

УДК 615.322:547.913(571)

СПОСОБ ИЗВЛЕЧЕНИЯ МАСЛА, ОБОГАЩЕННОГО ДУБИЛЬНЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ, ИЗ ШРОТА МОРОШКИ*

© В.И. Репина, А.Д. Ивахнов, С.А. Покрышкин, А.Ю. Кожевников**

Северный (Арктический) федеральный университет им. М.В. Ломоносова,
Центр коллективного пользования научным оборудованием «Арктика»,
наб. Северной Двины, 17, Архангельск, 163002, Россия,
akozhevnikov@mail.ru

Морошка – это уникальная ягода, обладающая не только особым вкусом, но и полезными свойствами, в том числе благодаря наличию витаминов группы В, РР и Е и других ценных компонентов. Вследствие этого морошка получила широкое применение в различных отраслях промышленности, в том числе пищевой, где в основном используются ее плоды. Однако семена морошки, которые в настоящее время утилизируются, также содержат в себе большое количество полезных компонентов, наличие которых позволяет их дальнейшее применение в других отраслях.

К таким компонентам относятся дубильные вещества – уникальная группа фенольных метаболитов; они полезны как для наружного лечения воспалений и повреждений кожи, так и для употребления в целях предотвращения хронических заболеваний. Извлечение может быть достигнуто путем сверхкритической флюидной экстракции – современного метода извлечения масла из растительного сырья сверхкритическим диоксидом углерода, который проводился на установке MV-10ASFE производства Waters, (США), при температуре 60 и 80 °С, давлении $202.65 \cdot 10^5$ и $303.97 \cdot 10^5$ Па и с добавлением 10% сорастворителя. При этом варьировались такие условия, как давление, температура и добавление сорастворителя.

Так как семена морошки содержат небольшое количество дубильных веществ, может быть подобрано сырье для создания смеси с целью увеличения содержания суммы дубильных веществ; для таких целей были выбраны кипрей и кора дуба. Дубильные вещества определяли спектрофотометрически и методом пиролитической газовой хроматографии масс-спектрометрии.

Установлено, что наибольшее количество дубильных веществ наблюдается в экстрактах кипрея, причем при таких же условиях экстракт морошки содержит почти в три раза меньше дубильных веществ.

Ключевые слова: морошка, семена морошки, дубильные вещества, сверхкритическая флюидная экстракция, диоксид углерода, экстракты.

Для цитирования: Репина В.И., Ивахнов А.Д., Покрышкин С.А., Кожевников А.Ю. Способ извлечения масла, обогащенного дубильными веществами, из шрота морошки // Химия растительного сырья. 2025. №1. С. 197–207. <https://doi.org/10.14258/jcprm.20250114925>.

Введение

Морошка представляет собой многолетнее травянистое растение семейства *Rosaceae* рода *Rubus*. Известно, что плоды морошки содержат 83.3% воды, 0.8% белков, 3–7% сахаров (глюкоза и фруктоза), аскорбиновую кислоту, витамины группы В, РР и Е, органические кислоты (лимонная, яблочная, салициловая), пектиновые вещества, клетчатку, а также каротиноиды, дубильные вещества, фитонциды, лейкоцианы, лейкоантоцианы, катехины, флавоны и фитостеролы [1]. Плоды морошки являются ценным источником макро- и микроэлементов, которые играют важную роль в физиологических процессах, протекающих в организме.

Морошка является лидером среди северных ягод по содержанию фенольных соединений; по данным финских ученых [2], количество фенольных соединений составляет 4270 мг/100 г СВ. Главным компонентом фенольных соединений морошки является эллаговая кислота, преимущественно в связанном состоянии – в виде эллаготаннинов (до 80%) [2–4].

*Данная статья имеет электронный дополнительный материал (приложение), который доступен читателям на сайте журнала. DOI: 10.14258/jcprm.20250114925s

** Автор, с которым следует вести переписку.

Среди биологически активных веществ, обнаруживаемых в морошке, особое место принадлежит дубильным веществам (растительные танины). Дубильные вещества – уникальная группа фенольных метаболитов с молекулярной массой от 500 до 30000 Дальтон; они широко распространены практически во всех растительных продуктах питания. Дубильные вещества полезны для наружного лечения воспалений и повреждений кожи, кроме того, употребление дубильных веществ может предотвратить возникновение хронических заболеваний [5]. Дубильные вещества могут оказывать свое биологическое действие двумя различными способами: как неабсорбируемые – это обычно сложные структуры с вяжущими свойствами, которые могут оказывать местное воздействие в желудочно-кишечном тракте (антиоксидантное, радикальное, антимикробное, противовирусное, антимутагенное и антипитательное действие), или как абсорбируемые – это обычно низкомолекулярные структуры, которые легко всасываются и оказывают системное воздействие на различные органы [6].

Семена морошки также обладают огромным потенциалом как источники биологически активных веществ. Они содержат 9.1–12.4% жиров, в составе которых преобладают ненасыщенные жирные кислоты (92–93%). Жирнокислотный состав масла семян морошки [7] показал, что основные жирные кислоты в составе – это линолевая, α -линолевая и олеиновая. Основным изомером витамина Е, обнаруженным в масле семян морошки, являлся γ -токоферол. Кроме того, масло семян морошки богато β -каротином, который обуславливает насыщенный оранжевый цвет экстрагированного масла.

В основном используются только плоды морошки; они нашли применение в пищевой промышленности для приготовления кондитерских изделий, джемов, соков, сиропов, настоек, бальзамов и т.п. [8–10]. В литературных источниках не представлена информация о промышленном применении семян морошки, однако, как было выявлено ранее, они также содержат большое количество полезных компонентов.

В связи с этим представляется актуальным получение масла семян морошки, которые в настоящее время являются отходом пищевой промышленности. Индикатором качества масла является содержание дубильных веществ. Высокое их содержание позволяет использовать полученное масло из семян морошки в других отраслях, например, косметической и фармацевтической [5, 6], обеспечивая безотходное производство и рациональное использование ресурсов.

Для извлечения масел из семян наиболее часто используются такие методы, как холодный отжим [11], прессование [12] и сверхкритическая флюидная экстракция [13]. Вследствие того, что семена многих ягод небольшие по размеру, а содержания масла недостаточно для эффективного прессования, то сверхкритическая флюидная экстракция из измельченных семян – это наиболее подходящий метод для выделения ценных компонентов из ягод [13].

Что касается других способов получения, а именно экстракции другими растворителями, их применение подразумевает использование таких экстрагентов, как: бензин, сжиженные газы [14], вода, этиловый спирт [15]. Это является неэкологичным и требует последующей затруднительной очистки экстракта.

Сверхкритическая флюидная экстракция – это современный высокотехнологичный процесс, который позволяет получать экстракт с высоким целевым выходом и легкой очисткой от экстрагента, которым является сверхкритический диоксид углерода [16, 17]. Кроме того, сверхкритическая флюидная экстракция позволяет менять такие параметры, как давление, температура и продолжительность, что позволяет оптимизировать процесс для нахождения подходящих условий извлечения того или иного компонента [18, 19].

Однако сверхкритический диоксид углерода обладает существенным недостатком – низкой полярностью; это регулируется добавлением полярных растворителей, которые хорошо растворимы в диоксиде углерода [19–22].

Цель данной работы – разработка подхода к получению масла из семян морошки методом сверхкритической флюидной экстракции с достаточным содержанием дубильных веществ.

При подборе параметров проведения экстракционного процесса варьировались следующие условия: давление и температура, добавка сорастворителя – вещества, которое добавляется к первичному растворителю в небольших количествах с целью увеличения растворимости плохо растворимого соединения. В качестве объектов исследования выбраны семена морошки, как отход пищевой промышленности.

Для применения масла семян морошки в других отраслях необходимо, чтобы количество дубильных веществ составляло 5–7%. Выдвинуто предположение, что количество дубильных веществ в семенах морошки недостаточно. В связи с этим, определены добавки в сырье для смешивания с морошкой, потенциально богатые дубильными веществами. Такими объектами выбраны: сушеная трава кипрей и кора дуба. Данные объекты также экстрагировали и анализировали экстракты на содержание дубильных веществ.

Методическая часть

В качестве объекта исследования использованы семена морошки *Rubus chamaemorus*, оставшиеся после использования ягод для производства мармелада от компании «Сладкое Белое море». Полученные семена высушивали, измельчали до порошкообразного состояния и определяли влажность методом высушивания в бюксе в сушильном шкафу. Влажность составила 5.04%.

Для подбора смеси сырья с целью увеличения содержания дубильных веществ в экстракте морошки были проведены экстракции кипрея и коры дуба, а также проанализированы их экстракты на содержание дубильных веществ.

Кипрей производства «Чудный чай», г. Архангельск, также был проанализирован на влажность гравиметрическим методом, значение составило 7.49%. Влажность измельченной коры дуба производства компании «ФармаЦвет», определенная таким же методом, составила 8.05%.

Сверхкритическая флюидная экстракция. Работа была выполнена на установке, в основе которой использован сверхкритический экстрактор MV-10ASFE (Waters, USA) (рис. 1 электронного приложения). Эксперименты проводились при следующем диапазоне параметров: температура 40, 60 и 80 °C, давление $202.65 \cdot 10^5$ и $303.97 \cdot 10^5$ Па.

Для проведения экстракции навеску сырья около 2 г помещали в автоклав и обрабатывали диоксидом углерода при скорости потока CO₂ и соразвителя 2 мл/мин (температура головок насоса и измерителя потока 2.5 °C). В ходе эксперимента варьировали температуру и давление.

Объем жидкого экстракта, принимаемого в стеклянные колбы, определяли с помощью мерного цилиндра в мл.

Полученный экстракт анализировался на сухие вещества, выход экстракта в г/г_{навески} и %, а также сумму дубильных веществ в % от навески, г/г_{навески} и % от экстракта.

Для определения сухих веществ гравиметрическим методом брали 20 мл полученного экстракта и упаривали в фарфоровых чашках, измеряли разницу в весе. Сухие вещества в г/мл рассчитывали по формуле:

$$S = \frac{(m_2 - m_1)}{V_{\text{аликвоты для анализа}}},$$

где m_1 , m_2 – масса сырья до и после высушивания; $V_{\text{аликвоты для анализа}}$ – объем экстракта, используемого для анализа, мл.

Выход экстракта в г/г_{навески} был рассчитан по формуле:

$$Z = \frac{S \cdot V_{\text{экс}}}{g_{\text{сух}}},$$

где S – сухие вещества, г/мл; $V_{\text{экс}}$ – объем полученного экстракта, мл; $g_{\text{сух}}$ – сухая навеска, взятая для экстракции, г.

Спектрофотометрическое определение дубильных веществ. Полученное масло анализировали на содержание дубильных веществ спектрофотометрическим методом [23], который основан на измерении оптической плотности экстракта при длине волны 282 нм по катехину. Сумму дубильных веществ (X) рассчитывали по формуле:

$$X = \frac{A \cdot 50 \cdot 50 \cdot 100}{E_{1\text{см}}^{1\%} \cdot 1 \cdot a \cdot (100 - W)},$$

где A – оптическая плотность испытуемого раствора; $E_{1\text{см}}^{1\%}$ – удельный показатель поглощения стандартного образца катехина при 282 нм, равный 144; 50 – объем экстрагента, мл; 50 – объем испытуемого раствора, мл; 1 – объем аликвоты раствора A , мл; a – навеска сырья, г; W – влажность сырья, %.

В общем виде формула была интерпретирована следующим образом:

$$X = \frac{A \cdot V_{\text{экстракта}} \cdot V_{\text{колбы для разбавления}} \cdot 100}{E_{\text{гсм}}^{1\%} \cdot V_{\text{аликвоты для разбавления}} \cdot a \cdot (100 - W)},$$

где $V_{\text{экстракта}}$ – объем полученного экстракта, мл; $V_{\text{колбы для разбавления}}/V_{\text{аликвоты для разбавления}}$ – учет разбавления экстракта.

Для нахождения значения выхода дубильных веществ в % от экстракта производили расчет по формуле:

$$Y = \frac{X}{Z},$$

где X – сумма дубильных веществ, г/г_{навески}; Z – выход экстракта, г/г_{навески}.

Все расчеты проводились с помощью программы Microsoft Excel®.

Пиролитическая ГХ-МС. Пиролиз и анализ продуктов пиролиза был выполнен на газовом хромато-масс-спектрометре Shimadzu GC-MS QP2010Plus с пиролизером Frontier Lab EGA/PY-3030D. Образцы были подвергнуты пиролизу в режиме плавного нагрева печи от 50 °С до 700 °С со скоростью 200 °С/мин. Хроматографическое разделение продуктов пиролиза было осуществлено на капиллярной колонке HP-5ms (30 м, 0.25 мм, 0.25 мкм) при температуре термостата от 40 °С (выдержка 2 мин) до 320 °С. Подъем температуры термостата производился со скоростью 10 °С/мин, выдержка при конечной температуре составила 5 мин. Поток газа-носителя (гелий) составлял 1 мл/мин, деление потока – 1 : 20. Детектирование было произведено в режиме сканирования диапазона масс 15–500 Да со скоростью 3333 Да·с⁻¹.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

В ходе эксперимента проведено 5 экстракций кипрея и коры дуба с варьированием давления ($202.65 \cdot 10^5$ и $303.97 \cdot 10^5$ Па.) и температуры (60 и 80 °С), а также одна экстракция углекислым газом с применением соразтворителя (этанол, 10%об.) при максимальных давлении и температуре.

Сверхкритическая флюидная экстракция кипрея. Условия каждой из экстракций из кипрея, массы образцов, а также результаты анализа экстрактов кипрея на содержание сухих веществ, приведены в таблице 1. Из таблицы видно, что наибольшее содержание сухих веществ наблюдается в экстракте, полученном при условиях, которые соответствуют температуре 60 °С и давлению $303.97 \cdot 10^5$ Па, меньше всего – при температуре 80 °С и давлении $303.97 \cdot 10^5$ Па, а также при температуре 60 °С и давлении $202.65 \cdot 10^5$ Па.

Таким образом, наибольшее значение выхода экстракта от массы образца кипрея наблюдается при условиях, соответствующих температуре 60 °С и давлению $303.97 \cdot 10^5$ Па, и равно 1.80%; наименьшее – при температуре 80 °С и давлении $303.97 \cdot 10^5$ Па (1.24%).

Содержание дубильных веществ приведено в таблице 2.

Больше всего содержание дубильных веществ в экстракте кипрея наблюдается при температуре 80 °С, давлении $303.97 \cdot 10^5$ Па и применении 10 % этанола в качестве соразтворителя с использованием углекислого газа как растворителя; сумма дубильных веществ при таких условиях составила 28.88%. Без применения соразтворителя наиболее подходящими условиями для получения экстракта, содержащего высокое количество дубильных веществ, оказались: температура 60 °С и давление $202.65 \cdot 10^5$ Па, т.е. наиболее «мягкие» условия.

Сверхкритическая флюидная экстракция коры дуба. Аналогичным методом была анализирована кора дуба. Полученные и рассчитанные данные представлены в таблице 3.

Из таблицы 3 следует, что больше всего сухих веществ (0.0009 г/мл) образуется при упаривании экстракта коры дуба, полученного при условиях, соответствующих температуре 80 °С, давлении $303.97 \cdot 10^5$ Па и применении 10% этанола в качестве соразтворителя. Меньше всего сухих веществ (0.0003 г/мл) соответствует температуре 60 °С и давлению $202.65 \cdot 10^5$ Па.

Соответственно, наибольший выход экстракта от массы образца коры дуба (2.84%) наблюдается при температуре 80 °С, давлении $303.97 \cdot 10^5$ Па и применении 10% этанола в качестве соразтворителя. Наименьший выход (0.69 %) – при температуре 60 °С и давлении $202.65 \cdot 10^5$ Па. Без применения соразтворителя наибольший выход экстракта от навески коры дуба отмечается при температуре 80 °С и давлении $303.97 \cdot 10^5$ Па и достигает 1.66%.

Таблица 1. Сверхкритическая флюидная экстракция кипрея

Условия проведения экстракции					
№ опыта	Соразтворитель (этанол), %	Температура, °C	Давление, ×10 ⁵ Па	Масса образца, г	Продолжительность, при гидромодуле 50, мин
1	—	60	202.65	1.9980	50
2	—	80	202.65	1.9821	50
3	—	60	303.97	1.9911	50
4	—	80	303.97	1.9992	50
5	10	80	303.97	1.9960	50
Сухие вещества					
№ опыта	Масса до, г	Масса после, г	Изменение массы, г	Сухие вещества, г/мл	
1	48.8326	48.8418	0.0092	0.0005	
2	37.7111	37.7232	0.0121	0.0006	
3	56.4309	56.445	0.0141	0.0007	
4	75.9511	75.9601	0.0090	0.0005	
5	68.2254	68.2373	0.0119	0.0006	
Выход сухих веществ из образца кипрея					
№ опыта	Объем полученного экстракта, мл	Выход экстракта, г/г массы образца		Выход экстракта от массы образца, %	
1	50	0.0124		1.24	
2	47	0.0143		1.43	
3	47	0.0180		1.80	
4	47	0.0114		1.14	
5	53	0.0171		1.71	

Таблица 2. Содержание дубильных веществ в кипрее

№ опыта	Оптическая плотность (А)	Разбавление	Выход дубильных веществ от массы образца, %	Выход дубильных веществ от массы образца, г/г	Выход дубильных веществ от экстракта, %
1	1.1001	–	0.21	0.0021	16.61
2	0.8838	–	0.16	0.0015	10.14
3	0.8819	–	0.16	0.0016	8.69
4	0.7732	–	0.14	0.0014	11.93
5	0.5121	в 5 раз	0.51	0.0051	28.88

Таблица 3. Сверхкритическая флюидная экстракция коры дуба

Условия проведения экстракции из коры дуба					
№ опыта	Соразтворитель (этанол), %об.	Температура, °C	Давление, ×10 ⁵ Па	Масса образца, г	Продолжительность, при гидромодуле 50, мин
1	—	60	202.65	1.9999	49
2	—	80	202.65	2.0003	50
3	—	60	303.97	2.0000	50
4	—	80	303.97	1.9999	49
5	10	80	303.97	2.0035	50
Сухие вещества					
№ опыта	Масса до, г	Масса после, г	Изменение массы, г	Сухие вещества, г/мл	
1	63.2642	63.2693	0.0051	0.0003	
2	60.5816	60.5928	0.0112	0.0006	
3	86.5610	86.573	0.012	0.0006	
4	63.6622	63.6752	0.013	0.0007	
5	59.3420	59.3607	0.0187	0.0009	
Выход экстракта из образца коры дуба					
№ опыта	Объем полученного экстракта, мл	Выход экстракта, г/г массы образца		Выход экстракта от массы образца, %	
1	50	0.0069		0.6933	
2	45	0.0127		1.2714	
3	45	0.0147		1.4681	
4	47	0.0166		1.6612	
5	56	0.0284		2.8421	

Таким образом, из таблицы 4 следует, что больше всего дубильных веществ содержится в экстракте коры дуба, полученном при температуре 80 °С, давлении $303.97 \cdot 10^5$ Па и 10%-ном содержании этанола; значение выхода достигает 20.77%. Кроме того, при варьировании условий выход дубильных веществ от экстракта практически не меняется; без применения сорастворителя наибольший выход (6.52%) наблюдается при давлении $303.97 \cdot 10^5$ Па и температуре 80 °С.

Сверхкритическая флюидная экстракция семян морошки. Экстракция семян морошки была проведена в трех опытах при условиях, указанных в таблице 5.

Из таблицы 5 следует, что наибольшее количество сухих веществ происходит при упаривании экстракта из семян морошки, полученного при температуре 80 °С и давлении $303.97 \cdot 10^5$ Па. Большой выход экстракта также наблюдается при температуре 80 °С и давлении $303.97 \cdot 10^5$ Па с добавлением 10% об. этанола (7.11%). При этом стоит отметить, что выход экстракта при таких же условиях, но без добавления сорастворителя, отличается незначительно (6.59%).

Однако наибольший выход суммы дубильных веществ из семян морошки (11.92%) наблюдается при давлении $303.97 \cdot 10^5$ Па, температуре 80 °С и с применением 10% сорастворителя этанола. При этом выход дубильных веществ при других условиях отличается значительно (1.12 и 1.52%), следовательно, экстракцию с целью получения экстракта семян морошки, содержащего большое количество дубильных веществ, необходимо проводить только с применением сорастворителя.

Таким образом, выявлено, что наибольшее содержание дубильных веществ содержится в экстракте кипрея. При применении 10% содержания этанола в качестве сорастворителя выход дубильных веществ от экстракта кипрея составляет 29.88%, что делает его подходящим сырьем для смеси с семенами морошки с целью получения экстракта с наибольшим количеством дубильных веществ, при данных условиях.

Однако эксперименты показали, что при применении 10% сорастворителя сверхкритическая флюидная экстракция также позволяет получить экстракт семян морошки, в котором содержится 11.92% дубильных веществ, что удовлетворяет поставленному условию (5–7%). Таким образом, смешивание сырья семян морошки для увеличения дубильных веществ с кипреем или корой дуба нецелесообразно.

Таблица 4. Содержание дубильных веществ в коре дуба

№ опыта	Оптическая плотность (А)	Разбавление	Выход дубильных веществ от массы образца, %	Выход дубильных веществ от массы образца, г/г	Выход дубильных веществ от экстракта, %
1	0.2195	—	0.0414	0.0004	5.9777
2	0.4380	—	0.0744	0.0007	5.4315
3	0.4595	—	0.0781	0.0008	5.3183
4	0.6101	—	0.1082	0.0011	6.5182
5	0.5592	в 5 раз	0.5902	0.0059	20.7665

Таблица 5. Сверхкритическая флюидная экстракция семян морошки

Условия проведения экстракции из морошки					
№ опыта	Сорастворитель (этанол), %об.	Температура, °С	Давление, ×10 ⁵ Па	Масса образца, г	Продолжительность, при гидромодуле 50, мин
1	–	60	202.65	2.0040	50
2	–	80	303.97	1.9898	50
3	10	80	303.97	2.0054	50
Сухие вещества					
№ опыта	Масса до, г	Масса после, г	Привес, г	Сухие вещества, г/мл	
1	67.3201	67.3446	0.0245	0.0012	
2	60.1799	60.2343	0.0544	0.0027	
3	46.6045	46.6577	0.0532	0.0027	
Выход экстракта из образца семян морошки					
№ опыта	Объем полученного экстракта, мл	Выход экстракта, г/г массы образца		Выход экстракта от массы образца, %	
1	47	0.0303		3.0255	
2	48	0.0659		6.5870	
3	53	0.0711		7.1127	

Таблица 6. Расчет содержания дубильных веществ в морошке

№ опыта	Оптическая плотность (А)	Разбавление	Выход дубильных веществ от массы образца, %	Выход дубильных веществ от массы образца, г/г	Выход дубильных веществ от экстракта, %
1	0.1979	–	0.0339	0.0003	1.1219
2	0.5972	–	0.1054	0.0010	1.5247
3	0.9135	в 5 раз	0.8828	0.0085	11.9243

Определение состава семян морошки методом пиролитической ГХ-МС. К дубильным веществам относятся также полифенолы, которые являются антиоксидантами, и исследование их содержания в растительном сырье является актуальной задачей. С целью определения общего относительного содержания полифенолов использован метод пиролитической ГХ-МС экстрактов семян морошки, полученных в разных режимах СКФЭ.

При определении методом ГХ-МС экстракта морошки были получены хроматограммы, на которых не наблюдалось пиков, соответствующих распаду полифенолов на мономерные соединения. Это связано с тем, что экстракты содержат большое количество разнообразных органических соединений, которые перекрывают пики искомых веществ. Для решения данной проблемы был получен водный экстракт кипрея, который использован в качестве стандартного образца для определения местоположения пиков фенолов (рис. 2–5 электронного приложения). По хроматограмме в образце идентифицированы фенольные продукты пиролиза полифенольных соединений (табл. 7).

На основе идентифицированных соединений производился поиск и идентификация продуктов пиролиза полифенолов в образцах экстрактов морошки. Относительное содержание полифенолов определялось по площади пиков. Площадь хроматографических пиков была определена по целевому иону и скорректирована (нормализована) с учетом массы образца. Нормализованные площади соединений в образцах приведены в таблице 8.

Из таблицы 8 видно, что общее количество фенольных соединений в экстракте морошки, полученном при $303.97 \cdot 10^5$ Па, 80 °С и с применением соразтворителя, в 1.7 раз больше, чем при тех же условиях в отсутствие соразтворителя. Экстракт, полученный при $202.65 \cdot 10^5$ Па и 60 °С, содержит фенольных соединений в 1.4 раза меньше, чем экстракт, при $303.97 \cdot 10^5$ Па и 80 °С, и в 2.37 раза меньше, чем с применением соразтворителя.

Таблица 7. Ароматические соединения, идентифицированные в продуктах пиролиза экстракта кипрея

Соединение	Время удерживания, мин	Целевой ион	Подтверждающий ион	Индекс удержания
Фенол	8.164	94	66; 65	971
2-метилфенол	9.433	108	107; 79	1045
Ацетофенон	9.665	105	120; 77	1051
4-метилфенол	9.785	107	108; 77	1067
2-метоксифенол	10.05	109	124; 81	1080
2,6-диметилфенол	10.337	107	122; 121	1098
Гидроксиэтилбензон	10.468	91	122; 92	1110
2,5-диметилфенол	10.83	107	122; 77	1135
2,4-диметилфенол + 2,3-диметилфенол	11.01	107	122; 121	1146
3-этилфенол	11.294	107	122; 77	1166
4-этилфенол	11.488	107	122; 77	1170
2-метокси-4-метилфенол	11.75	123	138; 95	1196
Катехол	11.883	110	81; 64	1203
4-этил-3-метилфенол	12.435	121	136; 77	1247
2,4,6-триметилфенол	12.772	121	136; 91	1285
Пирогаллол-1-метилловый эфир	12.871	140	125; 97	1285
Гидрохинон	13.052	110	81; 53	1288
4-этил-2-метоксифенол (этилгваякол)	13.098	137	152; 122	1294
2-Метокси-4-винилфенол	13.641	150	135; 77	1333
Резорцин	14.184	110	82; 69	1375
2,6-диметоксифенол (Сирингол)	14.19	154	139; 111	1375
2-метокси-4-(2-пропенил)фенол	14.285	164	149; 131	1383
4-метил, 2,6-диметоксифенол	15.541	168	153; 125	1485
4-(2-гидроксиэтил)-2-метоксифенол	16.727	137	180; 122	1577

Таблица 8. Нормализованные площади соединений в образцах

Название компонента	Экстракт кипрея	Морошка образец 1	Морошка образец 2	Морошка образец 3
Фенол	31189	556	827	2046
2-метилфенол	1979	209	371	263
Ацетофенон	416	851	887	819
4-метилфенол	4898	210	314	546
2-метоксифенол	2160	145	122	206
2,6-диметилфенол	221	0	189	58
Гидроксиэтилбензон	1757	93	103	160
2,5-диметилфенол	481	336	386	169
2,4-диметилфенол + 2,3-диметилфенол	991	0	199	95
3-этилфенол	3246	0	0	632
4-этилфенол	194	0	0	0
2-метокси-4-метилфенол	315	113	94	0
Катехол	2461	37	26	17
4-этил-3-метилфенол	431	136	281	90
2,4,6-триметилфенол	162	97	0	0
Пирогаллол-1-метилловый эфир	204	0	0	0
Гидрохинон	14476	0	0	0
4-этил-2-метоксифенол (этилгваякол)	424	76	42	128
2-Метокси-4-винилфенол	413	319	920	5347
Резорцин	29	1048	1456	234
2,6-диметоксифенол (Сирингол)	591	135	25	56
2-метокси-4-(2-пропенил)фенол	194	0	0	26
4-метил, 2,6-диметоксифенол	151	102	14	30
4-(2-гидроксиэтил)-2-метоксифенол	214	54	29	45
Суммарно	67693	4669	6565	11080

Выводы

1. Выявлено, что применение кипрея в качестве добавки к семенам морошки может увеличить выход дубильных веществ в ходе сверхкритической флюидной экстракции при условиях: 80 °С, 303.97·10⁵ Па и 10%об. этилового спирта в качестве соразтворителя.

2. С помощью метода спектрофотометрии доказана возможность извлечения из семян морошки дубильных веществ в количестве, достаточном для дальнейшего использования в других отраслях промышленности, при 80 °С, 303.97·10⁵ Па и 10% этилового спирта в качестве соразтворителя – 11.92%. Кроме того, выявлено, что введение 10%об. к сверхкритическому углероду этилового спирта позволяет повысить содержание суммы дубильных веществ в экстракте семян морошки с 1 до 11.92% от экстракта.

3. Методом пиролитической газовой хроматографии-масс-спектрометрии также выявлено, что содержание фенольных соединений в экстракте, полученном с применением соразтворителя, в несколько раз выше, чем в остальных экстрактах.

Дополнительная информация

В электронном приложении к статье (DOI: <http://www.doi.org/10.14258/jcprm.20250114925s>) приведен дополнительный экспериментальный материал, раскрывающий основные положения, изложенные в статье.

Благодарности

Авторы выражают благодарность компании «Сладкое Белое Море» и Авдееву С.А. за предоставленное сырье.

Финансирование

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП НО «Арктика» Северного (Арктического) федерального университета при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект государственного задания № FSRU-2024-0004).

Конфликт интересов

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Открытый доступ

Эта статья распространяется на условиях международной лицензии Creative Commons Attribution 4.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>), которая разрешает неограниченное использование, распространение и воспроизведение на любом носителе при условии, что вы дадите соответствующие ссылки на автора(ов) и источник и предоставите ссылку на Лицензию Creative Commons и укажете, были ли внесены изменения.

Список литературы

1. Кубасова Е.Д., Корельская Г.В., Крылов И.А., Новикова А.В., Кубасов Р.В. Определение флавоноидов в листьях морошки приземистой (*Rubus Chamaemorus*), произрастающей в Вологодской области // Здоровье и образование в XXI веке. 2022. №10.
2. Häkkinen S., Heinonen M., Kärenlampi S., Mykkänen H., Ruuskanen J., Törrönen R. Screening of selected flavonoids and phenolic acids in 19 berries // Food Research International. 1999. Vol. 32. Pp. 345–353. <https://doi.org/10.12691/ajfst-3-4A-3>.
3. Kylli P. Berry phenolics: isolation, analysis, identification, and antioxidant properties: Academic Dissertation. University of Helsinki. Finland, 2011. 90 p.
4. Kahkonen M., Kylli P., Ollilainen V., Salminen J.-P., Heinonen M. Antioxidant activity of isolated ellagitannins from red raspberries and cloudberries // Journal of Agricultural and Food Chemistry. 2012. Vol. 60. Pp. 1167–1174. <https://doi.org/10.1021/jf203431g>.
5. Sieniawska E., Baj T. Chapter 10 – Tannins // Pharmacognosy. Academic Press, 2017. Pp. 199–232.
6. Aura A.-M. Tannins: current knowledge of food sources, intake, bioavailability and biological effects // Molecular nutrition & food research. 2009. Vol. 53, no. S2. Pp. S310–S329.
7. Andlid T. Supercritical Fluid Extraction of Berry Seeds: Chemical Composition and Antioxidant Activity // Journal of Food Quality. 2018. Vol. 2018. Article 6046074. <https://doi.org/10.1155/2018/6046074>.
8. Martinussena I., Uleberga E., McDougall G.J., Stewart D., Junttila O. Development and quality of cloudberry (*Rubus chamaemorus* L.) as affected by female parent, male parent and temperature // Journal of Berry Research. 2010. Vol. 1. Pp. 91–101.
9. Шароглазова Л.П., Величко Н.А. Разработка рецептуры безалкогольного напитка с использованием ягод морошки // Вестник Красноярского государственного аграрного университета. 2016. №2 (113). С. 88–92.
10. Thiem B. *Rubus chamaemorus* L. – a boreal plant rich in biologically active metabolites: a review // Biol. Lett. 2003. Vol. 40, no. 1. Pp. 3–13.
11. Зверев С.В., Алдошин Н.В., Васильев А.С., Глухова Е.В. Технология производства порошков из ягодного сырья // Инновации в АПК: проблемы и перспективы. 2021. №4(32). С. 26–35.
12. Грузин В.В., Грузин А.В., Жантлесо Ж.Х. Совершенствование способов сбора и переработки масличного растительного материала // Вестник науки Казахского агротехнического университета им. С. Сейфуллина. 2020. №2(105). С. 291–312.
13. Manninen P., Pakarinen J., Kallio H. Large-Scale Supercritical Carbon Dioxide Extraction and Supercritical Carbon Dioxide Countercurrent Extraction of Cloudberry Seed Oil // Journal of Agricultural and Food Chemistry. 1997. Vol. 45. Pp. 2533–2538. <https://doi.org/10.1021/jf9700440>.
14. Патент №2573310 (РФ). Способ экстракции растительного сырья, способ получения хлорофиллсодержащего биоактивного продукта, включающий такую экстракцию, и продукт / В.Б. Некрасова, Е.В. Ахтемиров. – 2016.
15. Татаринцева В.Г., Кутакова 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.
16. Залепугин Д.Ю., Тилькунова И.В. Развитие технологий, основанных на использовании сверхкритических флюидов // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2006. Т. 1, №1. С. 27–51.
17. 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. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2020.112096>.
18. 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, no. 1, pp. 73–78. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2011.07.023>.
19. 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 a wild strain of *Scenedesmus obliquus* for use in food processing // Journal of Food Engineering. 2013. Vol. 116. Pp. 478–482. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2012.12.015>.
20. Morcelli A., Cassel E., Vargas R., Rech R., Marcilio N. Supercritical fluid (CO₂+ ethanol) extraction of chlorophylls and carotenoids from *Chlorella sorokiniana*: COSMO-SAC assisted prediction of properties and experimental approach // Journal of CO₂ Utilization. 2021. Vol. 51. 101649. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2021.101649>.
21. 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. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2014.05.011>.
22. Скребец Т.Э., Ивахнов А.Д., Садкова К.С. и др. Сольватохромные параметры полярности диоксида углерода в суб- и сверхкритическом состоянии // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2020. Т. 15, №3. С. 35–40. <https://doi.org/10.34984/SCFTP.2020.15.3.005>.
23. Семенюта К.Н., Куркин В.А., Шмыгарева А.А., Саньков А.Н. Разработка методики количественного определения дубильных веществ в корнях ревеня тангутского // Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Химия. Биология. Фармация. 2020. №2. С. 73–77.

Поступила в редакцию 26 марта 2024 г.

После переработки 7 июня 2024 г.

Принята к публикации 4 июля 2024 г.

Repina V.I., Ivakhnov A.D., Pokryshkin S.A., Kozhevnikov A.Yu.* METHOD FOR EXTRACTING OIL ENRICHED WITH TANNINS FROM CLODBERRY SEEDS

Northern (Arctic) Federal University named after M.V. Lomonosov, Center for Collective Use of Scientific Equipment "Arktika", nab. Severnoy Dviny, 17, Arkhangelsk, 163002, Russia, akozhevnikov@mail.ru

Cloudberry is a unique berry that has not only a special taste, but also beneficial properties, including due to the presence of vitamins B, PP and E and other valuable components. Cloudberry berries are widely used in the food industry. However, cloudberry seeds are mostly disposed nowadays; meanwhile they also contain a large number of useful components.

These components include tannins, a unique group of phenolic metabolites. They are useful both for external treatment of inflammation and skin damage, and for use in the prevention of chronic diseases. Extraction of substances can be achieved by supercritical fluid extraction - a modern method of extracting oil from plant raw materials with supercritical carbon dioxide, which was carried out on an MV-10ASFE installation manufactured by Waters, (USA), at a temperature of 60 and 80 °C, a pressure of 200 and 300 atm and the addition of 10% co-solvent. In this case, we varied conditions, such as pressure, temperature and the addition of a cosolvent.

Since cloudberry seeds have a small amount of tannins, raw materials can be selected to create a mixture in order to increase the content of the amount of tannins. Fireweed and oak bark were selected for such purposes. Tannins were determined spectrophotometrically and by pyrolytic gas chromatography-mass spectrometry.

It has been established that the greatest amount of tannins is observed in fireweed extracts, and under the same conditions, cloudberry extract contains almost three times less tannins.

Keywords: cloudberry, cloudberry seeds, tannins, supercritical fluid extraction, carbon dioxide, extracts.

For citing: Repina V.I., Ivakhnov A.D., Pokryshkin S.A., Kozhevnikov A.Yu. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2025, no. 1, pp. 197–207. (in Russ.). <https://doi.org/20250114925>.

References

1. Kubasova Ye.D., Korel'skaya G.V., Krylov I.A., Novikova A.V., Kubasov R.V. *Zdorov'ye i obrazovaniye v XXI veke*, 2022, no. 10. (in Russ.).
2. Häkkinen S., Heinonen M., Kärenlampi S., Mykkänen H., Ruuskanen J., Törrönen R. *Food Research International*, 1999, vol. 32, pp. 345–353. <https://doi.org/10.12691/ajfst-3-4A-3>.
3. Kylli P. *Berry phenolics: isolation, analysis, identification, and antioxidant properties: Academic Dissertation*. University of Helsinki. Finland, 2011, 90 p.
4. Kahkonen M., Kylli P., Ollilainen V., Salminen J.-P., Heinonen M. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2012, vol. 60, pp. 1167–1174. <https://doi.org/10.1021/jf203431g>.
5. Sieniawska E., Baj T. *Pharmacognosy*. Academic Press, 2017, pp. 199–232.
6. Aura A.-M. *Molecular nutrition & food research*, 2009, vol. 53, no. S2, pp. S310–S329.
7. Andlid T. *Journal of Food Quality*, 2018, vol. 2018, article 6046074. <https://doi.org/10.1155/2018/6046074>.
8. Martinussena I., Uleberga E., McDougall G.J., Stewart D., Junttila O. *Journal of Berry Research*, 2010, vol. 1, pp. 91–101.
9. Sharoglazova L.P., Velichko N.A. *Vestnik Krasnoyarskogo gosudarstvennogo agrarnogo universiteta*, 2016, no. 2 (113), pp. 88–92. (in Russ.).
10. Thiem B. *Biol. Lett.*, 2003, vol. 40, no. 1, pp. 3–13.
11. Zverev S.V., Aldoshin N.V., Vasil'yev A.S., Glukhova Ye.V. *Innovatsii v APK: problemy i perspektivy*, 2021, no. 4(32), pp. 26–35. (in Russ.).
12. Gruzin V.V., Gruzin A.V., Zhantleso Zh.Kh. *Vestnik nauki Kazakhskogo agrotekhnicheskogo universiteta im. S. Seyfullina*, 2020, no. 2(105), pp. 291–312. (in Russ.).
13. Manninen P., Pakarinen J., Kallio H. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1997, vol. 45, pp. 2533–2538. <https://doi.org/10.1021/jf9700440>.
14. Patent 2573310 (RU). 2016. (in Russ.).
15. Tatarintseva V.G., Kutakova N.A., Zubov I.N. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2019, no. 3, pp. 69–77. (in Russ.).
16. Zalepugin D.Yu., Til'kunova I.V. *Sverkhkriticheskiye Flyuidy: Teoriya i Praktika*, 2006, vol. 1, no. 1, pp. 27–51. (in Russ.).
17. 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. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2020.112096>.
18. Park H.S., Im N.G., Kim K.H. *LWT-Food Science and Technology*, 2012, vol. 45, no. 1, pp. 73–78. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2011.07.023>.
19. 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. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2012.12.015>.
20. Morcelli A., Cassel E., Vargas R., Rech R., Marcilio N. *Journal of CO₂ Utilization*, 2021, vol. 51, 101649. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2021.101649>.
21. Amyrgialaki E., Makris D.P., Mauromoustakos A., Kefalas P. *Industrial Crops and Products*, 2014, vol. 59, pp. 216–222. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2014.05.011>.
22. Skrebets T.E., Ivakhnov A.D., Sadkova K.S. i dr. *Sverkhkriticheskiye Flyuidy: Teoriya i Praktika*, 2020, vol. 15, no. 3, pp. 35–40. <https://doi.org/10.34984/SCFTP.2020.15.3.005>. (in Russ.).

* Corresponding author.

23. Semenyuta K.N., Kurkin V.A., Shmygareva A.A., San'kov A.N. *Vestnik Voronezhskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Khimiya. Biologiya*, 2020, no. 2, pp. 73–77. (in Russ.).

Received March 26, 2024

Revised June 7, 2024

Accepted July 4, 2024

Сведения об авторах

Репина Валерия Ивановна – докторант, младший научный сотрудник, lera.repina.96@mail.ru

Ивахнов Артём Дмитриевич – старший научный сотрудник, ivahnov-tema@yandex.ru

Покрышкин Сергей Александрович – младший научный сотрудник, Serge.physchem@yandex.ru

Кожевников Александр Юрьевич – заместитель директора, akozhevnikov@mail.ru

Information about authors

Repina Valeria Ivanovna – doctoral student, junior research fellow, lera.repina.96@mail.ru

Ivakhnov Artem Dmitrievich – senior research fellow, ivahnov-tema@yandex.ru

Pokryshkin Sergey Aleksandrovich – junior research fellow, Serge.physchem@yandex.ru

Kozhevnikov Aleksandr Yuryevich – deputy director, akozhevnikov@mail.ru