ОБЗОР НАУЧНЫХ РАБОТ ПО ТЕХНОЛОГИЯМ ЭКСТРАГИРОВАНИЯ БИОКОМПОНЕНТОВ ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ. СВЕРХКРИТИЧЕСКАЯ CO₂-ЭКСТРАКЦИЯ – ЭФФЕКТИВНЫЙ НОВЫЙ МЕТОД РЕШЕНИЯ ГЛОБАЛЬНОЙ ПРОБЛЕМЫ УТИЛИЗАЦИИ И КАЧЕСТВА РАСТИТЕЛЬНОГО И ОРГАНИЧЕСКОГО СЫРЬЯ.

Д.Старокадомский^{1,7}, А.Титенко², А.Камарали³, Куц В.¹, Малоштан С.¹, Бархолоенко В.¹, Кашуба О.¹, М.Решетник⁴, Старокадомская А.⁵, Диамант В.⁶, Шульга С.⁷, В.Гурин¹.

1 - Институт геохимии, минералогии и рудообразования им. М.П. Семененка, НАН Украины

2- Институт магнетизма НАН и Минобразования Украины

3 – ГО Центр Общественного Фармаконадзора, Киев

4 – Национальный Научный Природоведческий Музей НАН

5 – Институт Рыбной Промышленности Аграрной Академии Наук (НААН) Украины

6 – Институт Общей и Неорганической Химии НАН

7 – Институт Химии Поверхности им.акад.А.А.Чуйко, НАН

REVIEW OF SCIENTIFIC WORKS ON TECHNOLOGIES FOR EXTRACTION OF BIOCOMPONENTS FROM VEGETABLE RAW MATERIALS. SUPERCRITICAL CO₂ EXTRACTION IS AN EFFECTIVE NEW METHOD FOR SOLVING THE GLOBAL PROBLEM OF UTILIZATION AND QUALITY OF PLANT AND ORGANIC RAW MATERIALS.

D. Starokadomsky^{1,7}, A. Titenko², A.Kamarali³, Kuts V.¹, Maloshtan S.¹, Barkholenko V.¹, Kashuba O.¹, M. Reshetnik⁴, Starokadomskaya A.⁵, Diamant V.⁶, Shulga S.⁷, V. Gurin¹

1 - Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation named after M.P. Semenenko, NAS of Ukraine

2- Institute of Magnetism of the National Academy of Sciences and the Ministry of Education of Ukraine

3 - GO Center for Public Pharmacovigilance, Kiev

4 - National Scientific Natural History Museum of the National Academy of Sciences

5 - Institute of Fisheries Industry of the Agrarian Academy of Sciences (NAAS) of Ukraine

6 - Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences

7 - Institute of Surface Chemistry named after A.A. Chuiko, National Academy of Sciences

Аннотация. Представлен краткий обзор и оценка методов извлечения (экстракции) активных биоконпонентов из растительного сырья. Обзор содержит ряд таблиц и схем, облегчающих первичное восприятие данной темы. Показаны примеры стационарных и мобильных установок, разработанных в мире. Проанализированы перспективы метода Сверхкритической CO₂-экстракции, как наиболее эффективного для извлечения ценных биомедицинских компонентов. Показаны схемы и образцы применяемых CO₂-экстракторов. Представлены схемы и внешний вид разработанной нашим коллективом авторской экспериментальной установки для проведения экстракции сверхкритическим CO₂.

Abstract. A brief review and assessment of methods for the extraction (extraction) of active biocomponents from plant raw materials is presented. The overview contains a number of tables and diagrams to facilitate the initial perception of this topic. Examples of stationary and mobile installations developed in the world are shown. The prospects of the Supercritical CO₂-extraction method, as the most effective for the extraction of valuable biomedical components, have been analyzed. The schemes and samples of the used CO₂-extractors are shown. The schemes and external view of the author's experimental setup for extraction with supercritical CO₂ developed by our team are presented.

Ключевые слова: экстрагирование биоконпонентов, растительное сырье, органическое сырье.

Keywords: extraction of biocomponents, plant raw materials, organic raw materials.

1. Вступление. Общая информация о методах извлечения активных компонентов.

Выделение и экстракция соков и масел известны со времён появления человечества. Методам экстракции посвящено большое количество научной и патентно-коммерческой литературы [1-25]. Упрощённо их разделяют на традиционные и новые (перевые, инновационные и др) [1,2] (таб.1).

Таблица 1.

Методы выделения ценных компонентов из растительного сырья (с учётом [1-3, 22-27]).

	Традиционные		Особенности и недостатки метода
1	Холодное прессование	Мягкое прессование при норм.условиях.	Для цитрусовых и мягких легковыжимаемых растительных тканей

2	Горячее прессование	Прессование при 180+-20 оС, с фильтрацией	Для семян. Нагрев удаляет часть ценных свойств экстракта
3	Водно-паровая экстракция	Через сырьё пропускают пар, с которым уходят ценные вещества, впоследствии удаляемые декантацией.	Трудоемкий: для получения литра аром.масла требуются ≈100-1000 кг растительного сырья.
4	Водно-спиртовая экстракция.	Промывание сырья 60-80-процентным спиртовым раствором, с послед.сушкой.	часть нерастворимых в спирте ценных веществ остается в жмыхе. Необходимость оборотной утилизации спирта.
5	Масляная экстракция.	Растворение в нагретом растительном масле.	Нестойкость свойств экстрактов, деструкция ряда ценных компонентов.
6	Экстракция растворителями	Выделение спиртовыми, эфирными, углеводородными р-лями восков и масел, которые затем разделяются другими р-лями и испарением.	для особо нежных - жасмина, розы, цветков апельсина.
	Новые		
7	Микроволновая вакуум-сушка	Обработка растительного сырья методом вакуум-СВЧ.	Нет стадии передачи тепла от нагревателя: нагрев идёт микроволнами. Используется при производстве БАДов.
8	Холодная вакуум-сублимационная сушка.	Удаление влаги при 5°С и давлении, «тройной точки» воды, с посл.досушкой.	сохраняются витамины, ферменты, экстрактивные вещества, вкус, запах.
9	Докритическая газо-экстракция.	Экстракция газами (CO ₂ и другими)	
10	Электрофизические методы \7\	Извлечение кстрактивных веществ из маслячных материалов, сопровождаемых обработкой импульсным электрическим полем	Плюс - в нетепловой и энергоэффективной обработке сырья высоковольтными импульсами короткой длительности и возможности разрушения целостности поверхности мембран растительных клеток
11	Криодробление и сверхкритическая (CO ₂ -)экстракция.	Дробление сырья до пудры , в среде жидкого азота (-196°С). Затем экстракция сжатым CO ₂ углекислый газ под давлением при комн.темп.(30°С).	позволяет полностью сохранять полезные свойства компонентов растительного сырья

Рис.1. Способы переработки сырья и их применение, согласно Касьянову [21].

Каждый из способов извлечения сейчас имеет свою историю и потребителя, что хорошо иллюстрируется рис.1 [21]. Рассмотрим вкратце существующие методы.

1. Холодное прессование можно считать одним из самых старых и проверенных методов. Применялся он ещё в древних цивилизациях. И с тех пор поменялись разве что материалы вспомогательных деталей (пластиковые и хромированные вместо деревянных). Вряд ли этот метод когда-то уйдёт в прошлое – он очень эффективен для легко-выжимаемых растительных продуктов.

2. Горячее прессование также остается применяемым методом в промышленности.

3. Водно-паровая экстракция до сих пор считается простейшим и эффективным методом. По Касьянову [22], «дистилляция летучих компонентов с (100 °C) позволяет извлекать из растительного сырья вещества со сравнительно низкой температурой кипения (150–250 °C). К достоинствам способа паровой перегонки относится доступность его осуществления даже в полевых условиях и низкая себестоимость производства эфирных масел. Но при высокой температуре отгонки летучих веществ происходит денатурация и видоизменение ряда ценных компонентов. Кроме того, некоторые эфирные масла требуют рафинации из-за присутствия продуктов разложения». Как вариант - вакуумная дистилляция, более прогрессивная по сравнению с обычной атмосферной, используется для рафинации сырых масел [22].

5. Экстракция маслами. Актуальна по сей день, что подтверждается появлением все новых патентов по данной теме [3]. Экстракционный способ извлечения масел из масличного сырья может применяться в чистом виде (например из соевого сырья), но чаще (для высокомасличных) - в комбинации с форпрессованием. Прямая экстракция высокомасличных культур затруднена вследствие высокой слеживаемости таких материалов после их измельчения. При комбинировании экстракционного способа с форпрессованием на первом этапе извлекается до 80–85 % масла, что облегчает проведение второго этапа — экстрагирования. Конечными продуктами экстракции являются масло и обезжиренный материал — шрот [2,3].

6. Экстракция растворителями зависит от их полярности. Как известно [2], по полярности растворители подразделяются на низкополярные ($\epsilon = 0,12$), среднеполярные ($\epsilon = 12,50$) и высокополярные ($\epsilon > 50$). И почти все растительные масла хорошо растворяются в неполярных растворителях (гексане, бензине, бензоле, дихлорэтаноле и др.). Полярные растворители (метанол, этанол, изопропанол) при комнатной температуре смешиваются с маслами в ограниченных количествах, при нагревании растворимость масел в них увеличивается [2]. Хуже всего растворяется касторовое масло (из-за наличия фрагментов рицинолевой кислоты): при комнатной температуре оно растворимо лишь в метаноле и этаноле, и плохо растворимо в бензине (с которыми хорошо смешивается лишь при нагревании). В практике экстракции растительных масел наибольшее распространение получили алифатические углеводороды и, в частности, экстракционные бензины [2].

Для растворимости важен параметр диэлектрической проницаемости. У масел он как правило равен $3 \pm 0,2$. Диэлектрическая же проницаемость бензинов примерно равна 2, поэтому они имеют высокое сродство к большинству растительных масел [2]. Например, при использовании гидрофильных растворителей (ацетон, глицерин, этанол) получают экстракты, растворимые в воде, но содержащие значительное количество красящих и других нежелательных веществ. Гидрофобные растворители (гексан, дихлорэтан, CCl_4 , ...) лучше извлекают жироподобные вещества, но не углеводы, смолы, камеди [22].

Недостатки экстракции растворителями очевидны и неустраняемы: пожароопасность, экотоксичность (большинства растворителей), потеря качества экстрактов при отгонке растворителя [21,22]. Главный же недостаток – экстракция растворителями не всегда обеспечивает достаточно полное извлечение из сырья ароматических и вкусовых веществ [17].

Достоинства новых методов позволяют улучшать количество или качество экстрагентов.

7. Микроволновая сушка даёт объёмный (а не поверхностный как в большинстве методов) разогрев смеси .

9. До-критическая экстракция. Недостатки экстракции растворителями устраняются при экстракции из растительного сырья сжиженными газами — бутаном, пропаном, жидким диоксидом углерода, хладонами и др. [17, 26]. Это и обуславливает популярность методов до-критической экстракции газами (№9 в таб.1).

Согласно Малашенко [17], известные экстракционные установки периодического и непрерывного действия работают при давлении, близком к атмосферному, используя в качестве растворителя углеводороды, спирты, эфиры, кетоны и т.д. Но экстракция указанными органическими растворителями не всегда обеспечивает достаточно полное извлечение из сырья ароматических и вкусовых веществ. Кроме того, при отгонке растворителя разрушаются термолабильные вещества экстрактов. Эти недостатки в значительно меньшей мере отсутствуют у способов экстракции ароматических компонентов из растительного сырья сжиженными газами — бутаном, пропаном, жидким диоксидом углерода, хладонами и др [18].

10. Метод обработки импульсным электрическим полем, преимущества которого заключаются в нетепловой и энергоэффективной обработке сырья короткими высоковольтными импульсами и возможности разрушения целостности поверхности мембран растительных клеток, пока не нашел широкого распространения в обработке маслянистых материалов, вследствие недостаточно

изученных механизмов переноса массы, энергетических расчетов и электрических параметров обрабатываемой среды. Тем не менее, именно ему посвящена недавняя диссертация Шорсткого [7], выполненная кстати на мощностях “Institute of Materials Research and Engineering” (Сингапур). Согласно [7], для эффективного извлечения масла в промышленных объемах необходима разработка «узла непрерывной обработки с учетом электрических характеристик материала и протекающих по нему веществ (растворитель с маслянистым материалом) при учете .. аналитических и экспериментальных исследований».

2. Метод сверхкритической экстракции (СКЭ).

Криодробление\сверхкритическая экстракция - новейшая технология позволила получать экстракты, основными характеристиками которых являются чистота, отсутствие растворителей и сохранение действующих начал растений, что стало безусловным качественным превосходством над традиционными экстракционными процессами [1].

По определению [27], СКЭ имеет место при критической точке (достигаемой при спецкомбинации температуры и давления), когда формируется гомогенная фаза со свойствами жидкости и газа одновременно. Благодаря низкой вязкости (как у газа), сверхкритическая жидкость способна хорошо экстрагировать любые компоненты с высоким КПД.

Сверх-критическая экстракция как метод развилась в последние 20-30 лет, на смену традиционным методам, в том числе и обычной CO_2 -экстракции [22]. Согласно [22], в некоторых видах растительного сырья ценные компоненты содержатся в небольшом количестве (1—3 % от абсолютно сухой массы) и весьма трудно отделяются от природной матрицы. К такому сырью прежде всего относятся пряно*ароматические, эфиромасличные и лекарственные растения.

Этот новый метод находится в стадии формирования. Согласно [22], способ извлечения ценных компонентов из сырья жидким CO_2 в докритическом состоянии (критическая точка $P=7,4$ МПа, $t=31,1^\circ\text{C}$), главным достоинством имеет эко-чистоту, селективность, отсутствие остаточного растворителя, пожаро- и взрывобезопасность, химинертность (без катализатора), высокая диффузия, низкие вязкость и поверхностное натяжение. А также - общедоступность и низкая стоимость собственно диоксида углерода. Важное достоинство – возможность одностадийного получения ценнейших компонентов, которые другими методами не извлекаются – или извлекаются затратно и многостадийно (например при гидродистилляции [4]). Правда, достоинства пока компенсируются немобильностью большинства производственных установок. Так, оборудование здесь довольно громоздкое и дорогое – а нужно мобильное (для перемещений к месту выращивания сырья).

Хороший (хотя и явно неполный) обзор этой проблемы сделали учёные Казанского ГТУ – Сошин, Мазанов, ..., Гумеров [4]. Ссылаясь на книгу Мартинеса [8] и ряд других источников, они констатируют большое количество исследовательских работ в области экстракции из растений. Однако есть проблемы в логистике – поскольку в странах с богатой сырьевой базой отсутствует инфраструктура, зато «присутствуют»

большие расстояния \4\.

Разрешению данных проблем посвящены разделы ряда диссертаций и научных работ \7-10\.

Отличное сравнение методов до- и сверхкритической экстракции сделано в таблице работы \22\, которую мы приводим без изменений (рис.Б). Из неё видно, что именно метод СКЭ позволяет извлекать труднодоступные ценнейшие компоненты (воски, аминокислоты, белки и др). Причем эффективность его повышается с ростом давления. Остоинства СКЭ (согласно Касьянову и соавт \22\) хорошо видны из рис.2.

Экстракционная способность диоксида углерода в до- и сверхкритическом состоянии

Таблица 2.

Вещества	Растворитель и способ экстракции						
	Докритическая CO ₂ до 7 МПа	Докритическая CO ₂ с пульсатором	Докритическая CO ₂ с ультра-звуковым генератором	Докритическая CO ₂ с использованием эффекта СО-экстракции	Докритическая CO ₂ в смеси с углеводородными газами	Сверхкритический CO ₂ до 60 МПа	Сверхкритический CO ₂ до 100 МПа
Альдегиды, кетоны							
Диглицириды							
Моноглицириды							
Стерины							
Фосфолипиды							
Токоферолы							
Терпеноиды							
Сложные эфиры							
Флавоновые агликаны							
Спирты							
Органические кислоты							
Алкалоиды							
Дубильные вещества							
Фенольные соединения							
Гликозиды							
Минеральные вещества							
Воски							
Смолы							
Аминокислоты							
Полисахариды							
Олигосахариды							
Белки, пептиды							
Пектины							

Рис.2. Экстракционная способность CO₂ \22\.

Расстояния становятся ограничителем и для стран экс-СССР (прежде всего России, Казахстана, среднеазиатских и кавказских регионов). Согласно Российскому стандарту, переработка сырья должна начинаться не позже 3 часов после сбора; мировой стандарт GACP \4, 6\ менее жёсткий, и рекомендует делать это “as soon as possible”. Несоблюдение этих рекомендаций и стандартов (даже при хранении в холодильниках) приводит к падению показателей эффективности сырья примерно в 2 раза, или даже полной утрате ценных компонентов.

Как правило, задержки происходят при транспортировке на большие расстояния или через преграды (перевалы, таможни, пустыни). И немобильные установки даже малой мощности (мини-заводы) рентабельно строить лишь в ограниченном радиусе вокруг места сбора (100-200 км) \4\.

И то не везде, особенно учитывая примерную стоимость таких объектов (от 1 млн.долл) и требования к квалификации персонала. Также, рентабельность ограничивается сезонностью и неразвитостью электро-коммуникаций.

Существует первый опыт изготовления мобильных установок, которые сглаживают вышеуказанные ограничения. Согласно \4\, есть несколько успешны передвижных автономных установок – от компании DADTSCO \11\, DAWP Waste Vegetable Oil \12\, Alvan Blanch \13\.

Довольно удачным проектом стал новозеландский мини-завод (2×10 л) на базе морконтейнера \14\.

В течении 2 лет эта установка перемещалась по стране, и давала возможность фермерам опробовать метод.

Правда, на пути широкого применения мобильных экстракционных мини-заодов встают технические проблемы и дороговизна. Так, необходим источник генерации и циркуляция CO2. Необходима три типа энергии (механическая, нагревающая и охлаждающая). Необходимы сложные пуско-наладочные работы и соответственно квалифицированные техники \4\.

Согласно \4\, многие системы мобильных мини-заводов могут быть заимствованы из военной отрасли.

3. Обзор научной и патентно-коммерческой литературы по методам СКЭ.

Научные основы проблем экстракции стали интенсивно разрабатываться в послевоенный период, в том числе в СССР – в Москве, Львове, Ленинграде \47-50\.

Уже в начале века вышли объёмные обзоры и экспериментальные статьи по СКЭ. Это работы Norhuda, Jusoff \29\, Brunner \30\, Reverchon, De Marco \31\, Valle, del Fuente \32\, Sahena.. \33\, и другие \34-46\.

Имеется даже спецжурнал по СКЭ - The Journal of Supercritical Fluids \31\. Научная база применения методов СКЭ продолжает формироваться. В серьёзном издании Elsevier – LWT FS&T опубликована статья польских учёных Kostrzewa.. \15/, выделивших капсаицин из красного перца (*Capsicum annuum* L.). Изначально была экстрагирована первичная вытяжка (в аппарате Сокслета, с растворением в гексане). А СКЭ производилась в установках SITEC-Sieber Engineering AG (Switzerland), при 50 ° и давлении 40 МПа. В сумме использовали 4 типа перцев различных цветов (условно А, В, С, D). Авторы \15/ акцентируют на том что снижение влажности паприки даёт повышение общего содержания каротиноидов в экстракте и даже в восстановлении каротиноидов.

Монография другого польского коллектива, под руководством E.Roj \16/, даёт обширный обзор методов CO₂-экстракции к 2014 году. Уже из вступления ясно что в Польше ещё с 2011 г есть заводы по СКЭ, а разработку технологий осуществляет New Chemical Syntheses Institute. Roj отмечает лёгкость изменения свойств суперкритических жидкостей при помощи давления и температуры. И CO₂ все чаще используется для СКЭ (см.гл.2.1), в частности из-за доступности, эко- и пожаробезопасности.

В качестве сырья использованы семена, травы и жмых от сокопроизводства \16\.

В Польше, под травами задействовано 30 тыс.га полей на 20 тыс.ферм, и их сбор достигает 17-20 тыс.т\год \16\.

Ассортимент насчитывает до 70 форм трав (\16\, стр.16): Below, some herbs or seeds containing bioactive compounds are presented: mint (menthol, extract content: 3–5%), nettle leaves (chlorophyll a+b, 0.05–0.2%, β-carotene,

0.5%), garden sage leaves (thujone, cineole, camphor, pinene, 0.5–2%), marigold blossom (α-cadinol, γ-cadinene, oleoresins; up to 4%), camomile (oils, flavonoids (apigenine), 4–10%, green tea (fatty acids: palmitic, stearic, linoleic, oleic, about 7%), carrot seeds (fatty acids, 10%), blackberry seeds (fatty acids: linoleic, oleic, linolenic, 10%), strawberry seeds (fatty acids, 20%), black currant seeds (fatty acids, 25%), oak bark (tannins, phenolic acids, flavonoids, pectins, resins, 1–2%), hop cones (oleoresins, α-acids, β-acids, 8–16%). Согласно \16\, активное использование трав в «общей иммунизации» отличает Польшу от других стран ЕС (\16\, стр.17). как правило эти компоненты идут на рынки БАДов, косметики и лекарств.

Важным источником является соковый жмых. В Польше ежегодно перерабатывается 50-60 Кт (смородина, земляника) а иногда и до 200 Кт (клубника) ягод и фруктов. Масла из жмыха содержат ценнейшие компоненты, например протеины (до 20%), фибру, и наконец - линолевую кислоту (до 50%) в γ- и α-формах. Последняя эффективно выделяется методом СКЭ.

В книге \16\ приводятся подробные описания аппаратуры СКЭ и сравнение различных установок.

Россия – еще один быстрорастущий игрок рынков СКЭ-продуктов. Ещё со времён СССР здесь созданы научные основы CO₂-экстракции из растений, и напечатаны соответствующие монографии \23-25\.

В течение многих лет в СССР (1968 - 1992 гг.) в г.Краснодар успешно функционировал Экспериментальный за)

вод по производству CO₂-экстрактов, ежегодно перерабатывающий до 300 т сухого растительного сырья, и их широко применяли в различных отраслях пищевой промышленности \21,22\..

Здесь основная база исследования находится в черноморских и при-кавказских регионах \4,7-8,17-20\, в частности Кубани \17\.

Здесь в последние 10-15 лет вышло несколько монографий и обзоров по СКЭ \17-21\, и существуют профильные производственные фирмы \21\.

Также, опытные установки работают в сибирских регионах (Томск), Татарстане (Казань) и др. \22\.

Правительство РФ в последнее время уделяет приоритетное внимание вопросам экстрагирования - свидетельство чему действие Федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технического

комплекса России на 2014-2020 годы» по теме: «Создание и трансфер зеленых технологий глубокой переработки зернового и масличного сырья с целью снижения потерь от социально значимых заболеваний» (оп которой в частности выполнена диссертация Шорсткого \7\).

Таблица 1

Существующие виды технологического оборудования и режимы извлечения жидкости диоксидом углерода [5]

Наименование оборудования	Разработчик или автор	Вместимость экстрактора, л	Режимы экстрагирования
Лабораторная экстракционная установка	КНИИХП, А.В.Пехов	0,3	t=18...22 °C P= 5,4–6,0 МПа
Лабораторная экстракционная установка	КНИИХП, Л.Г.Александров	0,2	t=10...35 °C P=4,4–8,2 МПа
Лабораторная экстракционная установка	ВНИИКОП, Г.И.Касьянов, В.И.Нестеров	0,5	t=0...40 °C P=3,4 –8,6 МПа
Экспериментальная экстракционная установка с пульсатором	ВНИИКОП, Г.И.Касьянов, В.А.Карамзин	10	t=18...22 °C P=5,4–6,0 МПа
Экспериментальная экстракционная установка	КНИИХП, И.Я.Пономаренко	3	t=18...22 °C P=5,4–6,0 МПа
Экспериментальная экстракционная установка	КНИИХП, Г.И.Касьянов, А.И.Таран	5	t=10...25 °C P=4,4–6,4 МПа
Опытно-промышленная экстракционная установка	КНИИХП, И.Я. Пономаренко, А.В.Пехов	38	t=18...22 °C P=5,4–6,0 МПа
Опытно-промышленная экстракционная установка «Каскад»	ВНИИМК, А.В.Пехов	130	t=15...25 °C P=5,0–6,4 МПа
Опытно-промышленная экстракционная установка с ультразвуковым генератором	Компания «Караван», Н.Н.Латин, О.Н.Сташева	150	t=15...25 °C P=5,0–6,4 МПа

Рис.3. Существовавшие к 2005 г установки в России [22].

Интересный обзор существующих в мире установок сделан австралийским коллективом Khaw,.. Falcone[27]. Здесь приведены плюсы-минусы известных механических, микроволновых, ультразвуковых и экстракционных методов (мнение авторов [27] учтено в таб.1). Представлены характеристики плотности, вязкости и диффузивности обычных и сверхкритических жидкостей/газов (таб.2 в [27]). Откуда следует что 4-кратное наращивание давления в сверхкритических условиях даёт 2-кратный рост плотности и 3-кратный рост вязкости (рис.3А).

Table 2. The relative properties of liquid, gas and SCF phases.

Phase	Physical Property		
	Density $\times 10^2$ (kg·m ⁻³)	Diffusivity $\times 10^{-3}$ (cm ² ·s ⁻¹)	Viscosity $\times 10^{-4}$ (kg·m·s ⁻¹)
Liquid	6–16	<0.005	2–30
SCF			
Pc, Tc	2–5	0.7	0.1–0.3
4Pc, Tc	4–9	0.2	0.3–0.9
Gas	0.006–0.02	0.1–0.4	0.1–0.3

Key: Pc = critical pressure, Tc = critical temperature

Рис.4. Показатели сверхкритических субстанций, согласно [27].

Составлена таблица показателей основных жидкостей, используемых в СКЭ (рис.5). Авторы [27] также указывают, что многие перспективные для СКЭ растворители не подходят из-за токсичности, огнеопасности и других проблем. Как раз CO₂ и отвечает большинству экологических и экономических требований к процессу СКЭ. Отдельное место в обзоре занимают перспективы ультразвукового размельчения в процессе СКЭ, применяемого при извлечении «docosaheptaenoic acid» из масел и сырья, капсаициноидов и oleonolic and ursolic acid [27]. При всех перспективах и достоинствах (которым посвящены Выводы работы), авторы [27] отмечают дороговизну и сложность оборудования как основной сдерживающий фактор.

Table 3. Apparent physical properties for various supercritical fluids [22–24].

SCF	Molecular Weight g·mol ⁻¹	Critical Temperature °C	Critical Pressure bar (psi) *	Density at CP † kg·m ⁻³	Notes
Air	n/a	-140.6	37.7 (546.8)	319.9	Green technology fluids and relatively higher CP densities
Ammonia (NH ₃)	17.03	132.2	113.3 (1643.2)	225	
Nitrogen (N ₂)	28.01	-147	34 (493.1)	313.3	
Water (H ₂ O)	18.02	373.9	220.6 (3166)	322	
Carbon dioxide (CO ₂)	44.01	30.9	73.7 (1056)	467.6	Greener ** technology and high CP density
Chlorotrifluoromethane (CClF ₃)	104.5	28.8	38.8 (563.3)	582.9	Higher CP densities but environmentally hazardous
Dichlorodifluoromethane (CHCl ₂ F)	102.9	178.3	51.8 (751.3)	526.1	
Octafluoropropane (C ₃ F ₈)	188	71.9	26.8 (388.7)	629	
Acetone (C ₃ H ₆ O)	58.08	235.1	46.4 (672.9)	278	Lower CP densities and environmentally hazardous
Benzene (C ₆ H ₆)	78.11	289	49 (710.7)	30.9	
Dimethyl Ether (CH ₃) ₂ O	46.1	127.1	53.4 (774.5)	277	
Ethane (C ₂ H ₆)	30.07	32.2	48.7 (697.6)	206.2	
Ethanol (C ₂ H ₅ OH)	46.07	240.9	60.6 (878.9)	276	
Ethylene (C ₂ H ₄)	28.05	9.2	50.4 (720.9)	214.2	
Methane (CH ₄)	16.04	-82.6	45.9 (658.5)	162.7	
Methanol (CH ₃ OH)	32.04	239.4	81 (1157.4)	275.5	
n-Propane (C ₃ H ₈)	44.1	96.7	42.5 (761.4)	220.5	
Propylene (C ₃ H ₆)	42.08	91.9	45.5 (658.5)	230.1	

Key: * Pressure conversions: 1 MPa = 10 atm or bar = 145 psi = 2059 kg·cm⁻². Pressure will be presented in bar hereafter. ** Greener = being extracted from the atmosphere for SCF processing and where scCO₂ acts as a solvent it can replace organic solvents. † CP = critical point.

Рис.5. Сверхкритические жидкости и их показатели, согласно [27].

Группа югославских авторов [28] сделала свой обзор методов СКЭ. Акцентируется на удобных параметрах экстракции CO₂ – низкое критическое давление (7,4 МПа) и практически комнатная температура, а также эко- и огнебезопасность. Они собрали свою установку (рис.3А) и успешно сравнили её эффективность со швейцарскими коммерческими системами (NOVA-Swiss). Они предлагают шире использовать новые возможности интернета и мобильной связи для анализа качества и обработки экстрактов, дав своей онлайн-системе название IoT (Internet of Things [28]).

Технические особенности процесса сверхкритической экстракции.

Как правило, пилотная установка мини-завода имеет мощность 20-30 дм³ и работает при давлениях до 40 МПа и температурах до 100 °C [16], стр.13). Работают также системы измельчения и микронизации (с 250 мл экстрактором при 50 МПа), СК-водо-экстракции и катализа (в среде CO₂).

Установка СКЭ снабжена серьёзной тестовой системой. Она включает

- систему фазового и solubility- контроля, способной работать при еще более высоких давлениях и температурах (свыше 100 МПа и 200 °C) (рис.1).

Аналитическое обеспечение, согласно [16] (стр.14) невозможно без газовой и жидкостной хроматографии. В [16] использованы хроматографы от Thermo Scientific, снабжённые УФ-, масс-приставками и центрифугами (рис.6).

Различные типы установок СКЭ представлены на рис.7-13.

Figure 1. Technological scheme of the supercritical extraction unit to extraction of plant raw materials.

Рис.6 \16\ . Схема установки СКЭ, согласно Roj \16\.

Рис.7. Схема опытной установки российской фирмы Караван \22\.

Figure 1. A typical supercritical fluid extraction system.

Рис.8. Схема установки СКЭ [27].

Рис. 9. Принципиальная схема нашей лабораторной установки флюидной CO₂ экстракции:
 1-баллон CO₂; 2-холодильное оборудование; 3- теплообменник; 4 – компрессор ВД; 5-нагреватель;
 6 – экстрактор; 7- дросселирующий вентиль; 8 – изменение потока в дросселирующем вентиле при сбросе ВД;
 9 – запорные вентили; 10 – сепаратор; 11 – емкость для принятия экстракта; 12 – фильтр.

Рис. 1 - Bio-DF40

Рис.10. Фото из [4]. Авто-мобильный вариант СКЭ от Ш.Ямада [12].

Рис. 2 - Контейнер с мобильной установкой

Рис. 3 - Экстракционная установка

Рис.11. Фото из [4]. Мобильная СКЭ на базе морконтейнера [14].

Рис. 4 - Действующий прототип

Рис.12. Прототип установки СКЭ от Сошина-Амирханова \4\

Figure 1 Handmade supercritical fluid extraction system

(1. Compressor; 2. CO₂ tank; 3. Stainless steel coil; 4. Cooling bath; 5. Air driven fluid pump Haskel MS-71; 6. Valves (B-HV); 7. Manometers; 8. Extraction vessel; 9. Separator vessel; 10. Water bath; 11. Centralized system glass fiber heater; 12. Flow meter)

Рис.13. «Гаражный» (handmade) вариант установки для СКЭ согласно Horvat... \28\.

*Рис.14. Внешний вид нашей авторской экспериментальной установки
для проведения экстракции сверхкритическим CO₂*

В лабораториях Института Геохимии и Минералогии НАН разработана опытная установка для СКЭ с высоким КПД экстракции капсаициновых, скваленовых и ругих ценных компонентов (рис.14). **Основные технические характеристики нашей установки следующие:** 1. Максимальное рабочее давление – 500 кг/см²; 2. Максимальная рабочая температура – 80⁰С; 3. Максимальное количество фракций – 4; 4. Объем экстрактора – 5 дм³; 5. Объем накопителя – 5 дм³; 6. Объем экстрактора-накопителя – 5 дм³; 7. Объем фильтра-осушителя – 5 дм³; 8. Объем стакана экстракционного – 3 дм³; 9. Объем стакана накопительного – 2 дм³; 10. Объем стакана фильтра-осушителя – 3 дм³;

Преимущества лабораторного оборудования (2-3литра сухого сырья): мобильность, переналадка, удобства загрузки и выгрузки в экстракторе (переходное время не более 30 минут).

Наличие лабораторного оборудования для получения оптимальных режимов позволяет осуществлять экстрагирование под индивидуальный вид сырья. Нарботаны технологические циклы переработки, а именно, - проса, амаранта, чистотела, льна, виноградной косточки, шиповника и других сортов.

Технология позволяет проводить глубокую и безотходную переработку ценных сортов растительного сырья и ценных отходов растений. Цикл экстрагирования в среднем осуществляется в реакторе 3 литра в течение 1 час.

Выводы

1. Экстракция масличных и эфирных компонентов из растительного сырья сохраняет актуальность, и модернизирует способы получения.
2. Можно выделить десяток методов экстракции. Каждый из них имеет характерные особенности, недостатки и достоинства.
3. Наиболее современным и перспективным видится метод сверх-критической экстракции. Он позволяет выделять наиболее ценные компоненты при минимальном количестве стадий, и сохранении их свойств.
4. Вместе с тем, метод СКЭ имеет ряд недостатков, ограничивающих его широкое внедрение. Среди них – сложность, дороговизна и немобильность оборудования, требования квалификации и ..

1. Новый справочник химика и технолога, ч.2. http://chemanalytica.com/book/novyy_spravochnik_khimiika_i_tekhnologa/06_syre_i_produkty_promyshlennosti_organicheskikh_i_neorganicheskikh_veshchestv_chast_II/5320
2. Книга "Не прикидывайтесь здоровым или развенчание иллюзий". [\facebook.com/KnigaNePrikidyvajtesZdorovymIliRazvencanieIlluzij/posts/1088821981197607/](https://facebook.com/KnigaNePrikidyvajtesZdorovymIliRazvencanieIlluzij/posts/1088821981197607/)
3. Способ получения масляных экстрактов растительного сырья//patents.google.com/patent/RU2545680C1/ru
4. С.Сошин, С.Мазанов, В.Хыйрутдинов, Р.Амирханов, В.Гумеров. Мобильные сверх-критические флюидные системы для переработки дикорастущего и эфиромасличного сырья. \Вестник Технологического Университета (КТТУ). 2015, Т.18, №4, С.168-171.
5. Jose Martinez. Supercritical fluid extraction of nutraceuticals & bioactive compound. CRC Press, USA. 2008, 82 p.
6. Guidelines for Good Agricultural & Wild Collection Practice (GACP) of Medicinal & Aromatic Plants. <http://apps.who.int/medicinedocs/en/d/Js4928e/> .
7. Шорсткий И. Совершенствование процесса экстрагирования масличных материалов на основе применения электрофизического воздействия. \Дисс.канд.техн.н., спец-сть 05.18.12 – Россия , Краснодар, 2016.
8. В.Чернявский. Сокращение потерь в эфиромасличной отрасли (на примере комбината «Крымская Роза»). \Дисс... канд.техн.н., Россия, сумск, 1995.
9. H.Gomez. Plan de negocio para empresa productora de aceite de higuerilla en el suroeste antioqueno. \Travaille de Grado...titulo Ingeniero Administrator Zootechnista, Univ. Antioquia, Espana.
10. A.Capuzzo, M.affei, A.Occhipinti. \Molecules, 2013, V.18, P.7194-7238.
11. www.dadtco.nl/ampu .
12. www.biodieseladventure.com/english/index.php.
13. www.alvanblanchgroup.com/mobile-fruit-juice-processing-plant.
14. Annual Report. \ <http://www.irl.cri.nz> (O.Catchpole, S.Tallon).
15. Kostrzewa, D., Dobrzyńska-Inger, A., Reszczyński, R. (2020) Pilot scale supercritical CO₂ extraction of carotenoids from sweet paprika (Capsicum annuum L.): Influence of particle size and moisture content of plant material // LWT - Food Science and Technology, <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2020.110345>.
16. E.Roj (2014) Supercritical CO₂ extraction and its applications. Edit.OIC Poland, Lublin, 2014.
17. Малашенко Н.(2012) ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ И ЭКОНОМИЧЕСКАЯ СТРАТЕГИЯ ПРОИЗВОДСТВА И ПРИМЕНЕНИЯ CO₂-ЭКСТРАКТОВ. \ Научный журнал КубГАУ, №81(07), 2012 = <http://ej.kubagro.ru/2012/07/pdf/43.pdf> .

18. Касьянов Г.И. Итоги научных исследований обработки растительного и животного сырья диоксидом углерода//Известия вузов. Пищевая технология, №3, 2007.– С. 79-82.
19. Силюнская С.М., Малащенко Н.Л. Теоретические основы до- и сверхкритической экстракции //Известия вузов. Пищевая технология. №3, 2007. С.8-12.
20. Малащенко Н.Л., Можаяева Е.Ю. Технологические, физико-химические и экономические аспекты процесса СО₂-экстракции. Краснодар: Издательский Дом–Юг, 2012. -76 с.
21. Стасьева О.Н., Латин Н.Н., Касьянов Г.И. СО₂-экстракты компании Караванный класс натуральных пищевых добавок. - Краснодар: КНИИХП, 2010.–324 с.
22. Г.И. Касьянов, О.Н. Стасьева, Н.Н. Латин. До- и сверхкритическая экстракция: достоинства и недостатки.\\ ПИЩЕВАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ. 2005, №1 - с.36-39.
23. Аксельруд Г.А., Лысянский В.М. Экстрагирование (система твердое тело–жидкость). – Л.: Химия, 1974. 256 с.
24. Касьянов Г.И., Пехов А.В., Таран А.А. Натуральные пищевые ароматизаторы – СО₂экстракты. – М.: Пищевая промышленность, 1987. 186 с.
25. Броунштейн Б.И., Железняк А.С. Физико&химические основы жидкостной экстракции. – Л.: Химия, 1992. 318 с.
26. Касьянов Г.И. Итоги научных исследований обработки растительного и животного сырья диоксидом углерода//Известия вузов. Пищевая технология, №3, 2007.– С. 79-82.
27. K.Khaw, M.Parat, P.Shaw, J.Falconer. Solvent Supercritical Fluid Technologies to Extract Bioactive Compounds from Natural Sources: A Review\\ Molecules 2017, 22, 1186; doi:10.3390/molecules22071186 . j.falconer@uq.edu.au.
28. G.Horvat, K.Aladić, S.Jokić SUPERCRITICAL CO₂ EXTRACTION PILOT PLANT DESIGN – TOWARDS IoT INTEGRATION \\ Tehnički vjesnik 24, 3(2017), 925-934. - DOI: 10.17559/TV-20150311100920
29. Norhuda, I.; Jusoff, K. Supercritical carbon dioxide (SC-CO₂) as a clean technology for palm kernel oil extraction. // Journal of Biochemical Technology. 1, (2009), pp. 75-78.
30. Brunner, G. Supercritical fluids: technology and application to food processing. // Journal of Food Engineering. 67, (2005), pp. 21-33. DOI: 10.1016/j.jfoodeng.2004.05.060
31. Reverchon, E.; De Marco, I. Supercritical fluid extraction and fractionation of natural matter. // The Journal of Supercritical Fluids. 38, (2009), pp. 146-166. DOI: 10.1016/j.supflu.2006.03.020
32. Valle, J. M.; del Fuente, J. C. de la. Supercritical CO₂ extraction of oilseeds: Review of kinetic and equilibrium models. // Critical Reviews in Food Science. 46, (2006), pp. 131-160. DOI: 10.1080/10408390500526514
33. Sahena, F.; Zaidul, I. S. M.; Jinap, S.; Karim, A. A.; Abbas, K. A.; Norulaini, N. A. N.; Omar, A. K. M. Application of supercritical CO₂ in lipid extraction - A review. // Journal of Food Engineering. 95, (2009), pp. 240-253. DOI: 10.1016/j.jfoodeng.2009.06.026
34. Temelli, F. Perspectives on supercritical fluid processing of fats and oils. // The Journal of Supercritical Fluids. 47, (2009), pp. 583-590. DOI: 10.1016/j.supflu.2008.10.014
35. Castro-Vargas, H. I.; Rodrguez-Varela, L. I.; Parada-Alfonso, F. Guava (Psidiumguajava L.) seed oil obtained with a homemade supercritical fluid extraction system using supercritical CO₂ and co-solvent. // The Journal of Supercritical Fluids. 56, (2011), pp. 238-242. DOI: 10.1016/j.supflu.2010.10.040
36. Jokić, S.; Nagy, B.; Zeković, Z.; Vidović, S.; Bilić, M.; Velić, D.; Simndi, B. Effects of supercritical CO₂ extraction parameters on soybean oil yield. // Food and Bioproducts Processing. 90, (2012), pp. 693-699. DOI: 10.1016/j.fbp.2012.03.003
37. Perrut, M. Supercritical fluid applications: industrial developments and economic issues. // Industrial & Engineering Chemistry Research. 39, (2000), pp. 4531-4535. DOI: 10.1021/ie000211c
38. Ferreira, J. L.; Vasconcelos, F. H.; Tierra-Criollo, C. J. A case study of applying weighted least squares to calibrate a digital maximum respiratory pressures measuring system. // In: G. D. Gargiulo, A. McEwan (Eds.), Applied biomedical engineering, CC BY-NC-SA, (2011), pp. 419-432.
39. Smith, S. W. The Scientist and Engineer's Guide to Digital Signal Processing. California Technical Publishing, (1997), San Diego, CA, USA.
40. Venkata, S. K.; Roy, B. K. An Intelligent Flow Measurement Technique by Venturi Flowmeter Using Optimized ANN. // AENG Transactions on Engineering Technologies, Lecture Notes in Electrical Engineering. 186, (2013), pp. 341-352. DOI: 10.1007/978-94-007-5651-9_25
41. Balkić, Z.; Šostarić, D.; Horvat, G. GeoHash and UUID Identifier for Multi-Agent Systems. // Lecture Notes in Computer Science. 7327, (2012), pp. 290-298. DOI: 10.1007/978-3-642-30947-2_33
42. Jokić, S.; Svilović, S.; Zeković, Z.; Vidović, S.; Velić, D. Solubility and kinetics of soybean oil and fatty acids in supercritical CO₂. // European Journal of Lipid Science and Technology. 113, (2011), pp. 644-651. DOI: 10.1002/ejlt.201000403
43. AOAC, Official Methods of Analysis, 17th ed, no 925.40. Association of Official Analytical Chemists, Washington.

44. Martnez, M. L.; Mattea, M. A.; Maestri, D. M. Pressing and supercritical carbon dioxide extraction of walnut oil. // Journal of Food Engineering. 88, (2008), pp. 399-404. DOI: 10.1016/j.jfoodeng.2008.02.026
45. Gubbi, J.; Buyya, R.; Marusic, S.; Palaniswami, M. Internet of Things (IoT): A vision, architectural elements, and future directions. // Future Generation Comp. Syst. 29, (2013), pp. 1645-1660. DOI: 10.1016/j.future.2013.01.010
46. Martel, Y. The Internet of things. <http://www.opinno.com/en/content/internet-things-0>, (Accessed 11.2015).
47. 2. Аксельруд, Г.А. Теория диффузионного извлечения веществ из твердых тел. – Львов: Изд. ЛГУ, 1959. – 234 с.
48. Аксельруд, Г.А., Альтшулер М.А. Введение в капиллярно-химическую технологию. - М.: Химия, 1983. – 263 с.
49. Аксельруд, Г.А., Лысянский В.М. Экстрагирование (система твердое тело – жидкость). – Л.: Химия, 1974. – 256 с.
50. Белобородов, В.В. Основные процессы производства растительных масел. – М.: Пищевая промышленность, 1966. – 478 с.

References

1. Novyy spravochnik khimika i tekhnologa, part 2. // http://chemanalytica.com/book/novyy_spravochnik_khimika_i_tekhnologa/06_syre_i_produkty_promyshlennosti_organicheskikh_i_neorganicheskikh_veshchestv_chast_II/5320
2. Kniga "Ne prikidyvaytes' zdorovym ili razvenchaniye illyuziy".
\\facebook.com/KnigaNePrikidyvaytesZdorovymIliRazvencanieIlluzij/posts/1088821981197607/
3. Method of obtaining oil extracts of plant raw materials //patents.google.com/patent/RU2545680C1/ru
4. S. Soshin, S. Mazanov, V. Khyrutdinov, R. Amirkhanov, V. Gumerov. Mobile super-critical fluid systems for processing wild and essential oil raw materials. // Vestnik Tekhnologicheskogo Universiteta (KGTU). 2015, Vol.18, №4, pp.168-171.
5. Jose Martinez. Supercritical fluid extraction of nutraceuticals & bioactive compound. CRC Press, USA. 2008, 82 p.
6. Guidelines for Good Agricultural & Wild Collection Practice (GACP) of Medicinal & Aromatic Plants. // <http://apps.who.int/medicinedocs/en/d/Js4928e/>.
7. Shorstkiy I. Improvement of the process of extraction of oil-bearing materials based on the use of electrophysical action. // Diss.kand.tekhn.n., spets-st' 05.18.12 – Russia, Krasnodar, 2016.
8. V. Chernyavsky. Reduction of losses in the essential oil industry (on the example of the Krymskaya Rose plant). // Diss...kand.tekhn.n., Rossiya, sumsk, 1995.
9. H.Gomez. Plan de negocio para empresa productora de aceite de higuerilla en el suroeste antioqueno. // Trabajo de Grado...titulo Ingeniero Administrador Zootecnista, Univ. Antioquia, Espana.
10. A.Capuzzo, M.affei, A.Occhipinti. //Molecules, 2013, V.18, P.7194-7238.
11. www.dadtco.nl/ampu.
12. www.biodieseladventure.com/english/index.php.
13. www.alvanblanchgroup.com/mobile-fruit-juice-processing-plant.
14. Annual Report. // <http://www.irl.cri.nz> (O.Catchpole, S.Tallon).
15. Kostrzewa, D., Dobrzyńska-Inger, A., Reszczyński, R. (2020) Pilot scale supercritical CO₂ extraction of carotenoids from sweet paprika (*Capsicum annuum* L.): Influence of particle size and moisture content of plant material // LWT - Food Science and Technology, <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2020.110345>.
16. E.Roj (2014) Supercritical CO₂ extraction and its applications. Edit.OIC Poland, Lublin, 2014.
17. Malashenko N. (2012) TECHNOLOGICAL AND ECONOMIC STRATEGY OF PRODUCTION AND APPLICATION OF CO₂ EXTRACTS. // Nauchnyy zhurnal KubGAU, №81(07), 2012 = <http://ej.kubagro.ru/2012/07/pdf/43.pdf>.
18. Kasyanov G.I. Results of scientific research on the processing of plant and animal raw materials with carbon dioxide // Izvestiya vuzov. Pishchevaya tekhnologiya, №3, 2007.– pp. 79-82.
19. Silinskaya S.M., Malashenko N.L. Theoretical foundations of pre- and supercritical extraction // Izvestiya vuzov. Pishchevaya tekhnologiya. №3, 2007. pp.8-12.
20. Malashenko N.L., Mozhayeva Ye.YU. Tekhnologicheskiye, fiziko-khimicheskiye i ekonomicheskiye aspekty protsessy SO₂-ekstratsii. Krasnodar: Izdatel'skiy Dom–Yug, 2012. -76 p.
21. Stas'yeva O.N., Latin N.N., Kas'yanov G.I. SO₂-ekstrakty kompanii Karavannovykh klass natural'nykh pishchevykh dobavok. - Krasnodar: KNIKHP, 2010.–324 p.
22. G.I. Kasyanov, O. N. Stasyeva, N.N. Latin. Pre- and supercritical extraction: advantages and disadvantages. // PISHCHEVAYA PROMYSHLENNOST'. 2005, №1 - p.36-39.
23. Aksel'rud G.A., Lysyanskiy V.M. Ekstragirovaniye (sistema tverdoye telo–zhidkost'). – L.: Khimiya, 1974. 256 p.

24. Kas'yanov G.I., Pekhov A.V., Taran A.A. Natural'nyye pishchevye aromatizatory – SO₂&ekstrakty. – M.: Pishchevaya promyshlennost', 1987. 186 p.
25. Brounshteyn B.I., Zheleznyak A.S. Fiziko&khimicheskiye osnovy zhidkostnoy ekstraktsii. – L.: Khimiya, 1992. 318 p.
26. Kasyanov G.I. Results of scientific research on the processing of plant and animal raw materials with carbon dioxide // Izvestiya vuzov. Pishchevaya tekhnologiya, №3, 2007.– pp. 79-82.
27. K.Khaw, M.Parat, P.Shaw, J.Falconer. Solvent Supercritical Fluid Technologies to Extract Bioactive Compounds from Natural Sources: A Review\\ Molecules 2017, 22, 1186; doi:10.3390/molecules22071186 . j.falconer@uq.edu.au.
28. G.Horvat, K.Aladić, S.Jokić SUPERCRITICAL CO₂ EXTRACTION PILOT PLANT DESIGN – TOWARDS IoT INTEGRATION \\ Tehnički vjesnik 24, 3(2017), 925-934. - DOI: 10.17559/TV-20150311100920
29. Norhuda, I.; Jusoff, K. Supercritical carbon dioxide (SC-CO₂) as a clean technology for palm kernel oil extraction. // Journal of Biochemical Technology. 1, (2009), pp. 75-78.
30. Brunner, G. Supercritical fluids: technology and application to food processing. // Journal of Food Engineering. 67, (2005), pp. 21-33. DOI: 10.1016/j.jfoodeng.2004.05.060
31. Reverchon, E.; De Marco, I. Supercritical fluid extraction and fractionation of natural matter. // The Journal of Supercritical Fluids. 38, (2009), pp. 146-166. DOI: 10.1016/j.supflu.2006.03.020
32. Valle, J. M.; del Fuente, J. C. de la. Supercritical CO₂ extraction of oilseeds: Review of kinetic and equilibrium models. // Critical Reviews in Food Science. 46, (2006), pp. 131-160. DOI: 10.1080/10408390500526514
33. Sahena, F.; Zaidul, I. S. M.; Jinap, S.; Karim, A. A.; Abbas, K. A.; Norulaini, N. A. N.; Omar, A. K. M. Application of supercritical CO₂ in lipid extraction - A review. // Journal of Food Engineering. 95, (2009), pp. 240-253. DOI: 10.1016/j.jfoodeng.2009.06.026
34. Temelli, F. Perspectives on supercritical fluid processing of fats and oils. // The Journal of Supercritical Fluids. 47, (2009), pp. 583-590. DOI: 10.1016/j.supflu.2008.10.014
35. Castro-Vargas, H. I.; Rodrguez-Varela, L. I.; Parada-Alfonso, F. Guava (Psidiumguajava L.) seed oil obtained with a homemade supercritical fluid extraction system using supercritical CO₂ and co-solvent. // The Journal of Supercritical Fluids. 56, (2011), pp. 238-242. DOI: 10.1016/j.supflu.2010.10.040
36. Jokić, S.; Nagy, B.; Zeković, Z.; Vidović, S.; Bilić, M.; Velić, D.; Simndi, B. Effects of supercritical CO₂ extraction parameters on soybean oil yield. // Food and Bioproducts Processing. 90, (2012), pp. 693-699. DOI: 10.1016/j.fbp.2012.03.003
37. Perrut, M. Supercritical fluid applications: industrial developments and economic issues. // Industrial & Engineering Chemistry Research. 39, (2000), pp. 4531-4535. DOI: 10.1021/ie000211c
38. Ferreira, J. L.; Vasconcelos, F. H.; Tierra-Criollo, C. J. A case study of applying weighted least squares to calibrate a digital maximum respiratory pressures measuring system. // In: G. D. Gargiulo, A. McEwan (Eds.), Applied biomedical engineering, CC BY-NC-SA, (2011), pp. 419-432.
39. Smith, S. W. The Scientist and Engineer's Guide to Digital Signal Processing. California Technical Publishing, (1997), San Diego, CA, USA.
40. Venkata, S. K.; Roy, B. K. An Intelligent Flow Measurement Technique by Venturi Flowmeter Using Optimized ANN. // AENG Transactions on Engineering Technologies, Lecture Notes in Electrical Engineering. 186, (2013), pp. 341-352. DOI: 10.1007/978-94-007-5651-9_25
41. Balkić, Z.; Šostarić, D.; Horvat, G. GeoHash and UUID Identifier for Multi-Agent Systems. // Lecture Notes in Computer Science. 7327, (2012), pp. 290-298. DOI: 10.1007/978-3-642-30947-2_33
42. Jokić, S.; Svilović, S.; Zeković, Z.; Vidović, S.; Velić, D. Solubility and kinetics of soybean oil and fatty acids in supercritical CO₂. // European Journal of Lipid Science and Technology. 113, (2011), pp. 644-651. DOI: 10.1002/ejlt.201000403
43. AOAC, Official Methods of Analysis, 17th ed, no 925.40. Association of Official Analytical Chemists, Washington.
44. Martnez, M. L.; Mattea, M. A.; Maestri, D. M. Pressing and supercritical carbon dioxide extraction of walnut oil. // Journal of Food Engineering. 88, (2008), pp. 399-404. DOI: 10.1016/j.jfoodeng.2008.02.026
45. Gubbi, J.; Buyya, R.; Marusic, S.; Palaniswami, M. Internet of Things (IoT): A vision, architectural elements, and future directions. // Future Generation Comp. Syst. 29, (2013), pp. 1645-1660. DOI: 10.1016/j.future.2013.01.010
46. Martel, Y. The Internet of things. <http://www.opinno.com/en/content/internet-things-0>, (Accessed 11.2015).
47. Aksel'rud, G.A. Teoriya diffuzionnogo izvlecheniya veshchestv iz tverdykh tel. – L'vov: Izd. LGU, 1959. – 234 p.
48. Aksel'rud, G.A., Al'tshuler M.A. Vvedeniye v kapillyarno-khimicheskuyu tekhnologiyu. - M.: Khimiya, 1983. – 263 p.
49. Aksel'rud, G.A., Lysyanskiy V.M. Ekstragirovaniye (sistema tverdoye telo – zhidkost'). – L.: Khimiya, 1974. – 256 p.

50. Beloborodov, V.V. Osnovnyye protsessy proizvodstva rastitel'nykh masel. – M.: Pishchevaya promyshlennost', 1966. – 478 p.