

На правах рукописи

ДЕМИНА Лариса Николаевна

**ПРОЦЕССЫ ЭКСТРАКЦИИ И СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ  
ОБОРУДОВАНИЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЭФИРНЫХ МАСЕЛ И  
ЭКСТРАКТОВ ИЗ БИОМАССЫ БЕРЕЗЫ И СМОРОДИНЫ**

Специальность 05.17.08 - Процессы и аппараты  
химических технологий

Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Томск - 2007

Работа выполнена на кафедре товароведения и экспертизы непродовольственных товаров, Красноярского государственного торгово-экономического института

Научный руководитель:  
доктор биологических наук, профессор Степень Роберт Александрович

Официальные оппоненты:  
доктор технических наук, профессор Коробочкин Валерий Васильевич  
доктор технических наук, профессор Волокитин Геннадий Георгиевич

Ведущая организация: Институт химии и химической технологии  
СО РАН, г. Красноярск

Защита диссертации состоится «    » 2007 г. в «    » ч, на заседании диссертационного совета Д 212.269.08 при Томском политехническом университете по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке Томского политехнического университета.

Автореферат разослан «    » 2007 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
кандидат технических наук, доцент

Петровская Т. С.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность исследований.** Использование биологически активных веществ в виде натуральных ингредиентов разнообразных композиций вызывает несомненный интерес во всем мире. При этом прослеживается четкая тенденция применения натуральных продуктов в разнообразных сферах производства, что весьма затруднительно без достаточного обеспечения сырьем, в том числе природными консервирующими и ароматизирующими добавками. Рыночные отношения и усиленный приток на российский рынок импортных товаров, включая и отдельные ингредиенты, выявил ограниченность отечественной сырьевой базы для производства пищевых, косметических и других средств. Наиболее оправданным решением вопроса является использование для этой цели местных ресурсов. Дешевым многотоннажным сырьем для выработки натуральных ингредиентов может служить биомасса древесных и кустарниковых растений, в частности, вегетативные органы березы повислой и смородины черной.

Организация производства товарных продуктов из биомассы березы и смородины является актуальной, так как в них содержатся фенольные, редуцирующие, дубильные вещества, витамины и эфирные масла, которые находят применение в качестве консервантов и ароматизаторов косметических средств и добавок в пищевые продукты. Для решения данной задачи необходимо провести исследование процессов экстракции сырья различными экстрагентами, с созданием соответствующих технологических линий и разработкой отдельных аппаратов.

Работа выполнена по плану НИР Красноярского государственного торгово-экономического института по теме «Формирование рынка конкурентоспособных товаров в Сибирском регионе».

**Цель работы** - совершенствование оборудования и разработка технологии для обеспечения процессов экстрагирования органических продуктов из биомассы березы и смородины.

**При проведении исследований решались основные задачи:**

- исследование процессов экстрагирования продуктов водой, с целью извлечения минеральных компонентов и определения содержания радиоактивных и токсичных веществ;
- исследование процессов водно-этанольного экстрагирования и оценка потребительских свойств продуктов;
- разработка конструкции установки для водно-спиртового экстрагирования листьев березы и смородины;
- определение выхода и исследование состава и свойств экстрактов, полученных экстрагированием сжиженным углекислым газом;
- исследование процесса гидродистилляции эфирных масел из почек березы и смородины, их свойств и антибактериальной активности;
- обоснование использования товарных продуктов и расчет экономической эффективности их производства.

### **Научная новизна работы:**

- установлено влияние основных технологических факторов на выход, состав и динамику выделения экстрактов и эфирных масел из вегетативных органов березы и смородины, их физико-химические показатели. Оптимальными параметрами проведения водно-этанольных процессов в режиме настаивания для листьев смородины являются температура 50 °С, концентрация этилового спирта 40 % и продолжительность экстракции 2,5 ч; при орошении для листьев березы – продолжительность 4ч, температура 78,4 °С, концентрация этанола в растворе 90 %;

- установлено, что совмещение элементов аппаратов Сокслета, Клевенджера при замене стекла на нержавеющую сталь и увеличению объема до 0,5 кг обеспечивает совмещение жидкой фазы экстракции с паровой, изменение режима экстрагирования без смены сырья, возможность фракционирования экстракта;

- установлен выход CO<sub>2</sub>-экстракта листьев березы – 2,54 %, смородины - 3,21% в течение 4 ч и их состав. Углекислотный экстракт листьев березы содержит 63 компонента, значительную часть которых составляют жирноалифатические соединения, алканы и алканолы; компоненты CO<sub>2</sub>-экстракта листьев смородины идентифицированы в большей мере, из 32 соединений установлена природа 19 веществ, где доминируют 1-трикозанол (25,6 %) и n-трикозан (13,2 %);

- установлено, что максимальный выход эфирного масла почек смородины (5,3-5,5 %), березы (7,2-7,5 %) обеспечивается продолжительностью отгонки 15–17 ч, с интенсивностью подачи пара 70 мл/мин на 1 кг сырья и температурой 115 °С.

### **Практическое значение и реализация результатов:**

Разработана и предложена технология переработки вегетативных органов березы и смородины, основанная на экстрагировании водных, водно-спиртовых и углекислотных продуктов и получении эфирных масел.

Разработана, сконструирована, выполнена и защищена патентом экстракционная установка, позволяющая экстрагировать сырье в режимах настаивания и орошения. Получены исходные данные для расчета аппарата экстрагирования растительного сырья.

Получены, исследованы и предложены для использования в кондитерском производстве - эфирное масло почек смородины (Телец, г. Томск); для косметических композиций, в качестве ароматизирующих и биологически активных добавок - CO<sub>2</sub>-экстракты листьев смородины и березы.

Парфюмерная оценка углекислотных экстрактов березы и смородины проведенная экспертами «Тереза Интер» (г. Москва) показала возможность их использования в качестве отдушек косметических и бытовых химических товаров. Углекислотные экстракты листьев березы и смородины внедрены на предприятии ОАО «Байкальская косметика» (г. Ангарск).

По результатам исследований получено 5 актов испытаний, акт о внедрении и патент на изобретение.

Результаты исследований использованы в учебном процессе.

**Апробация работы.** Основные результаты диссертации были доложены на конференциях:

- международных: «Потребительский рынок, качество и безопасность товаров и услуг» (Орел, 2002), «Торгово-экономические проблемы регионального бизнес-пространства» (Челябинск, 2003);

- всероссийских: «Агроэкология и устойчивое развитие регионов» (Красноярск, 2000), «Проблемы экологии и развития городов» (Красноярск, 2001), «Достижения науки и техники – развитию сибирских регионов» (Красноярск 2001, 2003), «Теория и практика коммерческой деятельности» (Красноярск, 2003), «Лесной и химический комплексы – проблемы и решения» (Красноярск, 2006);

- межрегиональных: «Теория и практика коммерческой деятельности» (Красноярск, 2000, 2001), «Региональные производители: их место на современном рынке товаров и услуг» (Красноярск, 2003);

- региональных: «Эколого-экономические проблемы Красноярского края» (Красноярск, 2000), «Непрерывное экологическое образование» (Красноярск, 2000, 2003, 2004);

- межвузовских: «Интеграция» (Красноярск, 2000), «Актуальные проблемы современной науки и пути их решения» (Красноярск, 2002, 2003), «Современное состояние экономики России; проблемы и перспективы» (Красноярск, 2003).

**Публикации.** Основные результаты диссертации опубликованы в 11 работах, включая патент.

**Объем и структура работы.** Диссертационная работа состоит из введения, 4 глав, общих выводов, приложения. Ее содержание изложено на 170 м. с. и включает в себя 39 таблиц и 30 рисунков и библиографию, состоящую из 170 наименований.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность темы диссертационной работы, ее вклад в комплексную переработку лиственной древесной зелени в условиях ограниченных лесных ресурсов, значимость получаемых продуктов в отечественной косметической промышленности.

**В первой главе** систематизированы сведения по содержанию и составу биомассы вегетативных органов березы повислой и смородины черной. Рассмотрены основные способы и аппаратура для их переработки, физико-химические, потребительские свойства и практическая значимость получаемой продукции, области ее применения, сформулированы решаемые в диссертации задачи.

**Вторая глава** посвящена объектам и методам исследования. Объектами исследования служили элементы древесной зелени, в основном листья и почки березы повислой и смородины черной, произрастающие на территории 3 лесокадастрового округа Красноярского края (Абанский, Ачинский, Богучанский, Иланский, Б-Муртинский, Емельяновский, Енисейский, Казачинский, Канский, Кодинский, Козульский, Таежинский, Тюхтетский районы). Исходя из средних запасов насаждений Центрального лесоэкономического района и соотношения элементов биомассы растений, оценены потенциальные ресурсы указанных элементов (листьев и почек). Полученные данные позволяют ориентироваться в возможности организации малых предприятий по производству получаемой товарной продукции в местных условиях.

Листья березы и смородины экстрагировали водой, водно-этанольными растворами и сжиженным углекислым газом. Эфирное масло из основных элементов древесной зелени выделяли методом гидродистилляции. Углекислотное экстрагирование осуществляли на полупромышленной установке СибГТУ. Для проведения водно-этанольной экстракции сконструирована и изготовлена установка, обеспечивающая выделение экстрактов в режимах орошения и настаивания. Отгонку эфирного масла проводили на установке, представляющей модифицированный аппарат Клевенджера с емкостью объемом для закладки сырья 5 л.

Помимо количественной оценки выхода и динамики, получаемые продукты по известным методикам для характеристики их потребительских свойств анализировали органолептическими, физико-химическими и биохимическими методами. При анализе экстрактов и эфирных масел определяли цвет, запах, плотность, показатель преломления и компонентный состав выделенных препаратов, а также их антибактериальную и цитотоксическую активность. При идентификации компонентов эфирных масел использовали хроматомасс-спектрометрический метод, минеральных элементов водных экстрактов – метод масс-спектропии с индукционно-связанной плазмой.

Анализ сырья и выделяемых продуктов проводили в 2-3-кратной повторности. Их результаты обрабатывали статистически с уровнем достоверности – 95 % с применением пакета программы Statistica 6,0.

Схема переработки сырья и методы исследования получаемых продуктов представлена на рисунке 1.

При проведении исследований с целью рационального использования местного растительного сырья (лиственных древесных отходов) и расширения ассортимента продукции ряда отраслей хозяйства изучались продукты экстрагирования листьев березы повислой и смородины черной водой, водно-этанольными растворами и сжиженным CO<sub>2</sub>. Кроме того, исследовались выделение и свойства эфирных масел почек этих растений, нашедших широкое применение в народной медицине.

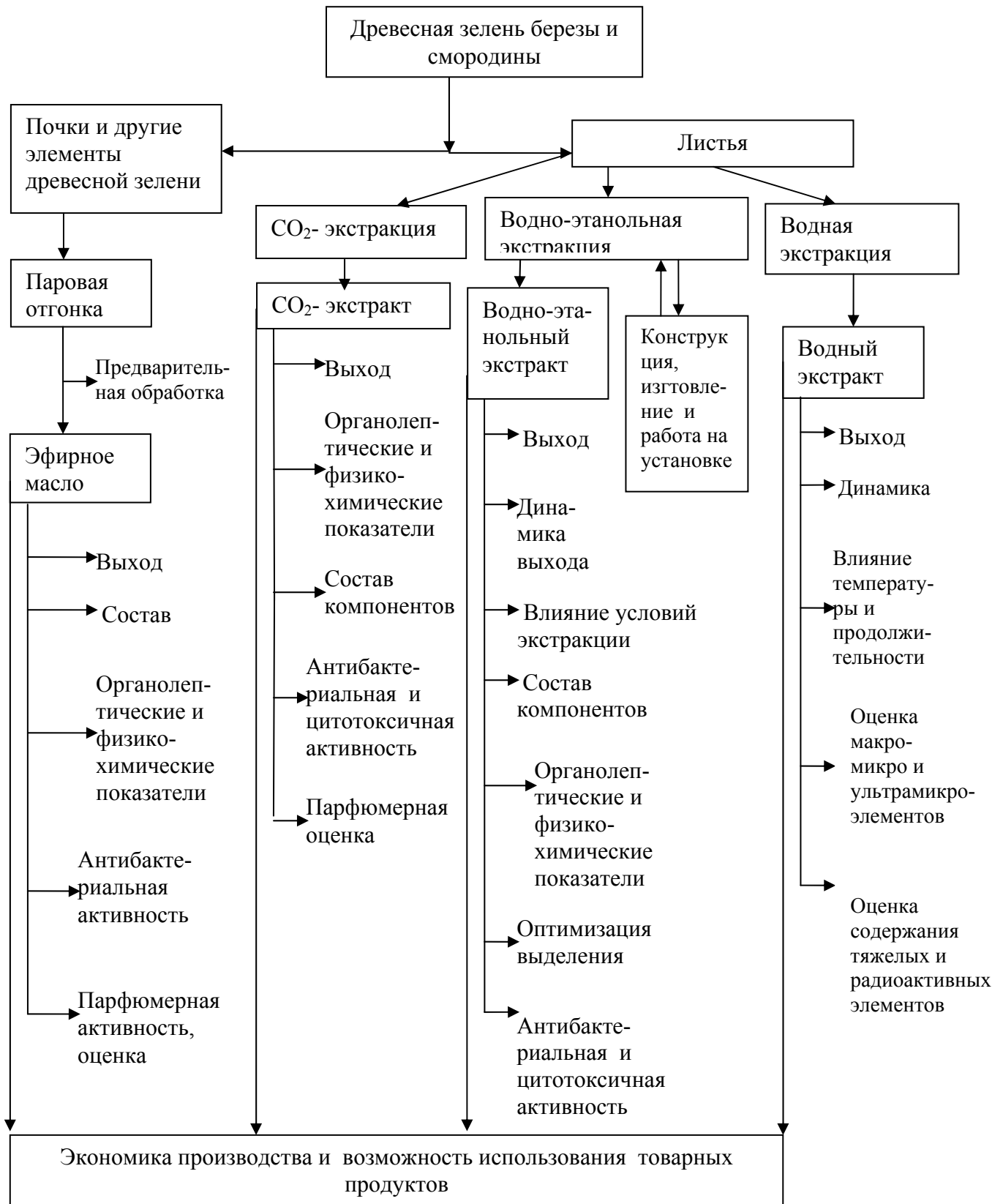


Рисунок 1 – Схема исследования процессов и продуктов переработки биомассы древесной зелени березы повислой и смородины черной обыкновенной

*В третьей главе* рассмотрены процессы экстрагирования продуктов водой, водно-спиртовыми растворами и сжиженной углекислотой из листьев, а также паровой отгонки эфирного масла из почек березы и смородины, дана характеристика физико-химических, потребительских свойств получаемых экстрактов, возможных областей применения.

*Экстрагирование листьев березы и смородины водой.* Основной целью водной экстракции листьев березы и смородины является извлечение их минеральных компонентов, востребованных при составлении косметических композиций. Органическая фракция экстрактов сырья в данном случае не представляла интереса. С учетом этого при проведении исследований при температурах 20, 50 и 90 °С по прошествии 1, 3, 5, 10 и 15 ч определяли общее содержание водорастворимых продуктов и вклад в них неорганических соединений.

Характер извлечения экстрактивных веществ водой из обоих видов сырья весьма близок. С увеличением продолжительности и повышением температуры возрастает как общий выход, так и доля минеральных веществ в нем. Причем интенсивность извлечения в значительной мере определяется температурой. Характер процесса логично объясняется интенсивностью поступления экстрактивных веществ из листьев в экстракт. В случае березы при 20 °С за 15 ч выделяется 75 % от их максимального содержания, при 50 °С – 83 % за 10 ч и при 90 °С - 93 % за 5 ч. Еще в большей мере зависит от температуры полнота выделения минеральных соединений. Их значения соответственно равны - 82, 91 и 93 %. Подобные данные получены и при водном экстрагировании продуктов из листьев смородины: соответственно их общий выход от максимума составляет 80, 98 и 99 %; зольных компонентов – 83, 90 и 89 %. С учетом продолжительности работы оборудования и энергетических затрат экстрагирование водой целесообразно проводить в течение 5 ч: из листьев смородины при 50 °С, березы – при 90 °С.

Важным аспектом изучения минерального состава экстрактов является оценка их соответствия требованиям нормативного допуска в СанПине 1.2.681-97, принятом для парфюмерно-косметической продукции, и загрязнения тяжелыми и радиоактивными элементами. Несоответствие требованиям этого документа исключает возможность использования местных сборов березы и смородины для разработки рецептур. По результатам анализов (среднее 2 измерений) рассчитано суммарное содержание макро-, микро- и ультрамикроэлементов ( $C_i$ ). В таблице 1 наряду с их значением для сравнения приведены соответствующие нормативные сведения по оптимальной ( $C_i^{opt}$ ) и предельно допустимой ( $C_i^{don}$ ) концентрации этих компонентов.



Таблица 1 – Характеристика фактической и нормативной концентрации элементов водных экстрактов березы и смородины косметического назначения

Ингредиенты	Фактическая		Нормативная	
	$C_i$ экстракта березы	$C_i$ экстракта смородины	$C_i^{norm}$	$C_i^{don}$
Макроэлементы (Na, Ca, Mg, K суммарно), г/л	11,4908	17,1491	6-8	18
Микроэлементы (суммарно), мг/л в том числе:	4,8565	4,0173	0,4	38
медь	0,9646	1,4152	0,11	5,1
цинк	2,8369	1,5501	0,12	2,1
железо	1,0549	1,0519	0,16	30,2
Ультрамикроэлементы, мг/л				
никель	0,5153	0,2350	0,002	20
кобальт	0,0639	0,0265	0,001	4

Результаты анализа показывают, что концентрация токсичных минеральных элементов в листьях березы и смородины местных сборов соответствует требованиям нормативных документов и экстракты могут быть использованы в питательных косметических композициях.

*Экстрагирование листьев березы и смородины водно-этанольными растворами.* Серьезное влияние на выход и состав экстрактивных веществ, в содержании которых отмечается сезонная динамика, оказывают концентрация этилового спирта и продолжительность процесса экстракции. Особый интерес среди экстрактивных веществ, необходимых для внедрения в косметические композиции, представляют в листьях березы дубильные и фенольные соединения, смородины – витамины Р и С.

Наибольшее количество дубильных веществ (7,8 %) в листьях березы найдено в начале вегетационного периода. Их вклад постепенно снижается и в сентябре достигает минимума (1,6 %). Содержание водорастворимых фенолов характеризуется максимумом в конце мая, низким уровнем до середины июля и позднелетним-осенним подъемом. Для листьев смородины максимальное количество Р-активных соединений отмечается соответственно в конце листопада, витамина С – в сентябре (264 мг%). С учетом этого сбор листьев березы целесообразно проводить в мае, листьев смородины - в конце августа-сентябре.

Результаты опытов показали, что при экстрагировании листьев смородины величина гидромодуля равна 6, березы – 8. При этих значениях концентрации экстрактивных веществ наиболее близки к оптимальным для косметических композиций.

Экстрагирование проводили на сконструированной установке в режимах настаивания и орошения. Процесс осуществляли в интервале температур от 20 до 90 °С, размере частиц 1-2 см и концентрации спирта 20–90 %. Наибольший выход получили при настаивании листьев смородины в течение 3 ч, березы – 4 ч; при орошении в обоих случаях - 4 ч. Влияние

температуры и концентрации этилового спирта на выход экстрактивных веществ при настаивании листьев смородины в течение 3 ч представлен в таблице 2.

Таблица 2 – Влияние концентрации этанола на выход экстрактивных веществ из листьев смородины при различных температурах

Концентрация этанола, %	Содержание экстрактивных веществ в экстрактах, %				
	20 °С	30 °С	40 °С	50 °С	60 °С
0	10,6 ± 0,2	11,9 ± 0,4	15,2 ± 0,2	18,1 ± 0,2	13,1 ± 0,6
20	18,1 ± 0,3	21,9 ± 0,7	25,2 ± 0,1	34,8 ± 0,6	24,1 ± 0,2
30	22,5 ± 0,6	25,8 ± 0,9	30,1 ± 0,4	40,1 ± 0,1	27,2 ± 0,9
40	26,8 ± 0,8	28,9 ± 0,5	33,2 ± 0,6	42,9 ± 0,4	31,5 ± 0,3
45	28,7 ± 0,4	30,8 ± 0,6	34,6 ± 0,2	44,5 ± 0,2	33,2 ± 0,6
50	30,2 ± 0,6	30,9 ± 0,3	35,2 ± 0,7	44,0 ± 0,3	34,1 ± 0,1
60	29,9 ± 0,5	31,1 ± 0,8	35,1 ± 0,2	43,0 ± 0,4	35,6 ± 0,9
75	29,7 ± 0,3	30,9 ± 0,2	34,9 ± 0,2	42,0 ± 0,2	37,2 ± 0,2
80	28,1 ± 0,6	30,2 ± 0,1	34,5 ± 0,9	40,4 ± 0,1	26,8 ± 0,1
90	24,2 ± 0,4	26,1 ± 0,9	32,0 ± 0,4	38,0 ± 0,5	25,1 ± 0,4

Сравнение данных показывает, что динамика выделения экстрактивных веществ из листьев смородины практически одинакова для всех исследованных температур. Их выход с повышением концентрации этанола вначале возрастает, достигая максимума в интервале 45-70 %, затем уменьшается. Наибольшее значение выхода (44,5 ± 0,2 %) отмечается при 50 °С. Подобным же образом происходит экстракция продуктов из листьев березы. Максимум их концентрации (28,6 ± 0,9 %) найден при настаивании сырья в 80-90 %-ых растворах этилового спирта.

Степень извлечения отдельных групп соединений растворами этанола разной концентрации определяли как доли первоначальной массы в листьях перешедшей в экстракт. Наибольшее количество редуцирующих веществ из листьев смородины извлекается при 30 и 75 % этанола при 50 и 90 °С. При 45 %-ом растворе этанола в экстракт переходит до 67,8 % аскорбиновой кислоты от ее наличия в листьях. Максимальный выход дубильных веществ у березы отмечается при 50 °С и 60 %-ой концентрации этанола – 71,2 % от исходного содержания. Характер извлечения Р-активных соединений от указанных параметров процесса подобен выделению дубильных веществ. При таких же условиях из листьев смородины извлекается 69,3 % их содержания.

При экстрагировании в режиме орошения извлечение экстрактивных веществ происходит при концентрации этанола в конденсате в интервале

75–90 % и составляет для листьев березы 24–32 % и смородины - 27–32 %. Основными компонентами экстрактов являются липофильные соединения: липиды, каротиноиды, хлорофиллы.

Важной задачей исследований является выявление технологических параметров, обеспечивающих оптимальный выход экстрактивных веществ при постоянном давлении. При их определении в основу эксперимента был положен план второго порядка – план Бокса с числом независимых переменных  $m = 3$ . Переменными факторами при настаивании листьев смородины выбраны:  $X_1$  - температура процесса в интервале варьирования 20–90 °С,  $X_2$  – концентрация спирта – 20-90 %,  $X_3$  - продолжительность процесса в пределах 1-4 ч. В качестве функции отклика  $Y_1$ - содержание суммарных экстрактивных веществ, % к абс. сухой массе. В результате математической обработки и исключения незначимых коэффициентов уравнение регрессии представляется в виде:

$$Y_1 = - 31.24 + 2.21X_1 + 2.29X_2 + 0.70X_3 - 0.01X_1^2 - 0.21X_2^2 + 0.0002X_3^2 + 0.25X_1X_2 - 0.07X_1X_3 + 0.06X_2X_3 \quad (1)$$

Полученные математические модели оказались адекватными изучаемым процессам при доверительной вероятности 95 % (по критерию Фишера).

Для дальнейшей оценки влияния технологических факторов на параметры оптимизации уравнение регрессии (1) преобразовано в виде:

$$Y_1 (X_1) = - 31.24 + 2.21X_1 - 0.01 X_1^2 \quad (2)$$

$$Y_1 (X_2) = - 31.24 + 2.29X_2 - 0.21X_2^2 \quad (3)$$

$$Y_1 (X_3) = - 31.24 + 0.70X_3 + 0.0002X_3^2 \quad (4)$$

Характер выделения экстрактивных веществ при повышении температуры процесса и концентрации этанола одинаков: сначала происходит увеличение его значения, а затем некоторое уменьшение. Полученные функции изучены на экстремум. Оптимальными параметрами процесса являются температура 50 °С, концентрация этилового спирта 40 % и продолжительность экстракции 2,5 ч.

При орошении листьев березы в течение 4 ч переменными параметрами являлись:  $X_1$ - температура процесса в интервале 78-91 °С,  $X_2$  – концентрация этанола в конденсате, 33-90 %,  $X_3$  – концентрация этанола в растворе, 5-90 %. В качестве функции взят выход суммарных экстрактивных веществ, % к а.с.м. Расчеты показывают, что данная зависимость удовлетворительно описывается уравнением регрессии 1-го порядка:

$$Y_2 = 270.89 - 2.90X_1 - 7.17X_2 - 10.50X_3 + 0.08X_1X_2 + 0.13X_1X_3 + 0.09X_2X_3 \quad (5)$$

Анализ математической модели показывает, что наибольшее влияние на выход экстрактивных веществ оказывают температура и концентрация этанола в конденсате. Оптимальными параметрами процесса экстракции являются: температура  $X_1 = 78,4$  °С, концентрация этанола в конденсате  $X_2 = 89,3$  %, концентрация этанола в растворе  $X_3 = 90$  %.

Выход экстрактивных веществ при оптимальных условиях в режиме орошения из листьев березы составляет 32,8 %, смородины при настаивании – 42,9 %. Характеристика их спиртовых экстрактов приведена в таблице 3.

Таблица 3 - Органолептические и физико-химические показатели и компонентный состав водно-спиртовых экстрактов березы и смородины

№ п/п	Показатели	Характеристика экстракта	
		березы	смородины
Органолептические показатели			
1.1	Внешний вид	Прозрачная жидкость	Прозрачная жидкость
1.2	Запах	Ярко выраженный, характерный для исходного сырья	Приятный, выраженный, характерный для исходного сырья
1.3	Интенсивность запаха	Сильная	Сильная
1.4	Цвет	Коричневый	Темно-коричневый
Физико-химические показатели			
2.1	Плотность, г/см <sup>3</sup>	0,960	0,913
2.2	Показатель преломления, n <sup>20</sup> <sub>d</sub>	1,3615	1,3543
Компонентный состав, %			
3.1	Клетчатка	13,9	10,4
3.2	Лигниноподобные вещества	27	18
3.3	Зольность	2,2	1,9
3.4	Эфирное масло	0,02	0,1
3.5	Смолистые вещества и жирные кислоты	11,3	7,3
3.6	Водорастворимые вещества в том числе:	22,1	38,2
3.7	- редуцирующие	7,2	9,3
3.8	- аскорбиновая кислота	1,6	2,4
3.9	Фенольные вещества	3,4	16,5
3.10	Дубильные вещества	8,6	1,2

Оба продукта богаты биологически активными соединениями, прежде всего смолистыми веществами и жирными кислотами, представляющими интерес для производства косметических композиций. В экстракте березы больше лигниноподобных и дубильных веществ, смородины – водорастворимых и фенольных соединений.

Учитывая возможность использования экстрактивных продуктов в косметических композициях в качестве консервантов, при проведении исследований определяли антибактериальную активность экстрактов. Найдено, что наиболее эффективным консервантом является водно-спиртовой экстракт из листьев смородины, снижающий численность микроорганизмов от 3 до 9 порядков. Для вычленения консервирующего действия этилового спирта проведен эксперимент, выявивший угнетение им клеточного роста на 1-2 порядка.

Исследование водно-спиртовых экстрактов листьев березы и смородины на цитотоксичность свидетельствует о том, что более щадящим действием в отношении клеточных культур обладает водно-спиртовой экстракт листьев смородины; экстракт из листьев березы характеризуется большим спектром воздействия.

### Экстрагирование листьев березы и смородины углекислым газом

Выход углекислотных экстрактов из листьев березы – 2,54 %, смородины - 3,21 %, что намного меньше массы водно-этанольных вытяжек. Определение их величины позволяет ориентировочно оценить потенциальные ресурсы этой продукции в лесах Центрального лесоэкономического района. Подсчеты показывают, что каждый гектар березовых древостоев может служить источником для выработки 30–37 кг углекислотного и 700 кг водно-этанольного экстракта; смородинников - соответственно до 7 и свыше 100 кг. Результаты анализа выделенных углекислотных экстрактов приведены в таблице 4.

Таблица 4 - Органолептические и физико-химические показатели углекислотных экстрактов листьев березы и смородины

№ п/п	Показатели	Характеристика экстракта	
		березы	смородины
Органолептические показатели			
1.1	Внешний вид	Маслянистая масса	Маслянистая масса
1.2	Запах	Ярко выраженный, характерный для исходного сырья, дегтя	Ярко выраженный, характерный для исходного сырья
1.3	Интенсивность запаха	Сильная	Сильная
1.4	Цвет	Черный	Темно-коричневый
1.5	Консистенция	Пастообразная	Пастообразная
Физико-химические показатели			
2.1	Плотность, г/см <sup>3</sup>	0,9560	0,9866
2.2	Показатель преломления, n <sup>20</sup> <sub>d</sub>	1,4628	1,1350
2.3	Кислотное число, мг/г	31,8	63,6
2.4	Эфирное число, мг/г	146,6	109,7

Для парфюмерно-косметических изделий более благоприятно использование березового экстракта. По сравнению со смородиновым в нем содержится меньше кислотных и больше жирных компонентов. Кроме того, экстракт листьев березы богаче эфирами, что предполагает его значительное антимикробное действие.

Приятный интенсивный запах указывает на возможность применения углекислотных экстрактов березы и смородины в качестве ароматических ингредиентов. При изучении возможности их использования как отдушек экспертами дегустационного совета ООО «Тереза Интер» (г. Москва) проведена парфюмерная оценка, показавшая высокие парфюмерные свойства экстрактов - 4,6 балла по пятибалльной шкале.

В составе углекислотного экстракта листьев березы отмечается 63 компонента с содержанием выше 0,25 %, значительная часть (около 40 %) которых идентифицирована. На алкены и их производные приходится более 6 %, монотерпеновые и кислородосодержащие соединения - 10,5 %. Среди последних преобладают борнилацетат, камфен и лимонен, суммарная

доля которых составляет до 70 % фракций. В экстракте найдены также сескви- и дитерпеноиды. Значительная доля  $\text{CO}_2$ -экстракта листьев березы относится к жирным алифатическим соединениям.

Из 32 соединений, найденных в составе  $\text{CO}_2$ -экстракта листьев смородины, установлена природа 19 веществ, с вкладом 83,6 %. Среди них преобладают, как и у березы, алифатические соединения, на которые приходится до 80 % общей суммы. В них доминируют два соединения - трикозанол (25,6 %) и н-трикозан (13,2 %).

Углекислотный экстракт листьев березы обладает существенной антибактериальной активностью. Под его действием на 6 порядков снижается активность бактериальных тест-штаммов *Staphylococcus aureus* 209-P. В тоже время  $\text{CO}_2$ -экстракт листьев смородины лишь незначительно сдерживает развитие бактерий. Весьма слабо также выражено действие обоих экстрактов на культуру грибов *Candida albicans* 620.

По цитотоксичности спиртовые надосадочные растворы, полученные из  $\text{CO}_2$ -экстрактов листьев березы и смородины, практически не отличаются между собой. Концентрации, вдвое снижающие количество клеток ( $\text{TC}_{50}$ ), для обоих образцов одинаковы (0,045 и 0,047 %). Модификация экстрактов перекисью водорода, проведенная для наблюдения за изменением их активности при хранении, показала некоторое увеличение цитотоксичности  $\text{CO}_2$ -экстракта листьев березы (0,11) и неизменность препарата смородины (0,05). Противовирусное действие углекислотных экстрактов не обнаружено.

#### *Эфирные масла древесной зелени березы и смородины и их свойства*

В состав вегетативных органов березы и смородины входят и эфирные масла, содержание которых определяется элементом этого органа и подвержено сезонной и возрастной изменчивости. Найдено, что их биомасса кроме почек весьма бедна терпеноидами (0,03-0,50 %) и лишь почки можно рассматривать в качестве сырья для получения эфирного масла. Эти элементы наиболее насыщены им в осенне-зимний период, когда его выход у березы составляет 6,1–6,9 %, смородины - 3,9-4,1 %. Минимальные запасы масла отмечаются в апреле. Возраст (20-60 лет) в меньшей мере сказывается на его вкладе. С его учетом средний выход масла составляет  $5,78 \pm 0,18$  %.

Динамика отгонки масла из почек березы и смородины при 100 и 120 °C показала, что характер кривых его выделения при разных температурах рабочего пара практически одинаков. При сравнительно быстрой отгонке в начальный период скорость выделения масла в дальнейшем, особенно на последних стадиях существенно снижается. Продолжительность отгонки эфирного масла из почек березы и смородины при 100 °C составляет 90 ч, при 120 °C – 30 ч. В производственных условиях такой режим нецелесообразен, что указывает на важность изыскания пути ее сокращения.

Общепринятыми способами снижения продолжительности процесса является измельчение сырья, повышение температуры и скорости подачи пара, предварительное хранение сырья и его кислотно-пероксидная обработка. Указанные приемы использованы для интенсификации выделения

эфирного масла из почек березы и смородины. Найдено, что при переработке пропущенных через решетку с диаметром отверстий 2 мм подвергнутых трехчасовой кислотно-пероксидной обработке хранившихся при комнатной температуре неделю почек и при скорости подачи пара с температурой 115 °С 70 мл/мин. на 1 кг сырья продолжительность отгонки сокращается до 15-17 ч. При этом выход масла из почек березы составляет 7,2-7,5 %, смородины – 5,3-5,5 %.

Были изучены органолептические и физико-химические показатели эфирных масел почек березы и смородины, их биоцидные свойства и компонентный состав. Высокая биоцидная активность указывает на возможность использования выделенных эфирных масел в качестве бактерио- и фунгистатических консервантов. Благодаря приятному интенсивному запаху данные продукты могут применяться в качестве ароматизаторов. В составе эфирного масла почек березы найдено свыше 40 компонентов. В нем преобладают  $\alpha$ -бетулилацетат (30,3 %) и кариофиллен (19,4 %). В сравнительно больших объемах там находятся гумулен (5,3 %), кариофилленоксид (7,2 %) и  $\alpha$ - и  $\beta$ -бетуленолы (3,8, 6,1 %). В составе масла почек смородины содержится 17 основных компонентов. Из них идентифицировано 11 веществ, на которые приходится 94,4 % от суммы (таблица 5).

Таблица 5 – Компонентный состав эфирного масла почек смородины

№	Наименование компонентов	Содержание, % от массы эфирного масла
1.	3-Карен	19,2
2.	Лимонен	2,4
3.	неидент.	0,6
4.	Ментон	2,0
5.	Пулегон	1,2
6.	неидент.	0,8
7.	неидент.	0,8
8.	неидент.	0,3
9.	неидент.	1,10
10.	$\delta$ -Элемен	35,4
11.	$\alpha$ -Копаен	0,8
12.	Кариофиллен	16,9
13.	$\gamma$ -Элемен	7,3
14.	Гумулен	2,1
15.	$\gamma$ -Муролен	6,8
16.	неидент.	2,0
17.	$\delta$ -Кадинен	0,5

Монотерпеновая фракция эфирного масла почек смородины составляет 24,7 %. Она представлена 4 компонентами, среди которых преобладает 3-карен (19,2 %). Следует отметить, что по компонентному составу эфирные масла почек березы и смородины отличаются от хвойных эфирных масел. В последних основой служат монотерпены и их кислородные производные, в почках березы – соединения на основе бетуленов, смородины – сесквитерпеноиды. Такое различие оставляет их практически вне

«конкуренции» как ингредиентов некоторых лекарственных, парфюмерных и косметических композиций.

*Четвертая глава* содержит технико-экономическую часть.

Предлагаемая в настоящей работе переработка сырья включает четыре направления. Из почек березы и смородины гидродистилляционным путем отгоняется эфирное масло. Образующиеся при этом жидкие и твердые отходы из-за их малого объема не утилизируются. Листья этих растений подвергаются водной, водно-спиртовой и углекислотной экстракции.

Экстрагирование сырья водой при комнатной температуре осуществляли при периодическом перемешивании в 30-литровой емкости с краном для слива экстракта. Углекислотные экстракты выделяли на пилотной экстракционной установке СибГТУ, где в качестве растворителя использовали жидкий диоксид углерода с давлением 80 атм. Водно-этанольное экстрагирование проводили в специально сконструированной, выполненной в металле и защищенной патентом установке (рисунок 2).

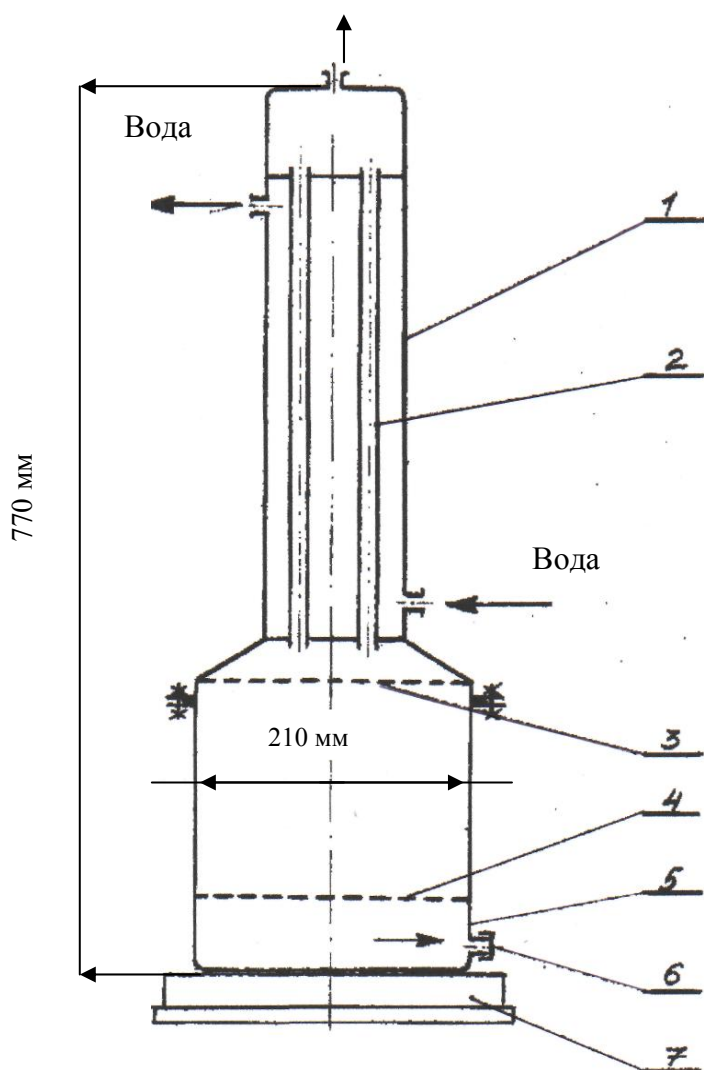


Рисунок 2 - Схема установки для экстракционной переработки растительного сырья

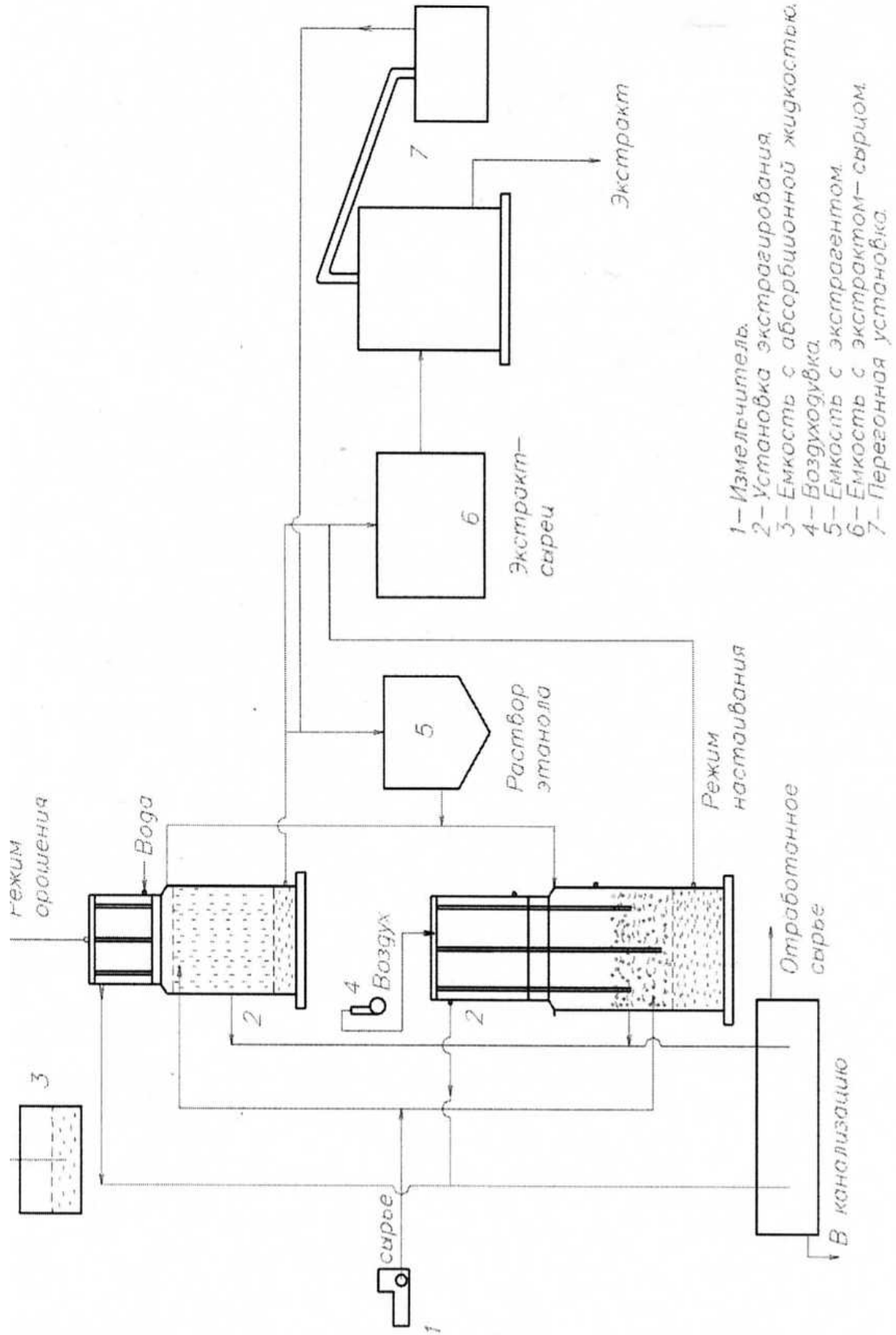
- 1 – крышка-холодильник;
- 2 – система охлаждения; 3,4 – сетки;
- 5 – камера; 6- штуцер; 7 – нагреватель

Основными элементами установки являются камера и крышка-холодильник, выполненные из нержавеющей стали. Камера, вверху которой располагается съемная сетка, представляет собой цилиндрическую емкость с фланцем для крепления с крышкой. Цилиндрическая часть крышки используется для конденсирования экстрагента. Установка может работать в двух режимах: настаивания и орошения. Схематично ее функционирование приведено на рисунке 3.

Усредненное и подготовленное соответствующим образом сырье размещается на нижней сетке с заданными размерами ячеек.

При подготовке к настаиванию в верхней части камеры убирается съемная сетка и нижние концы трубок крышки-холодильника соединяются с удлинителями, а ее верхний патрубок – с наконечником трубки, идущей от воздуходувки. Для сброса нагнетаемого ею воздуха камера соединяется с атмосферой, для чего с штуцера находящегося в ее верхней части, снимается заглушка.





- 1—Измельчитель.
- 2—Установка экстрагирования.
- 3—Емкость с абсорбционной жидкостью.
- 4—Воздуходувка.
- 5—Емкость с экстрагентом.
- 6—Емкость с экстрактом—сырцом.
- 7—Перегонная установка.

Рисунок 3 — Технологическая схема водно-этанольной экстракции.

При работе в режиме орошения сверху камеры устанавливается сетка, трубка от верха крышки-холодильника для возможного улавливания экстрагента соединяется с емкостью для адсорбционного раствора. Экстрагент нагревается до температуры кипения и через слой сырья, находящегося в камере, поступает в нижнюю часть крышки-холодильника, откуда по трубкам поднимается к ее верхней части, где происходит его дополнительная конденсация. Несконденсировавшиеся пары по трубке попадают в емкость с адсорбционным раствором и поглощаются им. Образующийся конденсат по трубкам крышки опускается на сетку камеры, благодаря наличию которой лучше распределяется по поверхности находящегося в камере сырья, и пройдя его, попадает в кубовую часть.

Отработанное сырье собирается, промывается от остатка этанола водой, применяемой в системе охлаждения установки, и потребляется для скармливания сельскохозяйственным животным или компостирования. Образующийся при обоих режимах экстракт-сырец собирается в емкость, откуда последовательно отправляется на перегонку. Отгоняемый этанол направляется в емкость для этанольного раствора, в котором «крепится» до нужной концентрации и самотеком поступает в камеру установки для экстрагирования. Доведенный до определенной концентрации экстракт является товарным продуктом.

В заключение рассмотрены экономические аспекты предприятия по переработке листьев и почек березы и смородины при его функционировании по предложенным направлениям: экстрагировании сырья водой, водно-спиртовыми растворами, углекислым газом и отгонке эфирного масла.

Организация малого производства, вырабатывающего экстракты и эфирное масло, рассматривается в виде самостоятельного предприятия. По проведенным расчетам на основные фонды и оборотные средства понадобится 127 тыс. руб., для чего можно взять банковский кредит в сумме 100 тыс. руб. под 15 % годовых.

В целом, предприятие располагает базовыми продуктами с ежегодным планируемым (основываясь на результатах опроса сотрудников Новосибирской фабрики ООО «Живая косметика Сибири») объемом переработки сырья и продаж продукции соответственно: 1 - водный экстракт листьев березы – 550 кг, 500 л; 2 - смородины – 330 кг, 500 л; 3 - водно-спиртовой при настаивании и орошении листьев березы – 880 кг, 200 л; 4 - водно-спиртовой при настаивании и орошении листьев смородины – 550 кг, 200 л; 5 - углекислотный экстракт листьев березы – 440 кг, 8 кг; 6 - смородины – 350 кг, 8 кг; 7 - эфирное масло почек березы – 15 кг, 1 кг; 8 - эфирное масло почек смородины - 20 кг, 1 кг.

Планируемые поступления денежных средств от продажи водных, водно-спиртовых, углекислотных экстрактов и эфирного масла найдены равными соответственно:  $30,0+200,0+160,0+75,0 = 465,0$  тыс. руб. Прямые издержки включают стоимость сырья, необходимого для производства,

составляющие 35,27 тыс. руб. с оплатой населению за 1 кг листьев березы по 3 руб., смородины - 5 руб., почек березы - 500 руб. и смородины – 800 руб. Фонд рабочего времени (2 чел.) оценивается в 4992 ч, с оплатой труда 120 тыс. руб. и единым социальным налогом со страхованием от несчастных случаев 33,6 тыс. руб. Общие издержки включают затраты: за воду для производства и охлаждения, канализацию, транспортные расходы, дрова для установки, реактивы (этиловый спирт, пероксид водорода, соляная кислота) и амортизацию оборудования. Сумма общих издержек найдена равной 95,67 тыс. руб.

Таблица 6 – Экономические показатели предприятия

Показатель	С кредитом	Без кредита
Объем реализации без НДС, тыс. руб.	394,07	394,07
Полная себестоимость, тыс. руб.	284,54	284,54
Прибыль от продаж, тыс. руб.	109,53	109,53
Плата за кредит, %	15	-
Налог на имущество, тыс. руб.	0,66	0,66
Прибыль до налогообложения, тыс. руб.	93,87	108,87
Налог на прибыль, тыс. руб.	22,53	26,13
Чистая прибыль, тыс. руб.	71,34	82,74
Рентабельность конечной деятельности, %	25	29
Нераспределенная прибыль, тыс. руб.	21,34	82,74
Инвестиционные затраты, тыс. руб.	27	127
Окупаемость, лет	1,27	1,53

Соотношение прибыли и размера инвестиций показывает, что срок окупаемости предприятия составляет 1,53 г., рентабельность – 29 %. При взятии кредита, срок окупаемости – 1,27 г. при рентабельности 25 %.

Эффективность малого предприятия может несколько возрасти при продаже отработанного сырья для кормовых целей или его компостировании. Транспортные расходы можно заметно сократить при объединенном транспортировании продукции. Важно также отметить, что организация малого предприятия способствует улучшению экологического и социального состояния района.

#### **Выводы:**

1. Разработанная технология переработки вегетативных органов березы повислой и смородины черной включает процессы отгонки паром из почек эфирного масла, процессы экстрагирования из их листьев водой, водно-этанольными растворами и сжиженным углекислым газом товарной продукции.

2. На выход экстрактивных веществ, при водном экстрагировании наибольшее влияние оказывают продолжительность процесса и температура. Целесообразно проводить экстрагирование в течение 5 ч: из листьев смородины при 50 °С, березы – при 90 °С.

3. Содержание токсичных элементов и радионуклидов в водных вытяжках из биомассы березы и смородины не превышает нормативного допуска. Рассчитанные значения суммарных концентраций макро-, микро- и ультрамикрорезультатов, показывают, что эти экстракты могут использоваться в составе питательных косметических композиций.

4. Факторами влияющими на процесс экстрагирования сырья водно-этанольными смесями являются: продолжительность процесса, температура и концентрация этанола в смеси. При этом на выход экстрактивных веществ влияет сезонное содержание биологических соединений в исходной биомассе.

5. Водно-спиртовой экстракт листьев березы содержит дубильные и лигниноподобные вещества, смородины - водорастворимые и фенольные, что позволяет применять их производства косметических средств.

6. Углекислотный экстракт листьев березы содержит 63 компонента, СО<sub>2</sub>-экстракт листьев смородины - 32 соединения, в обоих преобладают алифатические соединения, что позволяет их применять в качестве ароматизаторов. Данные результаты получены впервые.

7. При паровой отгонке наибольший выход эфирного масла, отмечается при переработке хранящихся в течение недели осенних почек, пропущенных через решетку с диаметром отверстий 2 мм и подвергнутых трехчасовой кислотно-пероксидной обработке. Результаты анализов указывают на возможность использования эфирных масел в качестве бактерио- и фунгистатических консервантов и ароматизаторов косметических композиций, а масла почек смородины - и ароматизатора хлебобулочных изделий.

8. Разработанная конструкция аппарата для экстрагирования сырья водно-этанольной смесью совмещает в себе элементы аппаратов Сокслета, Клевенджера, выполнена из нержавеющей стали, позволяет перерабатывать большой объем сырья и изменять режим экстрагирования, совмещать жидкую и паровую фазы экстракции, проводить фракционирование экстракта.

9. Применение предлагаемого оборудования обеспечивает эффективность организации малого предприятия по переработке листьев и почек березы и смородины, что подтверждается технико-экономическим обоснованием.

**Основное содержание диссертации опубликовано в следующих публикациях:**

1. Демина Л. Н. Проблемы развития косметического производства в Красноярском крае / Л. Н. Демина, Т.В. Клишина // Молодежь, наука – третье тысячелетие. Образование. Карьера. Занятость: сб. мат-лов межвуз. конкурса. – Красноярск: Фонд НТИ и ТДМ, 1999. – С. 95-99.

2. Демина Л. Н. Экологическая безопасность натуральных косметических кремовых композиций / Л. Н. Демина, В. Н. Паршикова, Р. А. Степень // Агрэкология и устойчивое развитие регионов: мат-лы II Всерос. научн. конф. студентов и молодых ученых. – Красноярск, КрасГАУ, 2000. – Ч. 2. – С. 58.
3. Демина Л. Н. Сибирский регион. Проблемы развития косметического производства / Л. Н. Демина, В.К. Меньшикова // Достижение науки и техники – развитию сибирских регионов: мат-лы III Всерос. научн.-практ. конф. с международным участием. – Красноярск: ИПЦ КГТУ, 2001. – Ч. I. – С. 225-226.
4. Демина Л. Н. Особенности товарного предложения средств по уходу за кожей лица отечественных производителей на потребительском рынке г. Красноярска / Л. Н. Демина, В. Н. Паршикова, Р. А. Степень // Потребительский рынок, качество и безопасность товаров и услуг: мат-лы II междунар. научн.-практ. конф. – Орел: ОрелГТУ, 2002. – С. 241-243.
5. Демина Л. Н. Перспективные направления применения экстрактивных веществ березы повислой (*Betula pendula* Roth) и смородины черной (*Ribes nigrum* L.) в косметических композициях / Л. Н. Демина, В. Н. Паршикова, Р. А. Степень // Торгово-экономические проблемы регионального бизнес-пространства: Сб. мат-лов междунар. научн.-практич. конф. – Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2003. – Т.2. – С. 133-135.
6. Демина Л. Н. Возможности получения отдушек из углекислотных экстрактов листьев *Betula pendula* Roth и *Ribes nigrum* L. / Л. Н. Демина, В. Н. Паршикова, Р. А. Степень // Достижения науки и техники – развитию сибирских регионов: мат-лы Всерос. научн.-практ. конф. - Красноярск: ИПЦ КГТУ, 2003. – С. 285-287.
7. L.N. Demina. The consumer market of cosmetic means in Krasnoyarsk / L.N. Demina // Современное состояние экономики России; проблемы и перспективы: Сб. тезисов V межвуз. научн.-практ. конф. студентов и аспирантов. – Красноярск: КГТЭИ, 2003. – С. 69-72.
8. Демина Л. Н. Использование углекислотных экстрактов растений как ароматизаторов косметических препаратов / Л. Н. Демина, В. Н. Паршикова, Р. А. Степень // Непрерывное экологическое образование: Сб. мат-лов 8-й межрегион. науч.-метод. конф. – Красноярск: СибГТУ, 2003. – С.267-268.
9. Демина Л. Н. Минеральный состав водных экстрактов листьев *Betula pendula* Roth, *Ribes nigrum* L. / Л. Н. Демина, В. Н. Паршикова, Р. А. Степень // Химия раст. сырья. - 2003. - № 4. – С. 57-60.
10. Паршикова В. Н. Состав и биоцидная активность углекислотного экстракта листьев *Betula pendula* Roth. / В. Н. Паршикова, Л. Н. Демина, Р. А. Степень // Изв. вузов. Химия и хим. технология. - 2006. - Т. 49, вып. 1. – С. 76-80.
11. Пат.2281135 Российская Федерация, МПК<sup>51</sup> B01D 11/02, F28D 1/053. Лабораторная установка для экстракции растительного сырья [Текст] / Паршикова В. Н., Степень Р. А., Демина Л. Н.; заявитель и патентообладатель Государственное образовательное учреждение высшего

профессионального образования «Красноярский государственный торгово-экономический институт». - № 2004123337; заявл. 28.07.2004.; опубл. 10.08.2006, Бюл. № 22. – 5с.: ил.