2, процентное содержание каротиноидов в образцах мякоти составляет: 43.4 % – для плода томата, 22.1 % – для перца и 41.6 % – для арбуза.

Для расчета погрешности определения количества каротиноидов в одном поле зрения при фокусировке на разных слоях образца, использовали микрофотографии мякоти томата. На рисунке 3.3 схематично показано расположение слоев в образце, на которые проводилась фокусировка при микроскопическом фотографировании:

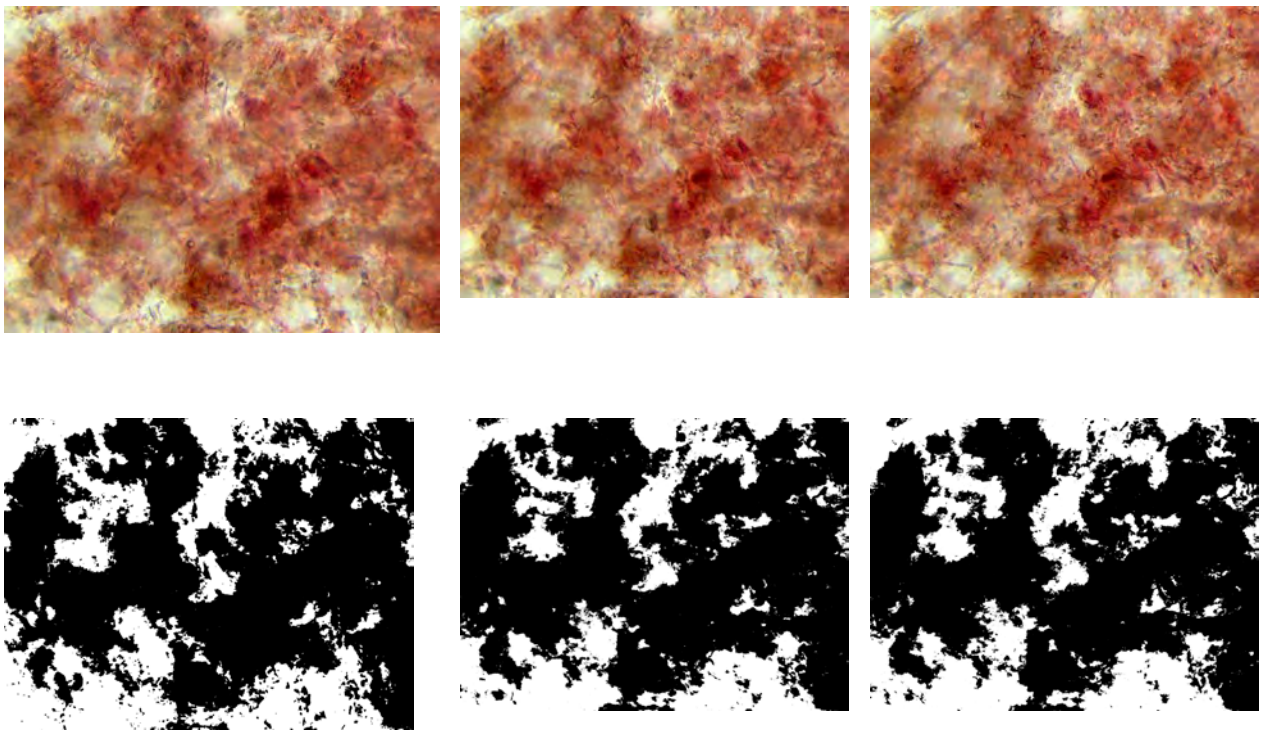


Ближний слой Средний слой Дальний слой

Рисунок 3.3 - Расположение слоев в образце для фокусировки

На рисунке 3.4 приведены микрофотографии и их бинарные изображения одного поля зрения мякоти томата, полученные при фокусировке на ближнем, среднем и дальнем слое образца.

Для микрофотографий одного поля зрения мякоти томата при фокусировке на ближнем, среднем и дальнем слое образца, измеренное содержание каротиноидов составило: 45,3%; 47,3 % и 45,8 %, соответственно. Погрешность определения содержания количества каротиноидов (среднеквадратичное отклонение σ) в одном поле зрения при фокусировке на разных слоях образца рассчитывали по формуле (3.1).



а б в

Рисунок 3.4 - Микрофотографии одного поля зрения мякоти томата при фокусировке на ближнем (а), среднем (б) и дальнем (в) слое образца.

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}(x_i - \bar{x})^2}\ , \qquad (3.1)$$

где n – количество измерений содержания каротиноидов, x_i – содержание каротиноидов найденное в текущем измерении, $\bar{x}$ – среднеарифметическое содержание каротиноидов, определенное по результатам n измерений.

В результате проведенного расчета получили, что среднеарифметическое содержание каротиноидов в одном поле зрения при фокусировке на разных слоях образца составляет $\bar{x} = 46.13\ \%$ с погрешностью определения (среднеквадратичное отклонение) $\sigma = \pm\ 0.85\ \%$.

3.2. Определение относительного содержания каротиноидов в плодах томата методом абсорбционной спектрофотометрии

В рамках этого подраздела разработан спектрофотометрический метод определения относительного содержания каротиноидов в плодах томата и

продуктах их переработки. Согласно [223], широкая составная полосы поглощения в диапазоне длин волн от 3500 до 6500 Å является суперпозицией полос поглощения отдельных каротиноидных пигментов, входящих в состав in vivo образцов мякоти плодов томата. В соответствии с законом аддитивности оптической плотности, площадь под полученными кривыми представляет собой величину, прямо пропорциональную толщине исследуемого слоя и суммарной концентрации каротиноидов, что позволяет определить относительное содержание каротиноидов в исследованных образцах.

Методико-аппаратурное обеспечение экспериментальных исследований подробно описано в разделе 2. Зарегистрированный спектр излучения вольфрамовой лампы накаливания мощностью 170 Вт с цветовой температурой 1630 К и спектры пропускания образцов сушеной мякоти плода томата, мякоти плодов томата различной степени зрелости и томатной пасты, представлены на рисунке 3.5.

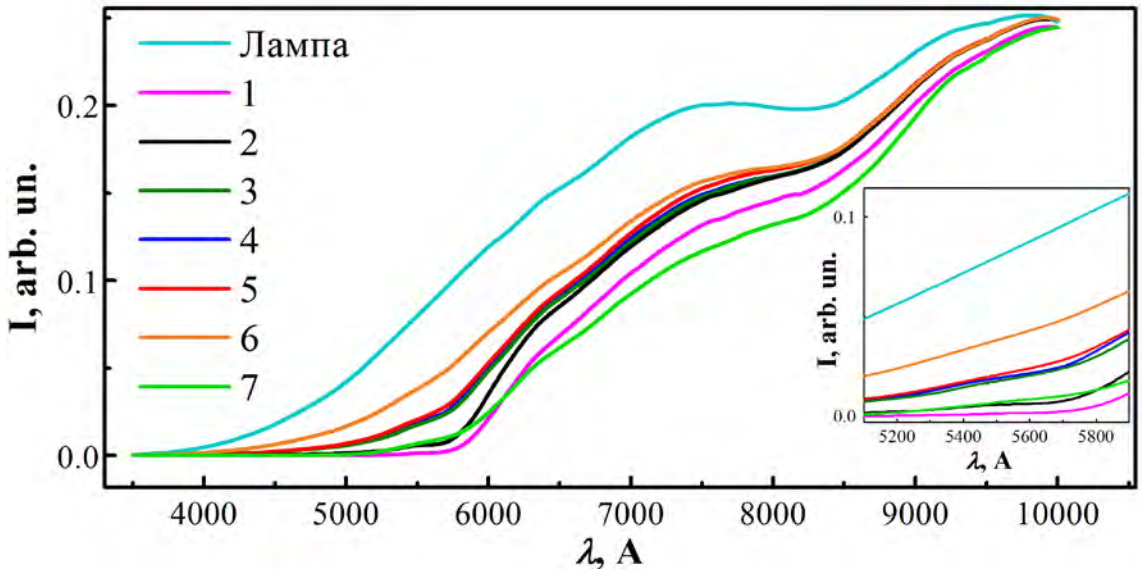


Рисунок 3.5 - Спектр излучения вольфрамовой лампы накаливания мощностью 170 Вт с цветовой температурой 1630 К (Лампа) и спектры пропускания образцов: сушеной мякоти плода томата (1), мякоти плодов томата разной степени зрелости в порядке убывания (2-6), томатной пасты (7). На рисунке интенсивность спектра излучения вольфрамовой лампы накаливания уменьшена в 17 раз

Спектральные зависимости натуральной оптической плотности D образцов рассчитывали по измеренным спектрам пропускания с использованием выражения (4). Результат расчета показан на рисунок 3.6.

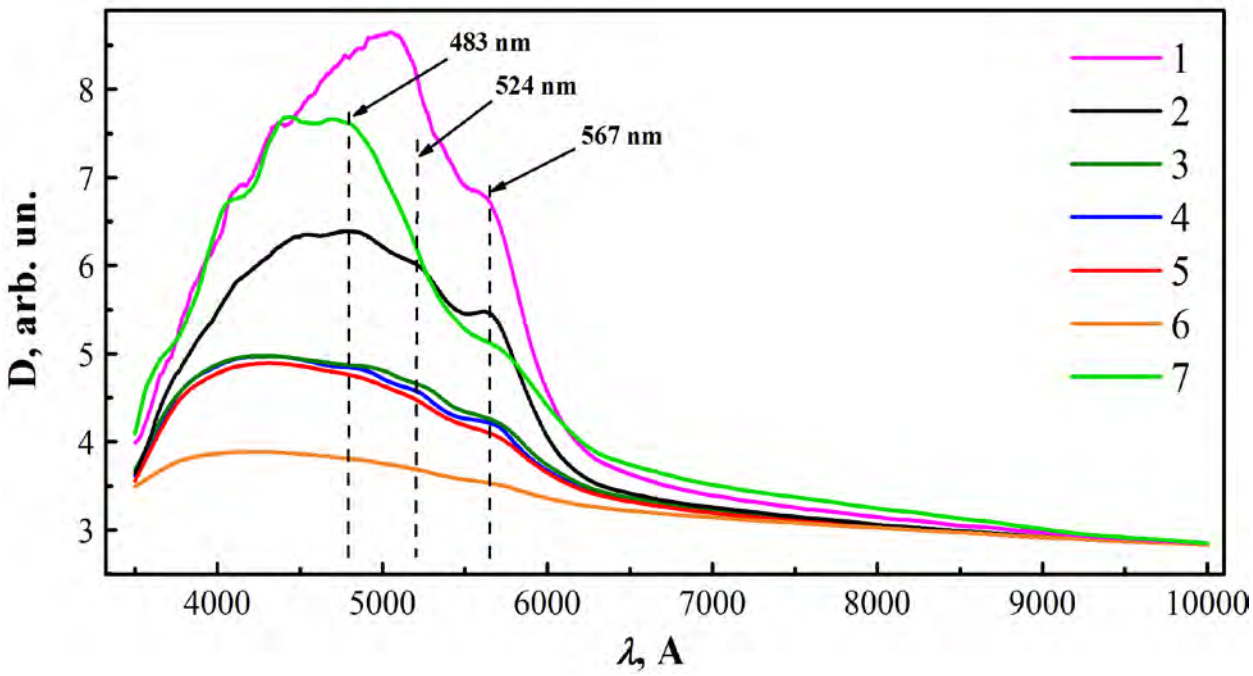


Рисунок 3.6 - Спектральные зависимости натуральной оптической плотности D образцов: сушеной мякоти плода томата (1), мякоти плодов томата различной степени зрелости в порядке убывания (2-6), томатной пасты (7)

Как видно на рисунке 3.6, в диапазоне длин волн от 3500 до 6500 Å наблюдается широкая составная полоса поглощения, являющаяся результатом суперпозиции полос поглощения отдельных каротиноидных пигментов, входящих в состав in vivo образцов мякоти плодов томата. На рисунке так же видна ярко выраженная зависимость интенсивности полосы поглощения от степени зрелости плодов томата, что связано с изменением количества каротиноидов в плодах томата в процессе их созревания. Так, образцу мякоти самого спелого плода томата (кривая 2 на рисунке 3.6), в котором содержится наибольшее количество каротиноидов, соответствует и наибольшая интенсивность полосы поглощения. Вместе с увеличением интенсивности полосы поглощения при созревании плодов томата, становится более заметной и ее тонкая структура, заключающаяся в

появлении трех пиков с максимумами при 483, 524 и 567 nm. С большой долей вероятности это может быть связано с увеличением вклада в общую кривую D(λ) каротиноидного пигмента ликопина, имеющего выраженные трех компонентные спектры поглощения растворов, рисунке 3.7. [192].

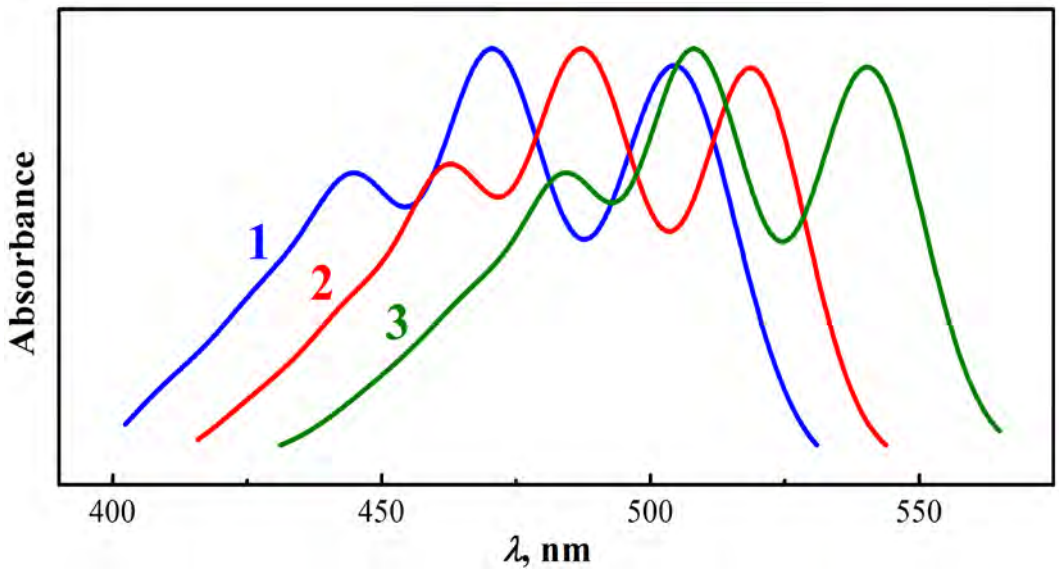


Рисунок 3.7 - Спектр поглощения ликопина в разных растворителях. 1 – петролейный эфир или этанол, 2 – хлороформ или бензол, 3 – сероуглерод[192].

Экспериментальные кривые на рисунке 3.6 не содержат каких-либо заметных полос поглощения в диапазоне длин волн от 6500 до 7500 Å, где наблюдаются длинноволновые полосы поглощения хлорофиллов. Это говорит о практически полном отсутствии хлорофиллов в исследованных in vivo образцах мякоти плодов томата.

Поскольку in vivo образцы мякоти плодов томата являются полидисперсными многофазными системами, состоящими из рассеивающих и поглощающих свет центров с произвольной формой и различными размерами, то строгий учет процессов рассеяния света представляет собой чрезвычайно сложную задачу. Однако если принять во внимание, что закон Бугера – Ламберта – Бера (2.3) применим к системам с коллоидной степенью дисперсности при невысоких концентрациях и малых толщинах слоя, что вполне соответствует исследуемым *in vivo* образцам мякоти плодов томата

[224]. Таким образом, в простейшем случае спектральную зависимость оптической плотности $D_k(\lambda)$, обусловленную светорассеянием, можно аппроксимировать эмпирическим выражением в виде линейной функции:

$$D_k(\lambda) = a + b \cdot \lambda \qquad (3.2)$$

где *a* и *b* − коэффициенты, не зависящие от длины волны λ.

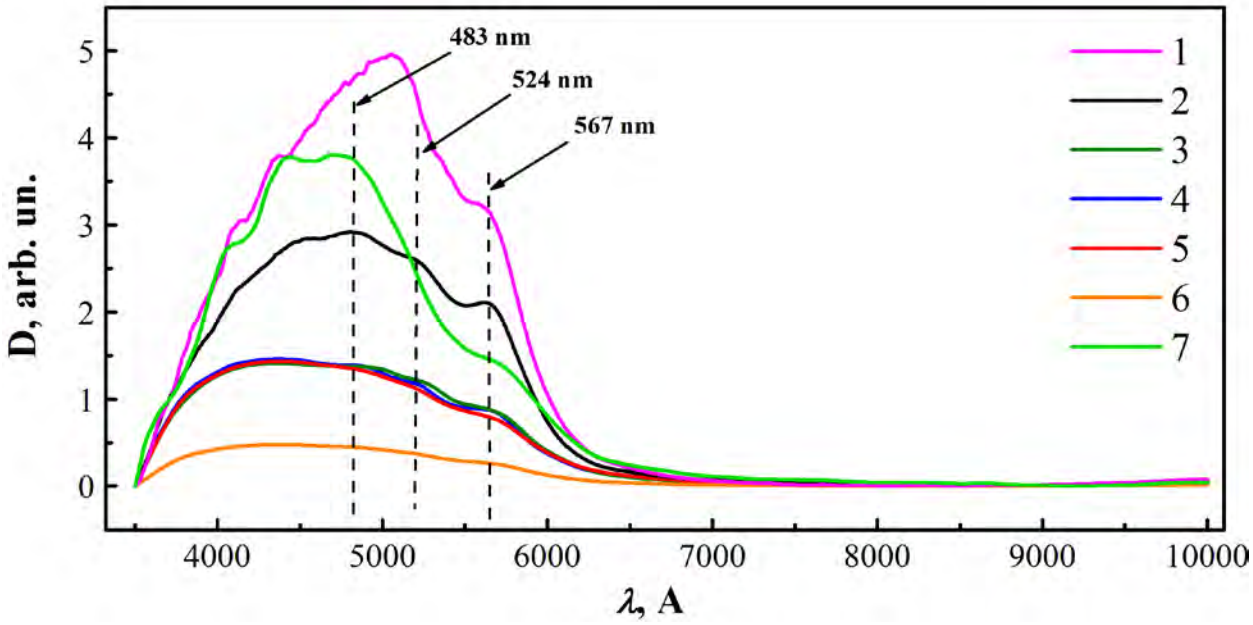
Рассчитанные методом наименьших квадратов числовые значения коэффициентов выражения (3.2) для образцов, приведены в таблице 3.2.

Таблица 3.2

Значения коэффициентов выражения (3.2) для образцов сушеной мякоти плода томата, мякоти плодов томата различной степени зрелости и томатной пасты.

Образец	Коэффициент	
	a	*b*
1	4,65020	-0,000190391
2	4,10343	-0,000132442
3	4,14771	-0,000138624
4	4,04764	-0,000126603
5	3,96568	-0,000117669
6	3,85627	-0,000104717
7	4,78853	-0,000199296

С использованием найденных коэффициентов (табл.3.2) определяли величину интенсивности рассеянного излучения и проводили расчет спектральных зависимостей оптической плотности D образцов с учетом рассеяния света. Результат расчета показан на рисунке 3.8.



Рисунке 3.8 - Спектральные зависимости натуральной оптической плотности D образцов сушеной мякоти плода томата (1), мякоти плодов томата различной степени зрелости в порядке убывания (2-6) и томатной пасты (7) с учетом рассеяния света

Экспериментальные зависимости на рисунке 3.8 позволяют определить относительное содержание каротиноидов в исследованных образцах. Поскольку широкая составная полоса поглощения в диапазоне длин волн от 3500 до 6500 Å является суперпозицией полос поглощения отдельных каротиноидных пигментов, входящих в состав in vivo образцов мякоти плодов томата, то в соответствии с законом аддитивности оптической плотности D (2.5), площадь под кривыми представляет собой величину, прямопропорциональную толщине слоя d и суммарной концентрации каротиноидов $C_{Сумм} = \sum_{i=1}^{N} C_i$.

Результаты расчета относительной суммарной концентрации каротиноидов $C_{Сумм}^{Отн} = \frac{\sum_{i=1}^{N} C_i}{C_{Сумм}^{Макс}}$ в образцах сушеной мякоти плода томата (на рисунке 3.8) (1), мякоти плодов томата различной степени зрелости (2-6) и томатной пасты (7), сведены в таблицу 3.3.

Таблица 3.3

Результаты расчета относительной суммарной концентрации каротиноидов $C_{Сумм}^{Отн}$ в образцах сушеной мякоти плода томата (1), мякоти плодов томата различной степени зрелости (2-6) и томатной пасты (7)

Образец	$C_{Сумм}^{Отн}$	$C_{Сумм}^{Отн} \cdot 100$, %
1	1,00000	100
2	0,11150	11,150
3	0,05876	5,876
4	0,05876	5,876
5	0,05724	5,724
6	0,01909	1,909
7	0,12686	12,686

Выводы по разделу 3

1. Разработан экономически выгодный экспресс-метод цифровой микроскопии для определения содержания каротиноидов в растительном сырье и способ подготовки образцов для измерений. Определено процентное содержание каротиноидов 43,4 % – для плода томата, 22,1 % – для перца и 41,6 % – для арбуза. Погрешность метода определения содержания каротиноидов (среднеквадратичное отклонение) составляет $\sigma = \pm\ 0.85\ \%$.

2. Разработанный способ подготовки образцов для измерений, и спектрофотометрический метод определения относительного содержания каротиноидов в плодах томата, а также в бросовом сырье и жмыхе, показал достаточную надежность и высокую скорость проведения исследований.

3. Применив закон Бугера – Ламберта – Бера к системам с коллоидной степенью дисперсности при невысоких концентрациях и малых толщинах слоя, показано, что спектральную зависимость оптической плотности $D_k(\lambda)$,

обусловленную светорассеянием, можно аппроксимировать эмпирическим выражением в виде линейной функции: $D_k(\lambda) = a + b \cdot \lambda$.

4. Определено, что широкая составная полоса поглощения, в диапазоне длин волн от 3500 до 6500 Å, является суперпозицией полос поглощения отдельных каротиноидных пигментов, входящих в состав in vivo образцов мякоти плодов томата.

5. В соответствии с законом аддитивности оптической плотности показано, что площадь под спектральными кривыми представляет собой величину, прямопропорциональную толщине слоя *d* и суммарной концентрации каротиноидов $C_{Сумм} = \sum_{i=1}^{N} C_i$.

6. Полученные экспериментальные зависимости позволяют определить относительное содержание каротиноидов в исследованных образцах.

РАЗДЕЛ 4.
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ОТРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РЕЖИМОВ ЭКСТРАГИРОВАНИЯ СУБКРИТИЧЕСКОЙ ВОДОЙ

Для экстракции биологически активных веществ в подавляющем большинстве в основе используют воду, водно-этанольные смеси, метанол и другие органические растворители, иногда с использованием дополнительных физических методов экстракции [225]. Например, водно-этанольные смеси с электрическим разрядом высокого напряжения [226], этанол с волнами микроволновой печи [227], ультразвуком [228].

Однако их применение является проблематичным из-за токсичности, высокой стоимости, проблем с утилизацией и обеспечивают невысокий выход экстрактивных веществ. При этом из состава экстрактов практически полностью исчезают фосфо- и гликолипиды, ацилглицеролы, эфиры стеринов и другие сложные и простые эфиры, обладающие биологической активностью. В последние годы предложено в качестве экстрагентов использовать растворители с низкой температурой кипения – сжиженные газы: углекислый газ, гексан, пропан, аммиак, метан, этилен и некоторые другие соединения с невысокими критическими температурами [229]. Однако необходимо иметь в виду, что углекислый газ есть одним из основных парниковых газов, как и метан, озон, оксиды азота, как газы, которые содержат фтор. Присутствие таких газов в атмосфере планеты приводит к появлению парникового эффекта. Кроме того некоторые флюидные вещества, как например, метан относятся к токсическим веществам, действующим на центральную нервную систему, при содержании в воздухе 25-30 % метана появляются первые признаки асфиксии [230]. Поиск экологически безопасных «зеленых» методов экстракции и химической модификации биологически активных веществ из растительного сырья есть одним из приоритетных направлений современной пищевой и перерабатывающей промышленности.

В последнее десятилетие, для экстракции и химической модификации биологически активных соединений предложено использовать субкритическую воду (перегретая вода под давлением при температурах от 100^{o}C до 374^{o}C) [151]. Замена токсичных органических растворителей, парниковых и наркотических сжиженных газов экологически чистой субкритической водой позволяет уменьшить экономические и экологические последствия их использования в качестве экстрагента. В данном разделе приведены результаты экспериментальных исследований по изучению возможности экстрагирования субкритической водой каротиноидов из томатных выжимок.

4.1. Предварительная подготовка сырья для экстрагирования каротиноидов из томатных выжимок

Для подготовки исходного сырья к конечному этапу извлечения каротиноидов - собственно экстрагированию субкритической водой, необходимо используемое сырьё (жмых от производства томатного сока, дробленые томаты и прочее некондиционные составляющие) подвергнуть сушке для последующего измельчения. Известно, что процесс сушки не требует каких-либо сложных устройств и специальной тары. Однако сушка является одним из наиболее энергоемких процессов пищевых производств. При постоянном росте цен на энергоносители, производство часто становится нерентабельным. Поэтому актуальной становится задача подбора сушильного оборудования, а также проведение процесса при оптимальных технологических параметрах, что должно обеспечить необходимое качество продукции при минимуме энергозатрат.

Согласно методике, приведенной в Разделе 2, мы провели цикл экспериментов по высушиванию томатных выжимок с целью подготовки сырья для последующего экстрагирования. Сушку исходного сырья проводили на двух установках, в результате сравнения результатов экспериментов и с учётом специфики исходного сырья и имеющихся возможностей. В качестве основного

способа сушки томатных выжимок нами был применён метод сушки в сушилке с псевдоожиженным слоем (ПОС).

Результаты экспериментальных исследований на циркуляционной сушилке приведены в Приложении Б. В сушилках ПОС достигается интенсивное перемешивание материала, ускоренный тепло- и массообмен, благодаря чему можно использовать сушильный агент при повышенных температурах без значительной потери качества конечного продукта. Сведения об энергоемкости процесса обезвоживания достаточно противоречивые, однако, по имеющимся оценкам [231], она несколько ниже, чем у классических конвекционных сушилок. Сушилки ПОС характеризуется сложной гидродинамической обстановкой, поэтому кроме некоторых общих аэродинамических закономерностей каждый высушиваемый материал имеет свои специфические особенности. В наибольшей степени это касается материалов растительного происхождения.

Томатные выжимки представляют собой высоковлажный термолабильный полидисперсный материал. Наличие поверхностной влаги, полидисперсность и несферичность частиц представляют большие трудности при аналитическом исследовании явлений гидродинамики ПОС на основе имеющихся литературных данных. Нами были проведены экспериментальные исследования по оценке кинетики сушки томатных выжимок в условиях ПОС. Исследования проводились на лабораторной установке (рисунок 2.12).

Визуальные наблюдения за процессом сушки при проведении предварительных экспериментов показали следующее. При создании ПОС томатных выжимок образовывались агломераты, происходило налипание их на стенки камеры, имело место каналообразование. Все эти факторы угнетающе сказывались на скорости сушки. По полученным экспериментальным данным были построены кривые сушки (рисунок 4.1).

Анализ кривых скорости сушки показал, что для их математического описания с достаточной степенью точности может быть использована модель А.В. Лыкова, предусматривающая замену действительной кривой скорости сушки во

втором периоде прямой. На основе полученных данных определены диапазоны рациональных технологических и конструктивных параметров сушилок ПОС.

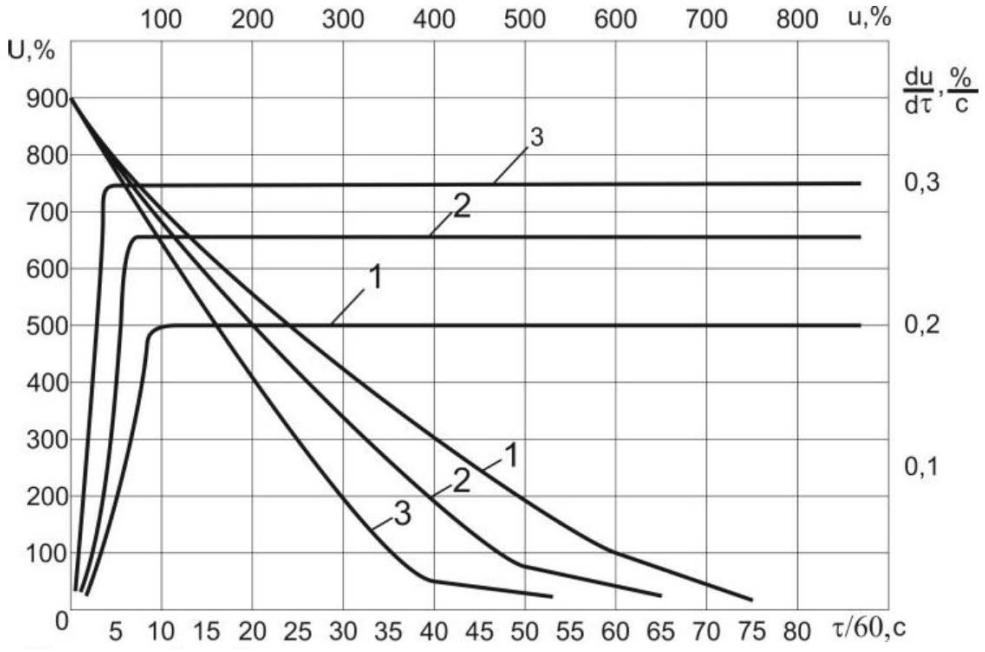


Рисунок 4.1 Зависимость кривых сушки и кривых скорости сушки от температуры теплоносителя.
1- t – 50 °C; 2 - t – 60 °C; 3 - t – 70 °C;

4.2. Экстрагирование каротиноидов субкритической водой

В данном подразделе приведены результаты экспериментальных исследований по получению водных растворов каротиноидов из томатного жмыха с использованием воды в субкритическом состоянии. Экстракцию каратиноидов из томатного жмыха проводили двумя методами: традиционно химическим и с применением воды в субкритическом состоянии. Химическую экстракцию проводили с использованием четыреххлористого углерода по методике, описанной в работе [232]. Полученную водно-органическую смесь отделяли от не растворившегося остатка растительного сырья, органическую фазу высушивали под вакуумом. Одну часть полученного сухого остатка проанализировали методом ИК - спектроскопии в матрице KBr. Другую часть

сухого осадка перерастворили в CCl_4 и проанализировали методом УФ-спектроскопии на спектрофотометре Agilent Cary. Экстракцию с применением субкритической воды проводили на установке, разработанной и изготовленной в лаборатории Флюидных технологий ГО ВПО «ДонНУЭТ им. Михаила Туган-Барановского», подробная схема, которой приведена в Разделе 2.

Методика проведения экстракции водой в субкритическом состоянии заключалась в автоклавировании стеклянных запаянных ампул с предварительно подготовленным образцом жмыха . При этом обеспечивалось условие объемного соотношения воздух-вода (2/3 воды и 1/3 воздуха) как в ампуле с образцом, так и в самом автоклаве[210, 234].

Предварительная подготовка образца к автоклавированию заключалась в насыщении сухой массы томатного жмыха водой. В работе были исследованы образцы выдержанные в автоклаве при температуре 25, 100 и 120 ^{o} С под давлением 12 МПа в течении 60 минут. Массовое соотношение сырья и экстрагента составляло 1: 5. В каждой точке проводили три параллельных опыта. Определение общей фракции каротиноидов в экстрактах было проведено по методу, описанному в ГОСТ Р 540058-2010 «Продукты пищевые функциональные. Метод определения каротиноидов».

Обработку полученных спектров и расчет общего содержания каратиноидов в образцах осуществляли с помощью программного обеспечения Origin 5.0. Вспомогательное оборудование: весы аналитические ВЛ-220М и центрифуга ОПН-3.02. Обработку результатов проводили обычным образом с использованием коэффициента Стьюдента и вычислением доверительного интервала. Доверительную вероятность принимали равной 0,95.

5 мл полученного таким образом экстракта были смешаны с 2 мл CCl_4 и выдержаны в течении 2 часов, периодически перемешивая. Затем органическую фазу отделяли и высушивали под вакуумом. Полученный сухой остаток был проанализирован методом ИК- и УФ- спектроскопии. На рисунке 4.2 приведен УФ- спектр раствора сухого экстракта, полученного с использованием

субкритической воды (спектр 1) и при использовании органических растворителей (спектр 2).

Из рисунка 4.2 видно, что растворы экстрактов имеют максимум при одинаковых длинах волн: 455 нм, 485 нм и 518 нм, что отвечает максимумам ликопина в растворе CCl_4, согласно работе [232].

На ИК- спектрах обоих экстрактов идентифицируются характеристические полосы в диапазоне частот колебаний 1650-650 $см^{-1}$, являющего наиболее характерными для области колебаний двойных связей: 1650-1580 $см^{-1}$ колебания двойной связи С=С полиенов, 1450-1400 $см^{-1}$ - деформационные колебания CH_2-связи алкенов, 1100-950 $см^{-1}$ -неплоские деформационные колебания связи НС= и наконец 618 $см^{-1}$ можно отнести к колебании связи R-C = [233].

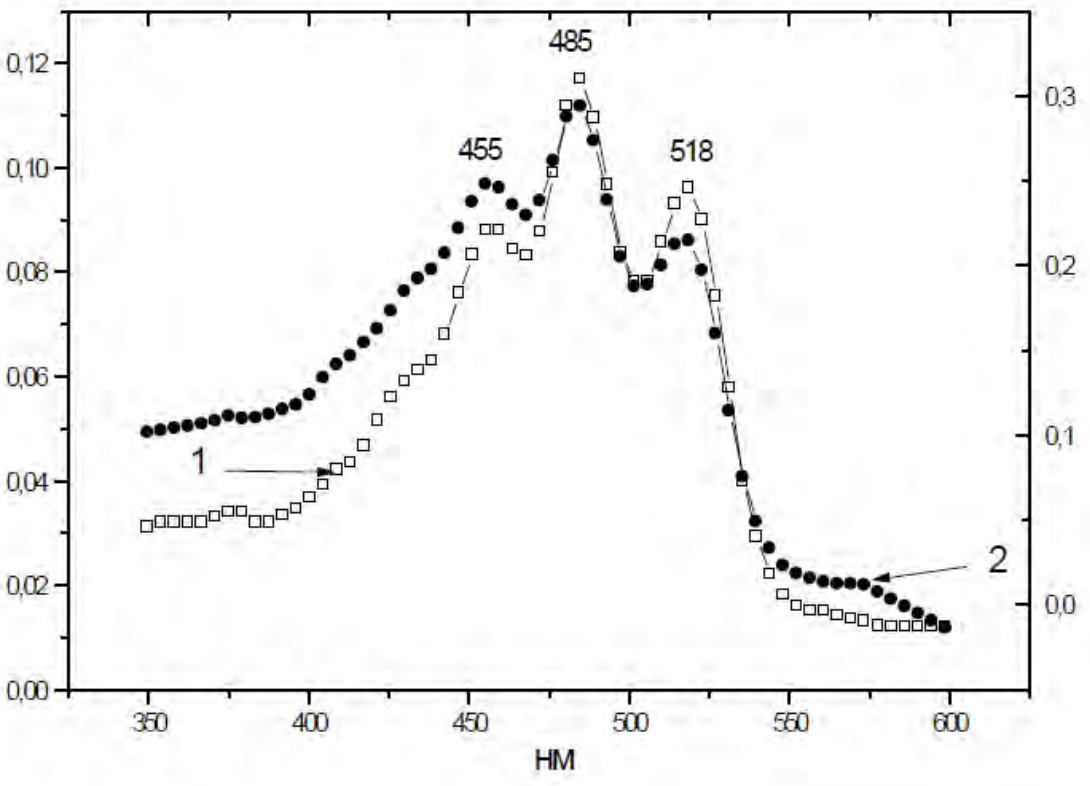


Рисунок 4.2- УФ-спектры экстракта сухого жмыха томата, полученных с использованием сверхкритической воды – спектр 1; с использованием раствора метанол: CCl_4 – спектр 2

Полученные результаты ИК- спектроскопического анализа дают основание также предположить, что в экстрактах доминирующим каротиноидом является ликопин. В таблице 4.1 приведено содержание каротиноидов в водном экстракте.

Таблица 4.1

Содержание каротиноидов в водном экстракте, полученном с использованием субкритической воды

Температура, °С	Содержание каротиноидов, мг/дм^3	$R^2 = 0.998$ p= 0,041
25	0,224 ±0,011	
100	1,764±0,088	
120	2,028±0,101	

Определение общей фракции каротиноидов в экстрактах было проведено по методу, описанному во втором разделе работы. Из таблицы видно, что применение воды в субкритическом состоянии увеличивает содержание каротиноидов в экстракте на порядок. Таким образом, были получены и исследованы водные растворы томатного жмыха с применением технологий экстрагирования субкритической водой. В качестве сравнения были получены экстракты их сухих томатов с применением органических растворителей. Показано, что применение субкритической воды в технологиях экстрагирования позволяет получать водные растворы неполярных веществ, например, ликопинов, что значительно расширяет область применения ликопинов как природных антиоксидантов.

4.3. Разработка математической модели процесса экстрагирования каротиноидов субкритической водой

В подразделе 4.2 были приведены результаты исследования процесса экстрагирования субкритической водой каротиноидов в стационарном режиме [234]. Для более полного изучения процесса нами были исследованы возможности проведения процесса экстрагирования субкритической водой в

динамическом (непрерывном) режиме. В исследованиях использовалась лабораторная установка, блок - схема которой приведена на рис.4.3. По результатам исследований была предложена математическая модель процесса.

При этом применялась методика математического моделирования, включающая в себя аналитическое исследование уравнений с двумя регулируемыми параметрами, преобразования Лапласа, количественную оценку адекватности полученной модели.

При формировании модели мы опирались на аналогичные исследования сверхкритической экстракции двуокисью углерода [233, 236], и модели разработанные авторами [237] для экстрагирования маннитола из листьев оливкового дерева. В модели использовалась гипотеза о двух механизмах массопереноса: конвективный перенос целевого компонента между сырьём и субкритической водой с внешним коэффициентом массопередачи K_f и линейной равновесной изотермы на твердой поверхности матрицы с коэффициентом равновесия h.

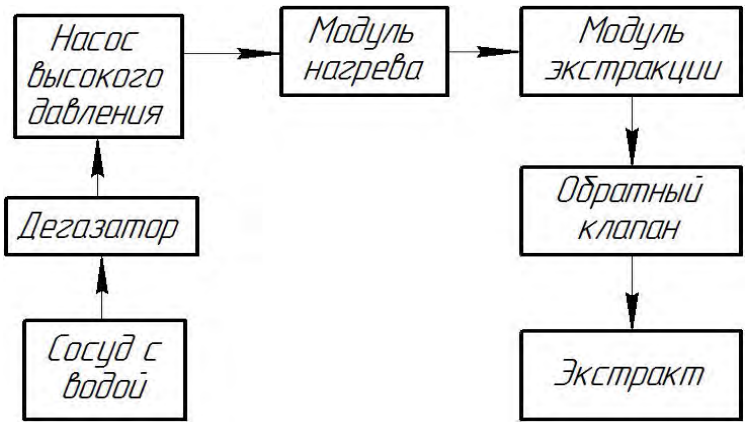


Рисунок 4.3 - Блок - схема экспериментальной установки

Коэффициент равновесия принимали состоящим из двух ступеней массопереноса - внутренней диффузии и адсорбции/десорбции. При моделировании делались следующие упрощения и допущения:

- процесс одномерный, нестационарный с осевой подачей жидкой фазы;

- осевой и радиальной диффузией пренебрегали;
- система изотермическая;
- извлекаемое вещество считаем полностью растворимым в субкритической воде;
- систему считаем фиксированной состоящей из патрона с томатным сырьём - "неподвижная фаза" и субкритической водой - "подвижная фаза"
- между концентрациями растворенного вещества в стационарной и подвижной фаз линейная зависимость;
- расход растворителя его плотность и вязкость считали постоянными во время процесса;
- градиентами давления и температуры пренебрегали.

Исходя из двух последних предположений, поверхностную скорость вдоль неподвижного слоя считали постоянной. Таким образом, считаем, что каротиноиды распределялись по массе в подвижной и неподвижной фазах следующим образом:

$$\beta \frac{\partial C}{\partial t} = -u_z \frac{\partial C}{\partial z} - \left(k_f \propto\right)(C - c^*) \tag{4.1}$$

$$(1-\beta)\frac{\partial c_s}{\partial t} = \left(k_f \propto\right)(C - c^*) \tag{4.2}$$

с уравнением равновесия:

$$c_s = hc^* \quad 0 \le z \le L \quad 0 \le z \le T \tag{4.3}$$

и, наконец, с граничными и начальными условиями

$$z = 0 \rightarrow C = 0 \tag{4.4}$$

$$t = 0 \rightarrow C = 0 \tag{4.5}$$

$$t = 0 \rightarrow c_s = c_{s0} \tag{4.6}$$

где С - концентрация каротиноидов в жидкой фазе (кмоль/м^{3}воды);

c_s - концентрация каротиноидов в твёрдой фазе (кмоль / м^{3}твёрдой фазы); c^* - равновесная концентрация каротиноидов в жидкой фазе (кмоль / м^3 воды);

c_{s0}- начальная концентрация каротиноидов в твердой фазе (кмоль/м^3 твердого вещества);

k_f - коэффициент внешнего массопереноса (м/с);

β - свободная фракция;

h- равновесный коэффициент (м^3 воды/м^3 томатного сырья);

a - удельная поверхность слоя (м$^{-1}$);

u_z - поверхностная скорость (м/с);

t - время (с);

z - осевая координата (м).

Эти уравнения могут быть решены аналитически для концентрации каротиноидов в жидкой фазе C (z, t), и концентрации в твёрдой фазе, c_s (z, t). В этом случае, поскольку кривая экстрагирования, как безразмерная переменная была определена как суммарное извлеченное количество каротиноидов на общее количество каротиноидов в исходном сырье, необходимо интегрировать расход потока в зависимости от времени следующим образом:

$$\frac{m_c}{m_{cmax}} = \int_0^t Cdt \Big/ \int_0^\infty Cdt \,, \tag{4.7}$$

где $\frac{m_c}{m_{cmax}}$ экстрактивность (выход продукта).

Модель, составленная на основании уравнений (4.1 – 4.3) с двумя регулируемыми параметрами решается методом преобразования Лапласа, в результате чего имеем:

$$C(z,t)=\begin{cases}K_2[1+exp(-K_1t)],0\le t\le \frac{\beta z}{u_z}\\ K_2\left[1+e^{-K_1t}-e^{-A_z}\varphi_0\left(z,t-\frac{\beta z}{u_z}\right)+e^{-A_z}\varphi_{K_1}\left(z,t-\frac{\beta}{u_z}\right)\right],t\ge\frac{\beta z}{u_z}\end{cases} \quad (4.8)$$

$$C(z,t)=\begin{cases}h\times(K_2+K_3e^{-K_1t}),0\le t\le \frac{\beta z}{u_z}\\ h\times\left[K_2+K_3e^{-K_1t}-K_2e^{-Az}\varphi_0\left(z,t-\frac{\beta z}{u_z}\right)-K_3\varphi_{K_1}\left(z,t-\frac{\beta z}{u_z}\right)\right]\\ +c_{s0}e^{-Az}\varphi_{K_4}\left(z,t-\frac{\beta z}{u_z}\right),\ t\ge\frac{\beta z}{u_z}\end{cases} \quad (4.9)$$

где

$$\varphi_\eta(z,t)=e^{-\eta t}+\sqrt{\frac{\gamma\delta z}{\lambda}}\int_0^t\frac{e^{-\eta(t-s)-\delta s}}{\sqrt{s}}I_1\left(2\sqrt{\frac{\gamma\delta zs}{\lambda}}\right)ds \quad (4.10)$$

$$\lambda={}^{u_z}\!/_{\beta} \quad (4.11)$$

$$\gamma={}^{k_fa}\!/_{\beta} \quad (4.12)$$

$$\delta={}^{(k_fa)}\!/_{(h(1-\beta))} \quad (4.13)$$

$$A={}^{(k_fa)}\!/_{u_z} \quad (4.14)$$

$$K_1=k_fa\left(\left(\frac{1}{\beta}\right)+\left(\frac{1}{(h(1-\beta))}\right)\right) \quad (4.15)$$

$$K_2 = \frac{c_{s0}}{\left(h + \left(\frac{\beta}{1-\beta}\right)\right)} \quad (4.16)$$

$$K_3 = \frac{c_{s0}}{\left(h + \left(1 + \frac{h(1-\beta)}{\beta}\right)\right)} \quad (4.17)$$

$$K_4 = {k_f a}\Big/{\left(h(1-\beta)\right)} \quad (4.18)$$

где φ_0, φ_{K_1} и φ_{K_4} были определены из уравнения (4.10) при η = 0, η = K_1, и η= K_4.

Интегральный член в уравнении (4.10) определяется численно по методу Симпсона. Так как результат экстрагирования определяется на основе количества каротиноидов в полученном экстракте, то осевую координату *z* в модели считаем постоянной и равной размеру слоя (L). Как следствие, концентрация экстрагируемого целевого компонента в модели определяется только одной независимой переменной - длительностью процесса экстрагирования. Для оптимизации полученных экспериментальных данных можно применить симплекс-метод, однако определяемые этим методом значения параметров сильно зависят от назначенных исходных данных и, как следствие, полученные симплекс-методом результаты требуют дополнительной физической интерпретации.

Для количественной оценки адекватности полученной модели определяется среднее абсолютное отклонение (САО):

$$CAO = \frac{\sum_{i=1}^{n} |Y_t - Y_t^*|}{n}$$

где Y_t -фактическое значение, Y_t^* - прогнозируемое .

Если CAO≤5, полученные данные говорят о хорошей сходимости результатов, если CAO<10, данные вероятно совместимы, при значениях CAO≥10 модель считается неадекватной.

Для оптимизации параметров процесса экстрагирования были выбраны два параметра – коэффициент равновесного распределения и выход экстракта. При равновесном распределении каротиноидов между твёрдой (стационарной) и жидкой (мобильной) фазами коэффициент равновесного распределения определяется следующим образом:

$$K_d = \frac{\frac{масса\ каротиноидов\ в\ твёрдой\ фазе}{масса\ твёрдой\ фазы}}{\frac{масса\ каротиноидов\ в\ жидкой\ фазе}{масса\ жидкой\ фазы}}$$

что можно представить как

$$K_d = \frac{масса\ мобильной\ фазы}{масса\ стационарной\ фазы}$$

Учитывая тот факт, что растворяемое вещество в твердой матрице (каротиноиды в исходном сырье) извлекается водой, можно предположить, что содержание каротиноидов в подвижной фазе (субкритическая вода) к концу процесса будет такой же, как в исходном сырье. Поэтому равновесный коэффициент распределения, определяющий количество субкритической воды, необходимой для извлечения каротиноидов, например, из 1 кг исходного сырья, можно представить следующим образом:

$$K_d = \frac{масса\ субкритичекой\ воды}{масса\ исходного\ сырья}$$

Здесь нужно сделать оговорку, что равновесный коэффициент распределения в данной интерпретации показывает отношение количества

субкритической воды, необходимой для проведения процесса, к количеству исходного томатного сырья и не является неопределённым коэффициентом термодинамического распределения, который отражает отношение распределения мольной доли каротиноидов между двумя фазами, и для определения которого необходимы значения молекулярной массы исходного сырья. Выход экстракта в нашем исследовании определяли как:

$$выход\ экстракта = \frac{масса\ экстрагированных\ каротиноидов}{общая\ масса\ каротиноидов\ в\ исходном\ сырье}$$

Коэффициент массопередачи можно оценить при помощи эмпирического выражения, предложенного авторами [151]:

$$Sh = 2 + 1{,}1\ Sc^{1/3}\ Re^{0{,}6}$$

где *Sh, Sc, Re* - числа Шервуда, Шмидта и Рейнольдса соответственно.

Эффективный коэффициент диффузии пор в частицах можно определить при помощи выражения, предложенного авторами [231]:

$$D_p = \frac{\beta_p}{\tau_p} D_m \qquad (4.19)$$

где D_m - коэффициент диффузии органического вещества в субкритической воде и τ_p - коэффициент извилистости, который для твёрдых тел обычно находится в диапазоне 2-8 [232].

Для исходного сырья, полученного из томатов после предварительной обработки (дробление и сушка) мы приняли τ_p = 2. Коэффициент диффузии томатного сырья в субкритической воде приняли на основании экспериментальных данных, полученных [234]. Пористость частиц β_p определялась следующим образом:

$$\beta_p = \frac{Vпор}{V(1-\beta)}$$

где β - доля пустот.

Таким образом, эффективную диффузию пор оценивали по формуле (4.19), используя значения молекулярной диффузии, пористости частиц и коэффициента извилистости. Коэффициенты осевой дисперсии (D_L) для воды и двуокиси углерода принимали аналогично.

Выводы по разделу 4

1. Анализ кривых скорости сушки показал, что для их математического описания с достаточной степенью точности может быть использована модель А.В. Лыкова, предусматривающая замену действительной кривой скорости сушки во втором периоде прямой. На основе полученных данных определены диапазоны рациональных технологических и конструктивных параметров сушилок ПОС для подготовки бросового томатного сырья.

2. На полученных ИК-спектрах идентифицировны характеристические полосы в диапазоне частот колебаний 1650-650 $см^{-1}$, являющихся наиболее характерными для области колебаний двойных связей:

1650-1580 $см^{-1}$ колебания двойной связи С=С полиенов;

1450-1400 $см^{-1}$ - деформационные колебания CH_2- связи алкенов;

1100-950 $см^{-1}$ -неплоские деформационные колебания связи НС=;

618 $см^{-1}$ можно отнести к колебаниям связи R-C.

Полученные результаты ИК- спектроскопического анализа дают основание предположить, что в экстрактах доминирующим каратиноидом является ликопин.

3. Показано, что применение воды в субкритическом состоянии увеличивает содержание каротиноидов в экстракте на порядок.

4. Показано, что применение субкритической воды в технологиях экстракции позволяет получать водные растворы неполярных веществ, к которым относится ликопин, что значительно расширяет область применения ликопинов как природных антиоксидантов.

5. На основании гипотезы о двух механизмах массопереноса: конвективного переноса целевого компонента между сырьём и субкритической водой с внешним коэффициентом массопередачи K_f и линейной равновесной изотермы на твердой поверхности матрицы с коэффициентом h разработана математическая модель процесса экстрагирования субкритической водой в динамическом режиме.

РАЗДЕЛ 5.
ЭКСТРАГИРОВАНИЕ КАРОТИНОИДОВ ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ

В рамках этого раздела рассмотрены теоретические и экспериментальные аспекты по изучению возможности применения высокого давления для интенсификации процесса экстрагирования каротиноидов из отходов томатного производства. Такие нетермические методы, как обработка высоким давлением, является откликом на выдвигаемые потребительскими кругами требования по обеспечению свежими, качественными продуктами, которые прошли минимальную обработку без ущерба для своей пищевой ценности при одновременном увеличении сроков хранения и реализации [159]. Исследователями [238] были проведены работы по изучению массопереноса, вызванного давлением, для улучшения процесса регулярного осмотического обезвоживания. Было показано, что обработка высоким давлением повреждает структуру клеточной стенки, делая их проницаемыми, что способствует ускорению процесса переноса массы. Однако, этому эффекту обработки высоким давлением не было уделено так много внимания как микробной и ферментативной инактивации и увеличению сроков годности пищевых продуктов.

5.1.Теоретические предпосылки использования высокого давления для интенсификации экстрагирования

Известно, что растворимость веществ, друг в друге во многих случаях сильно зависит от приложенного давления. Действие давления на способность веществ смешиваться между собой является не только чисто научной проблемой, но и имеет большое практическое значение [239].

В случае проведения процесса экстрагирования в системе твёрдое тело-жидкость, примем, что величины, относящиеся к растворителю записываться будут с индексом 1, а относящиеся к растворяемому веществу с индексом 2. В нашем случае объём растворителя – V_1, а объём навески томатных выжимок – V_2.

Общие соотношения для изменения растворимости в зависимости от давления в состоянии равновесия, когда потенциалы вещества 2 в растворённом состоянии и в виде чистого вещества должны быть равны

$$\mu_2^{чист.} = \mu_2^{раст.} \tag{5.1}$$

При постоянных p и T, следовательно, должны быть равны изобарно-изотермические потенциалы

$$G_2 = \overline{G_2} \tag{5.2}$$

И если изотермически изменить давление, то через некоторое время снова установится равновесие и изобарно- изотермический потенциал вещества 2 станет равен парциальному молярному изобарно-изотермическому потенциалу того же вещества в растворе. При этом, значения потенциалов будут иными, чем до изменения давления.

В результате изменения давления G_2 и $\bar{G}_2$ изменяются на одно и то же значение. Следовательно,

$$\left(\frac{\partial G_2}{\partial p}\right)_T dp = \left(\frac{\partial \overline{G_2}}{\partial p}\right)_{T,\,\chi} dp = \left(\frac{\partial \overline{G_2}}{\partial \chi_2}\right)_{p,T} d\chi_2 \tag{5.3}$$

Согласно уравнению зависимости изменения изобарно-изотермического потенциала от давления:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V \tag{5.4}$$

Получим:

$$V_2 dp = \overline{V_2} dp + \left(\frac{\partial \overline{G_2}}{\partial p} \right)_{p,\,T} d\chi_2 \qquad (5.5)$$

Если преобразовать это уравнение, получится формула показывающая изменение растворимости с давлением:

$$\left(\frac{\partial \chi_2}{\partial p} \right)_T = \frac{V_2 - \overline{V_2}}{\left(\frac{\partial \overline{G_2}}{\partial \chi_2} \right)_{p,T}} \qquad (5.6)$$

При этом левая часть выражения 5.6 представляет собой изменение молярной доли растворённого вещества в зависимости от изменения давления. Знаменатель правой части – положительная величина, так как парциальный молярный изобарно – изотермический потенциал будет всегда увеличиваться при увеличении концентрации вещества. Таким образом, знак производной $\left(\frac{\partial \chi_2}{\partial p} \right)_T$ отражающий характер влияния внешнего давления на растворимость будет определяться знаком разности между молярным объёмом чистого вещества и парциальным молярным объёмом этого вещества в растворе

Если:

$V_2 - \overline{V_2} > 0$, то растворимость растёт с увеличением давления;

$V_2 - \overline{V_2} < 0$, растворимость падает с увеличением давления;

$V_2 - \overline{V_2} = 0$, то растворимость не зависит от давления.

Знак и величину разности $V_2 - \overline{V_2}$ в общем случае предсказать невозможно, так как она зависит от природы веществ, концентрации раствора, давления и температуры.

В выражении 5.6 практически неопределяемым членом является $\left(\frac{\partial \overline{G_2}}{\partial \chi_2} \right)_{p,T}$, так как для него практически отсутствуют экспериментальные данные.

Для компонента раствора согласно уравнению

$$d\overline{G_i} = RTd\ln f_i \tag{5.7}$$

Предположив, что раствор является идеальным можно применить обобщённый закон Рауля [3], тогда

$$d\overline{G_i} = RTd\ln\left(f_i^0 \chi_i\right) \tag{5.8}$$

При неизменных p и T, следовательно при малом изменении состава раствора, получим:

$$d\overline{G_i} = RTd\ln\chi_i = RT\frac{d\chi_i}{\chi_i} \tag{5.9}$$

Тогда окончательно имеем:

$$\left(\frac{\partial\overline{G_i}}{\partial\chi_i}\right)_{p,T} = \frac{RT}{\chi_i} \tag{5.10}$$

Выражение 5.10 отражает изменение парциального молярного изобарно-изотермического потенциала при изменении состава идеального раствора.

Подставив выражение 5.10 в соотношение 5.6, получим:

$$\left(\frac{\partial\chi_2}{\partial p}\right) = \frac{V_2 - \overline{V_2}}{\frac{RT}{\overline{\chi_2}}} \tag{5.11}$$

После преобразования получим выражение, отражающее, как меняется растворимость при изменении давления.

$$\left(\frac{\partial\ln\chi_2}{\partial p}\right)_T = \frac{V_2 - \overline{V_2}}{RT} \tag{5.12}$$

Как видно из выражений 5.6 и 5.12 характер растворимости твёрдого тела в жидкости зависит от величин молярного объёма твёрдого тела и его парциального молярного объёма в растворе. Таким образом, согласно принципу Ле Шателье, если вещество в растворе занимает меньший объём, чем в твёрдой фазе, то растворимость будет увеличиваться с увеличением давления, и наоборот.

Согласно [240] водные растворы, даже слабо концентрированные, после выдержки их под высокими давлениями и температурами, сохраняют некоторые необычные свойства в обычных условиях. Вода после обработки высоким давлением/температурой становится весьма разбавленным раствором. Водные растворы некоторых веществ после указанной обработки некоторое время находятся при нормальных условиях в метастабильном состоянии и характеризуются повышенной растворяющей способностью по отношению к различным соединениям. Им присущи меньшие значения pH, чем обычная вода и растворы. Вода и водные растворы, прошедшие предварительный нагрев при высоких давлениях, или просто обработанные высоким давлением при невысоких температурах и находящиеся в особенном метастабильном состоянии получили название активированных.

В принципе, эта логика, с некоторыми упрощениями, может быть применена и для объяснения того факта, что вода в суб - и сверхкритическом состоянии приобретает свойства сильного растворителя.

5.2. Методико - аппаратурное обеспечение экспериментальной оценки применимости высокого давления в качестве интенсифицирующего массообменные процессы фактора

Экстрагирование высоким давлением (ЭВД) каротиноидов из отходов томатного производства проводилась на автоматизированной установке высокого давления (АУВД), которая была разработана в Донецком национальном университете экономики и торговли им. Михаила Туган-Барановского [241]. Установка предназначена для лабораторного исследования влияния высокого

гидростатического давления и температуры на физические и оптические параметры твердых, жидких и вязкопластичных материалов, используемых в различных отраслях, в том числе и в пищевой промышленности [242]. Общая схема АУВД представлена на рисунке 5.1.

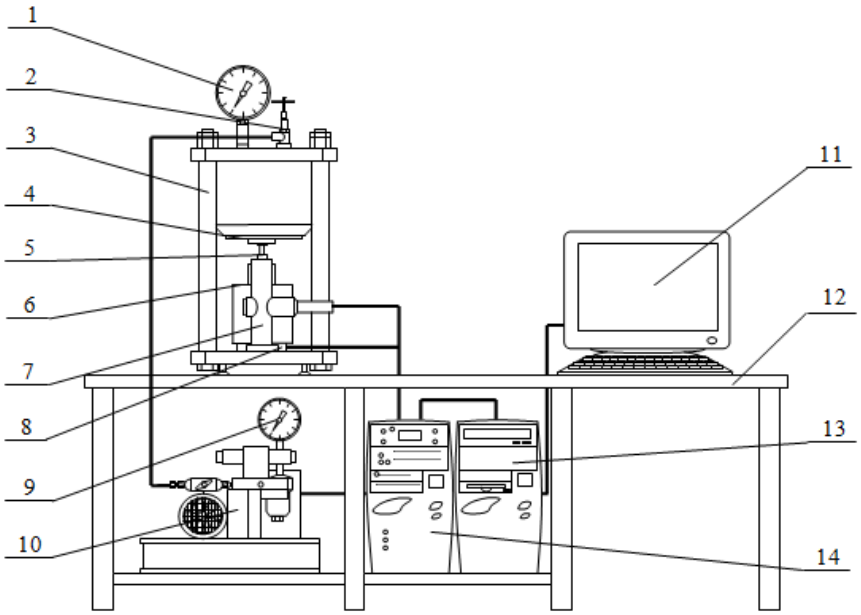


Рисунок 5.1 - Общая схема АУВД

1 - манометр на блоке КВД; 2 – игольчатый вентиль 3 - блок КВД; 4 - пресс; 5 - поршень КВД; 6 - КВД; 7 - интерферометр; 8 - разъём датчиков давления и температуры; 9 - манометр на гидравлическом блоке; 10 - гидравлический блок; 11 - монитор; 12 - стол лабораторный; 13 - персональный компьютер; 14 - блок управления установкой.

Установка позволяет регистрировать необходимые параметры объекта перед созданием давления; создавать давления и температуру с выдержкой объекта в камере высокого давления (КВД) от нескольких минут до суток с непрерывным документированием на персональном компьютере давления, объема и температуры; уменьшать давление, разгружать камеру, изучать изменения в объектах, подвергавшихся заданным давлениям и температурам. Основные параметры АУВД сведены в таблицу 5.1.

Таблица 5.1

Основные параметры АУВД

Показатели	Параметры
Рабочий диапазон давлений	0 ... 1000 МПа
Рабочий диапазон температур	+ 5 ... + 100 °С
Объем исследуемого объекта	до 5 · 10-6 м3
Рабочий диаметр канала КВД	$1{,}2 \cdot 10^{-2}$ м
Рабочее перемещение поршня	$3{,}0 \cdot 10^{-2}$ м
Рабочая длина цилиндрической части канала	$4{,}5 \cdot 10^{-2}$ м
Чувствительность регистрации температуры	0,1 °С
Точность регистрации и поддержания температуры	± 0,5 °С
Чувствительность регистрации давления	1 МПа
Точность регистрации и поддержания давления	± 10 МПа

Обработку исследуемых образцов высоким давлением производили в эластичных герметичных контейнерах, которые располагали в рабочей камере комплекса. Для подготовки исходного сырья к конечному этапу извлечения каротиноидов - собственно экстрагированию, необходимо используемое сырьё (жмых от производства томатного сока, дробленые томаты и прочее некондиционные составляющие) подвергнуть сушке для последующего измельчения. Сушку исходного сырья производили на лабораторной установке методом псевдоожижения [207]. Высушенные выжимки подвергали размолу, чтобы увеличить поверхность соприкосновения между частицами жмыха и растворителем. В результате размола в течение 5 минут были получены частицы, средний диаметр проецируемой площади которых был равен $d_{ср}$ = 0,1- 0,03мм. Этот размер является оптимальным, когда в исходном агрегате еще сохраняется не разрушенная клеточная структура и преобладают диффузные процессы экстракции, а полученный экстракт содержит меньше механических примесей и легче очищается.

Для извлечения каротиноидов из различного вида сырья, обычно используют органические растворители бензин, н-гексан, этанол. Нами в качестве экстрагента в соответствии с требованиями фармакопейной статьи ФС

42-3071-00 [243] был выбран органический растворитель 70% этанол. После экстрагирования при различных значениях давления, времени экстрагирования и температурах образцы извлекали из КВД, просушивали упаковку, извлекали содержимое. Полученную смесь фильтровали через фильтровальную бумагу. Экстракционный раствор центрифугировали при скорости 4000 об / мин в течение 10 мин, и после чего супернатант помещался в стерильную сухую тару и размещался для хранения в холодильнике при 10 ℃ для последующего количественного определения спектрофотометрическим методом [205, 244].

5.3. Экспериментальные исследования

Традиционно при ЭВД учитываются следующие факторы - давление, время экспозиции (экстракции), температура, гидромодуль, характер и концентрация растворителя, pH продукта и т. п. [172, 245, 246]. Для того, чтобы исследовать влияние основных факторов, участвующих в ЭВД, мы провели предварительные исследования, состоящие из различных экспериментов, которые позволили нам определить как влияет давление и время экстракции на выход каротиноидов при ЭВД, полученные результаты показаны на (рис.5.2.). Для оценки эффективности экстрагирования высоким давлением, мы проводили экстрагирование в тех же условиях (температура растворителя 40°C), но при атмосферном давлении 0,1 МПа.

Результаты этой части экспериментальных исследований представлены на рисунке 5.2.

Рисунок 5.2 - Выход каротиноидов при ТЖЭ

Анализируя полученную экспериментальную кривую, можно сделать предварительное заключение о том, что в диапазоне от 30 до 90 минут процесс происходит при практически неизменной скорости. Считаем, что оптимальным временем проведения «классического» экстрагирования будет время 90 мин.

Для полученной экспериментальной кривой программными средствами была подобрана математическая зависимость процесса экстракции каротиноидов при атмосферном давлении (5.13).

$$y = 0{,}17 + 0{,}0077x - \sqrt{(-0{,}155 + 0.0077x)^2 + 0{,}069^2} \qquad (5.13)$$

в результате статистической обработки получили.

Корректированный $R^2 = 0.998$;

Стандартная ошибка 0,0028

Критерий Фишера 406,12.

Результаты проверки адекватности модели приведены в Приложении Г.

Далее нами была проведена серия экспериментальных исследований с применением высокого давления. Эксперименты проводились с трёхкратным повторением. Контролировались давление процесса P, (МПа), температура t, (°C),

время экспозиции τ, (мин) и концентрация каротиноидов. Результаты проведенного цикла показали, что при повышении давления от 300 до 900 МПа существенного прироста выхода экстракции не наблюдается. Выход на «плато» происходит, в среднем, при времени экспозиции от 10 до 20 мин для всех рассмотренных значений давления. На рисунке 5.3 приведены результаты экспериментальных исследований со следующими параметрами процесса: диапазон давлений 100…300 МПа, время экспозиции 0…20 мин, температура процесса 40°С.

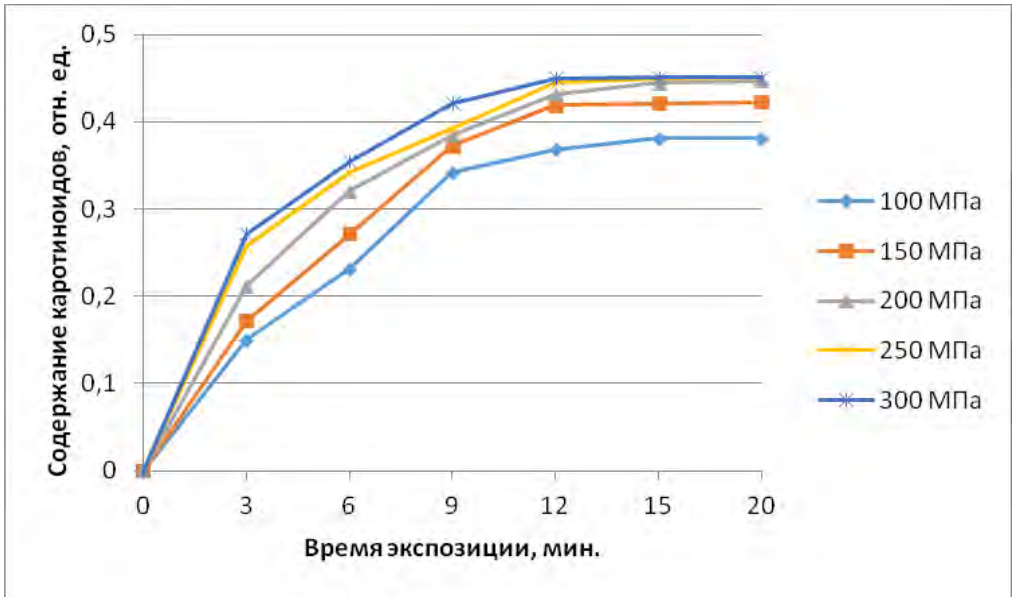


Рисунок 5.3 - Результаты экспериментальных исследований экстрагирования каротиноидов высоким давлением

Полученные экспериментальные кривые описываются зависимостью (5.14)

$$y = a + \frac{b \cdot (e^{c \cdot x} - 1)}{c} \qquad (5.14)$$

Коэффициенты уравнений и их статистическая обработка для различных давлений процесса приведены в таблице 5.2.

Таблица 5.2.

Коэффициенты уравнений и их статистическая обработка

Давление P, МПа	a	b	c	R^2	Критерий Фишера	Станда-ртная ошибка	Доверите-льный интервал
100	-0,0057	0,068	-0,163	0,98	144,3	0,02	0,95
150	-0,0055	0,079	-0,171	0,985	209,3	0,02	
200	-0,00025	0,094	-0,202	0,99	1556,4	0,007	
250	0,0038	0,113	-0,25	0,99	374	0,015	
300	0,002	0,128	-0,281	0,99	619,8	0,011	

Далее для проведения анализа полученных экспериментальных данных графически представили результаты экспериментов в диапазоне времени экспозиции давления от 9 до 20 мин (экспериментальные кривые приближаются к плато), рисунок 5.4.

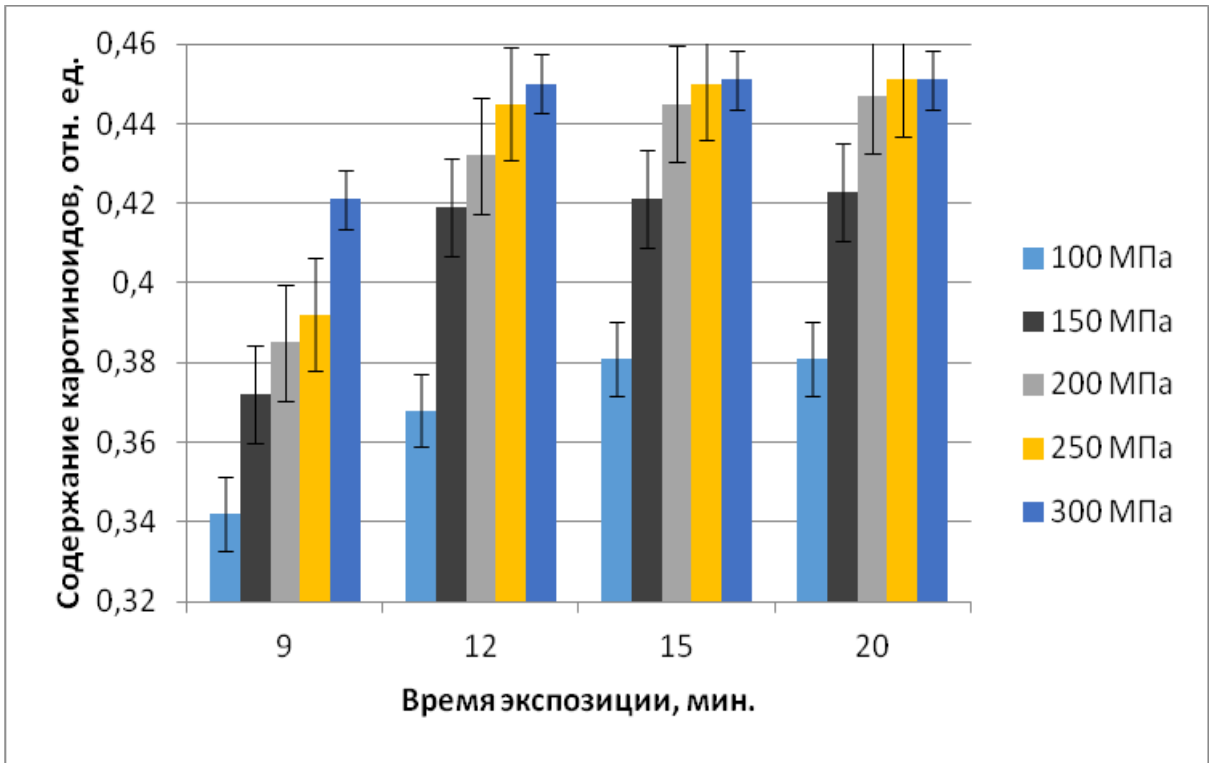


Рисунок 5.4 - Результаты экспериментальных исследований экстрагирования каротиноидов при времени экспозиции от 9 до 20 мин

Для наглядности представления результатов эксперимента, полученные данные представили в виде базовой поверхности, рисунок 5.5.

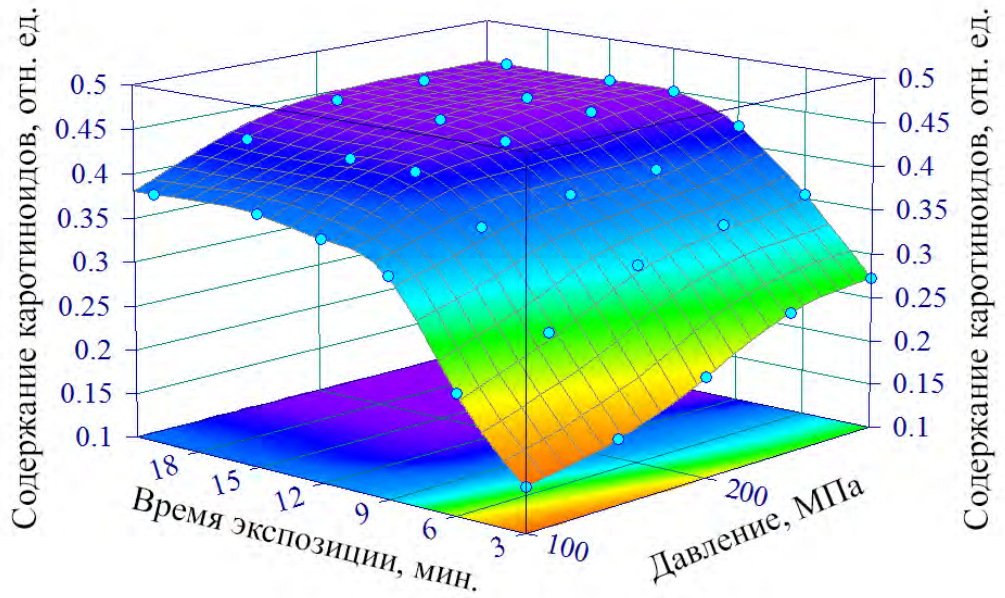


Рисунок 5.5 - Графическая интерпретация результатов эксперимента

В результате анализа полученных экспериментальных данных построили поверхность отклика, рисунок 5.5.

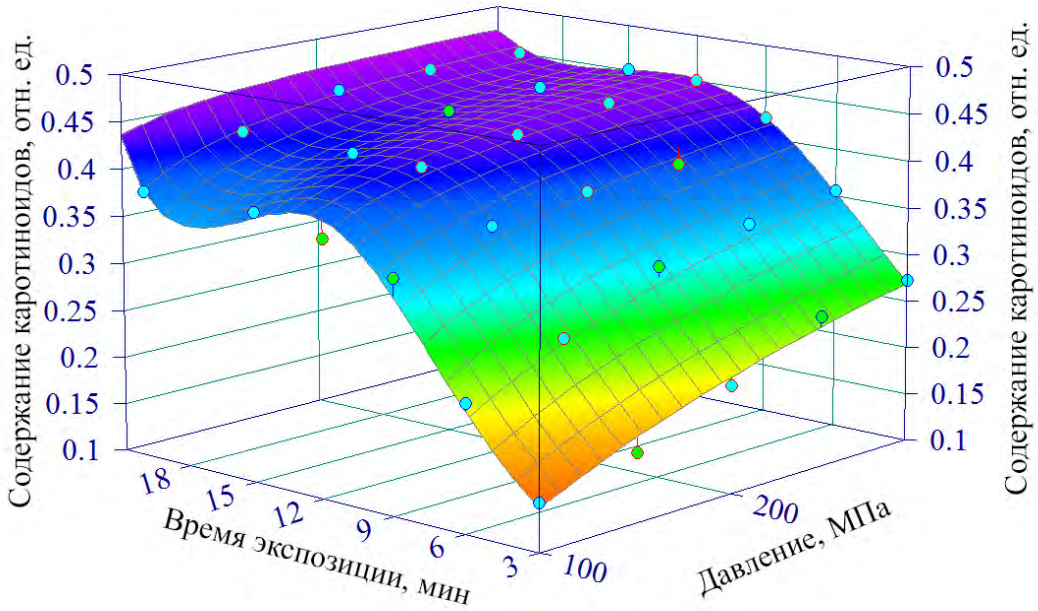


Рисунок 5.6 - Поверхность отклика

Для полученной поверхности отклика, в результате статистической обработки (Приложение Г) подобрали математическую зависимость (5.15).

$$C = \frac{0{,}0116 + 0.001P - 0.003\,\tau}{1 + 0.0021P - 0{,}197\,\tau + 0.0127\,\tau^2 - 0.00028\,\tau^3} \quad (5.15)$$

Корректированный $R^2 = 0.988$

Критерий Фишера F-stat = 403,22

Стандартная ошибка 0,0097

Проведенные эксперименты наглядно демонстрируют, что как давление, так и время экспозиции влияют на выход каротиноидов. При этом, как и с увеличением давления, так и с увеличением времени экспозиции повышается выход экстракции. Однако увеличение значений давления даёт больший прирост выхода экстракции в диапазоне от 150 до 300 МПа. Так при повышении давления от 100 до 300 МПа, при времени экспозиции 3 мин, прирост выхода каротиноидов составляет 57%. Однако, при времени экспозиции 20 минут, разница составляет уже около 16 %. Применение давления значительно сокращает время экстрагирования в среднем на 89%. Сокращение времени экстрагирования может быть объяснено тем фактом, что повышение давления не только увеличивает растворимость, но также ускоряет диффузию растворенного вещества, разрушая клеточную структуру.

5.4. Моделирование кинетики экстрагирования каротиноидов из томатных выжимок

Представление кинетики извлечения целевых компонентов часто описывается двумя типами уравнений: псевдо- первого порядка и нестационарной диффузии. Первое относится к процессу, контролируемому

внутриклеточной диффузией [247-249]. Второе описывает, что экстракция осуществляется двумя способами: простой смывкой и диффузией внутри частиц. Несколько авторов [250-253] использовали это уравнение для описания процесса экстрагирования в своих исследованиях.

Полученные нами результаты экстрагирования каротиноидов из томатных выжимок экстракции были проанализированы с помощью математической модели предложенной авторами [254]. Эта модель кинетики извлечения целевого компонента из растительного материала основана на двух одновременных процессах: (а) смывка, активные ингредиенты, которые находятся на твердой поверхности, быстро извлекается простой промывкой растворителем; (б) диффузия, оставшийся активный ингредиент удаляется путем диффузии твердых частиц в растворитель. Концентрация целевого компонента C_t в любой момент времени t в растворителе задается следующим уравнением:

$$C_t = C_1\left(1 - exp(-k_1 t)\right) + C_2\left(1 - exp(-k_2 t)\right), \quad (5.16)$$

где C_1- выход целевого компонента в стадии промывки (%); C_2- выход целевого компонента в равновесии на стадии диффузии (%,); k_1- коэффициент массопереноса для этапа смывки (мин$^{-1}$); k_2, коэффициент массопереноса для стадии диффузии (мин$^{-1}$).

Скорость экстрагирования может быть определена как первая производная уравнения 5.16

$$\nu = dC/dt = k_1 C_1 exp(-k_1 t) + k_2 C_2 exp(-k_2 t) \quad (5.17)$$

Скорость в самом начале процесса (ν_0), т.е. ν при t = 0, равна:

$$\nu_0 = \left(\frac{dC}{dt}\right)_{t=0} = k_1 C_1 + k_2 C_2 \quad (5.18)$$

Выход в любой момент времени C_t и выход при равновесии (C_1, C_2) в пересчете на сухую массу были определены как количество извлеченного целевого компонента

$$(\%) = {}^{m}/_{M} \times 100 \qquad (5.19)$$

где m - извлеченная масса целевого компонента (г); M- масса навески (г).
Значения коэффициентов массобмена k_1и k_2, а также выход каротиноидов при равновесии C_1 и C_2 были рассчитаны численно с помощью нелинейного метода наименьших квадратов с использованием программы «FindGraph 2.61» (таблица 5.3).

Таблица 5.3

Результат обработки модели

Метод	Давление, МПа	K1	K2	C1	C2	Корр. R^2	Критерий Фишера
ЭВД	100	0,16	0,171	0,18	0,228	0,98	65,3
	150	0,175	0,167	0,214	0,239	0,98	98,11
	200	0,248	0,169	0,219	0,246	0,99	678,16
	250	0,325	0,21	0,212	0,244	0,99	196,86
	300	0,277	0,292	0,194	0,263	0,99	303,09
ТЖЭ	0,1	0,06	0,09	0,17	0,15	0,98	187,58

Полученные расчётные значения показывают хорошее соответствие, между экспериментальными данными и предсказанными значениями модели (R^2 = 0,98) при твёрдо- жидкостной экстракции (ТЖЭ). Аналогичные данные были получены в исследованиях [250, 252]. Экспериментальные данные, полученные при ЭВД, также находятся в очень хорошем соответствии с результатами, полученными с помощью этой модели для каждого давления (100-300 МПа) ($R^2 \geq 0,98$). Как также видно из рисунков 5.2 - 5. 4, для получения равновесного выхода каротиноидов процедура ТЖЭ должна занимать по меньшей мере 90 минут, в то время как для

метода ЭВД достаточно 20 минут. Поэтому одним из главных преимуществ ЭВД является сокращение времени проведения процесса. На рисунке 5.7 приведены рассчитанные значения скорости извлечения целевого компонента из томатных выжимок.

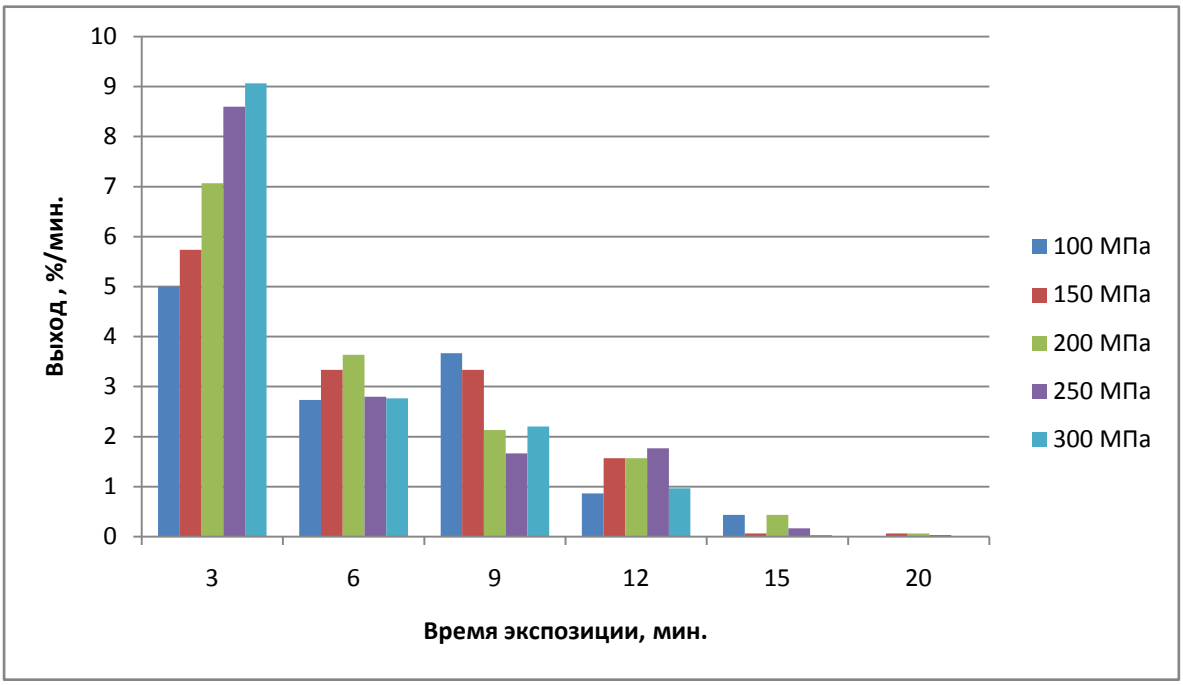


Рисунок 5.7 - Скорость извлечения целевого компонента при ЭВД

5.5. Экспериментальная оценка возможностей интенсификации экстрагирования каротиноидов из отходов томатного производства комбинированной обработкой высоким давлением и ультразвуком

О важности принудительной конвекции при обработке жидких продуктов высоким давлением было указано многими исследованиями [255-257]. В частности авторами [257] был проведен анализ описания переноса импульса в безразмерной форме:

$$\rho\left[\frac{\partial \vec{U}}{\partial t}+\left(\vec{U}\cdot\nabla\right)\vec{U}\right]=-\nabla p-\frac{\eta_0^*}{\rho_0^* L_0^* u_0^*}\nabla\cdot\tau+\frac{L_0^* u_0^*}{u_0^{*2}}\vec{F}_g \qquad (5.20)$$

где $\nabla *$- оператор Гамильтона; ρ_0^*-начальная плотность; $\frac{\partial \vec{U}}{\partial t}$- изменение скорости; L_0^* - расстояние между поршнем и днищем КВД; u_0^* -начальная скорость; η_0^*-динамическая вязкость; $\vec{F}_g$- сила сжатия.

На основании этого анализа был сделан важный вывод, о том что принудительная конвекция во время фазы нагнетания давления ($\mathrm{Re} \approx 10^2$) , а также естественная конвекция (обратная величина числу Фруда $\frac{1}{Fr_0} \approx 10^3$) и вязкостные эффекты (обратная величина числа Рейнольдса $\frac{1}{\mathrm{Re}_0} \approx 10^{-2}$) могут оказывать значительное влияние на процесс обработки. Тем самым подтверждается перспективность в применении дополнительных факторов, которые могут вызвать принудительную конвекцию (вибрация, ультразвук и т.п.) и естественную конвекцию - изменением температуры процесса обработки ВД за счет создания адиабатических или изотермических условий набора давления. Для изучения эффектов вызванных применением дополнительных физических факторов нами был проведена экспериментальная оценка интенсифицирующих факторов экстрагирования каротиноидов из отходов томатного производства.

Для проведения исследований влияния ультразвука на выход экстрактивных веществ, при совместной с давлением обработке использовалось ультразвуковое устройство в состав комплектов входят: ультразвуковой излучатель; электронный блок, ультразвуковой генератор с усилителем мощности и блоком питания; автотрансформатор. Диапазон изменения частоты генератора от 10 до50 кГц, диапазон электрической резонансной частоты излучателя 10÷30 кГц, электрическая мощность генератора 400Вт, мощность излучателя 120Вт. Резонансная частота определялась по форме тока усилителя мощности при помощи осциллографа.

Перед исследованием спектральных свойств полученных экстрактов каждый образец центрифугировали при 4000 об/мин. в течение 5 минут для отделения

экстракта от шрота, отстаивали в течение часа и чистую надосадочную фракцию экстракта использовали для измерений которые проводили методом абсорбционной спектрофотометрии на экспериментальной установке по разработанной нами ранее методике [258]. О выходе экстрактивных веществ судили на основании того что оптическая плотность является аддитивной величиной и согласно закону Бугера-Ламберта-Бера пропорциональна концентрации извлекаемого растворенного вещества. Каждый образец был измерен два раза, и их среднее значение использовали в качестве данных этого образца в следующем процессе вычисления.

Соотношение агрегаты томатного жмыха (масса, g) к количеству растворителя (объем, мл), такое как 1:11 и 1:23 (или 1:10 и 1:20 в массовом соотношении). Затем экстракты полученные в результате обработки : 1,2,3 - давление атмосферное , время 30 мин. (контроль), температура 20, 30 и 40 ° С соответственно; 4, 5, 6 обработанные давлением 30,60 и 100 МПа, время экспозиции 30 мин. температура 20, 30 и 40 ° С соответственно; 7, 8, 9 – образцы обработанные ультразвуком (мощность – 10, 20,40Вт, частота излучения - 25 кГц и продолжительность облучения 100 секунд, температура 20, 30 и 40 ° С соответственно три цикла каждые 10 мин.) при 0,1 МПа (атмосферное давление) и образцы 10, 11, 12 прошедшие комплексную обработку при давлении 30, 60 и 100 МПа, время экспозиции 30 мин. температура 20, 30 и 40 ° С соответственно, озвучивание - (мощность – 10, 20,40 Вт, частота излучения - 25 кГц и продолжительность облучения 100 секунд, три цикла каждые 10 мин.) температура 20, 30 и 40 ° С соответственно. Образец 13 – температура 40 ° С, давление -100 МПа, озвучивание - мощность 40 Вт, частота излучения - 35 кГц и продолжительность облучения 100 секунд, три цикла каждые 10 мин.

В результате проведенных экспериментов получены данные по относительному содержанию каротиноидов во всех образцах таблица 5.4., графическая иллюстрация рисунки 5.8 и 5.9. Извлечение каротиноидов увеличивалось с ростом температуры, увеличением мощности ультразвука и увеличением давления. С увеличением частоты ультразвука извлечение

каротиноидов уменьшилось, вероятно, из-за более быстрого затухания энергии на более высокой частоте.

Таблица 5.4

Результаты экспериментальных исследований по оценке интенсифицирующих экстрагирование факторов

Давление внешней среды, время экстрагирования 30 мин					
Давление Р, МПа	температура Т, °С	Мощность УЗ W, Вт	Концентрация С, отн. ед	Время озвучивания τ, сек.	Частота , f кГц
1	2	3	4	5	6
0,1	20	-	0,26	-	-
0,1	30	-	0,278	-	-
0,1	40	-	0,312	-	-
ультразвук, время экстрагирования 30 мин, число импульсов 1/10 мин					
0,1	20	10	0,2618	100	25
0,1	30	10	0,2804	100	25
0,1	40	10	0,322	100	25
0,1	20	20	0,2674	100	25
0,1	30	20	0,2814	100	25
0,1	40	20	0,328	100	25
0,1	20	40	0,2674	100	25
0,1	30	40	0,2814	100	25
0,1	40	40	0,328	100	25
Обработка давлением					
30	20	-	0,32	-	-
60	30	-	0,346	-	-
100	40	-	0,383	-	-
Давление + ультразвук					
30	20	10	0,326	100	25
60	30	10	0,351	100	25
100	40	10	0,396	100	25
30	20	20	0,328	100	25
60	30	20	0,3529	100	25
100	40	20	0,399	100	25
30	20	40	0,3289	100	25
60	30	40	0,385	100	25
100	40	40	0,401	100	25

1	2	3	4	5	6
30	20	40	0,321	100	35
60	30	40	0,381	100	35
100	40	40	0,389	100	35

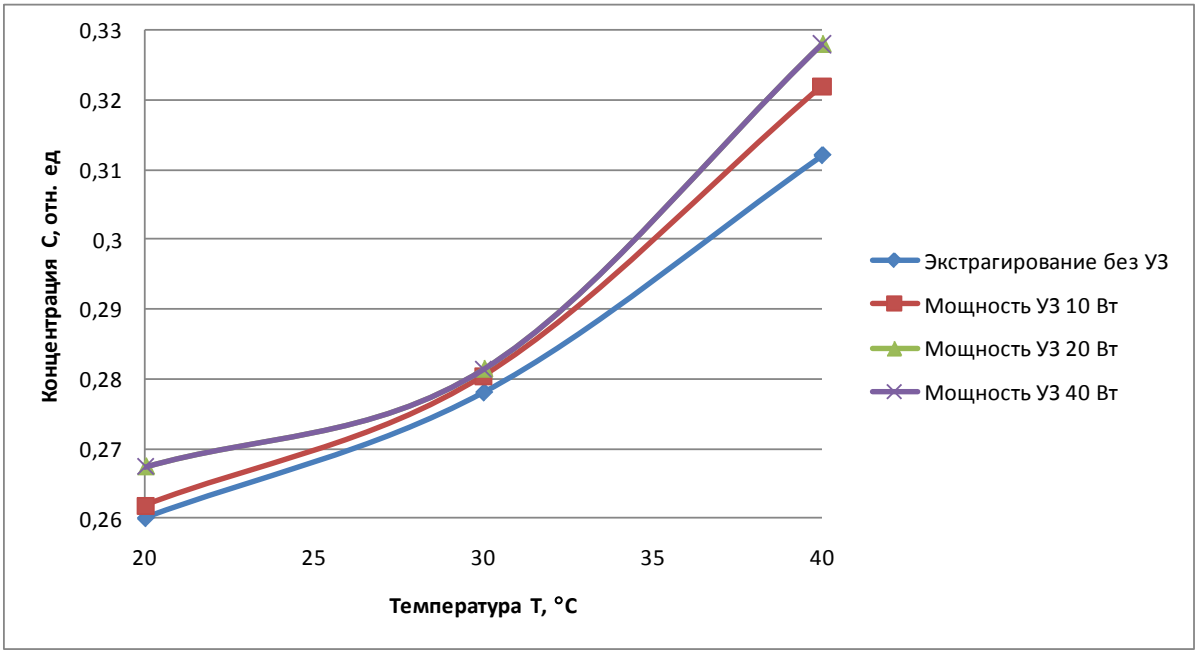


Рисунок 5.8 - Изменение концентрации каротиноидов в зависимости от параметров экстрагирования

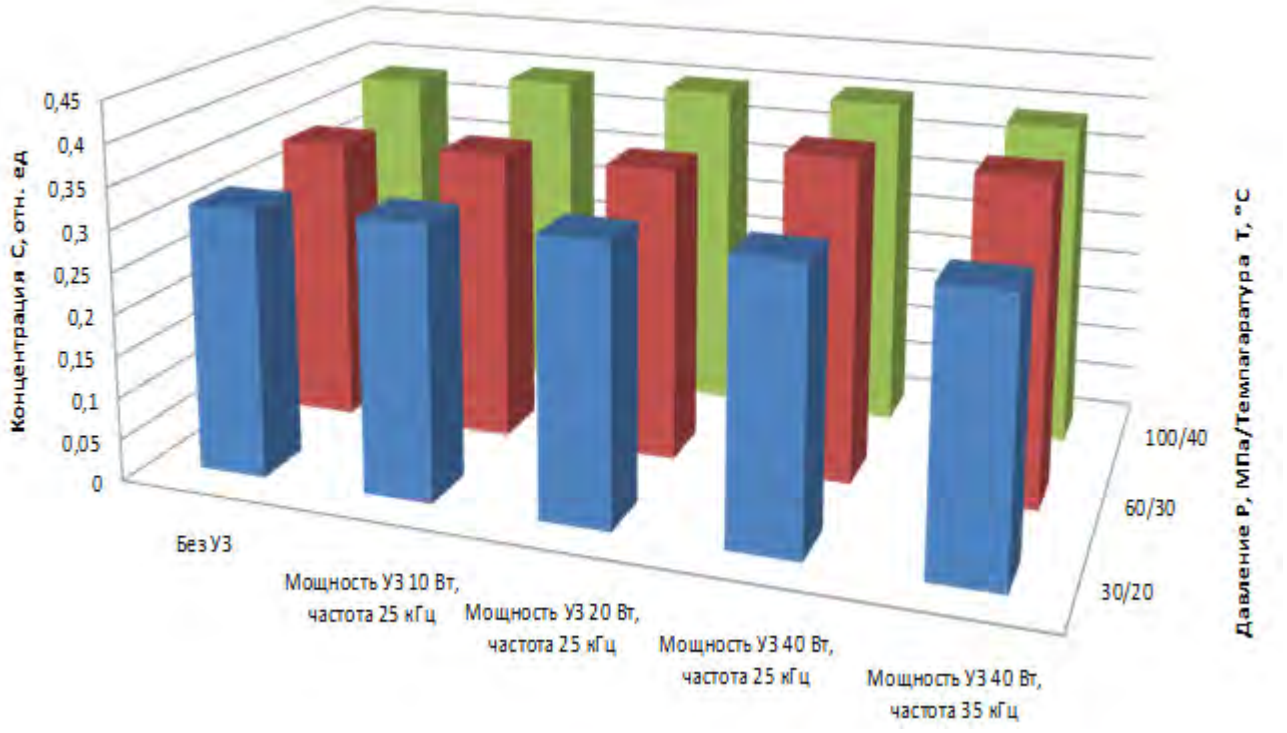


Рисунок 5.9 - Динамика извлечения каротиноидов в зависимости от интенсифицирующих экстрагирование факторов

Анализ экспериментальных данных показал, что увеличение давления при экстрагировании увеличивает выход целевого компонента в среднем на 23%, увеличение мощности ультразвукового озвучивания приводит к увеличению выхода целевого компонента в среднем на 3,5 % , увеличение же частоты с 20кГц до 30 кГц наоборот снижает выход экстрактивных веществ. Комбинирование высокого давления с ультразвуковой обработкой показало наиболее высокие результаты, увеличив выход целевых компонентов по сравнению с экстрагированием Сокслета на 38 %. Эти улучшения могут быть в основном связаны с комбинацией механических и тепловых эффектов высокого давления и ультразвука. Основное преимущество комбинированного воздействия связано с сокращением времени экстракции, и его можно проводить при более низкой температуре и при сравнительно невысоких давлениях, что позволяет избежать разложения термически нестабильных ингредиентов в растительном материале и значительно снизить металлоёмкость экстракционного оборудования.

Выводы по разделу 5

1. Экспериментально определено влияние параметров процесса (величина давления и время экспозиции) на выход каротиноидов при ЭВД, при этом, как и с увеличением давления, так и с увеличением времени экспозиции повышается выход экстракции.

2. Сравнительный анализ результатов ЭВД и ТЖЭ показал явные преимущества, полученные от применения ЭВД. Применение давления значительно сокращает время экстрагирования в среднем на 89% по сравнению с временем ТЖЭ.

3. На основании анализа полученных экспериментальных кривых ТЖЭ, сделано предварительное заключение о том, что в диапазоне от 30 до 90 минут процесс происходит при практически неизменной скорости, что даёт возможность считать оптимальным временем проведения ТЖЭ 90 мин.

4. Впервые показано, что при повышении давления от 300 до 900 МПа при ЭВД существенного прироста выхода экстракции не наблюдается. Выход на

«плато» происходит, в среднем, при времени экспозиции от 10 до 20 мин для всех рассмотренных значений давления.

5. Для полученной поверхности отклика, в результате статистической обработки подобрана математическая зависимость описывающая процесс ЭВД $C = \frac{0{,}0116 + 0.001P - 0.003\,\tau}{1 + 0.0021P - 0{,}197\,\tau + 0.0127\,\tau^2 - 0.00028\,\tau^3}$.

6. Увеличение значений давления даёт больший прирост выхода экстракции в диапазоне от 150 до 300 МПа. Так при повышении давления от 100 до 300 МПа, при времени экспозиции 3 мин, прирост выхода каротиноидов составляет 57%. Однако, при времени экспозиции 20 минут, разница составляет уже около 16 %.

7. Сравнение результатов обычной экстракции Сокслета и периодической экстракции с экстракцией высоким давлением в сочетании с ультразвуком показало, что комбинированная обработка значительно улучшила выход экстракции каротиноидов. Эти улучшения могут быть в основном связаны с комбинацией механических и тепловых эффектов высокого давления и ультразвука.

8. Основное преимущество комбинированного воздействия связано с сокращением времени экстракции, и его можно проводить при более низкой температуре и при сравнительно невысоких давлениях, что позволяет избежать разложения термически нестабильных ингредиентов в растительном материале и значительно снизить металлоёмкость экстракционного оборудования.

РАЗДЕЛ 6
ПРАКТИЧЕСКАЯ РЕАЛИЗАЦИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЙ

6.1. Разработка магнитно-ленточного сепаратора

Для очистки сырья от магнитных примесей нами была поставлена задача по разработке магнитно-ленточного сепаратора, конструкция которого обеспечивает необходимую производительность и селективность выделения различных по магнитным свойствам фракций.

Особенностью его конструкции является наличие магнитных блоков, создающих магнитное поле. Магнитные блоки, как показано на рисунке 6.1, состоят из магнитопроводов, выполненных из шлифованных стальных П-образных скоб и магнитов размерами 80×49×10 мм. Редкоземельные магниты на основе Nd-Fe-B. Предлагаемая конструкция проста в эксплуатации, надежна в работе и обладает достаточно высоким показателем по выявлению магнитных примесей в пищевом продукте [259].

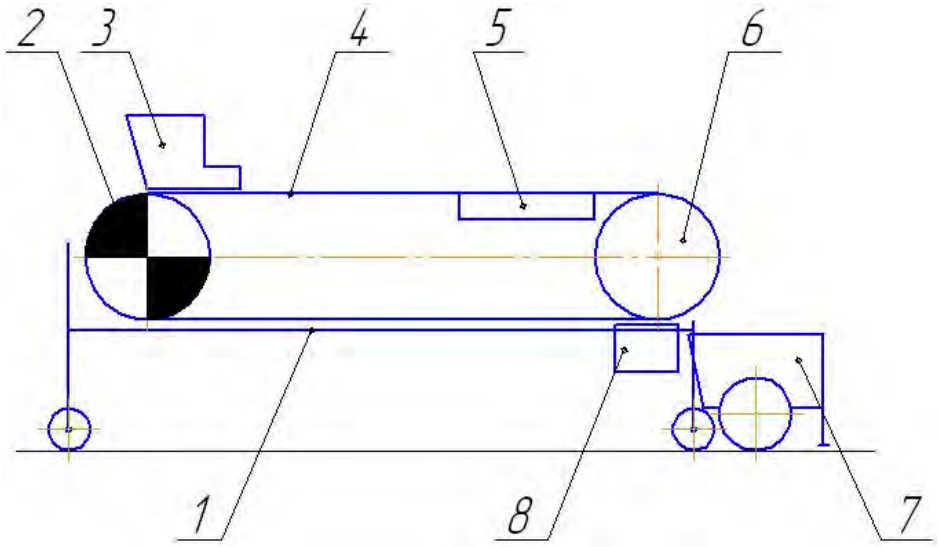


Рисунок 6.1 - Магнитно-ленточный сепаратор СМЛ: 1 – опорная рама, 2 – привод, 3 – загрузочное устройство, 4 – лента, 5 – съемный магнитный блок, 6 – магнитный (натяжной) барабан, 7 – емкость для приема очищенного пищевого продукта, 8 – емкость для сбора металломагнитных частиц

Магнитно-ленточный сепаратор состоит из опорной рамы 1, привода 2, загрузочного устройства 3, ленты 4, магнитного блока 5, магнитного (натяжного) барабана 6, приемных емкостей 7 для пищевого продукта и 8 для металлических включений, извлекаемых из продукта.

Сепарирование пищевого продукта осуществляется во время его движения на ленте над магнитным блоком, а затем на магнитном барабане. Магнитная система устроена таким образом, что наводимое магнитное поле за счет чередования полюсов магнитов приводит к интенсивному шевелению металломагнитных частиц, которые стремятся передвинуться через продукт к поверхности ленты, на которой он находится и где действие магнитного поля более интенсивное. На магнитном барабане (рис. 6.2), выполняющего и функции натяжного устройства, производится разгрузка очищенного продукта в приемную емкость 7. При этом за счет волнистого выполнения барабана на нем не удерживаются даже липкие частицы продукта.

Рисунок 6.2 - Магнитный барабан

Магнитное поле барабана удерживает металломагнитные частицы на поверхности движущейся ленты 4 и как только лента проходит магнитный барабан 6, действие магнитного поля прекращается и частицы металла

отрываются от ленты и падают в специальную емкость 8. Для более гарантируемого их отрыва от ленты, устанавливается специальный скребок, который окончательно очищает ленту. В этом случае не требуется остановки магнитно-ленточного сепаратора для очистки ленты от металломагнитных частиц.

Магнитный блок (рис. 6.3) состоит из антимагнитного корпуса 9, магнитопроводов П-образной формы 10, плоских магнитов 11 (на основе Nd-Fe-B – неодим-железо-бор), изолятора 12, прижимной пластины 13, крепежных деталей 14, изолирующей заливки 15.

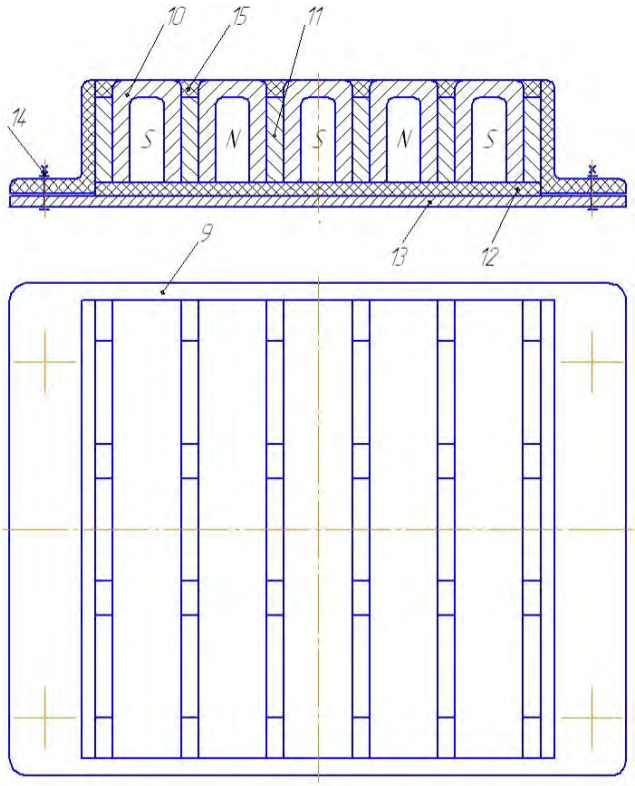


Рисунок 6.3 - Магнитный блок

Магнитный барабан состоит из оси, магнитопроводов, плоских магнитов, опорной антимагнитной втулки, фиксирующих изоляторов, крепежных винтов, опорных дисков, двух подшипниковых опор.

Магнитно-ленточный сепаратор работает следующим образом.

В загрузочное устройство 3 подается пищевой продукт для сепарирования. Включается привод 2 сепаратора, лента 4 начинает двигаться, а из загрузочного

устройства 3 подается на ленту продукт. Толщина слоя продукта зависит от вязкости и плотности, и может регулироваться шибером на загрузочном устройстве.

Продукт попадает в зону действия магнитного блока. Величина магнитного блока зависит от конструкции магнитного блока.

В предлагаемой конструкции магнитопроводы 10 выполнены П-образной формы, размеры их зависят от сепарируемого продукта. Каждый магнитопровод контактирует с магнитами 11 одной полярности. Это, с одной стороны, интенсифицирует магнитный поток и усиливает его, а с другой стороны заставляет металломагнитные включения более энергично передвигаться к ленте через продукт. Металломагнитные частицы за счет изменения полярности магнитопроводов испытывают повышенные проталкивающие силы.

На разработанный магнитно-ленточный сепаратор СМЛ был получен патент [260]. Техническая документация на производство передана в конструкторское бюро ООО «ВИ-ВА-ЛТД» г. Донецк, где описанная конструкция магнитного сепаратора была изготовлена. Проведены испытания, доказывающие эффективность данного оборудования.

6.2. Разработка аппаратурно-технологических схем производства томатопродуктов и переработки отходов

В результате проведенных экспериментальных и теоретических исследований нами были разработаны и апробированы технологии по экстрагированию каротиноидов из отходов томатного производства с использованием субкритической воды и высокого давления. Для применения этих технологий в промышленных условиях были разработаны аппаратурно-технологические схемы. На рисунке 6.4 представлена схема экстрагирования каротиноидов из отходов томатного производства с использованием ВД.

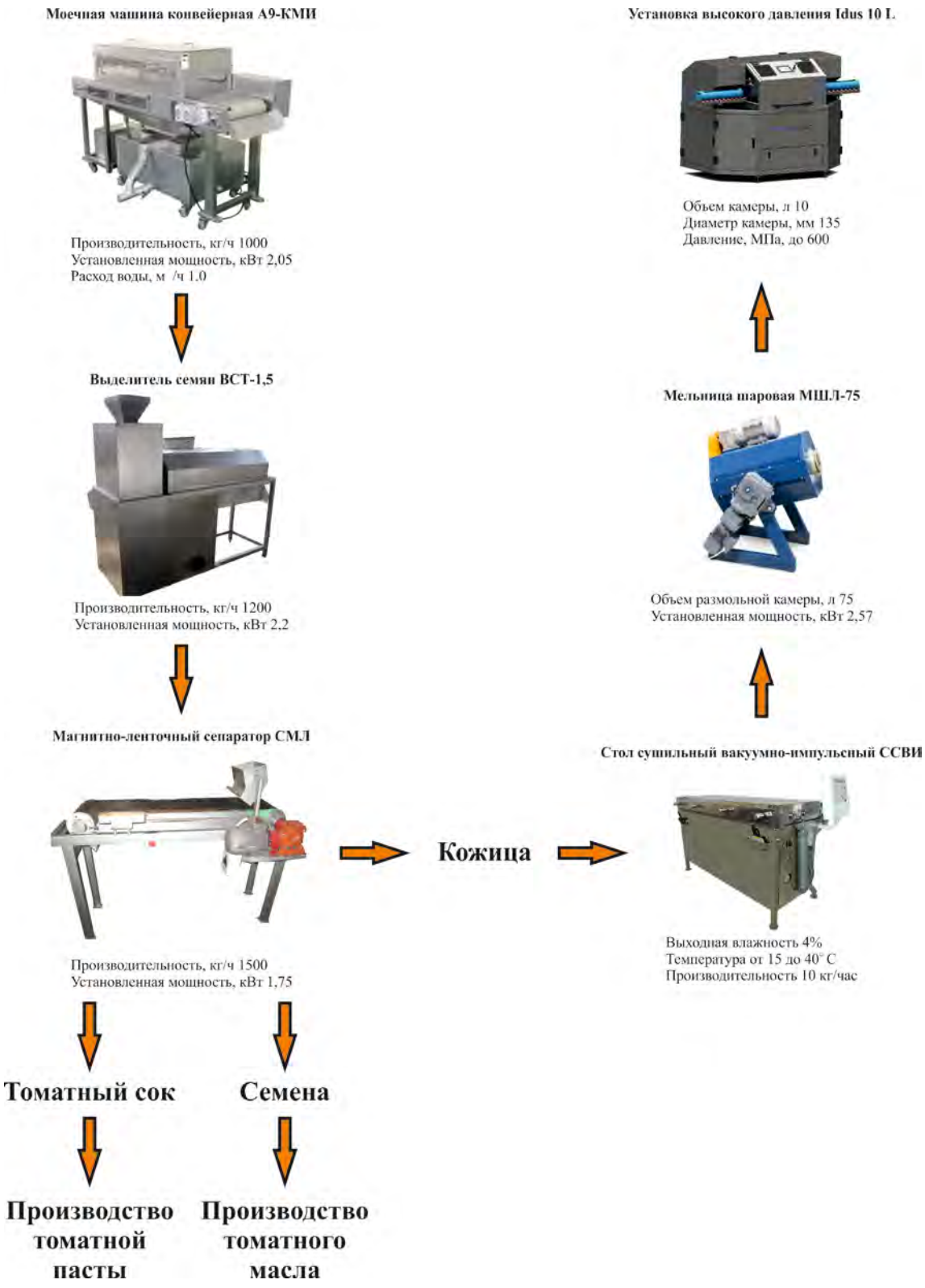


Рисунок 6.4 - Аппаратурно-технологическая схема экстрагирования каротиноидов из отходов томатного производства с использованием ВД

В представленной аппаратурно-технологической схеме томаты проходят двукратную мойку в конвейерной моечной машине типа А9-КМИ до полного удаления загрязнений. Сырье загружается в зону отмочки и предварительной мойки на наклонную решетку. Интенсивно перемешиваясь, оно отмачивается и частично отмывается. Здесь же удаляются всплывающие органические растительные примеси. Частично отмытое сырье перемещается конвейером в зону окончательной мойки, которая производится душевым устройством. Выгружается продукт по лотку. Расход воды – 1 $м^3$ на 1000 кг/ч, мощность 2,05 кВт.

Далее промытые в моечной машине томаты подаются в бункер выделителя семян ВСТ-1,5, где они дробятся лопастями вращающегося ножа. Раздробленная масса поступает в верхний протирочный аппарат, где она перетирается двухбильным барабаном. Семена, мезга и томатный сок проходят через решето с отверстиями диаметром 4 мм в нижний протирочный аппарат, а кожица выходит через лоток в тару. В нижнем аппарате пульпа перетирается вторично двухбильным барабаном. Томатный сок процеживается сквозь решето с отверстиями диаметром 1,5 мм в поддон, семена и мезга по лотку выходят в ящик, выложенный редкой мешковиной. Томатный сок шестеренчатым насосом перекачивается в посуду. Производительность 1,5 - 2 т/ч при мощности 2,8 кВт. Полученный томатный сок далее используется для производства томатной пасты, а семена – для получения томатного масла.

Оставшийся жмых попадает на магнитно-ленточный сепаратор для отделения металлических включений. В загрузочное устройство подается пищевой продукт для сепарирования. Включается привод сепаратора, лента начинает двигаться, а из загрузочного устройства подается на ленту продукт. Толщина слоя регулируется шибером на загрузочном устройстве. Производительность 1,5 т/ч, мощность 1,75 кВт.

После отделения металлопримесей кожица томатов подается на вакуумно-импульсный сушильный стол. Сушка на сушильном столе ССВИ происходит под глубоким вакуумом при смешанном нагреве продукта кондуктивным способом и инфракрасным излучением. Цикл сушки идет пооперационно:

- ручное нанесение продукта на рабочую поверхность сушильного стола;

- сушка;

- ручное удаление сухого продукта с рабочей поверхности сушильного стола.

В зависимости от свойств продукта, цикл сушки занимает от 5 до 15 минут. В процессе низкотемпературной вакуумной сушки исключены процессы окисления, поэтому получаемые сухие порошки имеют привлекательные потребительские свойства. Выходная влажность продукта 4%, температура сушки от 15 до 40°С, производительность 10 кг сухого продукта/час.

Далее высушенная кожица для измельчения подается на шаровую мельницу МШЛ-75. Объем измельчаемого продукта при этом не превышает 20% от общего объема размольной камеры, а объем мелющих тел составляет 25-35 %. В результате размола в течение 5 минут получаются частицы, средний диаметр проецируемой площади которых равен $d_{ср}$ = 0,1- 0,03мм. Объем размольной камеры – 75 л, установленная мощность 2,57 кВт.

После измельчения кожицу томатов подвергают обработке высоким давлением на установке Idus 10 L. Для извлечения каротиноидов из различного вида сырья обычно используют органические растворители бензин, н-гексан, этанол. Нами в качестве экстрагента в соответствии с требованиями фармакопейной статьи ФС 42-3071-00 [243] был выбран органический растворитель 70% этанол. Обработку исследуемых образцов высоким давлением производят в эластичных герметичных контейнерах, которые располагают в рабочей камере комплекса. Величина давления составляет 300 МПа, время экспозиции – 20 минут.

Порядок работы установки: давление в камере создаётся в горизонтальном положении, при помощи дистиллированной воды, подаваемой в гидросистему через шланг высокого давления, при этом имеется подвижная часть трубопровода, соединяющая вершину хомута с основанием камеры в рабочем положении. Когда давление снижается, подвижная секция шланга трубки извлекается из штуцера рабочей камеры. Это освобождает рабочую камеру для осуществления разгрузки-загрузки камеры. После этого камера загружается следующей партией продукта,

закрывается крышкой и присоединяется шланг высокого давления, включается насосная станция и процесс повторяется.

После экстрагирования образцы извлекают из КВД, просушивают упаковку и извлекают содержимое. Полученную смесь фильтруют, экстракционный раствор центрифугируют при скорости 4000 об / мин в течение 10 мин, после чего супернатант помещают в стерильную сухую тару и размещают для хранения при 10℃.

На рисунке 6.5 представлена схема получения каротиноидов из отходов томатного производства с использованием субкритической водной экстракции.

Разработанная аппаратурно-технологическая схема отличается от представленной выше тем, что для получения экстракта каротиноидов вместо обработки высоким давлением высушенную и измельченную кожицу томатов подвергают обработке на установке субкритической флюидной экстракции.

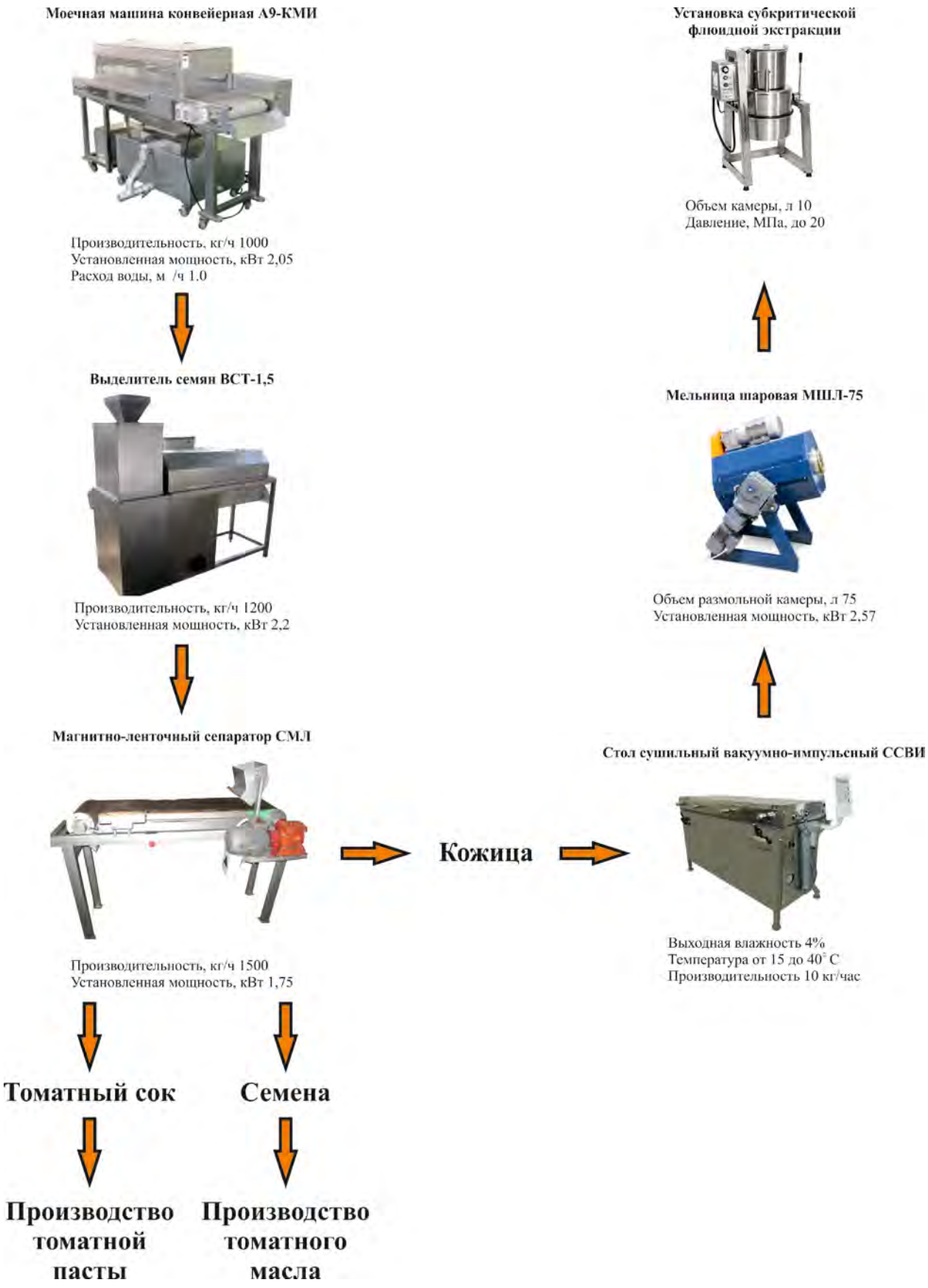


Рисунок 6.5 - Аппаратурно-технологическая схема экстрагирования каротиноидов из отходов томатного производства с использованием субкритической водной экстракции

Обработка отходов томатов обработке на установке субкритической флюидной экстракции происходит следующим образом: высушенную и измельченную кожицу заливают дистиллированной водой с обеспечением условия объемного соотношения воздух-вода (2/3 воды и 1/3 воздуха). Массовое соотношение сырья и экстрагента составляет 1:5. Помещают в камеру и герметизируют крышкой с медным уплотняющим кольцом с протяжкой гаек по схеме крест-накрест, задают параметры обработки (температура - 120°С, давление - 12 МПа, время выдержки - 60 минут) и включают установку. При выходе установки на заданную температуру происходит автоматическое отключение напряжения и начинается обратный отсчет времени на задатчике выдержки. При изменении температуры на заданное Δt в автоматическом режиме происходит коррекция температуры посредством кратковременного включения ТЭНов.

После истечения времени выдержки питание с ТЭНов автоматически снимается. При достижении камеры комнатной температуры производится разгерметизация посредством развинчивания гаек и снятия крышки.

Образцы извлекают из камеры, полученную смесь фильтруют, экстракционный раствор центрифугируют при скорости 4000 об / мин в течение 10 мин, после чего супернатант помещают в стерильную сухую тару и размещают для хранения при 10℃.

Выводы по разделу 6

1. Разработан малогабаритный, недорогой и надежный в работе магнитно-ленточный сепаратор, который может найти применение на предприятиях пищевой и перерабатывающей промышленности
2. Получен патент на полезную модель «Магнитно-ленточный сепаратор».
3. Разработаны аппаратурно-технологические схемы для реализации процесса извлечения каротиноидов из отходов томатного производства с использованием установок высокого давления и флюидной экстракции.

ВЫВОДЫ

1. Проведенные исследования показали, что инновационные методы СКВЭ и ЭВД имеют существенные преимущества перед традиционными способами экстрагирования в плане увеличения скорости и глубины извлечения каротиноидов из отходов томатного производства, что является решением проблемы рационального использования первичных сырьевых ресурсов, комплексной переработки и безопасной утилизации вторичных сырьевых ресурсов.

2. Впервые с помощью автоматизированной системы анализа микроизображений разработан и запатентован экономически выгодный экспресс-метод определения содержания каротиноидов в плодах томата.

3. Впервые экспериментально определено, что широкая составная полоса поглощения в диапазоне длин волн от 350 до 650 нм является суперпозицией полос поглощения отдельных каротиноидных пигментов, входящих в состав экстрактов, а площадь под спектральными кривыми представляет собой величину, прямо пропорциональную толщине слоя и суммарной концентрации каротиноидов. Полученные экспериментальные зависимости позволяют с высокой степенью вероятности определить относительное содержание каротиноидов в экстрактах из отходов томатного производства. На основании этого разработан экспериментальный метод для определения относительного содержания каротиноидов как в исходном сырье, так и в полученных экстрактах.

4. Разработано методико-аппаратурное обеспечение эксперимента по обработке отходов томатов субкритической водой для получения водного экстракта, включающее в себя подготовку образцов и экстрагирование на лабораторной установке субкритической водой с широким диапазоном варьирования температуры, давления и времени выдержки.

5. Экспериментально показано, что применение субкритической воды в технологиях экстрагирования увеличивает содержание каротиноидов в экстракте

на порядок, позволяя получать водные растворы неполярных веществ, к которым относится ликопин.

6. Экспериментально определено влияние параметров процесса (диапазон рабочего давления от 150 до 300 МПа и время экспозиции от 3 до 20 мин) на выход каротиноидов при ЭВД. Впервые показано, что при повышении давления от 300 до 900 МПа при ЭВД существенного прироста выхода целевых компонентов не наблюдается. Выход на «плато» происходит, в среднем, при времени экспозиции от 10 до 20 мин для всех рассмотренных значений давления.

7. Разработана двухфазная математическая модель кинетики извлечения каротиноидов при ЭВД. Численно определены значения коэффициентов массообмена, а также выход каротиноидов при равновесной концентрации двух фаз.

8. На основании экспериментальных исследований и анализа уравнения переноса импульса установлено, что принудительная и естественная конвекция влияют на процесс ЭВД, что дает возможность интенсифицировать его за счет применения дополнительных факторов, способных вызвать принудительную конвекцию (ультразвук и температура).

9. Разработаны аппаратурно-технологические схемы для реализации процесса переработки отходов томатного производства при помощи СКВЭ и ЭВД.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Baiano, A. Recovery of biomolecules from food wastes a review / A. Baiano // Molecules. – 2014. – Vol. 19. – No 9. – P. 14821–14842.

2. EU policy review for food waste prevention and valorisation D3.3 Screening of EU policy areas with relevant impact on food waste prevention and valorisation: website. – URL: https://www.ecologic.eu/sites/files/publication/2018/refresh_d3 (accessed: 24.08.2019). –Text: electronic.

3. Nutrient Lists from Standard Reference Legacy (2018): website. – URL: https://www.nal.usda.gov/fnic/nutrient-lists-standard-reference-legacy-2018 (accessed: 24.10.2019). –Text: electronic.

4. Распоряжение Правительства РФ от 25 января 2018 г. № 84-р.: сайт. – URL: https://www.garant.ru/products/ipo/prime/doc/71767672/ (дата обращения 12.03.2020). – Текст: электронный.

5. Прогноз научно-технологического развития России на период до 2030 года: сайт. – URL: http://static.government.ru/media/files/41d4b737638b91da2184.pdf (дата обращения 12.03.2020). – Текст: электронный.

6. Unep. Issues for the 21st Century: Result of the UNEP Foresight Process on Emerging Environmental Issues / Alcamo, J., Leonard, S.A. (eds.) // United Nations Environment Programme (UNEP). – Nairobi, Kenya, 2012. – Vol. 21. – 56 p.

7. Anastas, P.T. Green Chemistry: Theory and Practice / P.T. Anastas, J.C. Warner // Oxford University Press. – New York, 1998. – 30 p.

8. Егоров, В.В. Экологическая химия: учеб. пособие. / В.В. Егоров – Санкт-Петербург: Лань, 2017. – 184 с. Режим доступа: https://e.lanbook.com/book/90160 (дата обращения 11.03.2020). – Текст: электронный.

9. Вторичные сырьевые ресурсы пищевой и перерабатывающей промышленности АПК России и охрана окружающей среды: справочник / под ред. акад. Е.И. Сизенко. – М.: Пищепромиздат, 1999. – 300 с.

10. Kroyer, G.T. Impact of food processing on the environment-an overview / G.T. Kroyer // Leb. und-Technologie. – 1995. – Vol. 28. – P. 547–552.

11. Naziri, E. Valorization of the major agrifood industrial by-products and waste from Central Macedonia (Greece) for the recovery of compounds for food applications / E. Naziri, N. Nenadis, F.T. Mantzouridou and M.Z. Tsimidou // Food Res. Int. – 2014. – Vol. 65. – P. 350–358.

12. Гаджиева, А.М. Эффективная технология комплексной переработки томатов А.М.Гаджиева, Г.И. Касьянов // Известия вузов. Пищевая технология, 2013. – Вып. № 1. – 76с.

13. Егоров, Б.В. Комплексная переработка вторичных сырьевых ресурсов в кормовые добавки / Б.В. Егоров, И.С. Малаки // Materiály X Mezinárodní vědeckopraktická konference “Efektivní nástroje moderních věd – 2014”, 27dubna – 05 května 2014 r. – Praha, 2014. – S. 39–41.

14. O’Connor, C. Quantification of Food Waste in the EU / C. O’Connor // OECD Food Chain Network, 20th June, Paris. – 2013. – 20 p.

15. The State of Food Security and Nutrition in Europe and central Asia // Food and Agriculture Organization of the United Nations. – Budapest, 2017. URL: http://www.fao.org/3/I8194EN/i8194en.pdf (accessed: 12.03.2020).–Text: electronic.

16. Harnessing Research and Innovation for FOOD 2030: A science policy dialogue: conference outcome report. – Brussels, 16 Oct 2017. URL: https://fit4food2030.eu/wpcontent/uploads/2018/02/food2030_report_conference_2017.pdf. (accessed: 24.08.2019). –Text: electronic.

17. Продовольственная и сельскохозяйственная Организация Объединенных Наций. Техническая платформа по измерению и сокращению продовольственных потерь и пищевых отходов: сайт. – URL: http://www.fao.org/platform-foodloss-waste/ru/ (дата обращения: 24.08.2019). Текст: электронный.

18. Никуличев Ю.В. Управление отходами. Опыт Европейского союза: аналит. обзор / Ю.В. Никуличев // РАН. ИНИОН. Центр науч.-информ. исслед. глобал. и регион. проблем. – Москва, 2017. – 55 с. Режим доступа: http://inion.ru/site/assets/files/1109/nikulichev_upravlenie_otkhodami.pdf (дата

обращения: 08.06.2019). – Текст: электронный. (Серия: Социальные и экономические проблемы глобализации / Отдел проблем европ. безопасности).

19. Schaub, S.M. Composting: An alternative waste management option for food processing industries / S.M. Schaub, J.J. Leonard . – Trends Food Sci. Technol, 1996. – Vol. 7. – P. 263–268.

20. Продовольственные потери и пищевые отходы в контексте устойчивых продовольственных систем: докл. группы экспертов высокого уровня по вопросам продовольств. безопасности и питания / Ком. по всемир. продовольств. безопасности. – Рим, 2014. – 142 с. URL: http://www.fao.org/3/a-i3901r.pdf (дата обращения: 02.07.2019). – Текст: электронный.

21. Hall, G.M. Energy from waste and the food processing industry / G.M. Hall and J. Howe // Process Saf. Environ. Prot. – 2012. – Vol. 90. – P. 203–212.

22. Luque de Castro, M.D. Soxhlet extraction of solid materials: An outdated technique with a promising innovative future / M.D. Luque de L.E. Castro and García-Ayuso // Anal. Chim. Acta. – 1998. – Vol. 369. – P. 1–10.

23. Жиров, В.К. О новых исследованиях взаимодействия загрязняющих веществ с макрофитами в связи с изучением их фиторемедиационного потенциала / В.К. Жиров // Вода: технология и экология. – 2009. – Вып. № 1. – С. 72–74.

24. Obed, Schacht. Soil Bioremediation: In-Situ vs. Ex-situ. (Costs, Benefits, and Effects) / Obed Schacht, Kenneth Ajibo // WSP and Göteborg Energi. – 2002. – P. 77.

25. Schieber, A. By-products of plant food processing as a source of functional compounds- Recent developments / A.Schieber, F.C. Stintzing and R. Carle // Trends Food Sci. Technol. – 2001. – Vol. 12. – P. 401 – 413.

26. Ignat, I. A critical review of methods for characterisation of polyphenolic compounds in fruits and vegetables / I. Ignat, I.Volf and V.I. Popa // Food Chem. – 2011. – Vol. 126. – P. 1821–1835.

27. Li, B.B. Extraction of phenolics from citrus peels / B.B.Li, B.Smith and M.M. Hossain // Sep. Purif. Technol. – 2006. – Vol. 48. – P. 189–196.

28. Katsoyannos, E. Evaluation of the suitability of low hazard surfactants for the separation of phenols and carotenoids from red-flesh orange juice and olive mill wastewater using cloud point extraction / E.Katsoyannos, O.Gortzi, A.Chatzilazarou, V.Athanasiadis, J.Tsaknis and S. Lalas // J. Sep. Sci. – 2012. – Vol. 35. – P. 2665–2670.

29. Цели в области устойчивого развития ООН. 17 целей для преобразования нашего мира: сайт. – URL: https://www.un.org/sustainabledevelopment/ru/ (дата обращения: 02.08.2019). – Текст: электронный

30. McCormick, K. The Bioeconomy in Europe: An Overview / K. McCormick and N. Kautto // Sustai. – 2013. – Vol.5. – P. 2589–2608.

31.Zhang, L. Caffeine in your drink: natural or synthetic? / L. Zhang, D.M. Kujawinski, E. Federherr, T.C. Schmidt and M.A. Jochmann // Anal. Chem. – 2012. – Vol.84. – P. 2805–2810.

32.Pokorný, J. Are natural antioxidants better – and safer – than synthetic antioxidants? / J. Pokorný // Eur. J. Lipid Sci. Techno. – 2007. – Vol.109. – P. 629–642.

33.Малыгина, В.Д. Использование натуральных растительных ингредиентов для корректировки минерального состава кисломолочных продуктов / В.Д.Малыгина, К.А. Антошина // Индустрия питания|Food Industry, 2017. – №2.– С. 19–24.

34. Яшин, Я.И. Природные антиоксиданты. Содержание в пищевых продуктах и их влияние на здоровье и старение человека / Я.И.Яшин, В.Ю. Рыжнев, А.Я. Яшин – Москва: ТрансЛит, 2009. – 212с.

35. Laufenberg, G. Transformation of vegetable waste into value added products / G.Laufenberg, B.Kunz and M. Nystroem // Bioresour. Technol. – 2003. – Vol. 87. – P. 167–198.

36. Kroyer, G.T. Impact of food processing on the environment: an overview / G.T.Kroyer // Leb. und-Technologie. – 1995. – Vol. 28. – P. 547–552.

37. Waste prevention in Europe the status in 2013. EEA Report no. 9, 2014. –URL: http://www.eea.europa.eu/publications/waste-prevention-in-europe-2014, EEA 09 2014 Waste prevention.pdf (accessed: 02.08.2019). – Text: electronic.

38. Личко, Н.М. Технология переработки продукции растениеводства / Н.М. Личко и др. – Москва: Колос, 2006. – 616с. – ISBN 5-94343-104-7

39. Research report “Overview of control mechanism for waste management in Finland”. ENPI project (SE500). Mikkeli University of Applied Sciences, Department of Energy and Environmental Technology. – Finland, 2014. – 124p.

40. Использование отходов перерабатывающих отраслей в животноводстве: науч. аналит. обзор. – Москва: ФГБНУ «Росинформагротех», 2011. – 96 с.

41. Schieber, A. By-products of plant food processing as a source of functional compounds - Recent developments / A.Schieber, F.C. Stintzing and R. Carle // Trends Food Sci. Technol. – 2001. – Vol. 12. – P. 401–413.

42. Arancon, R.A. Advances on waste valorization: new horizons for a more sustainable society / R.A.Arancon, C.S. Lin , K.M. Chan, T.H. Kwan and R.D. Luque // Energy Sci. Eng. – 2013. – Vol. 1. – P. 53–71.

43.Современные технологии хранения и переработки плодоовощной продукции: науч. аналит. обзор. – Москва: ФГНУ «Росинформагротех», 2009. – 172 с.

44. Гринин, А.С. Промышленные и бытовые отходы: хранение, утилизация, переработка / А.С.Гринин, В.Н. Новиков. – Москва: Фаир-Пресс, 2002. – 336 с.

45. Waldron, K.W. Handbook of Waste Management and Co-Product / K.W. Waldron (Ed.) // Recovery in Food Processing. – Vol. 1. – P. 3–33.

46. Ежов, В.Н. Биотехнологические основы производства яблочного и виноградного пектина / В.Н. Ежов, А.К. Полонская, А.С. Луканин // Ялта: тр. ин-та винограда и вина «Магарач». – 1992. – С. 3–27.

47. Крачанова, М. Получение и характеристика пектинов из апельсинов / М.Крачанова, С.Бенему, И.Динков // Научные труды высшего института хранит. и вкусовой промышленности. – Пловдив, 1989. – № 2. – С. 3–12.

48. Влащик, Л.Г. Получение пектинового экстракта из свежих виноградных выжимок / Л.Г. Влащик. – Виноделие и виноградарство. 2004. № 3. С. 34.

49. Патент № 2254342 РФ. Способ получения пектинового экстракта, для определения количественного содержания пектина в растительном сырье / А.Г. Беляев, Е.И. Битюков, П.П. Редькин. С 08 В 37/06. 2005. Бюл. № 17.

50. Сукманов, В.О. Оптимизация процессов технологии получения и влияние высокого давления на выход и свойства яблочного пектина / В.О.Сукманов, И.О. Зотова // Вестник Восточноукраинского национального университета им. В. Даля. – 2011. – № 1 (155), ч.1. – С. 236–243.

51. High-Pressure-Induced Rheological Changes of Low-Methoxyl Pectin plus Micellar Casein Mixtures / Soleiman Abbasi and Eric Dickinson // Procter Department of Food Science . University of Leeds, Leeds LS29JT / J. Agric. Food Chem. – United Kingdom, 2002. – Vol. 50 (12). – P. 3559–3565.

52. Патент № 2001103422/15 РФ. Средство из отходов цитрусовых, обладающее противоязвенной активностью / Э.Т. Оганесян, М.Р. Хочава, Е.Г. Доркина, В.Ф. Репс, О.А. Андреева. А 61 Р 1/04. 2005. Бюл. № 30.

53. Miyake, Y. Caracteristic of antioxydative flavonoid glycosides in lemon fruit / Y. Miyake, K. Yamamoto, Y. Morimitsu, T. Osawa // Food and Feed Chemistry. – 1998. – Vol. 4, N 1. – P.48–53.

54. Peterson, J.J. Flavanones in grapefruit, lemons, and limes: A compilation and review of the data from theanalytical literature / J.J. Peterson, G.R. Beecher, S.A. Bhagwat et al. // J. of Food Comp. and Analysis, 2006. – Vol. 19. – P.74–80.

55. Евсеева, О.С. Разработка и валидация методики количественного определения флавоноидов в некоторых видах рода Citrus / О.С. Евсеева, О.А. Андреева, Э.Т. Оганесян // Научные ведомости БелГУ. Серия: Медицина. Фармация. – 2013. – №25 (168). URL: https://cyberleninka.ru/article/n/razrabotka-i-validatsiya-metodiki-kolichestvennogo-opredeleniya-flavonoidov-v-nekotoryh-vidah-roda-citrus (дата обращения: 12.03.2020). – Текст: электронный.

56. Schieber, A. A new process for the combined recovery of pectin and phenolic compounds from apple pomace / A. Schieber, P. Hilt, H.U. Endreb, C. Rentschler and R. Carle // Innov. Food Sci. Emerg. Technol, 2003. – Vol. 4. – P. 99–107.

57. Андреев, В.В. Способы получения и применения различных типов яблочного пектина / В.В. Андреев, Л.П. Першакова, И.В. Науменко // Пищевая промышленность, 1981. – № 16. – 32 с.

58. Домарецкий, В.А. Технология экстрактов, концентратов и напитков из растительного сырья : учеб. пособие. – Москва: Форум, 2011. – 448 с.

59. Kołodziejczyk, K. Płocharski W. Apple pomace as a potential source of nutraceutical products / K. Kołodziejczyk, J. Markowski, M. Kosmala, B. Król, W. Płocharski // Pol. J. Food Nutr. Sci., 2007. – Vol. 57. – P. 291–295.

60. Goristein, S. Comparative content of dietary fiber, total phenolics, and minerals in persimmons and apple / S. Goristein, Z. Zachwieja, M. Folta, Barton H., J. Piotrowicz et al. // J. Agric. Food Chem., 2001. – Vol. 49. – P. 952–957.

61. Саламатов, А.А. Разработка комплексной технологии биологически активных веществ из шрота яблок и лекарственных форм на их основе : дис. ... канд. фармацевт. наук : 15.00.01 / Александр Александрович Саламатов. – Курск, 2009. 182 с.

62. Baysal, T. Supercritical CO2 extraction of β-carotene and lycopene from tomato paste waste / T. Baysal, S. Ersus and D.A. Starmans // J. Agric. Food Chem, 2000. – Vol. 48. – P. 5507–5511.

63. Corrales, M. Extraction of anthocyanins from grape by-products assisted by ultrasonics, high hydrostatic pressure or pulsed electric fields: a comparison / M.Corrales, S.Toepfl, P.Butz, D.Knorr and B.Tauscher // Innov. Food Sci. Emerg. Technol, 2008. – Vol. 9. – P. 85–91.

64. Perva-Uzunalić, A. Extraction of active ingredients from green tea (Camellia sinensis): Extraction efficiency of major catechins and caffeine / A. Perva-Uzunalić, M. Škerget, Ž. Knez, B.Weinreich, F. Otto and S. Grüner // Food Chem, 2006. – Vol. 96. – P. 597–605.

65. Hung, Truong Nam. Декофеинизация зеленого Вьетнамского чая методом сверхкритической С02-экстракции / Hung, Truong Nam, Фахресв А.К., Шарафутдинов И.Р., Гумеров Ф.М., Габитов Ф.Р.// Тезисы научной сессии КГТУ, 2008. – С. 100.

66. Perva-Uzunalić, A. Extraction of chilli pepper (var. Byedige) with supercritical CO2: Effect of pressure and temperature on capsaicinoid and colour extraction efficiency / A. Perva-Uzunalić, M. Škerget, B. Weinreich and Ž. Knez // Food Chem, 2004. – Vol. 87. – P. 51–58.

67. Llorach, R. Valorization of cauliflower (Brassica oleracea L. var. botrytis) by-products as a source of antioxidant phenolics / R. Llorach, J.C. Espín, F.A. Tomás-Barberán and F. Ferreres // J. Agric. Food Chem, 2003. – Vol. 51. – P. 2181–2187.

68. Papaioannou, E.H. Lycopene recovery from tomato peel under mild conditions assisted by enzymatic pre-treatment and non-ionic surfactants / E.H. Papaioannou and A.J. Karabelas // Acta Biochim. Pol, 2012. – Vol. 59. – P. 71–74.

69. Рынок томатов в России и за рубежом: сайт. – URL: https://nart.ru/2019/03/10/rynok-tomatov-v-rossii-i-za-rubezhom/ (дата обращения: 12.03.2020). – Текст: электронный.

70. Плотникова, В.М. Экспертиза свежих плодов и овощей, качество и безопасность : учеб. пособие. 3-е изд., испр. и доп. / В.М. Плотникова, В.М. Поздняковский, Т.В. Ларина. – Новосибирск : Сибир. ун-т, 2005. – С. 109–119.

71. Гаджиева, А.М. Особенности высокотехнологичной переработки томатов / А.М. Гаджиева, Г.И. Касьянов // Живые и биокосные системы, 2016. – № 15. – URL: http://www.jbks.ru/archive/issue-15/article-6 (дата обращения: 12.03.2020). – Текст: электронный.

72. Strati, I.F., Oreopoulou V. Process optimisation for recovery of carotenoids from tomato waste / I.F. Strati, V. Oreopoulou // Food Chemistry, 2011. – Vol. 129 (3). – P. 747–752. – URL: http://dx.doi.org/10.1016/j (accessed: 12.03.2020). – Text: electronic.

73. Ляшенко, Е.В. Изучение состава некоторых отходов пищевых производств с целью определения путей их рационального использования / Е.В. Ляшенко,

И.В. Кобелева, С.Е. Траубенберг // Биотехника и биотехнология : тез. докл. науч.-техн. конф. – Тамбов, 1990. – С. 89.

74. Гаджиева, А.М. Использование инновационных технологий комплексной переработки томатного сырья / А.М. Гаджиева, М.С. Мурадов, Г.И. Касьянов, Э.Ш. Исмаилов // Политематический сетевой электронный научный журнал Кубанского государственного аграрного университета. – 2014. – №100. – С. 358-377.

75. Martínez-Valverde, I. Phenolic compounds, lycopene and antioxidant activity in commercial varieties of tomato (Lycopersicum esculentum) / I. Martínez-Valverde, M.J. Periago, G. Provan and A. Chesson // J. Sci. Food Agric. – 2002. – Vol. 82. – P. 323–330.

76. Дадали, В.А. Каротиноиды. Биодоступность, биотрансформация, антиоксидантные свойства / В.А. Дадали, В.А. Тутельян, Ю.В. Дадали, Л.В. Кравченко // Вопросы питания. – 2010. Т. 79, № 2. С. 4–18.

77. Дадали В.А., Тутельян В. А., Дадали Ю.В., Кравченко Л.В. Каротиноиды. Биологическая активность // Вопросы питания. – 2011. – Т. 80. – № 4. – С. 4–18.

78. Aghajanzadeh, A. Comparison of nutritive value of tomato pomace and brewers grain for ruminants using in vitro gas production technique / A. Aghajanzadeh, N. Maheri, A. Mirzai, A. Baradaran // J. Anim and Vet Advance. – 2010. – No 5 (1). – P. 43–51.

79. Ojeda, A. Chemical characterization and digestibility of tomato processing residues in sheep / A.Ojeda, N. Orrealba // Cuban J. of Agr. Sci. – 2001. – № 35. – P. 309–312.

80. Delvalle, M. Chemical characterization of tomato pomace / M. Delvalle, M. Camara, M.E. Torija // J. of the Science of Food and Agriculture. – 2006. – No 86. – P. 1232–1236.

81. Denek, N. Feeding value of wet tomato pomace ensiled with wheat straw and wheat grain for Awassi sheep / N. Denek, A. Can // Small Ruminant Research. – 2006. – Vol. 65. – P. 260–265.

82. Hinmanm, N.H. Tomato pomace scores well as sheep feed / N.H. Hinmanm, W.N. Garrett, J.R. Dunbar, A.K. Swenerton, N.E. East // California Agriculture. – 1978. – No 8. – P. 12–13.

83. Rahbarpour, A. Calculation of metabolizable protein and energy of tomato pomace by nylon bags and gas production data / A. Rahbarpour, V. Palangi, P. Eivazi, M. Jalili // Eur. J. of Experimental Biology. – 2012. – No 2 (3). – P. 822–825.

84. Егоров, Б.В. Использование отходов переработки томатов в составе комбикормов / Б.В. Егоров, А.И. Шарова, И.С. Малаки // Хранение и переработка зерна. – 2014. – № 8 (185). – С. 44–46.

85. Krzyzanowska, J. Dietary phytochemicals and hum an health / J. Krzyzanowska, A. Czubacka and W. Oleszek // Adv. Exp. Med. Biol. – 2010. – Vol. 698. – P. 74-98.

86. Rodiguez-Amaya, D.B. HarvestPlus handbook for carotenoid analysis. Harvest techn. monograph 2 / D.B. Rodiguez-Amaya, M. Kimura // DC and Cali: IFPRI and CIAT. HarvestPlus. – Washington, 2004. – 58 p.

87. Shi, J. M. Lycopene in tomatoes: chemical and physical properties affected by food processing / J. Shi and M. Le Maguer // Crit. Rev. Food Sci. Nutr. – 2000. – Vol. 40. – P. 1–42.

88. Kljak, K. Carotenoid content and antioxidant activity of hexane extracts from selected Croatian corn hybrids / K. Kljak and D. Grbeša // Food Chem. – 2015. – Vol. 167. – P. 402–408.

89. El-Sayed M, Abdel-Aal. Carotenoids and their role in eye health / El-Sayed M. Abdel-Aal , Humayoun Akhtar 1 , Khalid Zaheer and Rashida Ali. Dietary Sources of Lutein and Zeaxanthin // Nutrients. – 2013. – Vol. 5. – P. 1169–1185. DOI:10.3390/nu5041169

90. Georgé, S. Changes in the contents of carotenoids, phenolic compounds and vitamin C during technical processing and lyophilisation of red and yellow tomatoes / S. Georgé, F. Tourniaire, H. Gautier, P. Goupy, E. Rock and C. Caris-Veyrat // Food Chem. – 2011. – Vol. 124. – P. 1603–1611.

91. Livny, O. Beta-carotene bioavailability from differently processed carrot meals in human ileostomy volunteers / O. Livny, R. Reifen, I. Levy et al.// Eur. J. Nutr. – 2003. – Vol. 42. – P. 338–345.

92. Basu, H.N. Nutritional and potential disease prevention properties of carotenoids / H.N. Basu, A. Del Vacchio, F. Flider, F.T. Orthoefer // J. Am. Oil Chem. Soc. – 2001. – Vol. 78. – P. 665–675.

93. Choudhary, R. Rapid estimation of lycopene concentration in watermelon and tomato puree by fiber optic visible reflectance spectroscopy / R. Choudhary, T. J. Bowser, P. Weckler, N. O. Maness and W. McGlynn // Postharvest Biol. Technol. – 2009. – Vol. 52. – P. 103–109.

94. Siems, W. *b*-carotene breakdown products may impair mitochondrial functions -- potential side effects of high-dose b-carotene supplementation / W. Siems, I. Wiswedel, C. Salerno, C. Crifò, W. Augustin, L. Schild, C.D. Langhans and O. Sommerburg // J. Nutr. Biochem. – 2005. – Vol. 16. – P. 385–397.

95. Дейнека, В. И. Каротиноиды: строение, биологические функции и перспективы применения / В.И. Дейнека, А.А. Шапошников, Л.А. Дейнека, Т.С. Гусева, С. М. Вострикова, Е. А. Шенцева, Л.Р. Закирова // Научные ведомости БелГУ. Серия: Медицина. Фармация, 2008. – №6 (46). URL: https://cyberleninka.ru/article/n/karotinoidy-stroenie-biologicheskie-funktsii-i-perspektivy-primeneniya (дата обращения: 16.03.2020). – Текст: электронный.

96. Higuers-Ciapara, I. Astaxanthin: A Review of its Chemistry and Application / I. Higuers-Ciapara, L. Felix-Valenzuella, F.M. Goycoolea // Crit. Rev. Food Sci. Nutr. – 2006. – Vol. 46. – P. 185–196.

97. Lemmens, L. Beta-carotene isomerization kinetics during thermal treatments of carrot puree / L. Lemmens, K. De Vleeschouwer, K. R. Moelants et al // J. Agric. Food Chem. – 2010. – Vol. 58. – P. 6816–6824.

98. Craft, N.E. Relative solubility, stability, and absorptivity of lutein and .beta.-carotene in organic solvents / N.E. Craft and J.H. Soares // J. Agric. Food Chem. – 1992. – Vol. 40. – P. 431–434.

99. Vasapollo, G. Innovative supercritical CO_2 extraction of lycopene from tomato in the presence of vegetable oil as co-solvent / G. Vasapollo, L. Longo, L. Rescio and L. Ciurlia // J. Supercrit. Fluids. – 2004. – Vol. 29. – P. 87–96.

100. Официальный сайт компании Sigma-Aldrich®. – URL: https://www.sigmaaldrich.com/technical-service-home/product-catalog.html (дата обращения: 23.03.2020). Текст: электронный.

101. Chandler, L.A. Isomerization and losses of trans-β-carotene in sweet potatoes as affected by processing treatments / L.A. Chandler and S.J. Schwartz // J. Agric. Food Chem. – 1988. – Vol. 36. – P. 129–133.

102. Sies. H. Antioxidant functions of vitamins. Vitamins E and C, beta-carotene, and other carotenoids / H. Sies, W. Stahl and A.R. Sundquist // Ann. N. Y. Acad. Sci. – 1992. – Vol. 669. – P. 7–20.

103. George, B. Antioxidants in tomato (Lycopersium esculentum) as a function of genotype / B. George, C. Kaur, D.S. Khurdiya and H.C. Kapoor // Food Chem. – 2004. – Vol. 84. – P. 45–51.

104. Omenn, G.S. Effects of a combination of beta carotene and vitamin A on lung cancer and cardiovascular disease / G.S. Omenn, G.E. Goodman, M.D. Thornquist et al.// N. Engl. J. Med. – 1996. – P. 1150–1155.

105. Spernath, A. Food-Grade Microemulsions Based on Nonionic Emulsifiers: Media To Enhance Lycopene Solubilization / A. Spernath, A. Yaghmur, A. Aserin, R. E. Hoffman and N. Garti // J. Agric. Food Chem. – 2002. – Vol. 50. – P. 6917–6922.

106. Hyde, K.D. Fungi- an unusual source for cosmetics / K.D. Hyde, A.H. Bahkali and M.A. Moslem // Fungal Divers. – 2010. – Vol. 43. – P. 1–9.

107. Jones Kevin, M. An easily-assembled soxhlet extractor to demonstrate continuous extraction / M. Jones Kevin, A. Smellie Iain and Patterson L.J. Iain // Journal of Chemical Education. – 2017. – Vol. 94 (6). – P. 819–820. DOI: 10.1021/acs.jchemed.6b00965.

108. Pérez-Lemus, N. Analytical methodologies for the determination of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in sewage sludge: A critical

review / N. Pérez-Lemus, R. López-Serna, S.I. Pérez-Elvira, E. Barrado // Analytica Chimica Acta. – 2019. – Vol. 1083. – P. 19–40. DOI: 10.1016/j.aca.2019.06.044.

109. Jegal, J. A Review of the Different Methods Applied in Ginsenoside Extraction From Panax ginseng and Panax quinquefolius Roots / J. Jegal, Eun Ju Jeong, Min Hye Yang. // Natural Product Communications. – 2019. – Vol. 14 (9). – P. 1934578–1986839. DOI: 10.1177/1934578X19868393.

110. Scarano, N. Rapid solid-liquid dynamic extraction (RSLDE): a powerful and greener alternative to the latest solid-liquid extraction techniques / N. Scarano, C. Gallo // Foods. – 2019. – Vol. 8(7). – P. 245–265. DOI: 10.3390/foods8070245.

111. Думитраш, П.Г. Ультразвуковая экстракция биологически активных соединений из семян томатов / П.Г. Думитраш, М.К. Болога, Т.Д. Шемякова // ЭОМ, 2016. – №3. URL: https://cyberleninka.ru/article/n/ultrazvukovaya-ekstraktsiya-biologicheski-aktivnyh-soedineniy-iz-semyan-tomatov (дата обращения: 18.03.2020). Текст: электронный.

112. Mohd Idham, Hakimi. Enhancement of Agro-Industrial Copra Residue Oil Yield Using Microwave-Assisted Extraction / Mohd Idham Hakimi, Zul Ilham, Rabiatul Adawiyyah Abdul Kohar // Waste and Biomass Valorization. – 2019. – Vol. 10(9). – P. 2681–2688. DOI: 10.1007/s12649-018-0274-1.

113. Thomas J Brown. Rapid Lab-Scale Microwave-Assisted Extraction and Analysis of Anthropogenic Organic Chemicals in River Sediments / Thomas J Brown, Chad A Kinney // International Journal of Geosciences. – 2011. – Vol. 02(03). – P. 267–273. DOI: 10.4236/ijg.2011.23029.

114. Vorobiev, E. Pulse Electric Field-Assisted Extraction / E. Vorobiev, N. Lebovka // Enhancing Extraction Processes in the Food Industry. – 2011. – P. 25–84. DOI: 10.1201/b11241-3.

115. Чекушина, А.В. Сравнение эффективности процессов биоконверсии растительного сырья биокатализаторами на основе ферментных препаратов Trichoderma и Pénicillium verruculosum / А.В. Чекушина, Г.С. Доценко, А.П. Синицын // Катализ в промышленности, 2012. – №6. – С. 68–76.

116. Grosso, C. Alternative and efficient extraction methods for marine-derived compounds / C. Grosso, P. Valentão, F. Ferreres, P.B. Andrade // Marine Drugs. – 2015. – Vol. 13(5). – P. 3182–3230.

117. Mäki-Arvela, P. Comparative study of the extraction methods for recovery of carotenoids from algae: extraction kinetics and effect of different extraction parameters / P. Mäki-Arvela, I. Hachemi, D.Y. Murzin // Journal of Chemical Technology & Biotechnology. – 2014. – Vol. 89(11). – P. 1607–1626.

118. Singh, A. Green extraction methods and environmental applications of carotenoids-a review / A. Singh, S. Ahmad, A. Ahmad // J. Agric. Food Chem. – 2015. – Vol. 5(77). – P. 62358–62393.

119. Sowbhagya, H.B. Enzyme-assisted extraction of flavorings and colorants from plant materials / H.B. Sowbhagya, V.N. Chitra // Critical Reviews in Food Science and Nutrition. – 2010. – Vol. 50(2). – P. 146–161.

120. Durante, M. Supercritical carbon dioxide extraction of carotenoids from pumpkin (Cucurbita spp.): a review / M. Durante, M.S. Lenucci, G. Mita // International Journal of Molecular Sciences. – 2014. – 15(4). – P. 6725–6740.

121. Saini, R.K. Effect of dehydration methods on retention of carotenoids, tocopherols, ascorbic acid and antioxidant activity in Moringa oleifera leaves and preparation of a RTE product / R.K. Saini, N.P. Shetty, M. Prakash, P. Giridhar // Journal of Food Science and Technology. – 2014. – Vol. 51(9). – P. 2176–2182.

122. Cernelic, K. Influence of synthetic antioxidants on extraction of all-trans-lutein from spinach under air and nitrogen atmosphere / K. Cernelic, M. Prosek, A. Golc-Wondra, Z. Rodic, B. Simonovska, M. Puklavec // Food and Nutrition Sciences. – 2013. – Vol. 4(2). – P. 195–200.

123. Букеева, А.Б. Обзор современных методов выделения биоактивных веществ из растений / Букеева А.Б., Кудайбергенова С.Ж. // Вестник ЕНУ им. Л.Н. Гумилева, 2013. – №2. – С.192–197.

124. Меретуков, З.А. Совершенствование подготовки растительного сырья к экстракции способом экструдирования: автореф. дисс. ...канд. техн. наук: 05.18.12. / Заур Айдамирович Меретуков. – Майкоп, 2004. – 20с.

125. Pasquet, V. Study on the microalgal pigments extraction process: Performance of microwave assisted extraction / V. Pasquet, J.R. Chérouvrier, F. Farhat, V. Thiéry, J.M. Piot, J.B. Bérard, L. Picot // Process Biochemistry. – 2011. – Vol. 46(1). – P. 59–67.

126. Ковалев, Н.Н. Обоснование способов обработки зостеры / Н.Н. Ковалев, Ю.М. Позднякова // Научные труды Дальрыбвтуза, 2019. – №1. URL: https://cyberleninka.ru/article/n/obosnovanie-sposobov-obrabotki-zostery (дата обращения: 18.03.2020). Текст: электронный.

127. Струпан, Е.А. Технология получения экстрактов из дикорастущего растительного сырья, широко применяемого в пищевой промышленности и фитотерапии / Е.А. Струпан, В.С. Колодязная, О.А. Струпан //Вестник КрасГАУ, 2012. – №8. URL: https://cyberleninka.ru/article/n/tehnologiya-polucheniya-ekstraktov-iz-dikorastuschego-rastitelnogo-syrya-shiroko-primenyaemogo-v-ischevoy-promyshlennosti-i (дата обращения: 18.03.2020). Текст: электронный.

128. Mezzomo, N. Pink shrimp (P. brasiliensis and P. paulensis) residue: Influence of extraction method on carotenoid concentration / Mezzomo N., Maestri B., dos Santos R. L., Maraschin M., Ferreira S. R. S. // Talanta. – 2011. – Vol. 85(3). – P.1383–1391.

129. Amiri-Rigi, A. Microemulsion-based lycopene extraction: effect of surfactants, co-surfactants and pretreatments / Amiri-Rigi A., Abbasi S. // Food Chemistry. – 2016. – Vol. 197(Part A). – P. 1002–1007.

130. Agency Response Letter GRAS Notice No. GRN 000165 URL: https://www.fda.gov/food/gras-notice-inventory/agency-response-letter-gras-notice-no-grn-000623 (accessed: 24.05.2020). Text: electronic.

131. Michelon, M. Extraction of carotenoids from Phaffia rhodozyma: A comparison between different techniques of cell disruption / Michelon M., Borba T. de M. de, Rafael R. da S., Burkert C. A. V., Burkert J. F. de M. // Food Science and Biotechnology. – 2012. – Vol. 21(1). – P. 1–8.

132. Singh, D. Understanding response surface optimisation to the modeling of Astaxanthin extraction from a novel strain Thraustochytrium sp. S7 / Singh D., Gupta A., Wilkens S.L., Mathur A.S., Tuli D.K., Barrow C.J., Puri M. // Algal Research. – 2015. – Vol. 11. – P. 113–120.

133. Kim, D.Y. Cell-wall disruption and lipid/astaxanthin extraction from microalgae: Chlorella and Haematococcus / Kim D.Y., Vijayan D., Praveenkumar R., Han J.I., Lee K., Park J.Y., Oh, Y.K. // Bioresource Technology. – 2016. – Vol. 199. – P. 300–310.

134. Lavecchia, R. Improved lycopene extraction from tomato peels using cell-wall degrading enzymes / Lavecchia R., Zuorro A. // European Food Research and Technology. – 2008. – Vol. 228. – P. 153–158.

135. Hartmann, C. Mechanical stresses in cellular structures under high hydrostatic pressure / Hartmann C., Mathmann K., Delgado A. // Innovative Food Science and Emerging Technologies. – 2006. – Vol. 7. – № 1/2. – P. 1–12.

136. Shimada, S. Effects of hydrostatic pressure on the ultrastructure and leakage of internal substances in the yeast Saccharomyces cerevisiae / Shimada S., Andou M., Naito N. et al. // Applied Microbiology and Biotechnology. – 1993. – Vol. 40. – P. 123–131.

137. Smith, A.E. Wall material properties of yeast cells. Pt II. Analysis / Smith A.E., Moxham K.E., Middelberg A.P.J. // Chemical Engineering Science. – 2000. – Vol. 55. – P. 2043–2053.

138. Seher, Kumcuoglu. Ultrasound assisted extraction of lycopene from tomato processing wastes / Seher Kumcuoglu, Tuncay Yilmaz, Sebnem Tavman. // Journal of Food Science and Technology. – 2014. – Vol.51 (12). – P. 4102–4107. DOI: 10.1007/s13197-013-0926-x.

139. Думитраш, П.Г. Ультразвуковая экстракция биологически активных соединений из семян томатов / П.Г. Думитраш, М.К. Болога, Т.Д. Шемякова // Электронная обработка материалов. – 2016. – № 52(3). – С. 47–52.

140. Rahimpour, S. Lycopene Extraction from Tomato Processing Waste Using Ultrasound and Cell-Wall Degrading Enzymes / Rahimpour S., Dinani S.T. // Food Measure. – 2018. – Vol. 12. – P. 2394–2403. DOI: 10.1007/s11694-018-9856-7.

141. Важенин, Е.И. Совершенствование технологии хранения плодоовощного сырья / Е.И. Важенин, Г.И. Касьянов // Известия высших учебных заведений. Пищевая технология, 2014. – №1 (337). – С. 13-15.

142. Гавриш, С.Ф. Томаты / С.Ф. Гавриш. – Москва: НИИОЗГ, ООО «Изд-во Скрипторий 2000», 2003. – 184 с.

143. Франко, Е.П. Особенности процесса сушки плодов и овощей / Е.П. Франко, Г.И. Касьянов // В мире научных открытий, 2010. – №4. – С. 176–177.

144. Pandya, D. Standardization of solvent extraction process for Lycopene extraction from tomato pomace / Pandya D, Akbari S, Bhatt H, et al. // J Appl Biotechnol Bioeng. – 2017. – Vol. 2(1). – P. 12–16. DOI: 10.15406/jabb.2017.02.00019.

145. Информационный портал Пищевик: сайт. – URL: https://mppnik.ru/publ/671-sushka-vo-vspenennom-sostoyanii.html (дата обращения: 06.05.2020). Текс: электронный.

146. Sangamithra, A. Foam mat drying of food materials: A review / Sangamithra A., Sivakumar Venkatachalam, Swamy Gabriela John and Kannan Kuppuswamy. // Journal of Food Processing and Preservation. – 2014. – Vol. 10. – P. 1111–12421.

147. Sharda, S. Studies on effect of various operating parameters and foaming agents-drying of fruit and vegetables / Sharda S. // International Journal of Modern Engineering Research. – 2013. – Vol. 3(3). – P. 1512–1519.

148. Красников, В.В. Кондуктивная сушка / В.В. Красников. – Москва: Энергия, 1973. – 288 с.

149. King, J.W. Advances in critical fluid technology for food processing / J.W. King // Food Science & Technology Today. – 2000. – Vol. 14. – P. 186–191.

150. Борисенко, С. Н. Строение и состав продуктов экстракции и модификации биологически активных соединений в среде субкритической

воды: автореф. дис. … канд. хим. наук: 02.00.04 / Сергей Николаевич Борисенко. Ростов-на-Дону, 2009. – 56с.

151. Лекарь. А.В. Извлечение биофлавоноида - кверцетина из растительного сырья в среде субкритической воды / А.В. Лекарь, С.Н. Борисенко, Е.В. Максименко, Р.Н. Борисенко, Е.В. Ветрова, Н.И. Борисенко, В.И. Минкин //Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика, 2008. – Т.3. – №2. – С. 33–36.

152. Борисенко, Н.И. Использование субкритической воды для экстракции биологически активных соединений из растительного сырья / Н.И. Борисенко, В.И. Минкин, Г. Шредер, Р.Н. Борисенко, С.Н. Щукина, А.В. Лекарь, С.Н. Борисенко // Тезисы докладов III Международной научно-практической конференции "Сверхкритические флюидные технологии: инновационный потенциал России". – Ростов-на-Дону, 2006. – С. 10.

153. Платонова, И.А. Извлечение биологически активных соединений из лекарственного растительного сырья экстрагентами в докритическом состоянии / И.А. Платонова, Л.В. Павлова, Е.А. Новикова, Н.В. Никитченко, И.Ю. Рощупкина // Защита металлов и физическая химия поверхностей, 2014. – Т. 50. – № 6. – С. 762–767.

154. Smith, R.M. Extractions with superheated water / R.M. Smith // J Chromatogr A. – 2002. – Vol. 975. – P. 31–46.

155. Ramos, L. Current use of pressurised liquid extraction and subcritical water extraction in environmental analysis / Ramos L, Kristenson EM, Brinkman UAT. // J Chromatogr A. – 2002. – Vol. 975. – P. 3–29.

156. Hassas, Majid & Chang. Antioxidant capacity of bioactives extracted from canola meal by subcritical water, ethanolic and hot water extraction / Hassas, Majid & Chang, Peter & Pegg, Ronald & Tyler, Robert // Food Chemistry. – 2009. – Vol. 114. – P. 717–726. DOI:10.1016/j.foodchem.2008.09.097.

157. Harvard, T.H. Chan School of Public Health -Concerns about canola oil. URL: https://www.hsph.harvard.edu/nutritionsource/2015/04/13/ask-the-expert-concerns-about-canola-oil/ (accessed: 14.05.2020). Text: electronic.

158. Wang, C.Y. Recent advances on food processing using high hydrostatic pressure technology / C.Y. Wang, H.W. Huang, C.P. Hsu, B.B. Yang // Crit. Rev. Food Sci. Nutr. – 2013. – Vol. 87. – P. 527–540. DOI: 10.1080/10408398.2012.745479.

159. Knorr, D. Advantages, opportunities and challenges of high hydrostatic pressure application to food systems / D. Knorr // High Pressure Bioscience and Biotechnology : proc. of the Intern. Conf. on High Pressure Bioscience and Biotechnology, Kyoto, Japan, 5-9 Nov. 1995 / ed. by R. Hayashi, C. Balny. - Amsterdam [etc.]. – 1996. – P. 279–287.

160. Hinrichs, J. Ultrahochdruckbehandlung von Lebensmitteln mit Schwerpunkt Milch und Milchprodukte: Phänomene, Kinetik und Methodik / J. Hinrichs // Düsseldorf : VDI. – 2000. – 220 p.

161. Delgado, A. Pressure treatment of food: instantaneous but not homogeneous effect / A. Delgado, C. Hartmann // International conference on high pressure bioscience and biotechnology, Dortmund, Germany. – 2003. Vol. 1. – P. 459–464.

162. Sukmanov, V. Высокое давление – инновационные технологии 21 века в пищевых технологиях / V. Sukmanov, J. Petrova, S. Sokolov, O. Dekan // Bucharest : Editura Didactica si Pedagogica, 2008. – 25 s.

163. Altuner, E.M. High hydrostatic pressure extraction of phenolic compounds from Maclura pomifera fruits / E.M. Altuner, C. Işlek, T. Çeter, H. Alpas // African J. Biot. – 2012. – Vol. 37. – P. 930–937.

164. Дроботько, В.Ф. Влияние условий экстракции сверхвысоким давлением на выход масла из семян энотеры двулетней / В.Ф. Дроботько, В.Н. Варюхин, Г.В. Букин, С.А. Соколов, В.П. Головинов // Физика и техника высоких давлений, 2018. – Т. 28. – № 4. – С. 22–38.

165. Соколов, С.А. Формализованная оценка сопутствующих эффектов экстрагирования фитосырья высоким давлением / С.А. Соколов, В.П. Головинов, А.А. Декань // Морские технологии: проблемы и решения - 2018: матер. науч.-практ. конф. преподавателей, аспирантов и сотрудников ФГБОУ ВО «КГМТУ». Керчь, 2018. – С. 193–200.

166. Strati, I.F. Enzyme and High Pressure assisted extraction of carotenoids from tomato waste / I.F. Strati, V. Oreopoulou // Food and Bioproducts Processing. – 2014. – URL: http://dx.doi.org/10.1016/j.fbp.2014.09.012 (accessed: 24.05.2020). Text: electronic.

167. Гоникберг, М. Г. Химическое равновесие и скорость реакции при высоких давлениях / М. Г. Гоникберг. – Москва: Химия, 1969. – 427 с.

168. Prasad, N.K. Effects of high pressure extraction on the extraction yield, total phenolic content and antioxidant activity of longan fruit pericarp / N.K. Prasad, E. Yang, Yi C., M. Zhao, Y. Jiang // Innov. food sci. & emerg. technol. – 2009. – Vol. 10. – P. 155–159.

169. Zhang, S. High hydrostatic pressure extraction of flavonoids from propolis / Zhang S, Xi J, Wang C. // J. Chem. Technol. Biot. – 2005. – Vol. 80. – P. 50–54.

170. Ahmed, J. High pressure processing of fruit and vegetables / J. Ahmed, H.S. Ramaswamy // Stewart Postharvest Review. – 2006. – Vol. 1. – P. 1– 10.

171. Huang, H.W. Advances in the extraction of natural ingredients by high pressure extraction technology / H.W. Huang, C.P. Hsu, B.B. Yang, C.Y. Wang // Trends Food Sci. Technol. – 2013. – Vol. 33. – P. 54–62.

172. Lee, H.S. A comparison between high hydrostatic pressure extraction and heat extraction of ginsenosides from ginseng (Panax ginsend CA Meyer) / H.S. Lee, H.J. Lee, H.J. Yu, D.W. Ju , Y. Kim, C.T. Kim et al. // J. Sci. Food Agric. – 2011. – Vol. 91. – P. 1466–1473.

173. Hoover, D.G. Pressure effects on biological systems / D.G. Hoover // Food Technology. – 1993. – Vol. 47. – No 6. – P. 150–155.

174. Corrales, M. Extraction of anthocyanins from grape by-products assisted by ultrasonics, high hydrostatic pressure or pulsed electric fields: a comparison / M. Corrales, S. Toepfl, P. Butz, D. Knorr, B. Tauscher // Innov. food sci. & emerg. technol. – 2008. – Vol. 9. – P. 85–91.

175. Kruk, V. Primjena ekstrakcije potpomognute visokim tlakom u izolaciji ukupnih fenola iz komine grožđa sorte Merlot / V. Kruk // Faculty of Food

Technology and Biotechnology. – 2016. – URL: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:159:040791 (accessed 14.05.2020). Text: electronic.

176. Коничев, А.С. Традиционные и современные методы экстракции биологически активных веществ из растительного сырья: перспективы, достоинства, недостатки / А.С. Коничев, П.В. Баурин, Н.Н. Федоровский, А.И. Марахова, Л.М. Якубович, М.А. Черникова // Вестник МГОУ. Серия: Географическая среда и живые системы, 2011. – №3. – С. 49–54.

177. Характеристика сырья томат-пюре и томат-пасты: сайт. – URL:: https://www.activestudy.info/xarakteristika-syrya-tomat-pyure-i-tomat-pasty/ (дата обращения 23.05.2020). Текст: электронный.

178. ГОСТ 34298-2017. Томаты свежие. Технические условия: межгос. стандарт / Официальное издание. Дата введ. 2018.07.01. – Москва: Стандартинформ, 2018. – 20с.

179. Гаджиева, А.М. Теоретическое обоснование и разработка инновационных технологий производства томатопродуктов / А.М. Гаджиева. – Махачкала: ДагГТУ, 2014. – 137 с.

180. Гуляев, Б.А. Современные методы биофизических исследований: практикум по биофизике / под ред. Рубина А.Б. – Москва: «Высшая школа», 1988. – 356 с.

181. Chen, J. Lycopene/tomato consumption and the risk of prostate cancer: a systematic review and meta-analysis of prospective studies / J. Chen, Y. Song, L. Zhang // J. Nutr. Sci. Vitaminol. – Tokyo, 2013. – № 3. – P. 213–223.

182. Холодова, Ю. Д. Липопротеины крови: монография / Ю. Д. Холодова, П. П. Чаяло // Академия наук Украинской ССР, Институт биохимии им. А. В. Палладина, Академия медицинских наук СССР, Всесоюзный научный центр радиационной медицины. – Киев: Наукова думка, 1990. – 206 с.

183. Чиркин, А.А. Бета-каротин активный фактор в борьбе с экопатологией человека / А.А. Чиркин, Р.В. Казарян, Н.П. Поддубный // Тез. докладов III национального конгресса "Человек и лекарство". – Москва, 1996. – С.295.

184. Трофимова, Н. Н. Функциональная роль каротиноидов желтого пятна сетчатки глаза / Н.Н. Трофимова, П.П. Зак, М.А. Островский // Сенсорные системы. – 2008. – Т. 17(3). – С. 198-208.

185. Goodwin, T.W. The biochemistry of the carotenoids / T.W. Goodwin. – London: New York, 1980. – P. 373.

186. Hung, C.F. Lycopene inhibits TNF-alpha-induced endothelial ICAM-1 expression and monocyte-endothelial adhesion / C.F. Hung, T.F. Huang, B.H. Chen et al. // Eur J Pharmacol. – 2008. – URL: https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/18439578/ (accessed 14.05.2020). Text: electronic.

187. Napolitano, M. Effect of lycopene on the induction of foam cell formation by modified LDL / M. Napolitano, De Pascale C., C. Wheeler-Jones et al. // Am J Physiol Endocrinol Metab. – 2007. –https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/17911344/ (accessed 14.05.2020). Text: electronic.

188. Hu, M.Y. Comparison of lycopene and fluvastatin effects on atherosclerosis induced by a high-fat diet in rabbits / Hu M.Y., Li Y.L., Jiang C.H. et al. // Nutrition. – 2008. – URL: https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/18585898/ (accessed 14.05.2020). Text: electronic.

189. Hickenbottom, S.J. Variability in conversion of beta-carotene to vitamin A in men as measured by using a double-tracer study design / S.J. Hickenbottom, J.R. Follett, Y. Lin, S.R. Dueker, B.J. Burri, T.R. Neidlinger, J Clifford A.J. // Am J Clin Nutr. – 2002. – URL: https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/11976165/ (accessed 14.05.2020). Text: electronic.

190. Краснюк, И. И. Лечебно-косметические средства / И. И. Краснюк, Г. В. Михайлова, Е. Т. Чижова. – Москва: Издательский центр «Академия», 2006. – 240 с. – ISBN 5-7695-2775-7.

191. Пасичный, В. Н. Применение бета - каротина в пищевых продуктах / В. Н. Пасичный // Продукты и ингредиенты. – 2005. – № 8. – С. 24–26.

192. Rodriguez-Amaya, D.B. A Guide to Carotenoid Analysis in Foods / D.B. Rodriguez-Amaya // ILSI Human Nutrition Institute. One Thomas Circle. – NW, Washington DC. – 2001. Vol. 5. – No 6. – URL:

https://www.scirp.org/(S(i43dyn45teexjx455qlt3d2q))/reference/ReferencesPapers.as (accessed 20.05.2020). Text: electronic.

193. Гаммидулаев, С.Н. Товароведение и экспертиза плодоовощных товаров: учебное пособие. / С.Н. Гаммидулаев, Е.В. Иванова, С.П. Николаева, В.Н. Симонова. – Санкт-Петербург: Альфа, 2000. – 432 с.

194. ГОСТ 26313-2014. Продукты переработки фруктов и овощей. Правила приемки и методы отбора проб: межгос. стандарт / Межгос. система стандартизации. – Дата введ. 2016.01.01. – Москва: Стандартинформ, 2019. – 13с.

195. ГОСТ ISO 3972-2014. Органолептический анализ. Методология. Метод исследования вкусовой чувствительности: межгос. стандарт / Межгос. система стандартизации. – Дата введ. 2016.01.01. – Москва: Стандартинформ, 2015. – 11 с.

196. ГОСТ ISO 5496-2014. Органолептический анализ. Методология. Обучение испытателей обнаружению и распознаванию: межгос. стандарт / Межгос. система стандартизации. – Дата введ. 2016.01.01. – Москва: Стандартинформ, 2015. – 27 с.

197. ГОСТ ISO 11037-2013. Органолептический анализ. Руководство по оценке цвета пищевых продуктов: межгос. стандарт / Межгос. система стандартизации. – Дата введ. 2015.07.01. – Москва: Стандартинформ, 2014. – 20 с.

198. ГОСТ Р 51433-99. Соки фруктовые и овощные Метод определения содержания растворимых сухих веществ рефрактометром: межгос. стандарт / Межгос. система стандартизации. – Дата введ. 2001.01.01. – Москва: Стандартинформ, 2008. – 7 с.

199. ГОСТ Р 51434-99.Соки фруктовые и овощные. Метод определения титруемой кислотности: межгос. стандарт / Межгос. система стандартизации. – Дата введ. 2001.01.01. – Москва: Стандартинформ, 2010. – 6 с.

200. ГОСТ Р 51437-99. Соки фруктовые и овощные. Гравиметрический метод определения массовой доли общих сухих веществ по убыли массы при

высушивании: межгос. стандарт / Межгос. система стандартизации. – Дата введ. 2001.01.01. – Москва: Стандартинформ, 2018. – 6 с.

201. ГОСТ Р 540058-2010. Продукты пищевые специализированные и функциональные метод определения каротиноидов: межгос. стандарт / Межгос. система стандартизации. – Дата введ. 2012.01.01. – Москва: Стандартинформ, 2020. – 15 с.

202. ГОСТ 10856-96. Семена масличные. Метод определения влажности: межгос. стандарт / Межгос. система стандартизации. – Дата введ. 2012.01.01. – Москва: Стандартинформ, 2010. – 9 с.

203. Фотодиоды: сайт. – URL: https://www.technoexan.ru/products/diodes/ (дата обращения 23.05.2020). Текст: электронный.

204. ГОСТ 3343-2017 Продукты томатные концентрированные. Общие технические условия: межгос. стандарт / Межгос. система стандартизации. – Дата введ. 2019.01.01. – Москва: Стандартинформ, 2018. – 16 с.

205. Соколов, С.А. Адаптация метода абсорбционной спектрофотометрии для определения содержания каротиноидов в плодах томата и продуктах его переработки / Соколов С.А., Катанаева Ю.А. // Материалы междунар. Науч.-практ. конф., посвященной 25-летию факультета технологии и товароведения / Воронеж. гос. аграр. ун-та имени императора Петра I. – Воронеж: ФГБОУ ВО Воронежский ГАУ, 2018. – Ч. II. – С. 71-77.

206. Суханов, В. Исследование характеристик фотоприемного устройства для денситометрического комплекса / Суханов В., Забродский В., Аруев П., Шерстнев Е., Втулкин П., Марченко С. // Фотоника – 2014. – №1. – 43. – С. 75–84.

207. Соколов, С.А. Экспериментальная отработка технологических режимов предварительной подготовки сырья для экстрагирования каратиноидов из бросовой выжимки зрелых томатов / Соколов С.А., Катанаева Ю.А., Корнийчук В.Г., Севаторов Н.Н. // матер. II Междунар. науч.-практ. конф. Воронеж. гос. ун-т инж. технолог. – Воронеж: ВГУИТ, 2016. – С. 260-264.

208. Поперечний, А.М. Сушіння харчової сировини у псевдо зрідженому шарі / А.М. Поперечний, Н.М. Варваріна, І.В. Жданов – Донецьк: ДонНУЕТ, 2012. – 303с.

209. Сукманов, В. Методика расчета местных напряжений в рабочей камере для получения флюидной воды / В. Сукманов, Ю. Петрова, С. Стефанов, А. Быркэ, И. Лаговский // Proceedings. Chemical technologies, Biotechologies and food technologies. – Vol. 50. – book 9.2. – Ruse: – University of Ruse "Angel Kanchev", 2011. – P.33–37.

210. Катанаева, Ю.А. Методика, технология и аппаратурное обеспечение исследования процесса производства каротиноидов с использованием сверхкритических флюидов / Катанаева Ю.А. // Сб. науч. трудов Международной научно-технической конференции, посвящённой 105-летию со дня рождения А. Н. Плановского (8-9 сентября 2016 года). – М.: ФГБОУ ВО МГУДТ, 2016. – Т. 1. – С. 384-389.

211. Филонова, О.В. Разработка методики экстракции дигидрокверцетина из древесины лиственницы в среде субкритической воды / О.В. Филонова, С.Н. Борисенко, Е.В. Максименко, Р.Н. Борисенко, А.В. Лекарь, Н.И. Борисенко, В.И. Минкин // Сверхкритические флюиды: теория и практика. – 2008. – Т.3(2). – С.37–42.

212. Вознесенский, В. А. Статистические методы планирования эксперимента / В. А. Вознесенский. – Москва: Статистика, 1974. – 246 с.

213. Тихомиров, В.Б. Планирование и анализ эксперимента / В.Б. Тихомиров. – Москва: Легкая индустрия, 1974. – 263 с.

214. Румшинская, Л.З. Математическая обработка результатов эксперимента / Л.З. Румшинская. – М: Наука, 1971. – 192 с.

215. Полак, Б. Т. Введение в оптимизацию / Б. Т. Полак – Москва: Наука, 1983. – 384 с.

216. Беспалова, С. В. Математические модели биологических процессов : учеб. пособие / С. В. Беспалова, А. А. Гусев // Донец. нац. ун-т. – Донецк: Изд-во ДонНУ, 2000. – 150 с.

217. Жученко, А.А. Изменчивость и наследование хозяйственно-ценных признаков у томатов / А.А. Жученко, В.К. Андрющенко, М.М. Король и др. Кишинев, «Картя молдовеняскэ», 1973. – 632 с.

218. Жужа, Е.Д. Метод отбора форм томатов с высоким содержанием β–каротина и ликопина в плодах / Д.А. Выродов, Е.Д. Жужа // Современное состояние и перспективы развития селекции и семеноводства овощных культур. Материалы международного симпозиума. – Москва, 2005. – Том 1. – С. – 186–188.

219. Жужа, Е.Д. Содержание ликопина и методы его оценки в плодах томата / Е.Д. Жужа, А.П. Выродова, О.Е. Яновчик, Д.А. Выродов // Ма-териалы Международной научно-практической конференции «Инно-вационные технологии в селекции и семеноводстве сельскохозяй-ственных культур». – Москва, 2006. – Том 1. – С. – 84–86.

220. Выродов, Д.А. Введение в теорию и практику визуально-спектрофотометрического анализа / Выродов Д.А., Жужа Е.Д., Выродова А.П. // Часть 2. Введение в практику визуально-спектрофотометрических методов исследования агробиологических объектов. – Каф ОФ и МПФ ПГУ Тирасполь, 2011. – 280 с.

221. Пат. 117916 Україна, МПК (2017.01) G01N 33/02, G01N 21/00, G01N 21/25, G01J 3/46. Експрес-метод визначення вмісту каратеноїдів у плодах томату / Гура О.А., Соколов С.А., Севаторов М.М., Декань О.О., Катанаєва Ю.О., Букіна Я.Г.; заявник і власник Гура О.А., Соколов С.А., Севаторов М.М., Декань О.О., Катанаєва Ю.О., Букіна Я.Г. –№ u 201701431 ; заявл. 15.02.2017; опубл. 10.07.2017, Бюл. №13. – 3 с.

222. Порев, В.Н. Компьютерная графика / В.Н. Порев. – Санкт-Петербург: БХВ-Петербург, 2002. – 432 с.

223. Мерзляк, М.Н. Использование спектроскопии отражения в анализе пигментов высших растений / М.Н. Мерзляк, А.А. Гительсон, О.Б. Чивкунова, А.Е. Соловченко, С.И. Погосян // Физиология растений, 2003. – Том 50. – №5. – С.785–792.

224. Sergey, Sokolov. The effectiveness evaluation of the carotenoids extraction from the tomatoes by means of absorption spectrophotometery method / Sergey Sokolov, Innesa Deyneka, Yuliya Katanaeva, Natia Ugrekhelidze, Elena Yatskova and Natalia Kulikova // E3S Web of Conferences 175(2):01011. – January, 2020. DOI: 10.1051/e3sconf/202017501011

225. Лазурьевский, Г.В. Практические работы по химии природных соединений. Методы выделения, разделения и идентификации / Г. В. Лазурьевский, И. В. Терентьева, А. А. Шамшурин. Выпуск I. – Москва: Высшая школа, 1961. – 192 с.

226. Boussetta N. Valorisation of grape pomace by the extraction of phenolic antioxidants: Application of high voltage electrical discharges / N. Boussetta , E. Vorobiev , V. Deloison , F. Pochez // Journal of Food Chemistry. – 2011. –Vol. 128. – P. 364–370.

227. Yinping, Li. Microwave-assistance provides very rapid and efficient extraction of grape seed polyphenols / Yinping Li, George K. Skouroumounis, Gordon M. Elsey, Dennis K. Taylor // Journal of Food Chemistry. – 2011. – Vol. 129. – P. 570–576.

228. Leandro Galvan d'Alessandro. Ultrasound assisted extraction of polyphenols from black chokeberry / Leandro Galvan d'Alessandro, Karim Kriaa, Iordan Nikov, Krasimir Dimitrov // Journal of Separation and Purification Technology. – 2012. – Vol. 93. – P. 42–47.

229. Заплетухин, Д.Ю. Развитие технологий, основанных на использовании сверхкритических флюидов / Д.Ю. Заплетухин, Н.А. Тилькунова, И.В. Чернышова, В.С. Поляков // Сверхкритические Флюиды: Теория и практика, 2006. – Том1. – №1. – С. 27 – 44.

230. Куценко, С. А. Основы токсикологии / С.А. Куценко. – Санкт-Петербург: Фолиант, 2004. – 570 с. – ISBN 5-93929-092-2.

231. Романков, П.Г. Сушка во взвешенном состоянии / П.Г. Романков, Н.Б. Рашковская. - Ленинград: Химия, 1979. – 272 с.

232. Курегян А.Г. Спектрофотометрия в анализе каротиноидов/ pharmaceutical sciences / А.Г. Курегян. – 2015. – № 2. – С. 5166 – 5172.

233. Aghel, N. Isolation and quantification of lycopene from tomato cultivated in dezfoul / N. Aghel, Z. Ramezani, S. Amirfakhrian // Jundishapur Journal of Natural Pharmaceutical Products. – Iran, 2012. – Vol. 6. – No 1. – P. 9–15.

234. Соколов, С.А. Экстракция каротиноидов из растительного сырья субкритической водой / Соколов С.А., Катанаева Ю.А., Хомутова Е.В. // Донецкие чтения 2019: образование, наука, инновации, культура и вызовы современности: Материалы IV Междунар. науч. конф. (Донецк, 31 октября 2019 г.). – Донецк: Изд-во ДонНУ, 2019. – Т. 2.– С. 423.

235. Тарасевич, Б.Н. ИК спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы / Б.Н.Тарасевич. – Москва: МГУ, 2012. – 54 с.

236. Barna, L. Modeling and simulation of hydrocarbon mobility in soil–water and soil–supercritical carbon dioxide systems / Barna, L., Bayard, R., Blanchard, J.M., Gourdon, R., // Chemical Engineering Science. – 1998. – Vol. 53. – P. 639–649.

237. Ghoreishi, S.M. Subcritical water extraction of mannitol from olive leaves / S.M. Ghoreishi, R.G. Shahrestani, S.H. Ghaziaskar // Science Journal of Food Engineering. – 2008. – Vol. 80. – P. 735–740.

238. Knorr, R. Quantitative analysis of anti-inflammatory and radical scavenging triterpenoid esters in evening primrose oil / R. Knorr, M. Hamburger// J. Agric Food Chem. – 2004. – Vol. 52. – No 11. – P. 3319–3324.

239. Калашников А.Я. Физическая химия веществ при высоких давлениях: учеб. пособие для хим., хим.-технол. иметаллург. вузов. – Москва: Высш. шк., 1987. – 241с.

240. Лобышев, В.И. Вода как сенсор слабых воздействий физической и химической природы / В.И. Лобышев // Российский химический журнал. – 2007. – Т. 51. – № 1. – С. 107–113.

241. Декань А. А. Исследовательское оборудование для комплексной обработки пищевых продуктов высоким давлением и ультразвуком: дис. ...

канд. техн. наук : 05.18.12 / Декань Алексей Алексеевич ; Донец. нац. ун-т экономики и торговли им. М. Туган-Барановского. - Донецк, 2010. – 189 с.

242. Сукманов, В.А. Разработка экспериментального комплекса по определению физических характеристик продуктов, обработанных высоким давленым / В.А. Сукманов, С.А. Соколов, В.Л. Дебелый, Г.В. Букин // Сб. науч. тр. Луган. нац. аграр. ун-та. Сер. Техн. науки. – Луганск, 2005. – Вып. 49. – С. 274–282.

243. Фармакопейная статья: сайт. – URL: http://pharmacopoeia.ru/fs-2-1-0036-15-spirt-etilovyj-95-96/ (дата обращения 10.10.19). –Текс: электронный.

244. Guo, X.F. Extraction of pectin from navel orange peel assisted by ultra-high pressure, microwave or traditional heating: a comparison / X.F. Guo, D.M. Han, H. P. Xi, L. Rao, X.J. Liao, X.S. Hu, J.H. Wu // J. Carbohydrate Polymers. – 2012. Vol. 88. – No 2. – P. 441–448.

245. Chen, R. Effects of ultrahigh pressure extraction conditions on yields and antioxidant activity of ginsenoside from ginseng / R. Chen, F. Meng, S. Zhang, Z. Liu // J. Separation and Purification Technology. – 2009. – V66. P. 340–346.

246. Sanchez-Moreno C., Plaza L., de Ancos B., Cano M. P. Effect of combined treatments of high-pressure and natural additives on carotenoid extractability and antioxidant activity of tomato puree (Lycopersicum esculentum Mill.) [J]. Europe Food Research Technology, 2004, 219: 151-160.

247. Rudzinski, W. Theoretical description of the kinetics of solute adsorption at heterogeneous solid/solution interfaces: on the possibility of distinguishing between the diffusional and the surface reaction kinetics models / W. Rudzinski, W. Plazinski // Applied Surface Science. – 2007. – Vol. 253. – P. 5827– 5840.

248. Chatterjee, A. Multi-resistance kinetic models for biosorption of Cd by raw and immobilized citrus peels in batch and packed-bed columns / A. Chatterjee, S. Schiewer // Chemical Engineering Journal. – 2014. – Vol. 244. – P. 105–116.

249. Simonin, J. P. Intraparticle diffusion–adsorption model to describe liquid/solid adsorption kinetics / J. P. Simonin, J.Bouté // Revista Mexicana de Ingeniería Química. – 2016. –15. P. 161–173.

250. Meziane, S. Kinetic study of oil extraction from olive foot cake / S. Meziane, H. Kadi, O. Lamrous // Grasas y Aceites. – 2006. – Vol.57. – No 2. – P.175–179.

251. Meziane, S. Kinetics and thermodynamics of oil extraction from olive cake / S. Meziane, H. Kadi // Journal of the American Oil Chemists' Society. – 2008. – Vol. 85. – No 4. – P. 391–396.

252. Carrín, M.E. Mathematical modeling of vegetable oil solvent extraction in a multistage horizontal extractor / M.E. Carrín, G.H. Crapiste // Journal of Food Engineering. – 2008. – Vol.85. – No 3. – P. 418–425.

253. Baümler, E.R. Solvent extraction: kinetic study of major and minor compounds / E.R. Baümler, G.H. Crapiste, A.A. Carelli // Journal of the American Oil Chemists' Society. – 2010. –87. – No 12. – P.1489–1495.

254. Joo, C. G. Correlation of increased antioxidation with the phenolic compound and amino acids contents of Camellia sinensis leaf extracts following ultra high pressure extraction / C.G. Joo, K.H. Lee, C. Park // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. – 2012. – Vol.18. – No 2. – P. 623–628.

255. Plancken, I. V. Combined effect of high pressure and temperature on selected properties of egg white proteins / Plancken I. V., Loey A. V., Hendrickx M. E. // Innovative Food Science and Emerging Technologies. – 2005. – Vol. 6. – No 1. – P. 11–20.

256. Hartmann, C. Numerical simulation of convective and diffusive transport effects on a high-pressure-induced inactivation process / Hartmann C., Delgado A. // Biotechnology and Bioengineering. – 2002. – Vol. 79. – No 1. – P. 94–104

257. Rauh, C. Analysis of inhomogeneous thermofluid-dynamical processes in short time high pressure treatment of liquid foods / C. Rauh, A. Baars, A. Delgado // Proceedings of the 4th International Conference on High Pressure Bioscience and Biotechnology, Tsukuba, Japan. –2006. – S. l. – P. 186–191.

258. Соколов, С.А. Разработка экспресс-метода определения относительного содержания каротиноидов в плодах томата / Соколов С.А., Катанаева Ю.А., Севаторов Н.Н., Забродский В.В., Дроботько В.Ф.// Оборудование и технологии

пищевых производств: темат. сб. науч. трудов. – Донецк: ГО ВПО «ДонНУЭТ», 2017. – Вып. 1(34). – С.30-37.

259. Баришев, О.І. До питання визначення основних параметрів магнітно-стрічкового сепаратора для грузлих харчових продуктів / Баришев О.І., Катанаєва Ю.О., Чертаков В.Б. // Обладнання та технології харчових виробництв: темат. зб. наук. праць / М-во освіти та наукиУкраїни. – Донецьк, 2009. – Вип. 22. – С. 20–28.

260. Пат. 41762 Україна, МПК B03C 1/08. Магнітно-стрічковий сепаратор / О.І. Баришев, Ю.О. Катанаєва; заявник і власник Донецьк. нац. ун-т економіки і торгівлі ім. Михайла Туган-Барановського. – № u200814215 заявл. 10.12.2008; опубл. 10.06.2009, Бюл. № 11. – 4 с. : іл.

ПРИЛОЖЕНИЯ

УКРАЇНА UKRAINE

ПАТЕНТ

НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

№ 41762

МАГНІТНО-СТРІЧКОВИЙ СЕПАРАТОР

Видано відповідно до Закону України "Про охорону прав на винаходи і корисні моделі".

Зареєстровано в Державному реєстрі патентів України на корисні моделі **10.06.2009.**

Голова Державного департаменту інтелектуальної власності М.В. Паладій

Міністерство освіти і науки України * Державний департамент інтелектуальної власності * № 1

УКРАЇНА

(19) UA (11) 41762 (13) U

(51) МПК
B03C 1/08 (2009.01)

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ ВЛАСНОСТІ

ОПИС
ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

видається під відповідальність власника патенту

(54) МАГНІТНО-СТРІЧКОВИЙ СЕПАРАТОР

(21) u200814215
(22) 10.12.2008
(24) 10.06.2009
(46) 10.06.2009, Бюл.№ 11, 2009 р.
(72) БАРИШЕВ ОЛЕКСІЙ ІВАНОВИЧ, КАТАНАЄВА ЮЛІЯ ОЛЕКСАНДРІВНА
(73) ДОНЕЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ЕКОНОМІКИ І ТОРГІВЛІ ІМЕНІ МИХАЙЛА ТУГАН-БАРАНОВСЬКОГО
(57) Магнітно-стрічковий сепаратор, що складається зі стрічкового конвеєра, який оснащено вантажонесучою стрічкою, приводом, завантажувальним пристроєм, магнітним барабаном, який **відрізняється** тим, що додатково оснащено магнітним блоком, корпус якого виконано з антимагнітного матеріалу з розміщеними усередині його магнітопроводами П-подібної форми та плоских магнітів з великою коерцитивною силою, що виходять на кожен магнітопровід заданою полярністю, причому магнітний барабан виконано з магнітопроводами з опуклою вихідною поверхнею та плоскими магнітами, що контактують з магнітопроводами заданої полярності.

1

Корисна модель відноситься до пристроїв для сепарування харчових продуктів, тобто відділення з них металевих включень різних форм і розмірів, та може використовуватися в харчовій, агропромисловій, будівельній, хімічній, а також і в інших галузях промисловості.

Аналогом магнітно-стрічкового сепаратора можна вважати пристрій для відділення феромагнітних часток від немагнітних у суміші дрібнорозмелених речовин, що містить у собі основний конвеєр, що рухається, і має газопроникну основу, розділену на дві частини, повітряну розподільну камеру, лоток, що подає, та випускний лоток, один із яких служить для прийому феромагнітних часток. На відкритій ділянці є магніт (заявка № 50-25670, Японія, бюлетень патентів винаходів № 23 1975р.). Недоліками даного пристрою є складність конструкції, можливість забивання пір газопроникних основ, необхідність наявності пристроїв для подачі повітря, а наявність вібраційного екрана вимагає спеціальних пристроїв для регулювання частоти та амплітуди коливань у залежності від вантажу, що сепарується.

Прототипом можна вважати сепаратор із надпровідними магнітами, що містить у собі транспортер для змішаних часток, що мають різну магнітну сприйнятливість, над стрічкою і під нею розташовані надпотужні магніти, барабан у виді сітки, що обертається, установлений на осі та служить для зміни напряму руху стрічки. Продукт

2

віддаляється струменем стиснутого повітря або води (заявка 1459291, Великобританія, бюлетень № 4678, 1976 р.). Недоліками даного винаходу є складність і громіздкість конструкції, недостатньо зручне застосування її для видалення продукту із сітки за допомогою води або стиснутого повітря.

В основу корисної моделі поставлена задача створення магнітно-стрічкового сепаратора для відділення металовключень із грузлих харчових продуктів після їх обжарки, що використовуються для виготовлення рибоовочевих і м'ясоовочевих консервів.

Поставлена задача вирішується тим, що магнітний сепаратор для відділення металовключень із продукту, що складається зі стрічкового конвеєра, який оснащено вантажонесучою стрічкою, приводом, завантажувальним пристроєм, магнітним барабаном, згідно корисної моделі, додатково має магнітний блок, корпус якого виконано з антімагнітного матеріалу з розміщеними усередині його магнітопроводами П-образної форми та плоских магнітів з великою коерциативною силою, що виходять на кожен магнітопровід заданою полярністю, причому магнітний барабан виконано з магнітопроводами з опуклою вихідною поверхнею та плоскими магнітами, що контактують з магнітопроводами заданої полярності.

Маючи такі параметри магнітно-стрічкового сепаратора сепарування харчового продукту

(19) UA (11) 41762 (13) U

здійснюється під час його руху на стрічці над магнітним блоком, а потім на магнітному барабані.

Магнітна система влаштована таким чином, що магнітне поле, яке наводиться за рахунок чергування полюсів магнітів приводить до інтенсивного ворушіння металомагнітних часток, які прагнуть пересунутися через шар продукту до поверхні стрічки, на якій він утримується і де дія магнітного поля більш інтенсивна. На магнітному барабані (фіг. 4, 5), що виконує і функції пристрою, що натягує, проводиться розвантаження очищеного продукту в приймальну ємність. При цьому за рахунок хвилястого виконання барабана на ньому не утримуються навіть липкі частки продукту.

Магнітне поле барабана утримує металочастки на поверхні стрічки, яка рухається, і як тільки вона проходить магнітний барабан, дія магнітного поля припиняється і частки металу відриваються від стрічки і падають у спеціальну ємність. Для більш гарантованого їхнього відриву від стрічки, встановлюється спеціальний скребок, що остаточно очищає стрічку. У цьому випадку не потрібна зупинка магнітно-стрічкового сепаратора для очищення стрічки від металочасток.

Корисна модель пояснюється кресленнями, де на фіг. 1. показано магнітно-стрічковий сепаратор, на фіг. 2, 3 - магнітний блок, на фіг. 4, 5 - магнітний барабан (він виконує функції барабана, що натягує, для здійснення необхідного натягу стрічки).

Магнітно-стрічковий сепаратор фіг. 1. складається з опорної рами 1, приводу 2, завантажувального пристрою 3, стрічки 4, магнітного блоку 5, магнітного барабану 6(що натягує), приймальних ємностей 7 для харчового продукту та 8 для металевих включень, що витягаються з продукту. Магнітний блок (фіг. 2, 3) складається з антимагнітного корпуса 9, магнітопроводів П-образної форми 10, плоских магнітів 11 (феррито-барієвих 25 А або Nd-Fe-B - неодим-залізо-бор), ізолятора 12, притискної пластини 13, кріпильних деталей 14, заливки 15, що ізолює. Магнітний барабан (фіг. 4, 5) складається з осі 16, магнітопроводів 17, плоских магнітів 18, опорної антимагнітної втулки 19, ізоляторів 20, що фіксують, кріпильних гвинтів 21, двох підшипникових опор 23.

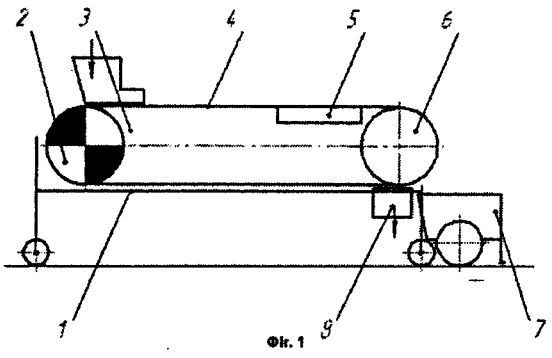
Магнітно-стрічковий сепаратор працює таким чином.

У завантажувальний пристрій 3 подається харчовий продукт для сепарування. Включається привід 2 сепаратора, стрічка 4 починає рухатися, а з завантажувального пристрою 3 подається на стрічку продукт. Товщина шару продукту залежить від в'язкості та щільності, та може регулюватися шибером на завантажувальному пристрої.

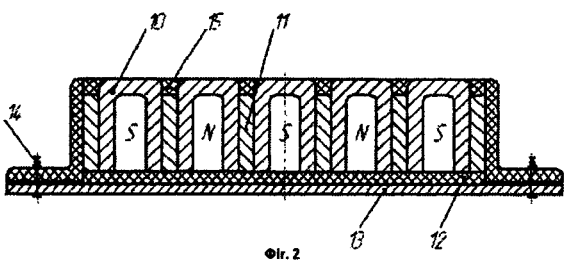
Продукт попадає в зону дії магнітного блоку. Величина магнітного поля залежить від конструкції магнітного блоку.

У пропонованій конструкції магнітопроводи 10 виконані П-образної форми, розміри котрого залежать від продукту, що сепарується. Кожен магнітопривід контактує з магнітами 11 однією полярності. Це, з однієї сторони, інтенсифікує магнітний потік і підсилює його, а з іншої сторони, змушує металовключення більш енергійно пересуватися до стрічки через продукт. Металочастки за рахунок зміни полярності магнітопроводів піддаються підвищеним силам, що проштовхують.

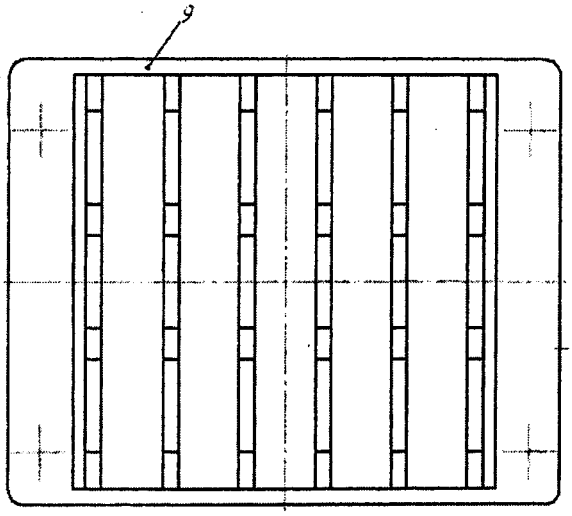
Магнітний сепаратор підвищує надійність витягу металомагнітних включень із грузлих обсмажених харчових продуктів, виключає налипання продукту на стрічку, що рухається, скорочує процес сепарації та можливість сполучати процес сепарування із процесом подачі готового харчового компонента на лінію консервації овочевих або м'ясоовочевих консервів.



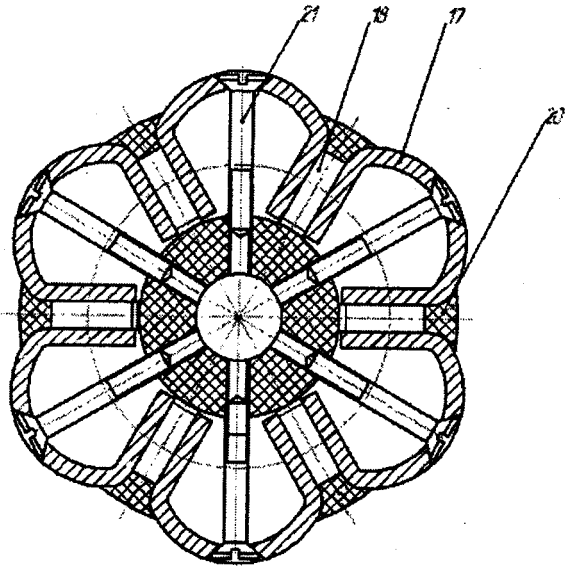
Фіг. 1



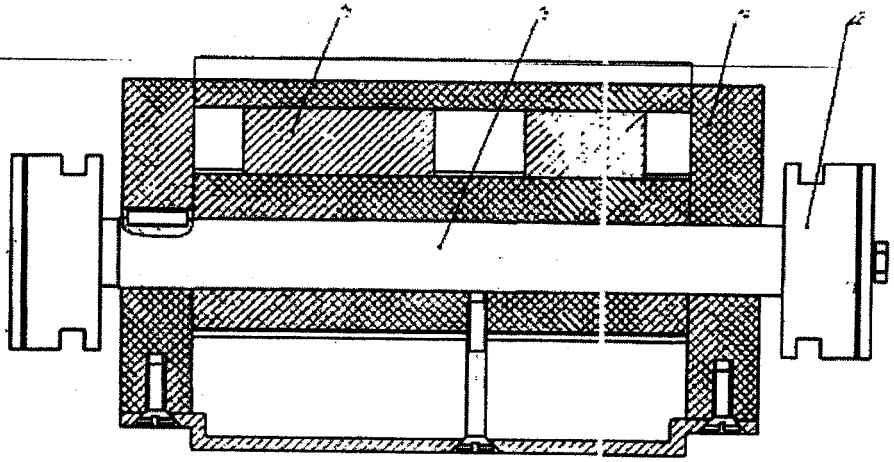
Фіг. 2



Фіг. 3



Фіг. 4



Фіг. 5

Комп'ютерна верстка Д. Шеверун Підписне Тираж 28 прим.

Міністерство освіти і науки України

Державний департамент інтелектуальної власності, вул. Урицького, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут промислової власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601

(11) **41762**

(19) **UA**

(51) **МПК**
B03C 1/08 **(2009.01)**

(21) Номер заявки: **u 2008 14215**

(22) Дата подання заявки: **10.12.2008**

(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: **10.06.2009**

(46) Дата публікації відомостей про видачу патенту та номер бюлетеня: **10.06.2009, Бюл. № 11**

(72) Винахідники:
Баришев Олексій Іванович (UA),
Катанаєва Юлія Олександрівна (UA)

(73) Власник:
ДОНЕЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ЕКОНОМІКИ І ТОРГІВЛІ ІМЕНІ МИХАЙЛА ТУГАН-БАРАНОВСЬКОГО,
вул.Щорса, 31, м.Донецьк, 83050

(54) Назва корисної моделі:

МАГНІТНО-СТРІЧКОВИЙ СЕПАРАТОР

(57) Формула корисної моделі:

Магнітно-стрічковий сепаратор, що складається зі стрічкового конвеєра, який оснащено вантажонесучою стрічкою, приводом, завантажувальним пристроєм, магнітним барабаном, який **відрізняється** тим, що додатково оснащено магнітним блоком, корпус якого виконано з антимагнітного матеріалу з розміщеними усередині його магнітопроводами П-подібної форми та плоских магнітів з великою коерцитивною силою, що виходять на кожен магнітопровід заданою полярністю, причому магнітний барабан виконано з магнітопроводами з опуклою вихідною поверхнею та плоскими магнітами, що контактують з магнітопроводами заданої полярності.

(11) **41762**

Пронумеровано, прошито металевими
люверсами та скріплено печаткою
2 арк.
10.06.2009

Міністерство освіти і науки України * Державний департамент інтелектуальної власності * № 1

Уповноважена особа

(підпис)

УКРАЇНА

(19) UA (11) 117916 (13) U

(51) МПК (2017.01)
G01N 33/02 (2006.01)
G01N 21/00
G01N 21/25 (2006.01)
G01J 3/46 (2006.01)

МІНІСТЕРСТВО ЕКОНОМІЧНОГО РОЗВИТКУ І ТОРГІВЛІ УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

(21) Номер заявки: **u 2017 01431**

(22) Дата подання заявки: **15.02.2017**

(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: **10.07.2017**

(46) Публікація відомостей про видачу патенту: **10.07.2017, Бюл.№ 13**

(72) Винахідник(и):
Гура Олександр Васильович (UA),
Соколов Сергій Анатолійович (UA),
Севаторов Микола Миколайович (UA),
Декань Олексій Олексійович (UA),
Катанаєва Юлія Олександрівна (UA),
Букіна Яна Геннадіївна (UA)

(73) Власник(и):
Гура Олександр Васильович,
вул. Маршала Тимошенка, 13, кв. 107, м. Київ, 04212 (UA),
Соколов Сергій Анатолійович,
мкр-н Лазурний, 28, кв. 26, м. Покровськ, 85000 (UA),
Севаторов Микола Миколайович,
вул. Пушкіна, 26, кв. 11, м. Київ, 02230 (UA),
Декань Олексій Олексійович,
вул. Леніна, 42, кв. 30, м. Селідово, 85400 (UA),
Катанаєва Юлія Олександрівна,
мкр-н Південний, 1, кв. 21, м. Курахове, 85612 (UA),
Букіна Яна Геннадіївна,
вул. Будівельників, 113, кв. 19, м. Маріуполь, 87548 (UA)

UA 117916 U

(54) ЕКСПРЕС-МЕТОД ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ КАРОТИНОЇДІВ У ПЛОДАХ ТОМАТУ

(57) Реферат:

Експрес-метод визначення вмісту каротиноїдів у плодах томату включає визначення кольоровості і комп'ютерну обробку. Здійснюють подрібнення плодів томату без шкурки та насіння до отримання однорідної маси, з якої формують плоскопаралельний шар проміж предметних скелець поляризаційного мікроскопа. З використанням пристрою механічного та оптичного спряження реєструють 10 мікрозображень різних полів зору зразка з їх подальшою комп'ютерною обробкою та розрахунком відносного вмісту каротиноїдів за допомогою автоматизованої системи аналізу мікрозображень.

Корисна модель належить до харчової та переробної промисловостей, фармакології, зокрема до способу визначення вмісту каротиноїдів у плодах томату.

Відомий спектрофотометричний метод визначення вмісту каротиноїдів у плодах томату [Жужа Є.Д. Розробка візуальних та спектрофотометричних методів визначення вмісту каротиноїдів та ступеня зрілості плодів томату, Автореф. Канд. Дисерт., Тираспіль. – 2013. - 25 с.], який може бути вибраний за прототип. Він включає аналіз зміни кольоровості поверхні плодів томату при дозріванні. Для визначення координат кольоровості (рівня красного, зеленого та синього) в кольорі плодів їх фотографують, а зображення обробляють за допомогою комп'ютера.

Недоліком цього способу є те, що він базується лише на аналізі спектральних кривих відбиття поверхні плодів томату. Однак, у шкурці томатів, крім каротиноїдів, також в достатній мірі присутній хлорофіл, смуга поглинання якого співпадає з смугою поглинання каротиноїдів, що призводить до значного зниження точності вимірювань.

В основу корисної моделі, що заявляється, поставлена задача створення експрес-методу визначення вмісту каротиноїдів у плодах томату шляхом комп'ютерного аналізу мікрозображень підготовлених зразків плодів томату, що дозволяє визначити плоди, найбільш придатні для подальшої обробки з метою отримання каротиноїдів. Таким чином значно скорочуються потенційні витрати на подальше виробництво різних продуктів, які містять у собі каротиноїди.

Поставлена задача вирішується за рахунок того, що експрес-метод визначення вмісту каротиноїдів у плодах томату, який включає визначення кольоровості та комп'ютерну обробку, згідно з корисною моделлю, включає подрібнення плода томату без шкурки та насіння до отримання однорідної маси, з якої формують плоскопаралельний шар проміж предметних скелець поляризаційного мікроскопа, та з використанням пристрою механічного та оптичного спряження реєструють 10 мікрозображень різних полів зору зразка з їх подальшою комп'ютерною обробкою та розрахунком відносного вмісту каротиноїдів за допомогою автоматизованої системи аналізу мікрозображень.

Приклад конкретного виконання.

Експрес-метод здійснюється таким чином. Зразки для вимірювань готують з м'якоті плода томата згідно з наведеною нижче методикою:

1. Виділену м'якоть з плода без шкурки та насіння ретельно подрібнюють до отримання однорідної маси.

2. З отриманої маси формують плоскопаралельний шар товщиною 0.07 мм між предметними скельцями поляризаційного мікроскопа "Полам Р-312".

3. За допомогою багатоканального фотоприймача цифрового фотоапарата "Canon EOS 700D" з використанням пристрою механічного і оптичного спряження реєструють 10 мікрозображень різних полів зору зразка.

4. Обробку мікрозображень і розрахунок відносного вмісту каротиноїдів проводять за допомогою розробленої автоматизованої системи аналізу растрових мікроскопічних зображень.

Оскільки підготовлені для вимірювань зразки являють собою однорідні полідисперсні багатофазні системи, мікрозображення яких є двовимірними розподілами колірного сигналу, що відображає фазовий склад і структуру пігментованих мікрооб'єктів в досліджуваному полі зору, то вимірюваною величиною є колір.

При аналізі мікрозображень вирішується задача виявлення і розділення окремих фаз в полі зору зразка і визначення їх відсоткового вмісту в межах кадру зображення розміром 12 мегапікселів. In vivo каротиноїди знаходяться в клітинах в асоціації з ліпідами, білками і на мікрозображеннях є пігментовані утворення, що складаються з мікрооб'єктів, що мають розгалужену межу розділу фаз.

На першому етапі обробки мікрозображень проводили фільтрацію зображень за кольором досліджуваної фази, пігментованої каротиноїдами. Для цього спочатку розкладали колір кожного пікселя цифрового зображення на значення трьох основних кольорів в колірній моделі RGB і визначали величину діапазону основних кольорів, відповідних кольорам вимірюваної фази. Далі проводили фільтрацію фаз на зображенні, в результаті якої тим пікселям, у яких значення трьох основних кольорів виходять за межі діапазону основних кольорів досліджуваної фази, привласнювали білий колір, а колір пікселів досліджуваної фази залишали без зміни. Отримане зображення переводили в відтінки сірого і три колірних складових прирівнювали до найбільшого з значень колірної схеми. В результаті модифікації методу вирівнювання значень колірних складових пікселя, зображення у відтінках сірого мають більшу контрастність, яка відіграє суттєву роль для подальшої обробки мікрозображень. Потім проводили бінаризацію отриманого зображення, що співпадає з досліджуваної фазою в межах одного поля зору.

На останньому етапі, використовуючи автоматизовану систему аналізу растрових мікроскопічних зображень, підраховували кількість чорних пікселів і визначали їх відсотковий вміст в межах кадру зображення.

Зміст забарвленої каротиноїдами м'якоті, розрахований по мікрозображенням одного поля зору зразка м'якоті плода томата при фокусуванні на ближньому, середньому і дальньому шарі, склав, відповідно, 64,62, 66,67 % і 64,63 %. Середньоквадратичне відхилення σ розраховували за формулою (1):

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}(x_i - \bar{x})^2} \text{ , (1)}$$

де n - кількість вимірювань, x_i - зміст забарвленої каротиноїдами м'якоті, знайдений в поточному вимірі, $\bar{x}$ - середньоарифметичний зміст забарвленої каротиноїдами м'якоті, визначений за результатами n вимірювань.

Результатом проведеного розрахунку є середньоарифметичний відносний вміст каротиноїдів.

Розроблений експрес-метод визначення відносного вмісту каротиноїдів у плодах томату є простим, дешевим, швидким та більш точним, ніж відомі.

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

Експрес-метод визначення вмісту каротиноїдів у плодах томату, що включає визначення кольоровості і комп'ютерну обробку, який **відрізняється** тим, що включає подрібнення плодів томату, яке здійснюється без шкурки та насіння до отримання однорідної маси, з якої формують плоскопаралельний шар проміж предметних скелець поляризаційного мікроскопа, та з використанням пристрою механічного та оптичного спряження реєструють 10 мікрозображень різних полів зору зразка з їх подальшою комп'ютерною обробкою та розрахунком відносного вмісту каротиноїдів за допомогою автоматизованої системи аналізу мікрозображень.

Комп'ютерна верстка М. Мацело

Міністерство економічного розвитку і торгівлі України, вул. М. Грушевського, 12/2, м. Київ, 01008, Україна

ДП "Український інститут інтелектуальної власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Результаты экспериментальных исследований по сушке томатных выжимок в конвективной сушилке с замкнутым циркуляционным контуром.

Таблица Б.1

Изменение влажности продукта в процессе сушки при температуре теплоносителя 50 °С

Время сушки τ/60, с	Температура теплоносителя 50 ^{0}С	
	М, г	W, %
0	72	90
10	56	63
20	44	53.3
30	36	46.2
40	31	41.6
50	25	41.2
60	24	30.2
70	22	29.6
80	21	23.4
90	20	22
110	18	20.4
120	17	19
130	16	18

Таблица Б.2

Изменение влажности продукта в процессе сушки при температуре теплоносителя 60 °С

Время сушки τ/60, с	Температура теплоносителя 50 ^{0}С	
	М, г	W, %
0	74	90
10	52	60
20	41	51.1
30	34	46.2
40	30	40.1
50	23	39.3
60	22	28.2
70	20	27.5
80	19	21.2
90	18	20.1
110	16	18.4
120	15	17
130	14	16

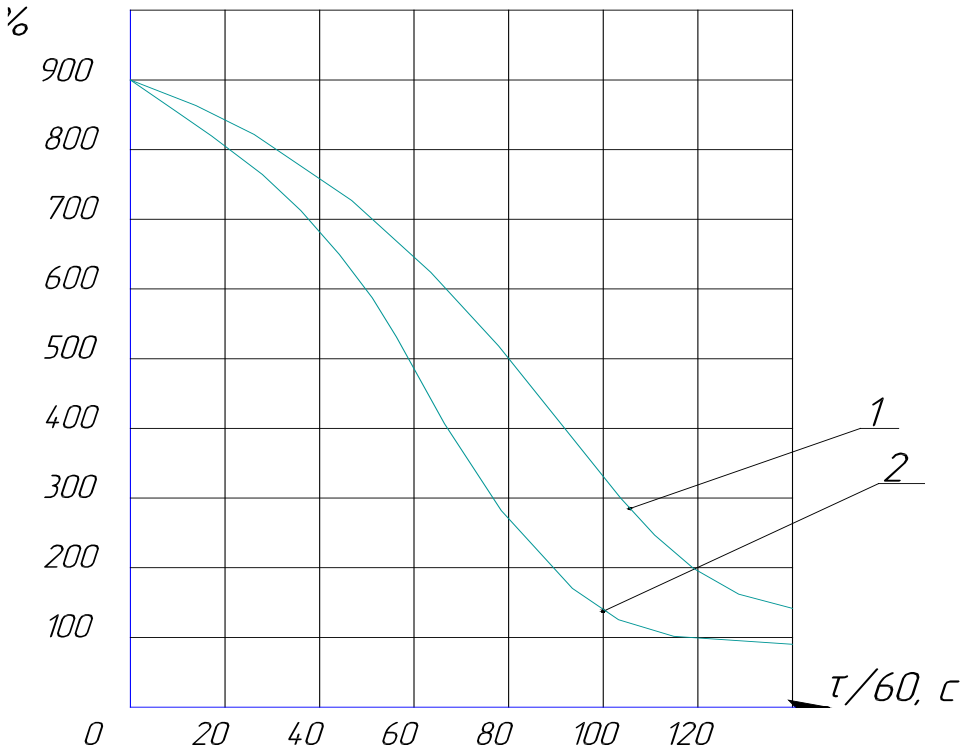


Рисунок Б.1 Кривые сушки томатных выжимок при конвективной сушке томатных выжимок 1- температура теплоносителя 50 ^{0}С; 2- температура теплоносителя 60 ^{0}С.

Таблица Б.3

Изменение влажности продукта в процессе сушки при температуре теплоносителя 50 °С в сушилке кипящего слоя.

Время сушки τ/60, с	Температура теплоносителя 50 ^{0}С	
	М, г	W, %
0	80	90
5	74.2	84.2
10	69.5	78.1
15	65	72
20	60.7	67.3
25	54.0	62.4
30	49.1	56.7

35	45.2	51
40	40.4	45
45	35.1	39.6
50	32	34
55	30.1	29.1
60	27.2	23.3
65	24	19.1
70	22	18
75	21	17
80	19	16

Таблица Б.4

Изменение влажности продукта в процессе сушки при температуре теплоносителя 60 °С в сушилке кипящего слоя.

Время сушки τ/60, с	Температура теплоносителя 60 ^{0}С	
	М, г	W, %
0	84	90
5	76	83.1
10	69.5	76.2
15	64.1	69
20	58.7	62.3
25	54.0	55.4
30	48.1	50.7
35	42.2	43
40	36.4	36

45	30.1	30.6
50	26.7	22
55	24	19
60	22.2	18.5
65	21.4	18
70	20	17.3
75	19	17
80	17	15

Таблица Б.5

Изменение влажности продукта в процессе сушки при температуре теплоносителя 70 °С в сушилке кипящего слоя.

Время сушки τ/60, с	Температура теплоносителя 70 ^{0}С	
	М, г	W, %
0	90	90
5	84	81.1
10	77.2	72.2
15	71.1	63.9
20	65.7	52.3
25	57	45.4
30	48.1	36.7
35	37.2	25.4
40	27	19
50	23	18.5
60	21	18.2

70	19	17.5
80	15	16

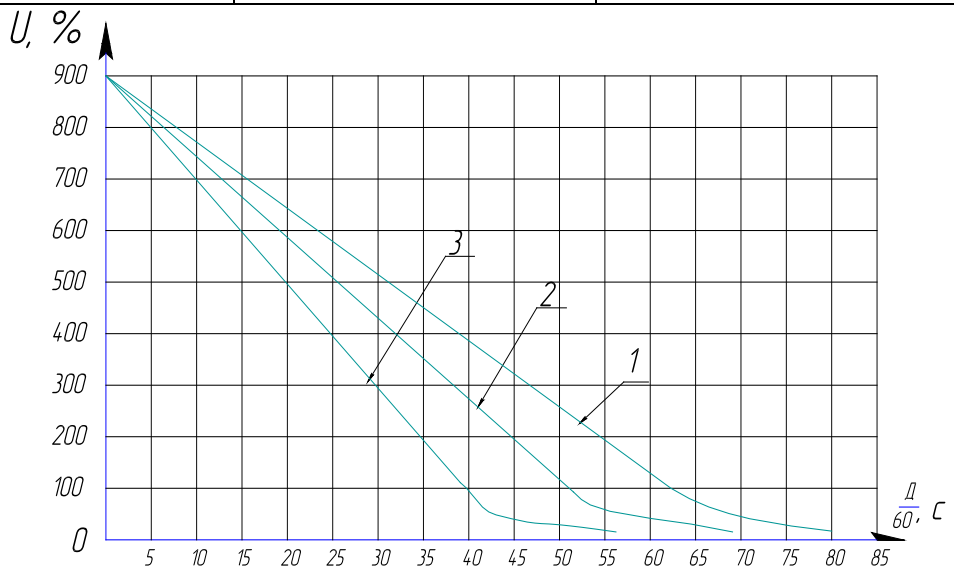


Рисунок Б.2 Зависимость кривых сушки томатных выжимок в сушилке кипящего слоя от температуры теплоносителя 1- температура теплоносителя 50 ^{0}С; 2- температура теплоносителя 60 ^{0}С; 2- температура теплоносителя 70 ^{0}С.

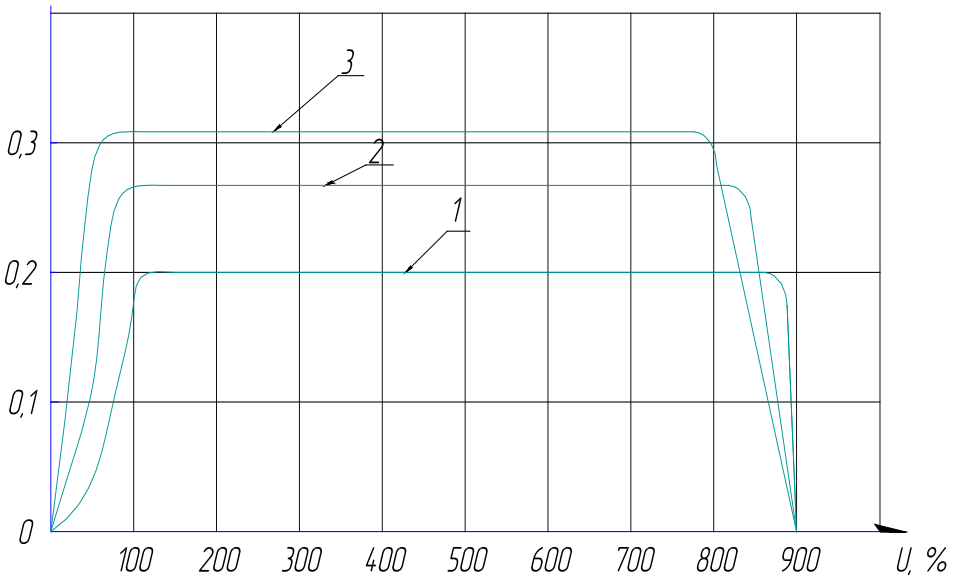


Рисунок Б.3 Зависимость кривых скорости сушки томатных выжимок в сушилке кипящего слоя от температуры теплоносителя 1- температура теплоносителя 50 ^{0}С; 2- температура теплоносителя 60 ^{0}С; 2- температура теплоносителя 70 ^{0}С.

ПРИЛОЖЕНИЕ Г

Проверка адекватности модели описывающий экспериментальную кривую экстрагирования каротиноидов при давлении 0,1 МПа и температуре 40°С

Таблица Г.1

num	Xi	Y(Xi)	Y-Yi	Zi
1	0	0	0	0
2	10	0.146	0.1448	-0.00117
3	20	0.252	0.2627	- 0.01066
4	30	0.305	0.2922	- 0.01282
5	40	0.308	0.3051	-0.00288
6	50	0.312	0.3123	0.000284
7	60	0.316	0.3168	0.000821
8	70	0.318	0.3199	0.001943
9	80	0.321	0.3222	0.001219
10	90	0.322	0.324	0.00195

Корректированный $R^2 = 0.998$;

Стандартная ошибка 0,0028

Критерий Фишера 406,12.

Результаты статистической обработки результатов экспериментов по экстрагированию высоким давлением

Formula:
y = a + b*(exp(c*x)-1)/c; a=-0.0056761425, b=0.068288759, c=-0.16262594
Fitted coefficients Value ± Interval with confidence bounds
(Lower limit, Upper limit) for confidence level 1.6771 :

a = -0.005676 ± 0.0558 (-0.0614 , 0.05012)
b = 0.06829 ± 0.02962 (0.03867 , 0.09791)
c = -0.1626 ± 0.07761 (-0.2402 , -0.08502)
Regression Statistics:
Fitted coefficients = 3
Degrees of freedom = 4
Summed square of residuals (SSE) = 0.001750
R-square = 0.986328
Adjusted R-square = 0.979491
Fit standard error = 0.020916
F-statistics = 144.279290

Confidence level = 0.950000
Highest residual = 0.024928

Formula:

y = a + b*(exp(c*x)-1)/c; a=-0.0054854794, b=0.078817501, c=-0.17079095

Fitted coefficients Value ± Interval with confidence bounds
(Lower limit, Upper limit) for confidence level -1.1180 :

a = -0.005485 ± 0.05145 (-0.05693 , 0.04596)
b = 0.07882 ± 0.02829 (0.05053 , 0.1071)
c = -0.1708 ± 0.06626 (-0.237 , -0.1045)

Regression Statistics:
Fitted coefficients = 3
Degrees of freedom = 4
Summed square of residuals (SSE) = 0.001478
R-square = 0.990536
Adjusted R-square = 0.985804
Fit standard error = 0.019225
F-statistics = 209.324488
Confidence level = 0.950000
Highest residual = 0.022440

Formula:

y = a + b*(exp(c*x)-1)/c; a=-0.00025071011, b=0.093858405, c=-0.20265553

Fitted coefficients Value ± Interval with confidence bounds
(Lower limit, Upper limit) for confidence level -1.6771 :

a = -0.0002507 ± 0.01953 (-0.01978 , 0.01928)
b = 0.09386 ± 0.01226 (0.08159 , 0.1061)
c = -0.2027 ± 0.02715 (-0.2298 , -0.1755)

Regression Statistics:
Fitted coefficients = 3
Degrees of freedom = 4
Summed square of residuals (SSE) = 0.000209
R-square = 0.998717
Adjusted R-square = 0.998075
Fit standard error = 0.007223
F-statistics = 1556.374873
Confidence level = 0.950000
Highest residual = 0.009806

Formula:

y = a + b*(exp(c*x)-1)/c; a=0.0038528556, b=0.11277623, c=-0.24974639

Fitted coefficients Value ± Interval with confidence bounds
(Lower limit, Upper limit) for confidence level -1.1180 :

a = 0.003853 ± 0.03988 (-0.03603 , 0.04373)
b = 0.1128 ± 0.03008 (0.08269 , 0.1429)
c = -0.2497 ± 0.06538 (-0.3151 , -0.1844)

Regression Statistics:

Fitted coefficients = 3
Degrees of freedom = 4
Summed square of residuals (SSE) = 0.000852
R-square = 0.994681
Adjusted R-square = 0.992021
Fit standard error = 0.014597
F-statistics = 373.984609
Confidence level = 0.950000
Highest residual = 0.016050

Formula:
y = a + b*(exp(c*x)-1)/c; a=0.002061948, b=0.12762138, c=-0.28095067

Fitted coefficients Value ± Interval with confidence bounds
(Lower limit, Upper limit) for confidence level 3.3541 :
a = 0.002062 ± 0.03149 (-0.02943 , 0.03355)
b = 0.1276 ± 0.02662 (0.101 , 0.1542)
c = -0.281 ± 0.05664 (-0.3376 , -0.2243)

Regression Statistics:
Fitted coefficients = 3
Degrees of freedom = 4
Summed square of residuals (SSE) = 0.000527
R-square = 0.996784
Adjusted R-square = 0.995175
Fit standard error = 0.011473
F-statistics = 619.814819
Confidence level = 0.950000
Highest residual = 0.017132

Министерство образования и науки
ДОНЕЦКОЙ НАРОДНОЙ РЕСПУБЛИКИ

Государственная организация высшего профессионального образования
«Донецкий национальный университет экономики и торговли
имени Михаила Туган-Барановского»

ул. Щорса 31, г. Донецк, 283050 Тел.:342-90-40 Факс: (062)304-83-16 Эл. почта:info@donnuet.education

29.09.2020г. №08.18/1172

на № _____ от _____

Диссертационный совет Д 01.025.02 на базе ГО ВПО «Донецкий национальный университет экономики и торговли имени Михаила Туган-Барановского»

СПРАВКА

о внедрении результатов исследований диссертационной работы Катанаевой Ю.А. на тему «Повышение эффективности процесса извлечения экстрактивных веществ из отходов томатного производства», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.18.12 – Процессы и аппараты пищевых производств

Результаты исследований, которые представлены в диссертационной работе Катанаевой Ю.А. «Повышение эффективности процесса извлечения экстрактивных веществ из отходов томатного производства», используются в учебном процессе при изложении дисциплин «Процессы и аппараты пищевых производств», «Технологическое оборудование пищевых производств в отрасли», «Физико-механические свойства сырья и готовой продукции», а также «Реология пищевых масс» для студентов технических специальностей.

Использование в учебном процессе результатов диссертационной работы Катанаевой Ю.А. является целесообразным для повышения уровня подготовки студентов в направлении более углубленного овладения материала по экстрагированию растительного сырья.

Первый проректор,
д.э.н., профессор Л.А. Омельянович

Общество с ограниченной ответственностью

«МСП ТЕРМ»

г. Донецк, пр.Павших Коммунаров, 102б, офис 305

тел./факс: 386-87-89

№ 1-11-9 от «11» сентября 2020 г.

В диссертационный совет Д 01.025.02
при ГО ВПО «Донецкий национальный
университет экономики и торговли
имени Михаила Туган-Барановского»

СПРАВКА

О внедрении результатов исследований диссертационной работы Катанаевой Юлии Александровны на тему «Повышение эффективности процесса извлечения экстрактивных веществ из отходов томатного производства», представленной на соискание учёной степени кандидата технических наук по специальности 05.18.12. Процессы и аппараты пищевых производств.

Выдана Катанаевой Юлии Александровне в том, что предприятие ООО «ТЕРМ» в своей деятельности готова использовать технические разработки принадлежащие автору диссертационного исследования «Повышение эффективности процесса извлечения экстрактивных веществ из отходов томатного производства». Рекомендации автора по использованию субкритической воды для получения водных экстрактов могут быть применены для разработки эффективных процессов экстрагирования целевых компонентов из сырья, перерабатываемого предприятием.

Директор Д.В. Дебелый

Министерство образования и науки
ДОНЕЦКОЙ НАРОДНОЙ РЕСПУБЛИКИ

Государственная организация высшего профессионального образования
«Донецкий национальный университет экономики и торговли
имени Михаила Туган-Барановского»

ул. Щорса 31, г. Донецк, 283050 Тел.:342-90-40 Факс: (062)304-83-16 Эл. почта:info@donnuet.education

29.09.2020г. №08.18/1172

на № _____ от _____

Диссертационный совет Д 01.025.02 на базе ГО ВПО «Донецкий национальный университет экономики и торговли имени Михаила Туган-Барановского»

СПРАВКА

о внедрении результатов исследований диссертационной работы Катанаевой Ю.А. на тему «Повышение эффективности процесса извлечения экстрактивных веществ из отходов томатного производства», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.18.12 – Процессы и аппараты пищевых производств

Результаты исследований, которые представлены в диссертационной работе Катанаевой Ю.А. «Повышение эффективности процесса извлечения экстрактивных веществ из отходов томатного производства», используются в учебном процессе при изложении дисциплин «Процессы и аппараты пищевых производств», «Технологическое оборудование пищевых производств в отрасли», «Физико-механические свойства сырья и готовой продукции», а также «Реология пищевых масс» для студентов технических специальностей.

Использование в учебном процессе результатов диссертационной работы Катанаевой Ю.А. является целесообразным для повышения уровня подготовки студентов в направлении более углубленного овладения материала по экстрагированию растительного сырья.

Первый проректор,
д.э.н., профессор Л.А. Омельянович

СОГЛАСОВАНО
Проректор
ДонНУЭТ
_____ Е.М. Азарян
"___" _____ 2019г.
М.П.

УТВЕРЖДЕНО
Директор ООО «Фирма «ВИ-ВА»
_____ В.И. Литвин
"___" _____ 2019г.
М.П.

АКТ ВНЕДРЕНИЯ
результатов научно-исследовательских, опытно-конструкторских и технологических работ в высших учебных заведениях

Заказчик ООО «Фирма «ВИ-ВА»
директор В.И. Литвин — наименование организации
Ф.И.О. руководителя организации
настоящим актом подтверждается, что результаты работы

Разработка системы авторегулирования температуры в камере высокого давления

выполненной **ГО ВПО «Донецкий национальный университет экономики и торговли имени Михаила Туган-Барановского»**

стоимость выполняемой работы **10000 руб.**

15.11.2019 – 20.12 .2019
сроки выполнения

внедрены **ООО «Фирма «ВИ-ВА»**

1. Вид внедренных результатов **Техническая документация**

2. Характеристика масштаба внедрения **Единичное внедрение**
уникальное, единичное, партии, массовое, серийное

3. Форма внедрения
Методика (метод) Инструкция

4. Новизна результатов научно-исследовательских работ Качественно новые
пионерские, принципиально новое, качественно новые, модификации

4.1.Показатели результативности, преимущество над аналогами
Увеличение точности измерения температуры, автоматизация и цифровая фиксация температурных параметров камер высокого давления
модернизации старых разработок

5. Опытно-промышленная проверка 20.12.2019, протокол №1
указать номер и дату актов испытания,

6. Внедрены:
- в промышленное производство — наименование предприятия, период
- в проектные работы — участок, цех, процесс

7. Годовой экономический эффект
- ожидаемый Не определялся тыс.руб.
от внедрения в проект тыс.руб.
%, цифрами и прописью

8. Удельная экономическая эффективность внедренных результатов тыс.руб.

9. Объем внедрения
что составляет _____ % от объема внедрения, положенного в основу расчета гарантированного экономического эффекта, рассчитанного по окончании НИР
(Эгар.= тыс. руб.)

10.Социальный и научно-технический эффект Социальный.
Повышение эффективности хозяйственной деятельности предприятий в современных экономических условиях, обоснование выбора стратегий экономического поведения предприятия с использованием антикризисных мероприятий.

От ДонНУЭТ
И.о. нач. НИЧ Н.Ю.Возиянова
Руководитель НИР
В.П. Головинов
Ответственный исполнитель Ю.А. Катанаева

От предприятия
Директор ООО «Фирма ВИ-ВА» В.И. Литвин

ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ
"ЗАВОД "АМПЛИТУДА"

83023, г. Донецк, ул. Ходаковского,1 Тел/факс: (062)297-45-02,
(062)302-82-31 E-mail: amplituda@gmail.com

Исх. № 1/6
от 12 июня 2020 г

В диссертационный совет Д 01.025.02
при ГО ВПО «Донецкий национальный
университет экономики и торговли
имени Михаила Туган-Барановского»

СПРАВКА

О внедрении результатов исследований диссертационной работы Катанаевой Юлии Александровны на тему «Повышение эффективности процесса извлечения экстрактивных веществ из отходов томатного производства», представленной на соискание учёной степени кандидата технических наук по специальности 05.18.12. Процессы и аппараты пищевых производств.

Выдана Катанаевой Юлии Александровне в том, что ООО «Завод Амплитуда» в своей деятельности использует технические разработки принадлежащие автору диссертационного исследования «Повышение эффективности процесса извлечения экстрактивных веществ из отходов томатного производства». Конструктивные решения по применению магнитных сепараторов на базе постоянных редкоземельных магнитов на основе сплава неодим-железо-бор, позволяет создавать принципиально новые конструкции магнитных устройств, работающих на встречных магнитных полях. Этот фактор особенно важен при создании конструкции подъемных магнитных устройств и сепараторов, разработка, производство и техническое обслуживание которых отвечает коммерческим интересам ООО «Завод Амплитуда».

ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ «ЗАВОД «АМПЛИТУДА» ДНР, г. ДОНЕЦК ИДЕНТ КОД 39138536

Директор Д.В. Дебелый