

УДК 615.322:547.913(571)

ЭКСТРАКЦИЯ ХЛОРОФИЛЛОВ И КАРОТИНОИДОВ ИЗ ЕЛОВОЙ ХВОИ СВЕРХКРИТИЧЕСКИМ ДИОКСИДОМ УГЛЕРОДА

© Т.Э. Скребец*, А.Д. Ивахнов, В.И. Репина

Северный (Арктический) федеральный университет им. М.В. Ломоносова,
наб. Северной Двины, 17, Архангельск, 163002 (Россия),
e-mail:tskrebets@mail.ru

Сверхкритический диоксид углерода, являясь неполярным растворителем, хорошо зарекомендовал себя в качестве экстрагента для извлечения неполярных соединений из растительных материалов. Однако использование соразвителей, усиливающих полярные свойства CO₂ в сверхкритическом состоянии, в значительной степени расширяет возможности его применения для экстракции. Древесная зелень, в частности, еловая, содержит большое количество полезных веществ различной степени полярности, для которых экстракция является одним из основных методов извлечения. В работе проведена экстракция еловой хвои сверхкритическим диоксидом углерода с добавками спиртов в качестве соразвителей с целью извлечения хлорофиллов и каротиноидов. Содержание пигментов в образце, полученном исчерпывающей экстракцией по Сокслету этанолом (изопропанолом), составило для каротиноидов 0.025 мг/г, для хлорофиллов 0.3 мг/г. Сверхкритическую экстракцию пигментов проводили в экстракторе MV-10ASFE производства Waters, (США) при температурах 60 °С и 80 °С, варьируя давление от 100 атм до 300 атм, концентрацию соразвителя – от 0 до 10%, продолжительность экстракции – от 10 до 60 мин. Анализ экстрактов на каротиноиды и хлорофиллы осуществляли методом высокоэффективной жидкостной хроматографии на приборе LC-30 «Nexera» (Shimadzu), Япония. Установлено, что сверхкритический CO₂ при максимальных значениях параметров процесса способен извлекать в три раза больше каротиноидов, чем хлорофиллов. Добавка соразвителей практически не влияет на количество извлекаемых каротиноидов, в то время как содержание хлорофиллов в экстракте может быть увеличено в 4–7 раз при использовании этанола и в 3–4 раза при добавке изопропанола.

Ключевые слова: еловая хвоя, хлорофиллы, каротиноиды, сверхкритическая флюидная экстракция, диоксид углерода, соразвитители, экстракты, состав.

Введение

Древесная зелень хвойных пород древесины содержит комплекс веществ, обладающих высокой биологической активностью, в том числе хлорофиллы и каротиноиды [1, 2]. Основным технологическим процессом, позволяющим извлекать биологически активные вещества (БАВ) из растительного сырья, является экстракция. Известные способы извлечения БАВ подразумевают использование в качестве экстрагентов бензина, сжиженных газов [3], воды и этилового спирта [4], при этом использование каждого из растворителей направлено на извлечение определенного компонента или группы веществ. Недостатки этих способов, связанные с «неэкологичностью» некоторых растворителей, трудностью удаления растворителя для получения чистого целевого компонента, изменением выделяемого вещества под действием температуры или химических реакций с растворителем [5], заставляют искать новые методы, свободные от указанных недостатков. Сверхкритическая флюидная экстракция – высокотехнологичный процесс, позволяющий расширить спектр получаемых веществ, увеличить выход целевого продукта, а при применении в качестве экстрагента сверх-

критического диоксида углерода легко удалять экстрагент по окончании процесса [6, 7]. Так, использование сверхкритического диоксида углерода позволило оптимизировать процесс экстракции хлорофилла и лютеина из побочных продуктов переработки шпината и получить экстракты с высокой концентрацией названных соединений,

Скребец Татьяна Эдуардовна – доцент кафедры теоретической и прикладной химии,
e-mail: tskrebets@mail.ru

Ивахнов Артем Дмитриевич – старший научный сотрудник Центра коллективного пользования научным оборудованием «Арктика», e-mail: tskrebets@mail.ru

Репина Валерия Ивановна – студент,
e-mail: lera.repina.96@mail.ru

* Автор, с которым следует вести переписку.

применяемые в производстве некоторых пищевых продуктов [8]. Применение сверхкритического CO₂ для обработки оливковой шелухи (отхода при производстве оливкового масла) позволило получить концентраты токоферолов, хлорофиллов и каротиноидов, не содержащие высокомолекулярных неполярных соединений, по сравнению с классической экстракцией гексаном, что свидетельствует о большей селективности сверхкритической флюидной экстракции [9]. Варьируя параметры процесса (давление, температуру, продолжительность), можно добиться преимущественного извлечения определенного компонента или усреднить состав экстракта по группе компонентов [10, 11]. Существенный недостаток CO₂ как экстрагента – его низкая полярность, может регулироваться добавками полярных растворителей, хорошо растворимых в CO₂ выше его критических параметров [11–15]. Известные работы по сверхкритической экстракции хвои ели посвящены извлечению эфирных масел [16–18] и высших спиртов [19].

Цель работы – извлечение хлорофиллов и каротиноидов из еловой хвои сверхкритическим диоксидом углерода с добавками спиртов в качестве соразтворителей.

Объект и методы исследования

В качестве объекта исследования выбрана древесная зелень ели обыкновенной или европейской (*Picea abies*), отобранная в Приморском районе Архангельской области и высушенная до воздушно-сухого состояния, влажность составила 6.2±0.1%. Воздушно-сухую хвою измельчали на лабораторной мельнице ЛМ 201 с водяным охлаждением до размеров 2–3 мм. Целевая фракция составляла 85% масс.

Для определения содержания хлорофиллов и каротиноидов в сырье проводили его исчерпывающую экстракцию в аппарате Сокслета с использованием в качестве растворителей ацетона, этанола и изопропанола. Содержание пигментов составило 15.2±0.5 мг/г для хлорофиллов и 1.25±0.05 мг/г для каротиноидов в расчете на абсолютно сухую навеску хвои и практически не зависело от экстрагента.

Сверхкритическую флюидную экстракцию проводили в экстракторе MV-10ASFE производства Waters, (США). Блок-схема экспериментальной установки показана на рисунке 1. Установка была доработана с целью сокращения тракта экстракта. Навеску сырья (1 г) помещали в автоклав объемом 5 мл и обрабатывали диоксидом углерода при заданных параметрах в течение заданного временного промежутка при скорости потока экстрагента 2 мл/мин (температура теплообменника охлаждающего насоса и измеритель потока 2.5 °С). В качестве соразтворителя применяли этанол и изопропанол в концентрациях: 1% об., 5% об. и 10% об. В качестве домывающего растворителя использовали этанол. После каждой экстракции проводили промывку системы ацетоном, с последующей продувкой диоксидом углерода. В промывном растворе пигменты не обнаружены. В ходе опытов варьировали температуру (60 и 80 °С) и давление (100–300 атм).

Определение содержания хлорофиллов и каротиноидов в экстрактах проводили методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. Хроматографическое разделение осуществляли на приборе LC-30 «Nexera» (Shimadzu), Япония. Разделение проводили на колонке Luna C18(2) (250×4.6 мм, 5 мкм). Прибор оснащен детектором SPD-20A, позволяющим проводить детектирование на одной длине волны в интервале 210–500 нм. Детектирование проводили при 450 нм. В качестве элюента использовали смесь ацетонитрила с изопропиловым спиртом, в соотношении 80 : 20. Температура термостата колонки – 35 °С, скорость элюирования – 1 мл/мин. Продолжительность хроматографирования – 25 мин. В качестве стандартных образцов использованы хлорофилл-А, хлорофилл-Б, α- и β-каротин (Sigma-Aldrich). Для определения валового содержания хлорофиллов суммировали содержания хлорофиллов А и Б. Аналогичным образом определяли валовое содержание каротиноидов. Содержание пигментов приводится в расчете на абсолютно сухую навеску хвои. Степень извлечения пигментов рассчитывали в процентах от их содержания в исходном сырье.

Результаты и обсуждение

Сверхкритический диоксид углерода (критические параметры – P_{кр}=71.8 атм, T_{кр}=31.4 °С), являясь малополярным растворителем, способен неодинаково извлекать компоненты древесной зелени. Очевидно, что хлорофиллы, более полярные соединения по сравнению с каротиноидами, требуют применения экстрагентов, обладающих большей полярностью. На рисунках 2 и 3 показаны результаты извлечения обоих пигментов еловой хвои сверхкритическим диоксидом углерода при двух исследованных температурах без добавок соразтворителя при разной продолжительности процесса.

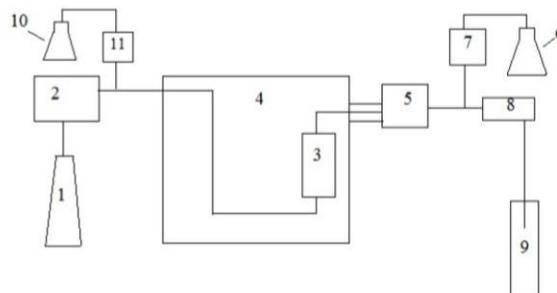


Рис. 1. Блок-схема экспериментальной установки MV-10ASFE (Waters, США): 1 – баллон; 2 – насос высокого давления; 3 – автоклав; 4 – блок термостата; 5 – регулятор давления; 6 – домывающий растворитель; 7 – насос домывающего растворителя; 8 – проточный регулятор; 9 – стеклянный сепаратор; 10 – соразтворитель; 11 – насос соразтворителя

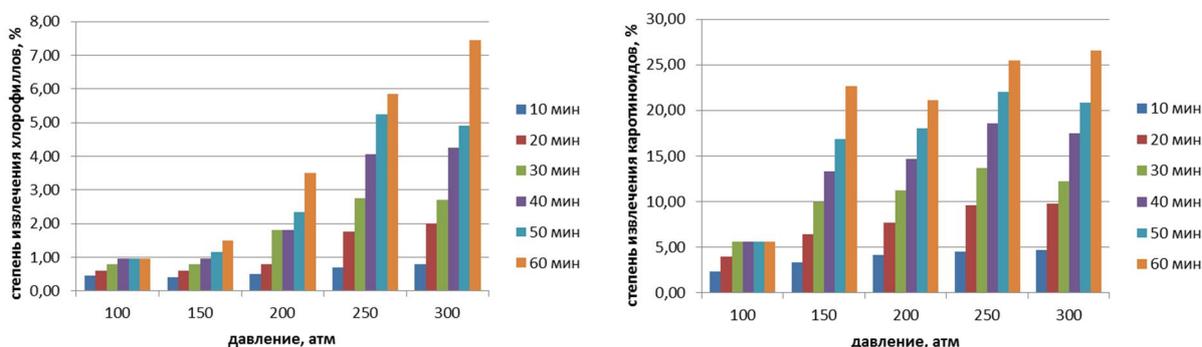


Рис. 2. Степень извлечения хлорофиллов и каротиноидов в зависимости от давления при разной продолжительности процесса при температуре 60 °С (без соразтворителя)

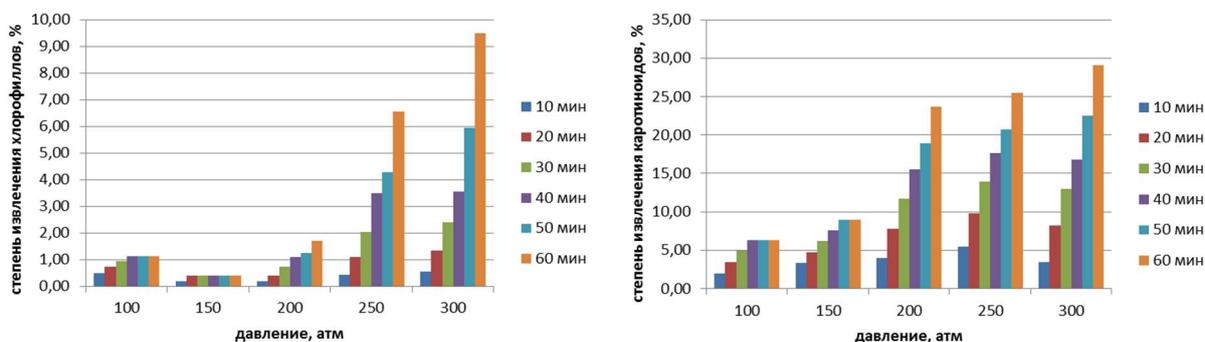


Рис. 3. Степень извлечения хлорофиллов и каротиноидов в зависимости от давления при разной продолжительности процесса при температуре 80 °С (без соразтворителя)

Из графиков очевидна разница в извлекающей способности сверхкритического CO₂ относительно каждого из пигментов: при максимальной температуре, давлении и продолжительности процесса удается извлечь почти 30% каротиноидов и только 9.5% хлорофиллов. На относительно низких (100–200 атм) давлениях хлорофиллы практически не извлекаются и при температуре 60 °С и 150 атм и 80 °С 200 атм можно получать экстракты, обогащенные каротиноидами. При увеличении продолжительности процесса практически линейно увеличивается степень извлечения обоих пигментов за исключением режимов с низким давлением, когда степень извлечения с определенного (довольно малого) уровня не может быть увеличена за счет роста давления.

В работе использованы два спирта, часто применяемые в качестве соразтворителей в процессах сверхкритической флюидной экстракции – этанол и изопропанол. Критические параметры этих спиртов составляют: для этанола $T_{кр}=240.9\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{кр}=61.4\text{ атм}$, для изопропанола $T_{кр}=235.6\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{кр}=53.8\text{ атм}$. Согласно известным данным о критических параметрах бинарных смесей, полученных расчетным методом [20, 21], система CO_2 -этанол находится в гомогенном сверхкритическом состоянии при мольной доле диоксида углерода не менее 93% при $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ и давлении выше 90 атм и 78% при $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ и давлении выше 100 атм. Поэтому можно говорить о сверхкритическом состоянии экстрагента при содержании этанола 1–5% при проведении экстракции при $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ и 1–10% для $80\text{ }^{\circ}\text{C}$. Поскольку авторы не обнаружили в литературе подобных данных для системы диоксид углерода – изопропанол, то при использовании этого соразтворителя можно достоверно говорить о жидкой гомогенной системе CO_2 -спирт при повышенных температурах и давлениях.

На рисунке 4 показаны зависимости степени извлечения пигментов из еловой хвои в зависимости от концентрации этанола в экстрагенте при максимальных давлении (300 атм) и продолжительности обработки (60 мин).

Экстракция каротиноидов практически не зависит от добавки соразтворителя, в то время как степень извлечения хлорофиллов существенно возрастает с увеличением концентрации этанола.

При использовании изопропанола в качестве соразтворителя концентрационная зависимость степени извлечения каротиноидов практически отсутствует, а на процесс экстракции хлорофиллов соразтворитель также оказывает положительное влияние (рис. 5).

Однако по сравнению с этанолом *изопропанол*, будучи менее полярным [15], обладает в целом худшим модифицирующим действием и в равных условиях существенно слабее увеличивает степень извлечения хлорофиллов.

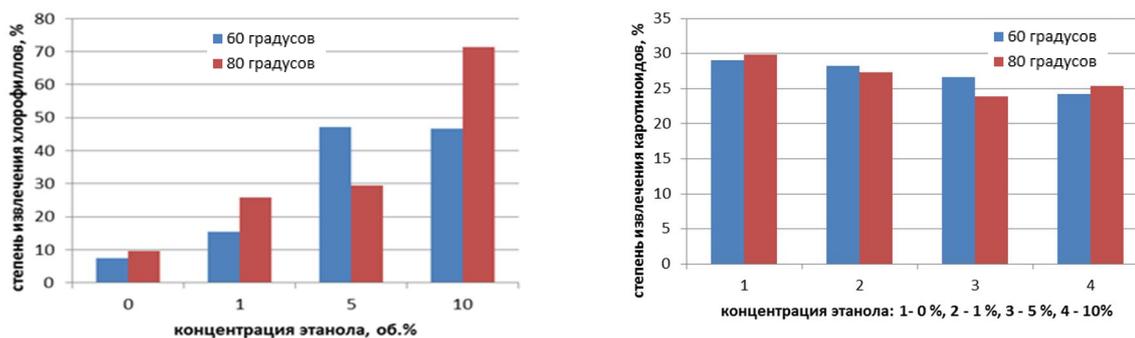


Рис. 4. Зависимости степени извлечения пигментов из еловой хвои от концентрации этанола при давлении 300 атм и продолжительности экстракции 60 мин

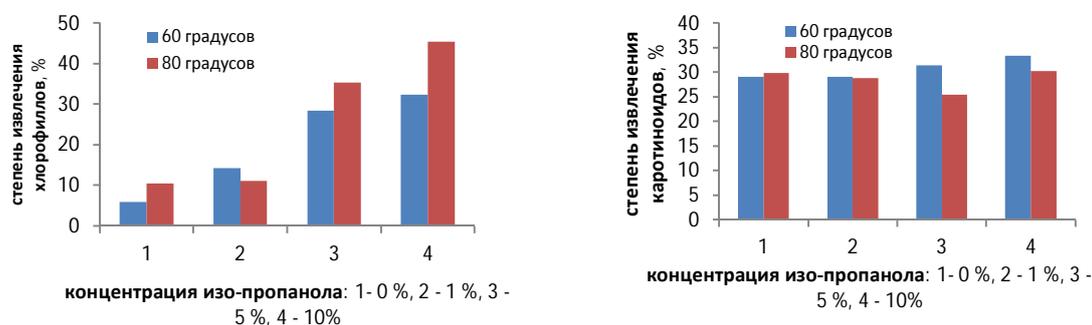


Рис. 5. Зависимости степени извлечения пигментов из еловой хвои от концентрации изопропанола при давлении 300 атм и продолжительности экстракции 60 мин

Выводы

1. Спирты (этанол и изопропанол) практически не влияют на процесс извлечения каротиноидов из еловой хвои сверхкритическим диоксидом углерода, но существенно увеличивают содержание хлорофиллов в получаемых экстрактах.

2. Этанол, обладающий большей полярностью по сравнению с изопропанолом, предпочтительнее в качестве соразтворителя для сверхкритического CO₂ при экстракции пигментов.

3. Варьируя параметры процесса (давление и продолжительность экстракции) и регулируя полярные свойства смешанного растворителя диоксид углерода – спирт, можно получать экстракты, обогащенные тем или иным компонентом.

4. Представляется возможной организация ступенчатой экстракции с получением экстрактов различного состава на разных стадиях процесса.

Экспериментальная часть работы выполнена на оборудовании ЦКП НО «Арктика» САФУ.

Список литературы

1. Репях С.М., Рубчевская Л.П. Химия и технология переработки древесной зелени. Красноярск, 1994. 320 с.
2. Петренко Е.В., Полянская В.В., Паршикова В.Н., Степень Р.А. Изменчивость липидного комплекса пихты и ели и возможность ее совместной переработки // Вестник КрасГАУ. 2009. №6. С. 88–92.
3. Патент №2573310 (РФ). Способ экстракции растительного сырья, способ получения хлорофиллсодержащего биоактивного продукта, включающий такую экстракцию, и продукт / В.Б. Некрасова, Е.В. Ахтемиров. – 2016.
4. Татаринцева В.Г., Кутова Н.А., Зубов И.Н. Изучение особенностей состава древесной зелени ели приарктического региона Европейской части России и возможности ее комплексной переработки // Химия растительного сырья. 2019. №3. С. 69–77. DOI: 10.14258/jcprm.2019034143.
5. Антонов В.И., Ягодин В.И. Превращения зеленых пигментов при экстракционной переработке древесной зелени хвойных // Химия растительного сырья. 2006. №1. С. 41–44.
6. Залепугин Д.Ю., Тилькунова Н.А., Чернышова И.В., Поляков В.С. Развитие технологий, основанных на сверхкритических флюидах // Сверхкритические флюиды: теория и практика. 2006. Т. 1. №1. С. 27–51.
7. Bukhanko N., Attard T., Arshadi M., Eriksson D., Budarin V., Hunt A.J., Geladi P., Bergsten U., Clark J. Extraction of cones, branches, needles and bark from Norway spruce (*Picea abies*) by supercritical carbon dioxide and soxhlet extractions techniques // Industrial Crops and products. 2020. Vol. 145. Article 112096. DOI: 10.1016/j.indcrop.2020.112096.
8. Derrien M., Aghabaranjad M., Grosselin A., Desjardins Y., Angers P., Boumghar Y. Optimization of supercritical carbon dioxide extraction of lutein and chlorophyll from spinach by-products using response surface methodology // LWT – Food Science and Technology. 2018. Vol. 93. Pp. 79–87. DOI: 10.1016/j.lwt.2018.03.016.
9. Gracia I., Rodriguez J.F., De Lucas, A. Fernandez-Ronco M.P., Garcia M.T. Optimization of supercritical CO₂ process for the concentration of tocopherol, carotenoids and chlorophylls from residual olive husk // The Journal of Supercritical Fluids. 2011. Vol. 59. Pp. 72–77. DOI: 10.1016/j.supflu.2011.05.019.
10. Park H.S., Im N.G., Kim K.H. Extraction behaviors of caffeine and chlorophylls in supercritical decaffeination of green tea leaves // LWT – Food Science and Technology. 2012. Vol. 45. N1. Pp. 73–78. DOI: 10.1016/j.lwt.2011.07.023.
11. Guedes A.C., Giao M.S., Matias A.A., Nunes A.V.M., Pintado M.E., Duarte C.M.M., Malcata F.X. Supercritical fluid extraction of carotenoids and chlorophylls *a*, *b* and *c* from wild strain of *Scenedesmus obliquus* for use in food processing // Journal of Food Engineering. 2013. Vol. 116. Pp. 478–482.
12. Morcelli A., Cassel E., Vargas R., Rech R., Marcilio N. Supercritical fluid (CO₂+ethanol) extraction of chlorophylls and carotenoids from *Chlorrella sorokiniana*: COSMO-SAC assisted prediction of properties and experimental approach // Journal of CO₂ Utilization. 2021. Vol. 51. Article 101649. DOI: 10.1016/j.jcou.2021.101649.
13. Amyrgialaki E., Makris D.P., Mauromoustakos A., Kefalas P. Optimisation of the extraction of pomegranate (*Punica granatum*) husk phenolics using water/ethanol solvent systems and response surface methodology // Industrial Crops and Products. 2014. Vol. 59. Pp. 216–222.
14. Skrebets T.E., Ivakhnov A.D., Sadkova K.S., Bogolitsyn K.G. Solvatochromic Polarity Parameters of Carbon Dioxide in the Sub- and Supercritical State // Russian Journal of Physical Chemistry B. 2021. Vol. 15, no. 7. Pp. 1142–1145. DOI: 10.1134/S1990793121070149.
15. Skrebets T.E., Ivakhnov A.D., Bogolitsyn K.G., Sadkova K.S. Solvatochrome Parameters of the Polarity of Binary Carbon Dioxide–Alcohol Systems at Elevated Temperatures and Pressures // Russian Journal of Physical Chemistry A. 2021. Vol. 95, no. 11. Pp. 2249–2256. DOI: 10.1134/S0036024421110212.
16. Sedlakova J., Lojkova L., Kuban V. Chromatographic determination of monoterpenes in spruce needles (*Picea abies*, *P. omorica* and *P. pungens*) after supercritical fluid extraction // Chem. Pap. 2002. Vol. 57. Pp. 359–363.
17. Orav A., Koel M. Simultaneous distillation, extraction and supercritical fluid extraction for isolating volatiles and other materials from conifer needles // Journal of Essential oil research. 1998. Vol. 10. N4. Pp. 387–393. DOI: 10.1080/10412905.1998.9700928.
18. Strizincova P., Haz A., Valka J., Surina I. Using of spruce needle extractives as protection agent against insects attack // Journal of Hygienic Engineering and Design. 2019. Vol. 28. Pp. 96–101.

19. McElroy C.R., Attard T.M., Farmer T.J., Gaczynski A., Thornthwaite D., Clark J.H., Hunt A.J. Valorization of spruce of spruce needle waste via supercritical extraction and facile isolation of nonacosan-10-ol // *J. of cleaner production*. 2018. Vol. 171. Pp. 557–566. DOI: 10.1016/j.jclepro.201710.002.
20. Гумеров Ф.М., Сабирзянов А.Н., Гумерова Г.И. Суб- и сверхкритические флюиды в процессах переработки полимеров. Казань, 2007. 336 с.
21. Газизов Р.А. и др. Практикум по основам сверхкритических флюидных технологий. Казань, 2010. 452 с.

Поступила в редакцию 14 сентября 2022 г.

После переработки 25 октября 2022 г.

Принята к публикации 8 декабря 2022 г.

Для цитирования: Скребец Т.Э., Ивахнов А.Д., Репина В.И. Экстракция хлорофиллов и каротиноидов из еловой хвои сверхкритическим диоксидом углерода // *Химия растительного сырья*. 2023. №2. С. 253–259. DOI: 10.14258/jcrpm.20230211878.

*Skrebets T.E.**, *Ivakhnov A.D.*, *Repina V.I.* EXTRACTION OF CHLOROPHYLLS AND CAROTENOIDS FROM SPRUCE NEEDLES WITH SUPERCRITICAL CARBON DIOXIDE

Northern (Arctic) Federal University named after M.V. Lomonosov, nab. Severnoy Dviny, 17, Arkhangelsk, 163002 (Russia), e-mail: tskrebets@mail.ru

Supercritical carbon dioxide, being a non-polar solvent, has proven itself well as an extractant for the extraction of non-polar compounds from plant materials. However, the use of co-solvents that enhance the polar properties of the SO₂ in the supercritical state greatly enhances its use for extraction. Wood greens, in particular spruce, contain a large number of useful substances of varying polarity, for which extraction is one of the main extraction methods. Spruce needles were extracted with supercritical carbon dioxide with alcohol additives as co-solvents to extract chlorophylls and carotenoids. The pigment content of the sample obtained by exhaustive Soxhlet extraction with ethanol (isopropanol) was 0.025 mg/g for carotenoids, 0.3 mg/g for chlorophylls. Supercritical pigment extraction was carried out in a Waters MV-10ASFE extractor (USA) at temperatures of 60 °C and 80 °C, varying in pressure from 100 at to 300 at, co-solvent concentration from 0 to 10%, extraction duration from 10 to 60 minutes. Analysis of extracts for carotenoids and chlorophyll was carried out by high-performance liquid chromatography on LC-30 “Nexera” (Shimadzu), Japan. It has been found that supercritical SO₂ at maximum process parameters is capable of extracting three times more carotenoids than chlorophylls. The addition of co-solvents has little or no effect on the amount of carotenoids recovered, while the chlorophyll content of the extract can be increased 4–7 times with ethanol and 3–4 times with iso-propanol.

Keywords: spruce needles, chlorophylls, carotenoids, supercritical fluid extraction, carbon dioxide, co-solvents, extracts, composition.

* Corresponding author.

References

1. Repyakh S.M., Rubchevskaya L.P. *Khimiya i tekhnologiya pererabotki drevesnoy zeleni*. [Chemistry and technology of wood greens processing]. Krasnoyarsk, 1994, 320 p. (in Russ.).
2. Petrenko Ye.V., Polyanskaya V.V., Parshikova V.N., Stepen' R.A. *Vestnik KrasGAU*, 2009, no. 6, pp. 88–92. (in Russ.).
3. Patent 2573310 (RU). 2016. (in Russ.).
4. Tatarintseva V.G., Kutakova N.A., Zubov I.N. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2019, no. 3, pp. 69–77. DOI: 10.14258/jcprm.2019034143. (in Russ.).
5. Antonov V.I., Yagodin V.I. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2006, no. 1, pp. 41–44.
6. Zalepugin D.Yu., Til'kunova N.A., Chernyshova I.V., Polyakov V.S. *Sverkhkriticheskiye Flyuidy: teoriya i praktika*, 2006, vol. 1, no. 1, pp. 27–51. (in Russ.).
7. Bukhanko N., Attard T., Arshadi M., Eriksson D., Budarin V., Hunt A.J., Geladi P., Bergsten U., Clark J. *Industrial Crops and products*, 2020, vol. 145, article 112096. DOI: 10.1016/j.indcrop.2020.112096.
8. Derrien M., Aghabaramjad M., Gosselin A., Desjardins Y., Angers P., Boumghar Y. *LWT – Food Science and Technology*, 2018, vol. 93, pp. 79–87. DOI: 10.1016/j.lwt.2018.03.016.
9. Gracia I., Rodriguez J.F., De Lucas, A. Fernandez-Ronco M.P., Garcia M.T. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2011, vol. 59, pp. 72–77. DOI: 10.1016/j.supflu.2011.05.019.
10. Park H.S., Im N.G., Kim K.H. *LWT – Food Science and Technology*, 2012, vol. 45, no. 1, pp. 73–78. DOI: 10.1016/j.lwt.2011.07.023.
11. Guedes A.C., Giao M.S., Matias A.A., Nunes A.V.M., Pintado M.E., Duarte C.M.M., Malcata F.X. *Journal of Food Engineering*, 2013, vol. 116, pp. 478–482.
12. Morcelli A., Cassel E., Vargas R., Rech R., Marcilio N. *Journal of CO₂ Utilization*, 2021, vol. 51, article 101649. DOI: 10.1016/j.jcou.2021.101649.
13. Amyrgialaki E., Makris D.P., Mauromoustakos A., Kefalas P. *Industrial Crops and Products*, 2014, vol. 59, pp. 216–222.
14. Skrebets T.E., Ivakhnov A.D., Sadkova K.S., Bogolitsyn K.G. *Russian Journal of Physical Chemistry B*, 2021, vol. 15, no. 7, pp. 1142–1145. DOI: 10.1134/S1990793121070149.
15. Skrebets T.E., Ivakhnov A.D., Bogolitsyn K.G., Sadkova K.S. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2021, vol. 95, no. 11, pp. 2249–2256. DOI: 10.1134/S0036024421110212.
16. Sedlakova J., Lojkova L., Kuban V. *Chem. Pap.*, 2002, vol. 57, pp. 359–363.
17. Orav A., Koel M. *Journal of Essential oil research*, 1998, vol. 10, no. 4, pp. 387–393. DOI: 10.1080/10412905.1998.9700928.
18. Strizincova P., Haz A., Valka J., Surina I. *Journal of Hygienic Engineering and Design*, 2019, vol. 28, pp. 96–101.
19. McElroy C.R., Attard T.M., Farmer T.J., Gaczynski A., Thornthwaite D., Clark J.H., Hunt A.J. *J. of cleaner production*, 2018, vol. 171, pp. 557–566. DOI: 10.1016/j.jclepro.201710.002.
20. Gumerov F.M., Sabirzyanov A.N., Gumerova G.I. *Sub- i sverkhkriticheskiye flyuidy v protsessakh pererabotki polimerov*. [Sub- and supercritical fluids in polymer processing]. Kazan, 2007, 336 p. (in Russ.).
21. Gazizov R.A. et al. *Praktikum po osnovam sverkhkriticheskikh flyuidnykh tekhnologiy*. [Workshop on the fundamentals of supercritical fluid technologies]. Kazan, 2010, 452 p. (in Russ.).

Received September 14, 2022

Revised October 25, 2022

Accepted December 8, 2022

For citing: Skrebets T.E., Ivakhnov A.D., Repina V.I. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2023, no. 2, pp. 253–259. (in Russ.). DOI: 10.14258/jcprm.20230211878.

