

УДК 661.123 + 66-911.33 + 66.084.8

СРАВНЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОЙ И УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ИНТЕНСИФИКАЦИИ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ФЛЮИДНОЙ ЭКСТРАКЦИИ НА ПРИМЕРЕ СЕМЯН ПАСТЕРНАКА ПОСЕВНОГО

© 2025 г. И. Н. Ростовщикова^а, Р. В. Никонов^а, А. В. Камлер^а, Д. В. Овчинников^б,
Д. С. Косяков^б, О. И. Покровский^{а, *}

^аИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, Москва, Россия

^бЦентр коллективного пользования научным оборудованием “Арктика” Северного (Арктического)
Федерального Университета им. М.В. Ломоносова, Архангельск, Россия

*e-mail: pokrovskiy@terraint.ru

Поступила в редакцию 09.10.2024

После доработки 29.04.2025

Принята в печать 04.05.2025

Проведено сравнение температурной и ультразвуковой интенсификации сверхкритической флюидной экстракции на примере семян пастернака посевного, источника растительного масла и фурукумариновых фотосенсибилизаторов. Обнаружено, что даже при давлении 300 бар влияние температуры на процесс экстракции пастернака имеет так называемый ретроградный характер, то есть изобарическое повышение температуры ведет к уменьшению общего массового выхода экстракции и скорости извлечения. Выдвинутая ранее гипотеза о хроматографоподобном протекании процесса сверхкритической экстракции позволяет объяснить закономерности ретроградного поведения, нехарактерного для столь высоких давлений экстракции. Показано, что общий паттерн ультразвуковой интенсификации экстракции подобен температурной. При малом давлении экстракции (100 бар) в условиях принципиальной возможности кавитации поступающего в экстракционную зону субкритического флюида, ультразвуковая обработка приводит к росту скорости извлечения экстрактивных веществ на начальном, линейном этапе экстракции. При высоком рабочем давлении экстракции (300 бар) эффект ультразвуковой обработки фактически тождественен эффекту температурной интенсификации. Методом сверхкритической флюидной хроматографии показано, что фурукумариновые профили экстрактов пастернака, полученных с температурной и ультразвуковой интенсификацией, идентичны на качественном уровне, и что ультразвуковая обработка даже при давлении 100 бар не приводит к нежелательным сонохимическим эффектам.

Ключевые слова: сверхкритическая флюидная экстракция, сверхкритический диоксид углерода, температура, ультразвуковая интенсификация, пастернак посевной, фурукумарины, растительное масло, кроссовер

DOI: 10.31857/S0040357125020039 EDN: ncxxvm

ВВЕДЕНИЕ

Метод сверхкритической флюидной экстракции (СКФЭ), несмотря на его известные преимущества в области переработки природного сырья [1, 2], во многом остается нишевым, применяемым лишь в ограниченном числе приложений, не позволяющих полностью раскрыть его промышленный потенциал в технологиях, связанных с разделением смесей веществ. Метод успешно применяется в решении таких задач, как удаление неполярных алкалоидов из растительного сырья (декофеинизация чая и кофе, деникотинизация табака), устранение не-

желательных ароматических ингредиентов из пористых материалов (извлечение трихлоранизола из материала пробкового дерева), экстракция эфирных масел из ароматических растений, очистка полимеров от моно- и олигомеров, получение концентратов специй, специальных масел и многих других [2, 3]. Однако в целом ряде весьма перспективных направлений, в частности в извлечении активных фармацевтических ингредиентов и биоактивных компонентов из природных источников [4], внедрение СКФЭ в малотоннажную производственную практику остается достаточно ограниченным. Отчасти это связано с пока еще недостаточной развито-

стью подходов к обеспечению селективности извлечения целевых компонентов в СКФЭ [5], но также нередко это обусловлено невысокой растворяющей способностью сверхкритического (СК- CO_2), основного растворителя, используемого в СКФЭ, по отношению ко многим классам малолетучих веществ.

Известно несколько основных подходов к решению задачи повышения скорости извлечения таких веществ в СКФЭ. Первый, прямолинейный подход базируется на замене CO_2 каким-либо более подходящим растворителем. В случае неполярных целевых компонентов, таких как триглицериды, жирорастворимые витамины, поликозанола, фосфолипиды и т. п., такими растворителями могут быть низшие алканы [6–8], диметиловый эфир [7–9], некоторые фреоны [10]. К сожалению, их внедрение в производственную практику обычно сильно затруднено по сравнению с CO_2 , в случае алканов и диметилового эфира – ввиду взрыво- и пожароопасности, в случае хлорсодержащих фреонов – ввиду административных ограничений, порожденных распространенными экологическими воззрениями.

Второй подход, имманентный для метода СКФЭ – управление растворяющей способностью путем варьирования параметров состояния флюида, давления и температуры. Влияние давления в этом отношении, как правило, достаточно однозначное: увеличение давления ведет к росту растворимости целевых веществ во флюиде. Подбор давления – один из основных рабочих инструментов СКФЭ, позволяющий управлять и селективностью, и скоростью извлечения. Вместе с тем в отношении ряда соединений, таких, например, как каротиноиды, некоторые алкалоиды, триглицериды с длинными жирными кислотами в составе и т.п., для достижения желаемой скорости экстракции необходимо использовать весьма высокие значения давления, порядка 800–1000 бар [11, 12]. Это действенный метод, однако создание установок СКФЭ, способных обеспечивать такие высокие рабочие давления, по нашему мнению, оправдано лишь в особых случаях, например, для решения каких-то специфических задач, плохо решаемых иными методами, либо при административной поддержке реализации переработки какого-либо сырья именно сверхкритическим способом. В большинстве же случаев использование рабочих давлений СКФЭ выше ~ 600 бар будет экономически нецелесообразным ввиду неоправданно высоких вложений в основные средства.

Температура – более сложный в использовании инструмент СКФЭ, чем давление. Ее влия-

ние на скорость и селективность зачастую невозможно предсказать *a priori* даже на качественном уровне. Изменение температуры одновременно меняет самые разные характеристики процесса: плотность флюида, фугитивность экстрагируемых веществ, вязкость, коэффициенты диффузии, состояние матрицы сырья и многое другое – и направления этого влияния для разных веществ в сверхкритическом флюидном СКФ растворе могут быть различными. Одним из значимых параметров процесса СКФЭ, на который оказывает значительное влияние температура, является растворимость целевых компонентов в сверхкритической углекислоте (СК- CO_2). Для нее, равно как и для иных свойств флюидов, характерны так называемые явления кроссовера. В данном случае под термином кроссовер понимается разнонаправленное влияние температуры на какую-либо физико-химическую характеристику процесса в зависимости от других параметров состояния, прежде всего давления, и возможность смены одного вектора влияния температуры на другой при изменении давления [13]. Применительно к растворимости во флюиде это выражается в существовании так называемой ретроградной области, т. е. такого интервала значений P и T , в которых изобарический нагрев флюида приводит к уменьшению растворимости в нем растворяемого вещества, $\left. \frac{\partial y}{\partial T} \right|_P < 0$. Эта об-

ласть на фазовой диаграмме ограничена так называемыми нижней и верхней линиями кроссовера, т.е. линиями таких значений давления при фиксированной температуре, при которых ретроградное поведение сменяется прямым или наоборот. Верхняя и нижняя линии кроссовера на фазовой диаграмме не простираются бесконечно, а сливаются по достижении определенной граничной температуры, замыкая область ретроградного поведения [14]. Выше этой граничной температуры наблюдается только монотонный рост растворимости по мере нагрева. Координаты верхней и нижней линий кроссовера, а также граничной температуры ретроградной области, уникальны для каждой пары “флюид-растворяемое вещество”, они могут быть определены экспериментально либо с использованием современных расчетных методов [14, 15]. Поскольку области кроссовера для разных веществ различны, то при экстракции природного сырья, содержащего сотни экстрактивных веществ, в общем случае невозможно предсказать, как изобарическое изменение температуры повлияет на общую скорость и селективность извлечения. Эффект кроссовера растворимости –

не единственный неочевидный механизм влияния температуры на массообменные процессы в сверхкритических средах. Совокупность таких эффектов делает температурный фактор в СКФЭ сложным для прогнозирования и интересным для изучения.

Третий подход, весьма популярный в современных научных изысканиях в сфере переработки природных ресурсов, основан на использовании каких-либо высокоэнергетических физических воздействий в сочетании с экстракцией растворителями: микроволновая экстракция, экстракция с импульсным электрическим полем, экстракция горячими растворителями под давлением и иных. Эти методы активно исследуются на предмет применимости для решения различных экстракционных задач [16], в том числе и с точки зрения рисков возникновения нежелательных побочных эффектов при высокоэнергетических воздействиях [17]. В силу технических особенностей СКФ технологий, осуществляемых при давлении в несколько сотен бар и требующих для этого металлического оборудования, те из названных приемов, которые основаны на использовании электромагнитных излучений, не могут быть реализованы в СКФЭ. Поэтому наиболее распространенным способом внешней физической интенсификации процесса СКФЭ является ультразвуковая (УЗ) обработка. Сочетание сжиженного CO_2 как растворителя и УЗ-интенсификации успешно применяется в экстракции растительного сырья [18, 19], ремедиации почв [20, 21], синтезе полимерных материалов [22, 23], стерилизации пищевых продуктов [24–26].

При этом механизмы УЗ-интенсификации массообмена в СКФ отличаются от таковых в жидкой среде и еще не вполне изучены. Основным подходом к изучению СКФЭ-УЗ пока остается непосредственное наблюдение результатов процесса путем сравнения кинетических кривых экстракции с УЗ-воздействием и без него, а также мониторинга химического состава экстрактов и структуры шротов, получаемых в тех и других условиях.

Целью настоящего исследования было сравнение двух подходов к интенсификации СКФЭ: температурного и УЗ — на примере реального объекта, для которого целесообразно использование данного метода. В качестве такого объекта были выбраны семена пастернака посевного (*Pastinaca sativa* L.). Это растение семейства Зонтичные, произрастающее как в диком, так и в культивируемом виде, которое используется в кулинарии [27], народной и классической ме-

дицине [28]. Среди прочих компонентов семени пастернака содержат жирное масло [29, 30], а также фурукумарины [31–34], природные фотосенсибилизаторы, используемые растениями для защиты от микроорганизмов и насекомых. Фурукумарины используются в медицине, в фотохимиотерапии хронических кожных заболеваний [35, 36]. Пастернак рассматривается как потенциально перспективное сырье для получения фурукумарин-содержащих препаратов для фототерапии, поэтому исследование подходов к селективному извлечению из него биологически активных веществ представляет практический интерес. СКФЭ активно применяется для извлечения нейтральных липидов из жиромасличных культур [3], способность СК– CO_2 извлекать фурукумарины из растительного сырья также неоднократно демонстрировалась [37–40]. При этом для обоих этих классов веществ актуальна вышеозначенная проблема интенсификации экстракции, поскольку растворимость и триглицеридов, и фурукумаринов в СК CO_2 в условиях, ненамного превышающих критические, достаточно невелика [39, 41]. Известно несколько работ по экстракции плодов (семян) пастернака сжиженными газами при докритических параметрах состояния, в том числе хлорсодержащим фреоном [42] и жидким CO_2 [42, 43], однако, насколько можно судить, работы по сверхкритической экстракции пастернака ранее не публиковались.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы. Соцветия пастернака посевного собирали в августе 2024 года в Можайском районе Московской области. Плоды механически отделяли от соцветий и сушили на воздухе в затененном помещении, периодические перемешивая. Здесь и далее под семенем пастернака понимается весь плод, отделения непосредственно семени от плода не проводили. Воздушно-сухой материал паковали в вакуумные упаковки с помощью лабораторного вакууматора Kitfort KT-1532 (Dongguan Emiliya Electrical Appliances, Дуньгуань, Китай) и в таком виде хранили в морозильной камере при температуре -18°C до проведения экспериментов. Средняя кажущаяся влажность измельченного сырья перед экстракцией, определенная методом ИК-сушки (анализатор влажности XingYun XY-105ME (Changzhou Xingyun Electronic Equipment, Чангжу, Китай)), была равна 8%.

Пищевой CO_2 (99.8%) был приобретен в ПГС-Сервис (Видное, Россия). В хроматографии использовали изопропанол и метанол чистоты

“х.ч.” производства ООО “Химмед” (Москва, Россия) и хлороформ чистоты “х.ч.” производства “Вектон” (Санкт-Петербург, Россия).

СКФЭ. Основные опыты по СКФЭ проводились с использованием модульной лабораторной установки для СКФЭ (“Терра Интеллидженс”, Россия). Установка состоит из насосного модуля, способного нагнетать массовый поток CO_2 до 20 г/мин, охлаждающего теплообменника, обеспечивающего захлаживание головок насоса и входящего в насос CO_2 , цилиндрического экстракционного сосуда с двумя торцевыми крышками рабочим объемом 100 мл, электрического хомутового нагревателя сосуда, ручного пружинного регулятора давления “до себя” и специальной аналитической системы сбора фракций, предназначенной для улавливания малых количеств экстракта в СКФЭ [44, 45].

Процедура экстракции с температурной интенсификацией в данной установке осуществлялась следующим образом. Нужную массу высушенных семян пастернака измельчали в бытовом измельчителе небольшими порциями в течение 1–2 минут. Более тщательное измельчение [46], а также ситование измельченного сырья намеренно не проводили, дабы создать условия, во-первых, схожие с теми, что осуществляются в промышленной экстракции, и во-вторых, оставляющие пространство для более заметного проявления эффектов УЗ-интенсификации [18]. После измельчения навеску нужной массы загружали в вертикально расположенный экстракционный сосуд, заполняя весь внутренний объем во избежание формирования пустот. Инертные наполнители не использовали. Массы навесок были в диапазоне от 40 до 45 граммов. После герметизации сосуда включали его термостатирование, после установления рабочей температуры на нагревателе дополнительно выжидали 10–15 минут для прогрева сосуда. Затем включали поток CO_2 и с помощью регулятора давления выставляли требуемое значение давления. Подача флюида в сосуд из насоса осуществлялась через донный вход снизу вверх. Охлаждающий термостат насоса был выставлен на рабочую температуру $+3^\circ\text{C}$ при значении гистерезиса $+1.5^\circ\text{C}$. Начало экстракции отсчитывали от выхода давления на плато. Скорость потока CO_2 была равной 15 г/мин во всех опытах. Плотность выходящего из насоса CO_2 считали равной 1 г/мл (согласно [47] плотность CO_2 при температуре $+3^\circ\text{C}$ равна ≈ 0.96 г/мл при 100 барах и ≈ 1.04 г/мл при 300 барах). Отбор фракций на кинетической кривой осуществляли вручную путем смены стеклян-

ных приемных виал объемом 60 мл в аналитическом сборнике в рассчитанное время, соответствующее требуемым величинам гидро модуля (отношения массы пропущенного экстрагента к массе исходной навески сырья, S/F). В большинстве опытов отбор фракций проводили при величинах S/F 2, 5, 10, 15, 20, 30 и 50, в некоторых опытах вместо S/F 50 останавливались на значении 40. Массы уловленных фракций определяли взвешиванием на аналитических весах AND BM-300, фиксировали значения с точностью ± 1 мг.

Ключевые опыты повторяли до двух сходящихся результатов.

СКФЭ-УЗ. В опытах с УЗ-интенсификацией в вышеописанную процедуру экстракции вносили следующие изменения. Экстракционный сосуд монтировали на горизонтальной поверхности, на нем в рассчитанной позиции закрепляли парный вилочковый волновод с пьезогенераторами. Предварительно проведенное численное моделирование сосуда с данными волноводами позволило рассчитать амплитудно-частотные характеристики этого объекта; было найдено, что его резонансные частоты находятся в районе 42 кГц. Пьезоэлементы подключали к высокочастотному генератору САА-GP-1, управляемому преобразователем с мощностью, варьируемой в диапазоне от 0 до 250 Вт. Управление УЗ-излучателем осуществляли с помощью собственного программного обеспечения, позволяющего регулировать частоту с точностью до 1 Гц. Автотюннинг не использовали. К электрическому контуру подключали осциллограф, по показаниям которого в ходе эксперимента производили ручную подстройку частоты по критерию совпадения фаз напряжения и силы тока, а также достижения локального минимума напряжения. Подстройку частоты приходилось осуществлять в каждом эксперименте в течение всего эксперимента, поскольку резонансная частота колебаний системы менялась в зависимости от степени набивки сосуда растительным материалом и температуры системы, которая, в свою очередь, менялась под действием УЗ. В среднем в начале опыта при холодном сосуде, заполняемом жидким CO_2 , резонанс находился в районе 42400 Гц, а по мере разогрева сосуда частота смещалась в меньшую сторону, примерно за 30–50 минут стабилизируясь на значениях порядка 41800 Гц. Номинальную мощность обработки задавали с помощью преобразователя, истинную мощность акустического воздействия приблизительно определяли по показаниям осциллографа в прибли-

жении точной софазности напряжения и силы тока. Для частичной компенсации разогрева контура при УЗ-обработке использовали воздушное охлаждение с помощью компьютерного вентилятора мощностью 1.2 Вт.

Сверхкритическая флюидная хроматография (СКФХ). Анализ фурукумаринового состава полученных экстрактов проводили методом аналитической СКФХ с помощью прибора Acquity UPC², соединенного с трехквადрупольным масс-спектрометром QTRAP 3200 (AB Sciex, США). Ввод домывающего сорастворителя осуществлялся с помощью хроматографического насоса Ultimate 3000 RS Pump (Thermo Fisher Scientific, США). Разделение вели на неподвижной фазе на основе силикагеля с привитыми пентафторфенильными группами, CSH Fluoro-Phenyl, параметры колонки 150×3.0 мм, зернение сорбента 1.7 мкм (Waters, США). Сорбенты с пентафторфенильными группами ранее хорошо зарекомендовали себя в методе СКФХ для разделения смесей фурукумаринов, проявив высокую селективность даже по отношению к структурно-близким и изомерным соединениям этого класса [48–51]. Использовали градиентный режим элюирования: подвижная фаза CO₂ (А) – MeOH (В), градиент 0–4 мин – 3% В, 4–9 мин – линейный подъем до 15% В, 9–10 мин – 15% В, 11–15 мин – 3% В. Скорость потока подвижной фазы была равной 1.3 мл/мин, выходное давление – 130 бар, температура колоночного термостата 40°C, скорость потока домывающего сорастворителя (метанол) составляла 0.1 мл/мин. УФ-детектирование осуществляли на длине волны 245 нм. Объем вкола был равен 2 мкл. В вials с фракцией экстракта известной массы вносили 10 мл смеси хлороформ-изопропанол 1 : 1, смесь обрабатывали на ультразвуковой ванне в течение 10 мин, центрифугировали и пропускали через нейлоновый мембранный фильтр с диаметром пор 0.22 мкм. Аликвоту раствора отбирали в хроматографические вials и помещали в автосамплер хроматографа.

Масс-спектрометрическое детектирование (МСД) осуществлялось с использованием химической ионизации при атмосферном давлении в режиме регистрации положительно заряженных ионов. Условия МСД: температура источника – 350°C, ток коронного разряда – 4.5 мкА, давление газа-завесы (азот) – 10 psi, давление распыляющего и осушающего газов (воздух) – 20 psi, потенциал декластеризации – 10 В, входной потенциал – 4 В на первом квадруполе. Сканирование проводили в диапазоне m/z 100–1000.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Сравнение температурной и УЗ-интенсификации СКФЭ семян пастернака проводили для двух давлений экстракции, 100 и 300 бар. Исходно ожидалось, что поведение системы СКФЭ-УЗ при этих давлениях будет качественно разниться. При низком давлении больше вероятность осуществления истинной кавитации, по крайней мере на ранних этапах экстракции до разогрева сосуда за счет диссипативных процессов до температуры выше критической, когда в сосуд поступает фактически жидкий CO₂. Для субкритической среды вблизи критической точки характерно высокое давление насыщенных паров и стремящееся к нулю межфазное натяжение. Например, для CO₂ при температуре 25°C $P_{\text{sat}} \approx 64$ бара, а $\sigma \approx 0.57$ мН/м [47]. В этих условиях вкладом лапласова давления можно пренебречь, и пороговое давление кавитации с достаточной точностью оценивается из простого соотношения (1):

$$P_B = P_0 - P_{\text{sat}}. \quad (1)$$

Температуру флюида в начале процесса СКФЭ-УЗ без внешнего термостатирования можно примерно оценить как близкую к комнатной. С одной стороны, CO₂ захлаживается перед входом в насос до температуры порядка +5 – +7°C, с другой – в ходе заполнения сосуда и нагнетания давления флюид претерпевает компрессионный разогрев. Непосредственное измерение температуры в сосуде в СКФЭ-УЗ опытах было невозможно в силу технических ограничений дизайна. Однако в одной из наших предыдущих работ [52], а также в работах других групп [53] демонстрировалось, что после первичного кратковременного подъема температуры до ~40–50°C за счет компрессионного нагрева температура достаточно быстро стабилизируется на значении, примерно равном комнатному, в случае отсутствия постоянного внешнего нагрева, либо на уровне рабочей температуры нагревателя. Если с учетом этого оценить температуру начальной стадии процесса СКФЭ-УЗ как 25–30°C, то $P_{\text{sat}} \approx 65–70$ бар. Соответственно, при 100 барах пороговое давление в этих условиях примерно равно 30–35 бар, а при 300 барах – 230–235 бар.

Акустическое давление, создаваемое УЗ-воздействием, можно оценить по формуле (2) :

$$P_A = \sqrt{2\rho c I_{\text{US}}}. \quad (2)$$

Мощность электромагнитных колебаний, использовавшихся для генерации УЗ-воздействия, по показаниям осциллографа варьировалась в пределах до 100 Вт. Если принять КПД пьезоэле-

ментов и КПД волноводов равными ~ 0.8 , а общую рабочую площадь пьезоэлементов равной $\sim 3 \text{ см}^2$, получаемое в таком приближении среднее акустическое давление в системе равно ≈ 30 барам при мощности электромагнитного поля 50 Вт и ≈ 43 барам при мощности 100 Вт. Оценочно этого должно быть достаточно для генерации кавитации в среде субкритического CO_2 при рабочем давлении флюида 100 бар, но заведомо недостаточно при давлении 300 бар. Приведенные расчеты никоим образом не могут считаться точными, в них использовано большое количество упрощений, а также оценочных значений величин. Для получения истинных значений амплитуд и интенсивности колебаний в среде необходимо проводить экспериментальные измерения с помощью соответствующей акустической аппаратуры, что выходило за рамки задач настоящего исследования. Приведенная оценка дается здесь лишь как обоснование ожиданий качественно разного поведения системы при 100 и 300 барах, по крайней мере на начальном этапе работы, до разогрева флюида выше критической точки.

Температурная интенсификация проводилась при значениях $T = 50$ и 100°C . Значения температуры указываются для внешнего нагревателя сосуда, измерение температуры среды непосредственно внутри сосуда не проводилось ввиду технических ограничений. Также для сравнения проводились опыты и без температурной, и без ультразвуковой интенсификации, при T условно равной комнатной.

СКФЭ пастернака при 100 барах. На рис. 1 приведены кинетические кривые экстракции по общему массовому выходу при давлении 100 бар.

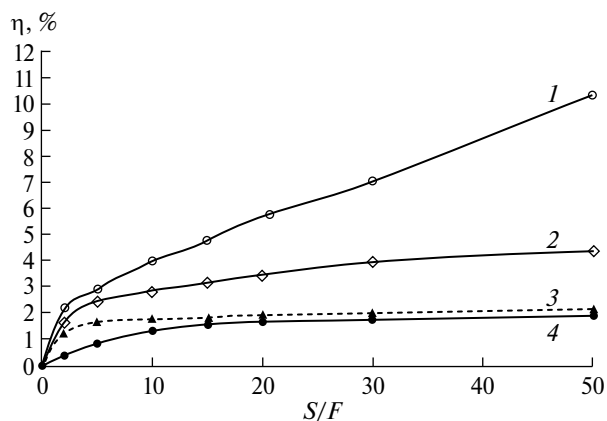


Рис. 1. Зависимость выхода экстракции (η , %) от гидромоула (S/F) при давлении 100 бар: 1 — $T = \text{комн}$; 2 — $T = 50^\circ\text{C}$; 3 — $W(\text{УЗ}) \approx 70 \text{ Вт}$; 4 — $T = 100^\circ\text{C}$. Сплошная линия — без УЗ-воздействия, пунктирная линия — с использованием УЗ.

В отношении действия температуры при 100 барах был зарегистрирован в целом ожидаемый результат: изобарическое повышение температуры ведет к понижению скорости экстракции и общего массового выхода. Если при комнатной температуре при величине гидромоула 50 достигается массовый выход около 10% (линия 1 на рис. 1), то при нагреве до 50°C он падает до $\approx 4\%$ (линия 2 на рис. 1), а при 100°C — до $\approx 2\%$ (линия 4 на рис. 1). Это характерное проявление влияния ретроградного эффекта на скорость экстракции в СКФЭ. Термическое расширение CO_2 при 100 барах весьма велико, а фугитивность и триглицеридов, и фурукумаринов при температурах $< 100^\circ\text{C}$ еще мала, соответственно, фактор падения плотности флюида при изобарическом нагреве доминирует в этих условиях. Для выбранного объекта данный результат ожидаем, доступные справочные материалы по растворимости в СКФ [41] практически для всех веществ с молекулярной массой выше 200 Да дают значения давлений кроссовера для температур порядка $40\text{--}80^\circ\text{C}$ выше 150 бар. При этом визуальной консистенции фракций, получаемых при разных температурах, отличаются незначительно. На начальном этапе экстракции, до $S/F \approx 2$, выделяется масло пастернака с небольшой примесью твердого осадка, затем вплоть до $S/F \sim 20\text{--}30$ идут фракции, преимущественно состоящие из твердого осадка и паров воды, а при больших значениях гидромоула в экстракте снова становится визуально заметно жидкое растительное масло. Можно предположить, что механизмы извлечения масла на самой ранней и на поздних стадиях экстракции различаются. В начале линейного участка кинетической кривой, традиционно определяемого как участок, контролируемый растворимостью экстрактивных веществ в экстрагенте, извлекается та часть масла, которая находится на поверхности частиц пастернака после измельчения в свободном виде. В некотором приближении можно говорить о том, что это масло на поверхности образует отдельную жидкую фазу. Извлечение этой части масла, сравнительно небольшой, определяется либо его растворимостью во флюиде, либо способностью набухать во флюиде, в результате чего возможен его массоперенос не за счет истинной растворимости, а за счет адвекции газорасширенной жидкой фазы. Впоследствии же, когда это “свободное” масло исчерпывается, извлечение можно описывать как десорбцию экстрактивных веществ с поверхности частиц сырья, выступающего в роли сорбента. И для такого материала характерны уже совсем иные, гораздо

более низкие скорости извлечения. Схожие явления наблюдались при СКФЭ таких сложных в работе материалов, как морские водоросли [54].

Удивительным образом УЗ-интенсификация при этом давлении показала результат, очень близкий к наблюдаемому при 100°C (линия 3 на рис. 1). При УЗ-обработке наблюдался сильный разогрев экстракционного сосуда и прилегающих соединений потоком выходящего CO_2 . По-видимому, основной эффект УЗ-обработки в этих условиях заключался в нагреве за счет диссипации энергии акустических колебаний. В опытах СКФЭ-УЗ, отображенных на рис. 1, использовалась мощность электромагнитных колебаний порядка 70 Вт. Точное значение указать невозможно ввиду того, что из-за изменения температуры системы в ходе процесса менялась резонансная частота, как следствие, мощность флуктуировала в ходе ручной подстройки частоты; здесь и далее приводятся усредненные значения мощности. Исходя из данных, представленных на рис. 1, такая мощность близка к мощности работы электрического нагревателя сосуда при рабочей температуре 100°C. Единственное заметное отличие этого опыта от опыта при 100°C наблюдается на начальном линейном участке кинетической кривой экстракции: в случае УЗ извлечение идет гораздо быстрее, фактически с той же скоростью, что при 50°C. Одно из объяснений этому может быть основано на предположении о том, что на начальном интервале значимую роль играют нетепловые механизмы ускорения массопереноса, обусловленные акустическим воздействием. УЗ-интенсификация может, например, ускорять процесс набухания доступной жидкой фазы свободных экстрактивных веществ и уноса таких набухших капель пониженной плотности потоком флюида. Альтернативное объяснение может быть связано с тем, что, в отличие от температурной интенсификации, в рамках которой прогрев сосуда осуществляют до начала прокачки CO_2 , в случае УЗ-обработки нагрев до равновесной температуры происходит уже в ходе самой экстракции, и выход на равновесные значения занимает какое-то заметное время. В этих условиях начальный этап СКФЭ-УЗ протекает при более низкой температуре, что при низком давлении может приводить к существенно более высокой скорости извлечения.

После значений $S/F \sim 5$ эти эффекты, по-видимому, перестают оказывать влияние, и на кривой экстракции УЗ обозначается второй, так называемый диффузионно-ограниченный участок. Кривая для 100°C доходит до этого уровня

существенно медленнее, примерно к значению S/F 20. Дальше кинетические кривые СКФЭ-УЗ и СКФЭ 100°C идут симбатно. Судя по отсутствию различий на этом этапе, ограничения скорости извлечения здесь не столько диффузионные, которые как раз могли бы быть сняты УЗ-интенсификацией, а термодинамические. Недавно нами было показано, что для ряда соединений с ограниченной растворимостью в CO_2 экстракционный процесс может протекать как хроматографический [44]. Матрица растительного сырья выступает в качестве сорбента, и массоперенос экстрактивных веществ флюидом сопровождается множественными актами повторной адсорбции и десорбции на этом сорбенте. Это приводит не только к общему замедлению извлечения экстрактивных веществ, но и к появлению дополнительной селективности. Если такой эффект имеет место быть при экстракции триглицеридных и фурукумариновых компонентов семян пастернака, то он с большой долей вероятности определяется не кинетическими, а термодинамическими факторами, прежде всего энтальпийным вкладом в адсорбцию. Это могло бы объяснить отсутствие разницы между кривыми с УЗ-интенсификацией и 100°C обработкой.

СКФЭ пастернака при 300 барах. На рис. 2 приведены кинетические кривые экстракции по общему массовому выходу при давлении 300 бар, без УЗ-обработки при комнатной температуре, 50 и 100°C, и с УЗ-обработкой при двух значениях средней мощности, 50 и 80 Вт.

Все кинетические кривые, полученные при давлении 300 бар, показывают существенно более высокий массовый выход экстракции, чем

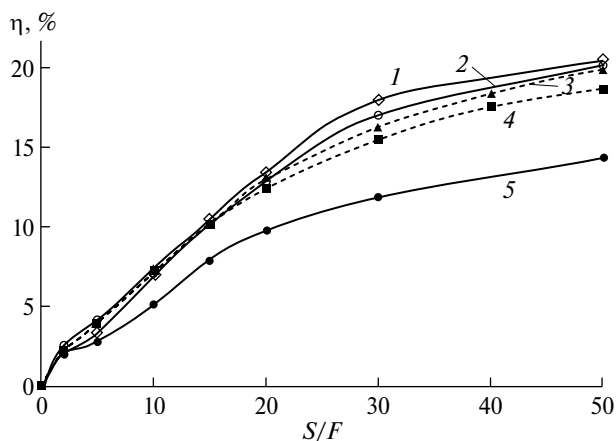


Рис. 2. Зависимость выхода экстракции (η , %) от гидромодуля (S/F) при давлении 300 бар: 1 — $T = 50^\circ\text{C}$; 2 — $T = \text{комн.}$; 3 — $W(\text{УЗ}) \approx 50$ Вт; 4 — $W(\text{УЗ}) \approx 80$ Вт; 5 — $T = 100^\circ\text{C}$. Сплошная линия — без УЗ-воздействия, пунктирная линия — с использованием УЗ.

наибольший результат при давлении 100 бар. Это наблюдение тривиально для метода СКФЭ. Как отмечалось во введении, для подавляющего большинства экстрактивных веществ изотермическое повышение давления приводит к росту скорости извлечения и росту общего массового выхода за счет увеличения плотности флюида. Эффекты падения растворимости при дальнейшем повышении давления за счет структурирования сжатых газов высокой плотности, как правило, возникают при давлениях выше 1000 бар [55] и, соответственно, не реализуются в условиях, характерных для современной СКФЭ.

Наиболее примечательным наблюдением в этой серии опытов стало сохранение ретроградного поведения температуры при давлении 300 бар. Кинетические кривые при комнатной температуре и при 50°C очень схожи, с точностью до погрешности измерений, давая в результате выходы экстракции около 20%. В этом отношении опыты при 300 барах отличаются от 100-барной серии экспериментов. Но при дальнейшем повышении температуры до 100°C воспроизводимо наблюдается существенное понижение общего массового выхода экстракции, а также скорости извлечения экстрактивных веществ на начальном линейном (ограничение по растворимости) и промежуточном участках экстракционной кривой. Общий выход 300-барной экстракции пастернака при 100°C и S/F 50 составил уже $\approx 14\%$. Меньший масштаб влияния температуры на массовый выход в данном случае может быть объяснен меньшими коэффициентами термического расширения при более высоком давлении. На рис. 3 представлены зависимости плотности

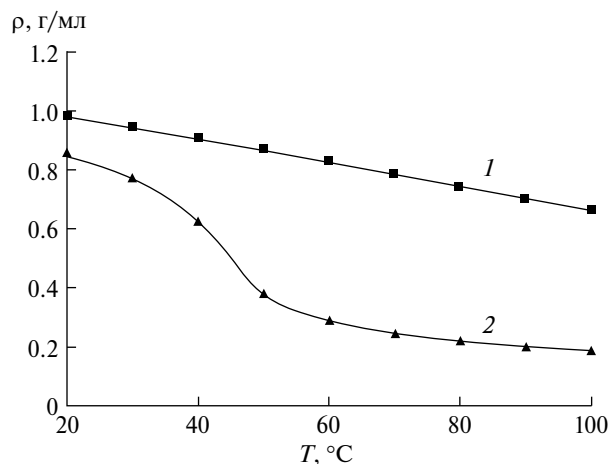


Рис. 3. Зависимость плотности CO_2 (ρ , г/мл) от температуры (T , °C) при разных значениях давления: 1 – 300 бар; 2 – 100 бар. Данные NIST [47], рассчитанные по уравнению состояния Спана-Вагнера [65].

СК- CO_2 от температуры при двух использованных в работе давлениях.

Как видно, влияние температуры на плотность при 100 барах несопоставимо с таковым при 300 барах, особенно в интервале 40–80°C. И вместе с тем очевидно, что в случае СКФЭ пастернака как минимум для интервала температур 50–100°C при 300 барах верхнее давление кроссовера еще не достигается. Это примечательный результат. Если посмотреть на данные по растворимости нейтральных веществ в СК- CO_2 , то в большом числе случаев для интервала температур, использованных в настоящей работе, указывается, что верхний кроссовер достигается при давлении 150–200 бар [41]. В этой связи обращает на себя внимание определенная взаимопротиворечивость имеющихся в литературе данных о растворимости триглицеридов жирных кислот в СК- CO_2 , таких, например, как триолеин [56–59] или тристеарин [59, 60]. Данные, полученные различными методами, во-первых, могут различаться в несколько раз, если не на порядок, и во-вторых, дают драматически разнящиеся координаты давлений кроссовера. Данные, полученные статическими методами [56], чаще, хоть и не стопроцентно, дают более высокие значения растворимости и давления кроссовера для температур $< 100^\circ\text{C}$ в районе 100–200 бар. Значения же растворимости, полученные либо динамическими методами [58], либо статическими, но использующими длинный тракт для отбора пробы из СКФ-раствора, или наполнители с развитой поверхностью внутри автоклавов [57, 59, 60], часто существенно ниже, а кроссоверы достигаются уже при давлениях порядка 350 бар. Последнее соответствует той картине, что наблюдается в опытах по экстракции пастернака при давлении 300 бар. Ранее при исследовании явлений кроссовера нами было показано, что верхние кроссоверы хроматографического удерживания веществ в СКФ хроматографии с СК- CO_2 в качестве элюента в некоторых условиях могут значительно превышать величины верхних кроссоверов растворимости тех же веществ в том же растворителе [61, 62]. В рамках предположения о том, что СКФЭ пастернака может проходить в хроматографоподобном режиме [44], высказанном выше, полученные данные о сохранении ретроградного поведения при давлении экстракции 300 бар приобретают новый контекст. В таком ракурсе это ретроградное поведение может быть отнесено не к процессу растворения триглицеридов и, возможно, фурукумаринов в СК- CO_2 в данных условиях, а к процессу их десорбции с матрицы сырья как сорбента.

УЗ-интенсификация при 300 барах характеризуется кинетическими кривыми, схожими с экстракцией при комнатной температуре и 50°C (линии 3 и 4 на рис. 2). Кинетическая кривая экстракции при мощности УЗ-обработки 50 Вт (линия 3 на рис. 2) очень близка к кривой экстракции при комнатной температуре, а при повышении средней мощности УЗ до 80 Вт (линия 4 на рис. 2) массовый выход экстракции уже начинает снижаться, хоть и не столь заметно, как при 100°C. Различия в начальном линейном этапе экстракции между этими 4 опытами невелики. По-видимому, роль УЗ-интенсификации при давлении экстракции 300 бар сводится к нагреву флюида за счет диссипативных процессов. Это ожидаемо при таком высоком давлении, нивелирующем возможность реализации особых механизмов массопереноса под действием УЗ малой мощности. Для создания акустического давления, соответствующего порогу кавитации при внешнем давлении в 300 бар, необходимо обрабатывать субкритический флюид с интенсивностью порядка 600 Вт/см², что в использовавшемся дизайне прибора соответствует исходной мощности порядка 3 кВт. Такие запредельные значения мощности в лабораторной СФЭ-системе малого объема и нецелесообразны, и технически нереализуемы.

Исходя из близости профилей экстракции при комнатной температуре и СКФЭ-УЗ мощность 50 Вт, а также понижения выхода при повышении мощности до 80 Вт, можно предполагать, что комнатная температура находится за пределами ретроградной области, и при изобарическом повышении температуры выше комнатной поначалу скорость экстракции увеличивается. Пересечение верхней линии кроссовера и входение в ретроградную область осуществляются приблизительно в районе 50°C, после чего скорость экстракции начинает падать, что проявляется в снижении выхода при СКФЭ-УЗ мощностью 50 Вт по сравнению с 50°C и ее дальнейшем снижении при повышении мощности.

Фурукумариновый состав CO₂-экстрактов пастернака. Как указано во введении, семена пастернака рассматриваются как перспективное сырье для извлечения фурукумариновых фотосенсибилизаторов для фототерапии различных хронических заболеваний. Фурукумарины — фоточувствительные вещества, могущие при определенной активации вступать в самые разнообразные химические реакции, включая генерацию окисленных форм в присутствии кислорода воздуха, которые в свою очередь способны провоцировать перекисное окисление липидов,

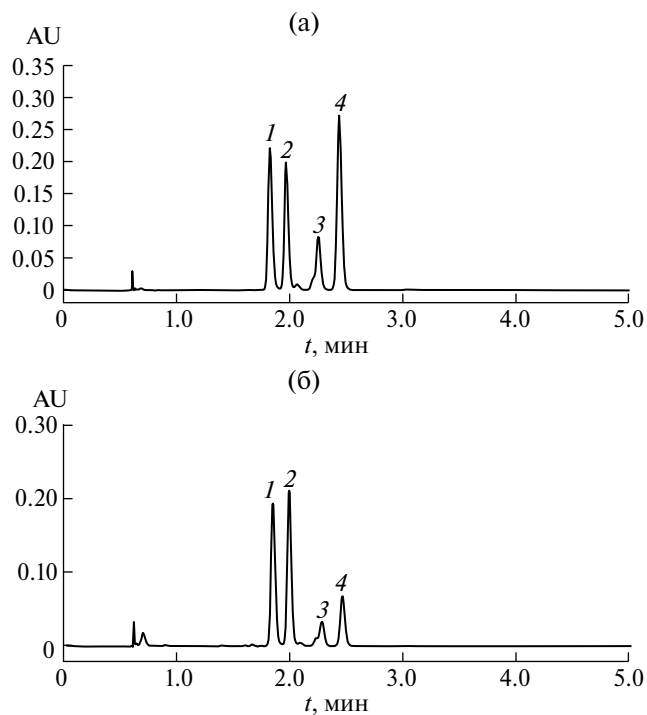


Рис. 4. СКФХ-хроматограмма фракции CO₂-экстракта пастернака. (а) — экстракция с температурной интенсификацией при температуре 100°C, (б) — экстракция с ультразвуковой интенсификацией при средней мощности 70 Вт. 1 — императорин, 2 — ксантотоксин, 3 — изопимпинеллин, 4 — бергаптен.

реакции [2+2]-циклоприсоединения с непредельными и ароматическими соединениями и многие другие [63]. В этой связи был предпринят сравнительный анализ фурукумаринового профиля экстрактов, полученных с температурной и ультразвуковой интенсификацией. Анализ был проведен методом СКФХ. На рис. 4 представлены типичные хроматограммы фурукумаринового состава экстрактов двух опытов, температурная интенсификация при максимальной для данной работы температуре, 100°C (рис. 4а) и УЗ-интенсификации при средней мощности обработки 70 Вт (рис. 4б). Давление экстракции в опыте СФЭ-УЗ было равным 100 бар, в опыте с температурной интенсификацией — 300 бар.

Разработанная методика анализа позволяет добиться разделения и определения основных фурукумариновых компонентов данного сырья. Четыре основных фурукумариновых компонента семян пастернака (пики 1-4 на хроматограммах на рис 4а и 4б) относятся к так называемым линейным фурукумарином, или псораленам. Масс-спектрометрический анализ позволил идентифицировать их как императорин (1), ксантотоксин (2), изопимпинеллин (3) и бергаптен (4). Два минорных компонента, которые можно наблюдать

на хроматограммах между ксантотоксином (2-й мажорный пик, время удерживания 2.0 мин.) и изопимпинеллином (3-й мажорный пик, время удерживания около 2.3 мин) предположительно идентифицированы как псорален и ангулярный фурукумарин сфондин. Предложенный состав совпадает с данными, представленными в известных работах по фурукумариновым компонентам пастернака [30, 31, 64].

Ключевым результатом применительно к сравнению УЗ- и температурной интенсификации является тот факт, что фурукумариновые составы, регистрируемые при двух методах обработки, идентичны, а также совпадают с теми, которые наблюдаются в более щадящих режимах обработки. Очевидно, УЗ-интенсификация не вызывает никаких процессов деструкции фурукумаринов. Данный эксперимент осуществлялся в условиях, в которых действие УЗ на процесс экстракции было проявлено в наибольшей степени. Полученный результат свидетельствует в пользу применимости УЗ-воздействия для извлечения лабильных фурукумариновых компонентов из зонтичных растений.

Единственное заметное отличие в содержании фурукумаринов в различных фракциях экстракта пастернака заключается в существенно меньшей концентрации бергаптена — наиболее долго элюирующегося фурукумарина пастернака. Мы предполагаем, что эта разница связана с предположенным выше хроматографоподобным характером проточного экстракционного процесса. На рис. 4а представлена хроматограмма полного экстракта пастернака, полученного при S/F 50, в то время как на рис. 4б представлена хроматограмма лишь одной из фракций экстракта, соответствующая интервалу гидромодуля от 5 до 10. Хроматографоподобный характер процесса может приводить к тому, что более трудно элюируемые компоненты в начальных фракциях на кинетической кривой экстракции будут представлены в меньшей концентрации, нежели в финальных фракциях. В этой связи примечательно, что бергаптен, компонент, концентрация которого мала в ранней фракции (рис. 4б), и в СФХ, основным элюентом в которой является тот же CO_2 , тоже элюируется позднее остальных фурукумаринов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты демонстрируют, что температурная и УЗ-интенсификация процесса СКФЭ в опробованных условиях имеют схожий характер и при сопоставимых значениях темпе-

ратуры приводят к похожим результатам. При этом применительно к использованному растительному объекту, если ставить целью достижение максимального выхода экстракции, то в опробованном диапазоне давлений оба воздействия ухудшают ситуацию по сравнению с экстракцией субкритическим флюидом при комнатной температуре. Обнаруженные возможные признаки хроматографоподобного характера СКФЭ семян пастернака любопытны как с точки зрения моделирования процесса экстракции, так и с точки зрения потенциального применения этой особенности для управления селективностью извлечения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда, грант № 21-73-20237. Хроматографический анализ фурукумаринового состава экстрактов выполнен с использованием оборудования объекта научной инфраструктуры “Центр коллективного пользования научным оборудованием “Арктика” Северного (Арктического) Федерального Университета им. М.В. Ломоносова”.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

c	скорость звука в среде, м/с;
I_{US}	интенсивность ультразвукового воздействия, Вт/м ² ;
P	давление, бар;
P_B	блейковское пороговое давление акустической кавитации, бар;
P_o	давление внешней среды, бар;
P_{sat}	давление насыщенных паров, бар;
P_A	акустическое давление, бар;
S/F	гидромодуль (solvent-to-feed ratio), безразмерная величина;
T	температура, °C;
η	массовый выход экстракции, %;
ρ	плотность среды, кг/м ³ .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Жузе Т.П. Роль сжатых газов как растворителей. М.: Недра, 1981.
2. McHugh M., Krukonis V. Supercritical fluid extraction. 2nd ed. Boston, MA: Butterworth-Heinemann, 1994.
3. Martinez J.L. Supercritical fluid extraction of nutraceuticals and bioactive compounds. CRC Press, 2007.
4. Зильфикаров И.Н., Челомбитко В.А., Алиев А.М. Обработка лекарственного растительного сырья сжиженными газами и сверхкритическими флюидами. Пятигорск, 2007.

5. *Perrut M., Perrut V.* Towards ingredients by combining Supercritical Fluids with other processes // *J. Supercrit. Fluids*. 2018. V. 134. P. 214.
6. *Illes V., Daood H.G., Biacs P.A., Gnayfeed M.H., Meszaros B.* Supercritical CO₂ and subcritical propane extraction of spice red pepper oil with special regard to carotenoid and tocopherol content // *J. Chromatogr. Sci.* 1999. V. 37. № 9. P. 345.
7. *Li Y., Obadi M., Qi Y., Shi J., Sun J., Chen Zh., Xu B.* Extraction of at lipids and phospholipids using subcritical propane and dimethyl ether: experimental data and modeling // *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 2021. V. 123. № 1. P. 2000092.
8. *Ciulla M., Canale V., Wolicki R.D., Ferrone V., Carlucci G., Fontana A., Siani G., D'Alessandro N., Di Profi P.* Comparison of extraction methods for active biomolecules using sub-critical dimethyl ether and n-butane // *Eur. Food Res. Technol.* 2023. V. 249. № 2. P. 367.
9. *Goto M., Kanda H., Wahyudiono, Machmudah S.* Extraction of carotenoids and lipids from algae by supercritical CO₂ and subcritical dimethyl ether // *J. Supercrit. Fluids*. 2015. V. 96. P. 245.
10. *Горемыкина Н.В.* Обоснование технологии и метода идентификации облепихового масла и товароведная оценка продуктов на его основе: Дисс. ... канд. техн. наук. Бийск: Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова, 2016.
11. *Belo Y.N., Al-Hamimi S., Chimuka L., Turner Ch.* Ultrahigh-pressure supercritical fluid extraction and chromatography of *Moringa oleifera* and *Moringa peregrina* seed lipids // *Anal. Bioanal. Chem.* 2019. V. 411. № 16. P. 3685.
12. *Amador-Luna V.M., Herrero M., Dominguez-Rodriguez G., Ibanez E., Montero L.* Enhancing the bioactivity of *Dunaliella salina* extracts through ultra-high pressure supercritical fluid extraction (UHP-SFE) // *Inn. Food Sci. Emerg. Technol.* 2024. V. 95. P. 103697.
13. *Chimowitz E.H., Kelley F.D., Munoz F.M.* Analysis of retrograde behavior and the cross-over effect in supercritical fluids // *Fluid Phase Equil.* 1988. V. 44. № 1. P. 23.
14. *Kalikin N.N., Oparin R.D., Kolesnikov A.L., Budkov Yu.A., Kiselev M.G.* A crossover of the solid substances solubility in supercritical fluids: what is it in fact? // *J. Mol. Liq.* 2021. V. 334. P. 115997.
15. *Budkov Yu.A., Kolesnikov A.L., Ivlev D.V., Kalikin N.N., Kiselev M.G.* Possibility of pressure crossover prediction by classical DFT for sparingly dissolved compounds in scCO₂ // *J. Mol. Liq.* 2019. V. 276. P. 801.
16. *Chemat F., Abert Vian M., Fabiano-Tixier A.-S., Nutrizio M., Režek Jambrak A., Muneke P.E.S., Lorenzo J.M., Barba F.J., Binello A., Cravotto G.* A review of sustainable and intensified techniques for extraction of food and natural products // *Green Chem.* 2020. V. 22. № 8. P. 2325.
17. *Chemat A., Song M., Li Y., Fabiano-Tixier A.-S.* Shade of innovative food processing techniques: potential inducing factors of lipid oxidation // *Molecules*. 2023. V. 28. № 24. P. 8138.
18. *Dassoff E.S., Li Y.O.* Mechanisms and effects of ultrasound-assisted supercritical CO₂ extraction // *Trends Food Sci. Technol.* 2019. V. 86. P. 492.
19. *Dias A.L.B., de Aguiar A.C., Rostagno M.A.* Extraction of natural products using supercritical fluids and pressurized liquids assisted by ultrasound: current status and trends // *Ultrasonics Sonochemistry*. 2021. V. 74. P. 105584.
20. *Park I.-B., Son Y., Song I.-S., Na K.-H., Kim J., Khim J.* Extraction of metal species from contaminated soils utilizing supercritical CO₂ and ultrasound // *Jpn. J. Appl. Phys.* 2009. V. 48. № 7. P. 07GM17.
21. *Castelo-Grande T., Augusto P.A., Estevez A.M., Barbosa D.* Application of ultrasound-assisted supercritical extraction to soil remediation // *Chem. Eng. Technol.* 2017. V. 40. № 4. P. 691.
22. *Kuijpers M.W.A., van Eck D., Kemmere M.F., Keurentjes J.T.F.* Cavitation-induced reactions in high-pressure carbon dioxide // *Science*. 2002. V. 298. № 5600. P. 1969.
23. *Kemmere M., Kuijpers M., Jacobs L., Keurentjes J.* Ultrasound-induced polymerization of methyl methacrylate in liquid carbon dioxide: a clean and safe route to produce polymers with controlled molecular weight // *Macromol. Symp.* 2004. V. 206. № 1. P. 321.
24. *Castillo-Zamudio R.I., Paniagua-Martinez I., Ortuno-Cases C., Garcia-Alvarado M.A., Larrea V., Benedito J.* Use of high-power ultrasound combined with supercritical fluids for microbial inactivation in dry-cured ham // *Inn. Food Sci. Emerg. Technol.* 2021. V. 67. P. 102557.
25. *Abramova A., Abramov V., Bayazitov V., Nikonov R., Fedulov I., Stevanato L., Cravotto G.* Ultrasound-assisted cold pasteurization in liquid or SC-CO₂ // *Processes*. 2021. V. 9. № 8. P. 1457.
26. *Paniagua-Martínez I., Mulet. A., Garcia-Alvarado M.A., Benedito J.* Ultrasound-assisted supercritical CO₂ treatment in continuous regime: Application in *Saccharomyces cerevisiae* inactivation // *J. Food Eng.* 2016. V. 181. P. 42.
27. *Голубкина Н.А., Сокуренок М.А., Степанов В.А., Заячковский В.А., Кошелева О.В., Молчанова А.В., Бекетова Л.В., Ковальский Ю.Г., Солдатенко А.В.* Функциональный продукт питания на основе переработки пастернака с высоким содержанием моносахаров и антиоксидантов. Патент РФ 2734122 от 13.11.2018.
28. *Kenari H.M., Kordafshari Gh., Moghimi M., Eghbalian F., Taherkhani D.* Review of pharmacological properties and chemical constituents of *Pastinaca sativa* // *J. Pharmacopunct.* 2021. Vol. 24. № 1. P. 14.

29. Голубкина Н.А., Федорова М.И., Киселева Т.В., Викторова Е.В. Жирнокислотный состав масла семян пастернака *Pastinaca sativa* L. // Масложир. пром. 2009. № 5. С. 39.
30. Zangerl A.R., Green E.S., Lampman R.L., Berenbaum M.R. Phenological changes in primary and secondary chemistry of reproductive parts in wild parsnip // Phytochem. 1997. V. 44. № 5. P. 825.
31. Berenbaum M.R. Patterns of furanocoumarin production and insect herbivory in a population of wild parsnip (*Pastinaca sativa* L.) // Oecologia. 1981. V. 49. № 2. P. 236.
32. Ekiert H., Gomółka E. Furanocoumarins in *Pastinaca sativa* L. in vitro culture // Pharmazie. 2000. V. 55. № 8. P. 618.
33. Kviess J., Klimenkova I., Arbidans L., Podjaca A., Klavins M., Liepins E. Evaluation of furanocoumarins from seeds of the wild parsnip (*Pastinaca sativa* L. s.l.) // J. Chromatogr. B. 2019. V. 1105. P. 54.
34. Waksmundzka-Hajnos M., Petruczynik A., Dragan A., Wianowska D., Dawidowicz A.L., Sowa I. Influence of the extraction mode on the yield of some furanocoumarins from *Pastinaca sativa* fruits // J. Chromatogr. B. 2004. V. 800. № 1. P. 181.
35. Потапенко А.Я. Псоралены и медицина — 4000-летний опыт фотохимиотерапии // Сорос. образ. журн. 2000. V. 6. № 11. P. 22.
36. Pathak M.A., Fitzpatrick T.B. The evolution of photochemotherapy with psoralens and UVA (PUVA): 2000 BC to 1992 AD // J. Photochem. Photobiol. B: Biol. 1992. V. 14. № 1. P. 3.
37. Sovová H., Sajfrtová M., Stateva R.P. A novel model for multicomponent supercritical fluid extraction and its application to *Ruta graveolens* // J. Supercrit. Fluids. 2017. V. 120. P. 102.
38. Scopel J.M., Medeiros-Neves B., H. Ferrera Teixeira, Brazil N.T., Bordignon S.A.L., Mendonça Diz F., Bueno Morrone F., Almeida R.N., Cassel E., von Poser G.L., Vargas R.M.F. Supercritical carbon dioxide extraction of coumarins from the aerial parts of *Pterocaulon polystachyum* // Molecules. 2024. V. 29. № 12. P. 2741.
39. Woźniak Ł., Połaska M., Marszałek, Skapska S. Photosensitizing furocoumarins: content in plant matrices and kinetics of supercritical carbon dioxide extraction // Molecules. 2020. V. 25. № 17. P. 3805.
40. Pokrovskiy O.I., Markoliya A.A., Lepeshkin F.D., Kuvykin I.V., O.O. Parenago, Gonchukov S.A. Extraction of linear furocoumarins from *Ammi majus* seeds by means of supercritical fluid extraction and supercritical fluid chromatography // Russ. J. Phys. Chem. B. 2009. V. 3. № 8. P. 1165. [Покровский О.И., Марколия А.А., Лепешкин Ф.Д., Кувыкин И.В., Паренаго О.О., Гончуков С.А. Выделение линейных фурукумаринов из семян *Ammi Majus* с помощью сверхкритической флюидной экстракции и сверхкритической флюидной хроматографии // Сверхкритические флюиды: теория и практика. 2009. Т. 4. № 4. С. 61.]
41. Gupta R.B., Shim J.-J. Solubility in supercritical carbon dioxide. Boca Raton: CRC Press, 2007. 909 p.
42. Технология и стандартизация лекарств / Под ред. Георгиевского В.П., Конева Ф.А. Т. 1. Харьков: ООО "Рипер", 1996.
43. Касьянов Г.И., Таран А.А., Пехов А.В. Натуральные пищевые ароматизаторы — CO₂-экстракты. М.: Пищевая промышленность, 1978.
44. Pokrovskiy O., Rostovschikova I., Ustinovich K., Voronov I., Kosyakov D. Chromatography-like propagation of water along raw material bed in supercritical fluid extraction // J. Chromatogr. A. 2024. V. 1713. P. 464502.
45. Prokopchuk D., Pokrovskiy O. On the enhanced accuracy of kinetic curve building in supercritical fluid extraction from aroma plants using a new 3D-printed extract collection device // Molecules. 2020. V. 25. № 9. P. 2008.
46. Hatami T., Cesar Flores Johnner J., Kurdian A.R., Meireles M.A.A. A step-by-step finite element method for solving the external mass transfer control model of the supercritical fluid extraction process: A case study of extraction from fennel // J. Supercrit. Fluids. 2020. V. 160. P. 104797.
47. Lemmon E.W., Bell I.H., Huber M.L., McLinden M.O. Thermophysical properties of fluid systems // Eds. P.J. Lindstrom, W.G. Mallard, NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database. Gaithersburg MD: NIST. P. 20899.
48. Desmorteux C., Rothaupt M., West C., Lesellier E. Improved separation of furocoumarins of essential oils by supercritical fluid chromatography // J. Chromatogr. A. 2009. V. 1216. № 42. P. 7088.
49. Pfeifer I., Murauer A., Ganzera M. Determination of coumarins in the roots of *Angelica dahurica* by supercritical fluid chromatography // J. Pharm. Biomed. Analysis. 2016. V. 129. P. 246.
50. Pokrovskii O.I., Krutikova A.A., Ustinovich K.B., Parenago O.O., Moshnin M.V., Gonchukov S.A., Lunin V.V. Preparative separation of methoxy derivatives of psoralen using supercritical-fluid chromatography // Russ. J. Phys. Chem. B. 2013. V. 7, № 8. P. 901–915. [Покровский О.И., Крутикова А.А., Устинович К.Б., Паренаго О.О., Мошин М.В., Гончуков С.А., Лунин В.В. Препаративное разделение метоксипроизводных псоралена с помощью сверхкритической флюидной хроматографии // Сверхкритические флюиды: теория и практика. 2013. Т. 8. № 1. С. 14.]
51. Testa Camillo M.R., Russo M., Trozzi A., Mondello L., Dugo P. Quantification of coumarins, furocoumarins and polymethoxyflavones in hydroalcoholic fragrances by supercritical fluid chromatography-tandem mass spectrometry // J. Ess. Oil Res. 2023. V. 35. № 5. P. 461.

52. Pokrovskiy O.I., Rostovschikova I.N., Ustinovich K.B. Effect of supercritical carbon dioxide compression heating in both stationary and flow regimes // Theor. Found. Chem. Eng. 2024. V. 58. P. 450. [Покровский О.И., Ростовщикова И.Н., Устинович К.Б. Эффект компрессионного разогрева сверхкритического диоксида углерода в стационарном и проточном режимах // Хим. технология. 2023. Т. 24. № 12. С. 470.]
53. Carvalho P.I.N., Osorio-Tobon J.F., Zabet G.L., Meireles M.A.A. Spatial and temporal temperature distributions in fixed beds undergoing supercritical fluid extraction // Inn. Food Sci. Emerg. Technol. 2018. V. 47. P. 504.
54. Sovová H., Nobre B.P., Palavra A. Modeling of the kinetics of supercritical fluid extraction of lipids from microalgae with emphasis on extract desorption // Materials. 2016. V. 9. № 6. P. 423.
55. Prausnitz J.M., Lichtenthaler R.N., de Azevedo E.G. Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria. 3rd ed. Upper Saddle River, N.J: Prentice Hall PTR, 1999.
56. Chrastil J. Solubility of solids and liquids in supercritical gases // J. Phys. Chem. 1982. V. 86. № 15. P. 3016.
57. Chen C.-C., Chang C.J., Yang P. Vapor-liquid equilibria of carbon dioxide with linoleic acid, α -tocopherol and triolein at elevated pressures // Fluid Phase Equil. 2000. V. 175, № 1–2. P. 107.
58. Nilsson W.B., Gauglitz E.J., Hudson J.K. Solubilities of methyl oleate, oleic acid, oleyl glycerols, and oleyl glycerol mixtures in supercritical carbon dioxide // J. Am. Oil Chem. Soc. 1991. V. 68. № 2. P. 87.
59. Weber W., Petkov S., Brunner G. Vapour-liquid-equilibria and calculations using the Redlich–Kwong–Aspen-equation of state for tristearin, tripalmitin, and triolein in CO₂ and propane // Fluid Phase Equil. 1999. V. 158–160. P. 695.
60. Ilieva P., Kilzer A., Weidner E. Measurement of solubility, viscosity, density and interfacial tension of the systems tristearin and CO₂ and rapeseed oil and CO₂ // J. Supercrit. Fluids. 2016. V. 117. P. 40.
61. Pokrovskiy O., Rostovschikova I., Usovich O., Ustinovich K. Fluid revisited: An overlook of a method for solubility measurements in supercritical fluids based on chromatography retention // J. Mol. Liq. 2024. V. 400. P. 124466.
62. Pokrovskiy O., Rostovschikova I. On the discrepancy between crossovers of solubility in supercritical carbon dioxide and retention in supercritical fluid chromatography // J. Chromatogr. A. 2024. V. 1732. P. 465210.
63. Kitamura N., Kohtani S., Nakagaki R. Molecular aspects of furocoumarin reactions: Photophysics, photochemistry, photobiology, and structural analysis // J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev. 2005. V. 6. № 2. P. 168.
64. Berenbaum M.R., Zangerl A.R., Nitao J.K. Furanocoumarins in seeds of wild and cultivated parsnip // Phytochem. 1984. V. 23. № 8. P. 1809.
65. Span R., Wagner W. A New equation of state for carbon dioxide covering the fluid region from the triple-point temperature to 1100 K at pressures up to 800 MPa // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2009. V. 25. № 6. P. 1509.

COMPARISON OF TEMPERATURE AND ULTRASONIC INTENSIFICATION OF SUPERCRITICAL FLUID EXTRACTION USING PARSNIP SEEDS AS AN EXAMPLE

I. N. Rostovshchikova^a, R. V. Nikonov^a, A. V. Kamler^a, D. V. Ovchinnikov^b, D. S. Kosyakov^b,
O. I. Pokrovskii^a

^a*N.S. Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

^b*Center for Collective Use of Scientific Equipment "Arctic" of the Northern (Arctic) Federal University named after M.V. Lomonosov, Arkhangelsk, Russia*
pokrovskiy@terraint.ru

Abstract. A comparison of thermal and ultrasonic intensification of supercritical fluid extraction using wild parsnip seeds, a source of plant oil and furocoumarin photosensibilizers, was conducted. It was observed that, even at pressure as high as 300 bar temperature effect on parsnip extraction demonstrates a so-called retrograde behaviour, that is, isobaric temperature increase leads decrease in extraction speed and overall mas yield. A previously proposed idea on a chromatography-like mechanism of a supercritical fluid extraction process with multiple re-adsorption of the isolated components onto the plant material working as a sorbent allows explaining the observance of retrograde behaviour, uncommon for such high pressure values. The overall influence of ultrasonic intensification of extraction process was shown to be similar to that of temperature. At low extraction pressure (100 bar), when cavitation of a subcritical fluid entering the extraction zone is principally possible, ultrasonication leads to an increased extraction kinetic at the initial, linear part of the extraction curve. At high working pressure (300 bar), effect of ultrasonication is essentially equal to that of direct heating. Using supercritical fluid chromatography, Furocoumarin profiles of thermal and ultrasonic parsnip extracts were shown to be identical by means of supercritical fluid chromatography, thus, ultrasonication even at 100 bar does not cause any unwanted sonochemical effects.

Keywords: *supercritical fluid extraction, supercritical carbon dioxide, temperature, ultrasonic intensification, wild parsnip, furocoumarins, seed oil, crossover*