

На правах рукописи

ОРОБИНСКАЯ Валерия Николаевна

**КИНЕТИКА И ТЕХНОЛОГИЯ
ЭЛЕКТРОРАЗРЯДНОГО ЭКСТРАГИРОВАНИЯ
БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ
ИЗ ОРГАНИЧЕСКОГО СЫРЬЯ**

Специальность 05.17.08 – Процессы и аппараты химических технологий

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Тамбов 2012

Работа выполнена на кафедре физики и математики государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования (ГБОУ ВПО) «Пятигорская государственная фармацевтическая академия».

Научный руководитель доктор технических наук, профессор
Казуб Валерий Тимофеевич,

Официальные оппоненты: ***Рудобаица Станислав Павлович,***
Заслуженный деятель науки и техники,
доктор технических наук, профессор,
Московский государственный агроинженерный
университет им. В.П. Горячкина,
заведующий кафедрой «Теплотехника и
энергообеспечение предприятий»

Набатов Вячеслав Александрович,
кандидат технических наук, доцент,
Тамбовский государственный технический
университет, доцент кафедры
«Технологические процессы и аппараты»

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
профессионального образования
«Южно-Российский государственный
технический университет (Новочеркасский
политехнический институт)», г. Новочеркасск

Защита состоится «___» _____ 2012 г. в ____ часов на заседании
диссертационного совета Д 212.260.02 при федеральном государственном бюд-
жетном образовательном учреждении высшего профессионального образования
«Тамбовский государственный технический университет» (ФГБОУ ВПО «ТГТУ»)
по адресу: 392000, г. Тамбов, ул. Ленинградская, д. 1, ауд. 60.

Отзывы в двух экземплярах, заверенные гербовой печатью, просим направ-
лять по адресу: 392000, г. Тамбов, ул. Советская, д. 106, ФГБОУ ВПО «ТГТУ»,
ученому секретарю диссертационного совета Д 212.260.02.

Электронная почта: kvidep@cen.tstu.ru; факс: 8(4752) 632024.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВПО «ТГТУ».

Автореферат разослан «___» _____ 2012 г.
Ученый секретарь
диссертационного совета

Нечаев Василий Михайлович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Современное производство биологически активных соединений для химической, фармацевтической, пищевой промышленности основано, как правило, на использовании технологий с применением высоких температур, которые зачастую приводят к значительной потере свойств биологически активных соединений (БАС), а также образованию целого спектра побочных веществ.

Современные тенденции в этих отраслях промышленности направлены на разработку новых процессов и аппаратов, которые позволяют в максимальной степени сохранить качество продуктов, экстрагируемых из органического сырья. В последние годы в ряду подобных технологий выделяются способы экстрагирования и обработки органического сырья, с применением электрического разряда, обеспечивающие полноту извлечения биологически активных соединений, сокращение длительности процесса обработки и увеличение сроков хранения водных экстрактов. Эти способы представляют собой альтернативу термическим процессам химико-технологических производств. Причем в процессе водного экстрагирования и обработки обеспечиваются экологическая чистота процесса, минимизация отходов и ресурсосбережение растительного сырья.

Несмотря на преимущества способа процессы электроразрядного экстрагирования и обработки (ЭРЭ и ЭРО) изучены недостаточно: требуется более детально исследовать механизм воздействия электрического разряда на скорость экстрагирования компонентов, уточнить кинетические закономерности этого процесса для различных видов органического сырья, разработать инженерные методы расчета и масштабирования промышленных аппаратов, провести экономическую оценку эффективности процесса применения электрического разряда.

В связи с этим разработка экономичной, ресурсосберегающей, экологически чистой технологии экстрагирования и обработки различных видов органического сырья с применением электрического разряда как интенсифицирующего фактора является актуальной задачей.

Работа выполнена в соответствии с планом научно-исследовательских работ Пятигорской государственной фармацевтической академии (номера государственной регистрации 01.89.0085610 и 01.96.000196).

Цель исследования. Изучение кинетики процесса и разработка технологии электроразрядного экстрагирования биологически активных соединений из органического сырья при воздействии электрического импульсного разряда в жидкости, генерируемого прямоугольным импульсом напряжения с наносекундным фронтом, и экспериментальное определение режимных переменных процесса.

Задачи исследования:

1. Экспериментальное изучение процесса электроразрядного экстрагирования органического сырья (на примере корнеплодов скорцонера испанского и плодов томатов), определение режимов, обеспечивающих извлечение функциональных компонентов с максимальным выходом.
2. Изучение влияния режимных переменных электроразрядного воздействия (формы, амплитуды, длительности импульса напряжения, частоты подачи импульсов, величины межэлектродного промежутка, соотношения загружаемых фаз) на кинетику процесса.

3. Исследование механизма массопередачи в ходе электроразрядного экстрагирования органического сырья с целью выявления кинетических закономерностей.

4. Получение данных, необходимых для расчета коэффициентов массопередачи процесса электроразрядного экстрагирования активных соединений из органического сырья.

5. Обобщение опытных данных по коэффициентам массопередачи при извлечении полисахаридов из корнеплодов скорцонера испанского.

Научная новизна. Разработана и экспериментально подтверждена технология получения биологически активного комплекса водорастворимых полисахаридов с использованием электрического разряда в жидкости, генерируемого прямоугольным импульсом с наносекундным фронтом (патент РФ № 2393869).

Впервые изучено воздействие электрического разряда в жидкости на инактивацию биокатализаторов, вызывающих деструкцию биологически активных соединений (инулина, ликопена, витамина С и др.), в сравнении с традиционными термическими методами. Определены режимные переменные электроразрядного экстрагирования и обработки органического сырья, обеспечивающие оптимальное течение технологического процесса.

Экспериментально получены зависимости для расчета коэффициентов массопередачи при электроразрядной обработке, являющиеся функциями электрических параметров (длительности импульса, длины межэлектродного промежутка, длительности фронта импульса, частоты подачи импульса, амплитуды напряжения) и соотношения количества обрабатываемых фаз, которые могут быть использованы при расчете процесса экстрагирования.

Практическая значимость. Показаны целесообразность и эффективность применения метода электроразрядного экстрагирования и обработки растительного сырья с целью сохранения в извлечениях важных функциональных компонентов:

- процесс электроразрядного воздействия позволяет сократить время экстрагирования корнеплодов скорцонера по сравнению с термическим методом в 4 раза;

- на примере корнеплодов скорцонера показано, что воздействие факторов, сопровождающих электрический разряд в суспензии, снижает активность ферментов, вызывающих деструкцию извлечений (полифенолоксидазы – на 62%, а пероксидазы – на 32%);

- экстрагирование полисахаридов из корнеплодов скорцонера позволяет увеличить их выход в 1,3 раза по сравнению с традиционным методом;

- процесс электроразрядной обработки плодов томатов с последующим отжимом увеличивает сокоотдачу примерно на 14% и, соответственно, обеспечивает более высокий выход биологически активных соединений;

- в получаемом извлечении из плодов томатов практически сохраняется содержание аскорбиновой кислоты, в отличие от термического метода, при котором происходит его снижение на 50%;

- в соке из плодов томатов после электроразрядной обработки концентрация ликопена (антиоксиданта) в процессе хранения снижается на 14% меньше, чем в соке после термической обработки, и, соответственно, меньше теряется биологическая активность;

- электроразрядная обработка кожуры плодов томатов позволяет извлечь почти в 10 раз больше ликопена, чем при обработке сока;

- электроразрядная обработка плодов томатов снижает на 80% активность окислительного действия липоксигеназы и таким образом уменьшает деструкцию биологически активных соединений;

- при электроразрядной обработке содержание растворимых сухих веществ практически не изменяется в процессе хранения в течение 50 дней при 4 °С, в то время как в необработанном соке этот показатель в тех же условиях снижается на 20% за счет микробиальной порчи.

Получены значения коэффициентов массопередачи, являющиеся функциями характеристик электрических параметров и соотношения обрабатываемых фаз, которые могут быть использованы в инженерных расчетах.

Уточнены полученные ранее критериальные зависимости для расчета коэффициентов массопередачи по твердой и жидкой фазам введением комплекса L/S , учитывающего влияние этого комплекса на кинетику процесса экстрагирования.

Способ электроразрядной обработки апробирован на малом инновационном предприятии ООО «МИП «Уником», предприятии ООО «СИГМАБИОСИНТЕЗ».

Методика расчета электроразрядного экстракционного аппарата внедрена в учебный процесс на кафедре физики и математики ГБОУ ВПО «Пятигорская государственная фармацевтическая академия», на кафедре «Процессы и аппараты пищевых производств» ФГБОУ ВПО «Пятигорский государственный технологический университет».

Автор защищает:

- технологию электроразрядного экстрагирования водорастворимых полисахаридов (ВРПС) из корнеплодов скорцонера испанского;

- физические факторы, увеличивающие скорость выхода активных компонентов и полноту извлечения;

- экспериментально полученные зависимости коэффициентов массопередачи от технологических параметров (длительности импульса напряжения, длины межэлектродного промежутка, длительности фронта импульса напряжения, частоты подачи импульса, амплитуды напряжения, соотношения загружаемых фаз);

- эффективность воздействия электроразрядной обработки на микробную инактивацию и продление сроков хранения извлечений;

- уравнения для определения коэффициентов массопередачи по твердой и жидкой фазам.

Апробация работы. Основные положения диссертационной работы докладывались и обсуждались на VIII Международной научно-практической конференции «Роль вузовского потенциала и научных учреждений в реализации. Стратегии социально-экономического развития Кавказских Минеральных Вод до 2020 года» (Анталья, Турция, 2007); Международной научно-практической конференции «Прогрессивные технологии развития» (Тамбов, 2007); X Всероссийском конгрессе «Инновационные технологии в питании» (Москва, 2008); Международной выставке-конгрессе «Высокие технологии. Инновации. Инвестиции» (Санкт-Петербург, 2008); IX Московском международном салоне инноваций и инвестиций (Москва, 2009). Получен грант по федеральной программе «Участник молодежного научно-инновационного конкурса», 2008 г.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 7 печатных работ, в том числе три – в ведущих рецензируемых научных журналах из перечня ВАК РФ, один патент на изобретение.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 4 глав, списка литературы, приложения и содержит 52 рисунка и 39 таблиц. Список литературы включает 141 наименование.

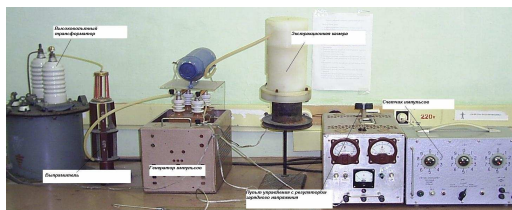
ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** сформулирована цель работы, обоснована ее актуальность, приведена аннотация основных результатов работы, показаны их научная новизна и практическая значимость, даны рекомендации по реализации результатов исследований в промышленности и научно-инженерной практике.

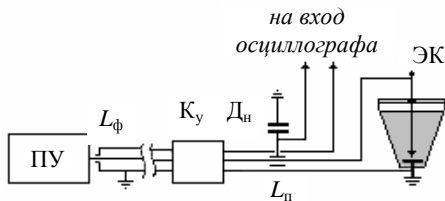
В **первой главе** приведены результаты анализа литературы по способам обработки органического сырья с целью извлечения биологически активных соединений. Показано, что наиболее перспективным с точки зрения полноты и скорости извлечения является способ экстрагирования и обработки органического сырья под воздействием электрического импульсного разряда в жидкости.

Однако, несмотря на существенный прогресс в этой области, для промышленного использования метода ЭРЭ и обработки требуются более детальное изучение кинетики процесса и разработка технологии электроразрядного экстрагирования биологически активных соединений из органического сырья. Необходимо проведение дополнительных исследований по расчету, оптимизации и конструктивному совершенствованию оборудования.

Во **второй главе** приводится описание экспериментальной установки и методик экспериментальных исследований электроразрядного экстрагирования и обработки органического сырья. Внешний вид экспериментальной лабораторной установки и блок-схема представлены на рис. 1.



а)



б)

Рис. 1. Экспериментальная лабораторная установка:

ПУ – пульт управления;
 L_{ϕ} – формирующая линия;
 K_y – коммутационное устройство;
 $L_{п}$ – передающая линия;
 $D_{н}$ – делитель напряжения;
 ЭК – экстракционная камера

Генератор позволял получать в режиме холостого хода импульс напряжения амплитудой U от 20 до 50 кВ с минимальным фронтом $\tau_{\text{ф}} = 5$ нс и длительностью прямоугольного импульса до $\tau_{\text{и}} = 1,2 \cdot 10^{-6}$ с (эти параметры обоснованы предыдущими исследованиями).

Регистрация формы и амплитуды импульса осуществлялась осциллографом С8-13. Число импульсов фиксировалось счетчиком ЧЗ-33, встроенным в пульт управления. Анализ осциллограмм давал информацию: время запаздывания разряда ($\tau_{\text{з}}$), амплитуду пробоя промежутка ($U_{\text{пр}}$), пределы разброса измеряемых величин. Измерение температуры суспензии осуществлялось ртутным термометром в постоянной точке рабочей камеры в перерывах при переключениях делителя напряжения, одновременно отбирались пробы для определения водородного показателя на рН-метре ИРС-13.

При электроразрядной обработке сырья использовали порционные камеры объемом 0,5 л с электродами типа острие – плоскость. Установка межэлектродного зазора осуществлялась микрометрическим винтом, снабженным цанговым зажимом, в котором крепили высоковольтный электрод, низковольтный электрод-плоскость фиксировали в днище камеры. Перед загрузкой в камеру сырье предварительно измельчалось.

Экспериментальные исследования проводили на корнеплодах скорцонера испанского и плодах томатов.

Выбор этих объектов в качестве сырьевых материалов для изучения кинетики и технологии электроразрядного экстрагирования обусловлен тем, что данное сырье богато именно теми биологически активными компонентами, которые трудно и в незначительных количествах извлекаются традиционными методами.

В последнее время большое внимание уделяется процессам получения природных антиоксидантов (ликопен, β -каротин и др.). Эти антиоксиданты способны нейтрализовать молекулы синглетного кислорода прежде, чем подвергнутся окислительной деструкции. Противораковые свойства ликопена связаны со связыванием синглетного кислорода на модельных системах рака поджелудочной железы и аденомы простаты. Ликопен и его изомеры способны местно активировать выработку тестостерона, уменьшая экспрессию в раковых клетках предстательной железы. Ликопен является стимулятором кальциевого обмена, снижает явление остеопороза, а также замедляет развивающиеся дегенеративные процессы желтого пятна и изменения в хрусталике глаза человека.

Поэтому в качестве объекта исследований выбраны плоды томатов – распространенное органическое сырье, основными БАС которого являются именно природные антиоксиданты. Содержание ликопена в плодах томатов зависит от сорта и составляет от 0,3 до 10,6 мг / 100 г сырой массы, а в коже плодов этот показатель значительно выше – кожура плодов томатов содержит почти в 10 раз больше ликопена, чем сок. Например, в сгущенном соке (паста), отпрессованном из плодов томатов, содержится от 5,4 до 150,0 мг ликопена на 100 г сырья, а в самом соке всего от 5,0 до 12,6 мг.

В настоящее время ликопен получают методом экстрагирования сжиженным углекислым газом, но в этих извлечениях незначительное содержание аскорбиновой кислоты, усиливающей биологическую активность антиоксидантов.

Для нормализации уровня глюкозы в крови (при сахарном диабете) используют биологически активные соединения из инулинсодержащего растительного

сырья, например цикория, топинамбура, георгина, девясила высокого и др. Однако перечисленные виды сырья содержат ферменты, гидролизующие инулин и вызывающие потерю его активности. В качестве инулинсодержащего растительного сырья нами выбраны корнеплоды скорцонера испанского (напоминающие по форме морковь), в котором данных ферментов не обнаружено.

Медико-биологические исследования ряда выделенных веществ проведены на кафедре фармакологии Пятигорской государственной фармацевтической академии, Пятигорском НИИ физиологии и курортологии и Пятигорском государственном технологическом университете, а также ООО «СИГМАБИОСИНТЕЗ».

В **третьей главе** приведены результаты экспериментальных исследований процесса электроразрядного экстрагирования полисахаридов и электроразрядной обработки извлечений из плодов томатов, а также влияния электрических разрядов на биологически активные соединения.

Экстракцию водорастворимых полисахаридов (ВРПС) осуществляли в электроразрядной экстракционной камере дистиллированной водой при разном соотношении сырья и экстрагента. На электроды экстракционной камеры подавали серии импульсов прямоугольной формы напряжением до 25 кВ и энергией в импульсе до 31,25 Дж, соответственно. Длительность импульсов – 1,2 мкс с фронтом 5 нс, межэлектродный промежуток (МЭП) до 1,75 мм. Обработку сырья проводили в трех сериях от 4 до 10 минут. Количество импульсов в серии – от 1400 до 3000 при частоте 5 имп./с.

Выход полисахаридного комплекса из корнеплодов скорцонера достигает максимума при обработке 1400 импульсов, увеличение времени обработки приводит к лишним затратам энергии. Количество извлекаемых полисахаридов зависит от величины МЭП, так как с его ростом увеличиваются протяженность канала разряда в среде и, соответственно, объем обрабатываемого сырья, подвергающегося воздействию импульсных нагрузок. Но при этом процесс протекает при возросшем значении пробивного напряжения и, соответственно, с более высокими энергозатратами. Оптимальное значение МЭП, характерное для данного вида сырья, составляет $d = 1,75$ мм (рис. 2).

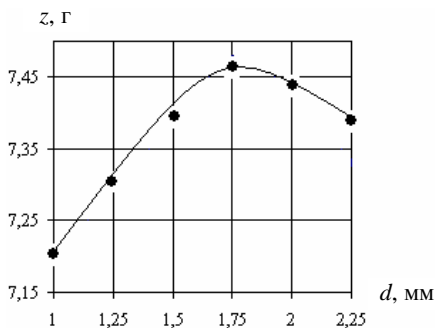
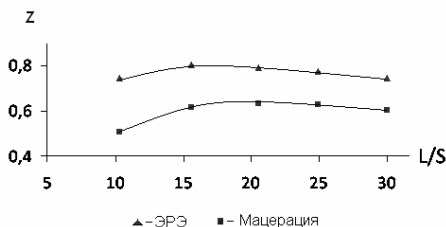


Рис. 2. Зависимость количества извлеченных ВРПС z от величины межэлектродного промежутка d

Выход полисахаридов из корнеплодов скорцонера составил 81,70% в пересчете на воздушно-сухое сырье, а при традиционном методе извлечения составляет 61,88%. Количество извлеченных полисахаридов определяли в каждом опыте через 60, 180, 300, 420, 600 с после начала опыта.

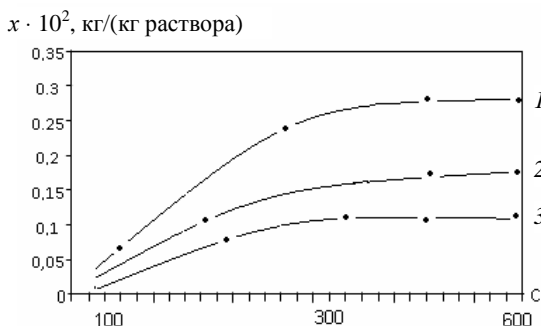
Выход полисахаридов увеличивается более чем на 20% при использовании электроразрядного способа экстрагирования по сравнению с настаиванием (рис. 3).

**Рис. 3. Зависимость удельного выхода полисахаридов из корнеплодов скорцонера от различного соотношения L/S :
1 – мацерация; 2 – ЭРЭ**



Кинетические кривые, построенные по результатам опытов, асимптотически приближаются к равновесным значениям (рис. 4).

**Рис. 4. Изменение концентрации полисахаридов x во времени в процессе электроразрядного экстрагирования при различном соотношении фаз L/S :
1 – 16,5; 2 – 21; 3 – 25**



Экстрагирование с применением электрического разряда позволяет сократить продолжительность процесса от нескольких суток при существующих методах до нескольких минут. Одним из возможных механизмов такой резкой интенсификации процесса является смывание диффузионного пограничного слоя за счет кавитации пузырьков и пульсирующей парогазовой полости, а также увеличение поверхности частиц, взаимодействующих с экстрагирующей жидкостью, за счет их измельчения в процессе экстрагирования (табл. 1). Эти явления одновременно объясняют и увеличение выхода полисахаридов по сравнению с традиционным методом извлечения.

1. Фракционный состав корнеплодов скорцонера до и после ЭРЭ

Размер частиц d , мм	Масса фракции, г			
	до ЭРЭ	%	после ЭРЭ	%
0,5	0,15	2,70	0,27	4,79
1,0	0,20	3,55	0,55	9,76
1,25	0,63	11,19	0,76	13,49
2,0	0,95	16,87	1,25	22,23
2,5	3,25	57,72	2,55	45,29
3,0	0,45	7,97	0,25	4,44

Водорастворимые полисахариды, полученные методом электроразрядного экстрагирования, одновременно проходят и бактерицидную обработку за счет электромагнитного излучения, сопровождающего разряд и способствующего обеззараживанию, стерилизации и обеспложиванию продукта.

Диапазон изменения параметров экстрагирования при изучении кинетики извлечения целевого компонента из растительного сырья представлен в табл. 2.

2. Диапазон изменения параметров технологического процесса

№	Длительность импульса τ , мкс	Межэлектродный промежуток, мм	Напряжение импульса U , кВ
1	0,6	1,75	25
2	0,5	1,5	27
3	0,4	1,25	32
4	0,3	1,0	21

$(y_n - y) / y_n \cdot 100\%$

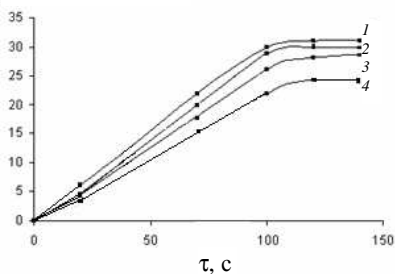


Рис. 5. Зависимость концентрации от времени обработки при изменении длительности импульса напряжения:
1 – 0,6 мкс; 2 – 0,5 мкс; 3 – 0,4 мкс; 4 – 0,3 мкс

$(y_n - y) / y_n \cdot 100\%$

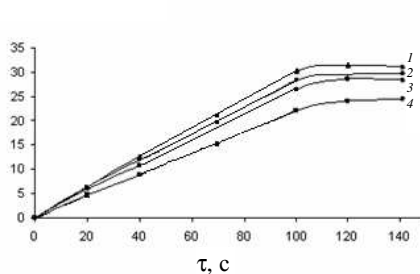


Рис. 6. Зависимость концентрации от времени обработки при изменении амплитуды:
1 – 25 кВ; 2 – 27 кВ; 3 – 32 кВ; 4 – 21 кВ

Кинетические кривые, построенные по результатам опытов, достигают точки насыщения, соответствующей максимальному выходу целевых компонентов из сырья. Оптимальное время проведения электроразрядного экстрагирования с точки зрения выхода целевого компонента соответствует 110...130 с. При продолжении обработки происходит переизмельчение экстрагируемого сырья, вытяжки получают мутными и труднофильтруемыми, что приводит к потере экстрагируемого компонента при выделении жидкой фазы из системы.

Исследование химического состава инулинсодержащего сырья скорцонера испанского показало, что корнеплоды по сравнению с другими техническими культурами имеют высокую активность деструктивных окислительных ферментов: полифенолоксидазы (ПФО) и пероксидазы (ПО).

Высокая активность ПФО вызывает снижение качества производимых целевых компонентов из корнеплодов скорцонера. Для инактивации этих ферментов

мы использовали термическую и электроразрядную обработку. Электроразрядная обработка корнеплодов скорцонера при их экстрагировании снижает активность ферментативных процессов окисления (ПФО – на 62%, а ПО – на 32%).

Проведено сравнительное изучение изменения активности деструктивного фермента (липоксигеназы) в извлечениях из плодов тома-

тов после термической и электроразрядной обработки. На степень активности фермента оказывают влияние продолжительность обработки и напряжение импульса (рис. 7).

Максимальное снижение липоксигеназной активности наблюдалось при амплитуде импульса напряжения $U = 35$ кВ и длительности обработки $\tau = 60$ с. Электроразрядная обработка сока из плодов томатов снижает окислительную активность липоксигеназы до 80%.

Сок как вид извлечения из органического сырья (плодов томатов) – источник важнейших антиоксидантов (ликопена и β -каротина). Основная причина деградации каротиноидов в извлечениях из томатов – окисление. При традиционной технологии ликопен, содержащийся в коже плодов томатов, извлекается в незначительном количестве, а электроразрядная обработка позволяет существенно повысить выход ликопена. Термическая обработка стимулирует химические реакции, способствующие потере биологически активных со-

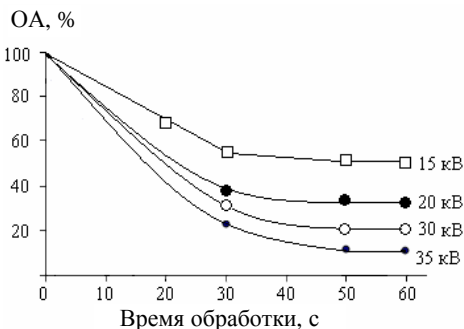


Рис. 7. Влияние времени обработки на остаточную активность (ОА) липоксигеназы

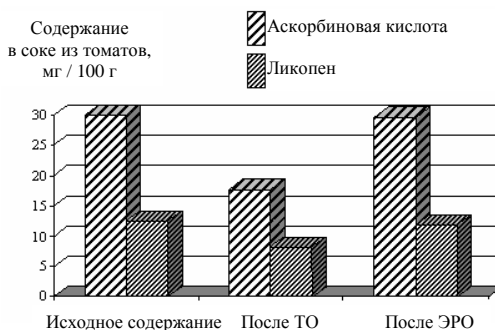


Рис. 8. Влияние тепловой и электроразрядной обработки на изменение содержания ликопена и витамина С

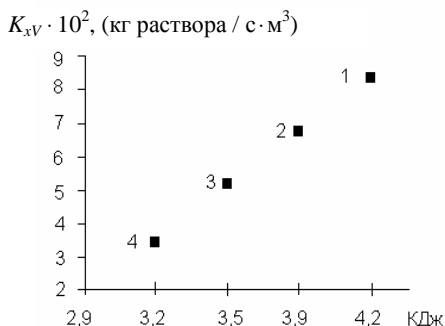


Рис. 9. Зависимость коэффициента массового расхода энергии от энергии, вводимой в систему:
1 – $L/S = 10$; 2 – $L/S = 16,5$; 3 – $L/S = 21$; 4 – $L/S = 25$

единений. Аскорбиновая кислота (витамин С) – биологически активное соединение, чувствительное к нагреванию, поэтому при термической обработке теряется 55...65% аскорбиновой кислоты (рис. 8).

Определена зависимость коэффициента массопередачи K_{yV} от энергии, выделяемой при электроразрядном экстрагировании (рис. 9). Повышение коэффициента K_{yV} с ростом энергии объясняется интенсификацией воздействия электрических разрядов на систему «твердое тело – жидкость».

Четвертая глава посвящена исследованию кинетики массообмена.

Для анализа кинетики процесса электроразрядного экстрагирования экспериментальные данные обработаны в соответствии с теорией массопередачи.

Уравнение массопередачи экстрагируемого вещества по жидкой фазе представлено как: $dM = Ldx = K_x(x_p - x)F d\tau$, поскольку поверхность контакта фаз в рассматриваемом случае трудноопределима, величина $K_x F$ заменена на $K_x F = K_x \sigma V_{ж} = K_{xV} V_{ж}$. После подстановки $dM = Ldx = K_{xV} V_{ж} (x_p - x) d\tau$.

Разделяя переменные в этом уравнении $d\tau = \frac{Ldx}{K_{xV} V_{ж} (x_p - x)}$ и интегрируя от

0 до τ и от x_n до x_k , получим $\tau = \frac{1}{V_{ж}} \int_{x_n}^{x_k} \frac{dx}{K_{xV} (x_p - x)}$, где τ – время изменения

концентрации распределяемого вещества в жидкой фазе от x_n до x_k . В процессе электроразрядного экстрагирования из твердой фазы происходит изменение равновесных концентраций. Можно принять для интервала времени 420...600 с объемный коэффициент массопередачи по жидкой фазе K_{xV} и x_p постоянными и записать модифицированное уравнение массопередачи по жидкой фазе в интегральной форме: $M_i = L(x_{ki} - x_{ni}) = K_{xVi} \Delta x_{cpi} \tau_i$. Принимая (из эксперимента) на этом концентрационном интервале рабочую и равновесную зависимости линейными,

средняя движущая сила процесса Δx_{cpi} будет в виде: $\Delta x_{cpi} = \frac{\Delta x_{ni} - \Delta x_{ki}}{\ln \frac{\Delta x_{ni}}{\Delta x_{ki}}}$, где

$\Delta x_{ni} = x_p - x_{ni}$; $\Delta x_{ki} = x_p - x_{ki}$. С учетом этой зависимости коэффициент K_{xV} получим из уравнения $M_i = L(x_{ki} - x_{ni}) = K_{xVi} \Delta x_{cpi} \tau_i$ в виде:

$K_{xV} = \frac{L(x_{ki} - x_{ni})}{\tau_i \Delta x_{cpi}}$. По данному уравнению можно считать значения коэффици-

ента массопередачи K_{xVi} для любого рассматриваемого концентрационного интервала.

Более чем десятилетний опыт исследований, проводимых в Пятигорской государственной фармацевтической академии в области электроразрядного экстра-

гирования растительного сырья с **различным анатомическим строением**

позволил установить идентичность кинетических зависимостей выхода целевых компонентов из таких видов сырья как листья, стебли, цветки, корни, кора различных растений (семена софоры, пихтовая лапка, соя, шрот женьшеня), а также других видов органического сырья: плодовых и овощных культур, например, томатов, топинамбура, корня солодки, скорцонера и отходов перерабатывающей промышленности:

свежловичного жома, яблочных и цитрусовых выжимок и т.д. (рис. 10).

При этом целевыми извлекаемыми компонентами являлись: алкалоиды, полисахариды (пектины, пектинаты, инулин, левулин), флавоноиды, изофлавоноиды, ксантоны, кумарины, белки, фенолы, фенолкарбоновые кислоты, ликопен, дубильные вещества и т.п.

Опытные данные по коэффициентам массопередачи были обобщены критериальной зависимостью на основе теории подобия. В качестве определяемого критерия было выбрано число Шервуда, записанное по твердой фазе Sh_T , а в качестве определяющих чисел подобия – модифицированное число Рейнольдса Re_M и параметрические критерии X_1, \dots, X_4 , выражающие влияние электроимпульсных воздействий на кинетику процесса. Так, в работе А.Г. Борисова на основе анализа опытных данных по кинетике извлечения алкалоидов из листьев растения «красавка» были получены следующие критериальные уравнения в виде степенных функций:

– для коэффициентов массопередачи по твердой фазе

$$Sh_T = 147 Re_M^{0,611} Sc^{0,33} X_1^{-0,508} X_2^{1,16} X_3^{3,488} X_4^{0,432} \quad \text{при } X_4 = 0,6 \dots 1,0; \quad (1)$$

$$Sh_T = 142 Re_M^{0,611} Sc^{0,33} X_1^{-0,508} X_2^{1,16} X_3^{3,488} X_4^{-0,08} \quad \text{при } X_4 = 1 \dots 1,51; \quad (2)$$

– для коэффициентов массопередачи по жидкой фазе

$$Sh_{ж} = 1730 Re_M^{0,611} Sc^{0,33} X_1^{-0,508} X_2^{1,16} X_3^{3,488} X_4^{0,95} \quad \text{при } X_4 = 0,6 \dots 1; \quad (3)$$

$$Sh_{ж} = 1730 Re_M^{0,611} Sc^{0,33} X_1^{-0,508} X_2^{1,16} X_3^{3,488} X_4^{0,12} \quad \text{при } X_4 = 1 \dots 1,51, \quad (4)$$

где $Re_M = 0,5 \dots 1,5$; $X_1 = 2,5 \cdot 10^{-8} \dots 1,3 \cdot 10^{-7}$; $X_2 = 5 \cdot 10^{-7} \dots 3 \cdot 10^{-6}$; $X_3 = 0,65 \dots 1,21$.

Число Re содержит скорость, неопределенную в условиях электроразрядного экстрагирования, поэтому в работе его модифицировали, используя в качестве аналога скорости произведение $d \cdot f$.

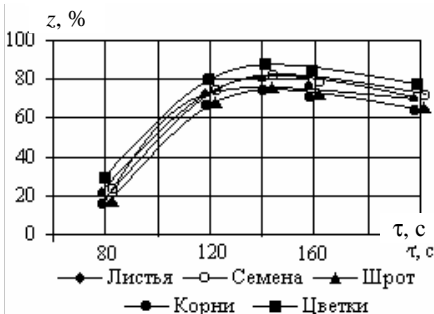


Рис. 10. Кинетические зависимости выхода экстрактивных веществ

В качестве параметрических критериев были выбраны безразмерные комплексы: $X_1 = \tau_{\text{ф}} / \tau_0$; $X_2 = \tau_{\text{и}} / \tau_0$; $X_3 = U / U_0$; $X_4 = N_{\text{в}} / N_{\text{в.о}}$, характеризующие соответственно влияние: длительности фронта нарастания импульса, длительности импульса, амплитуды напряжения, удельной мощности, вводимой в систему. Параметры отнесения имели следующие значения: $\tau_0 = 0,2$ с; $U_0 = 20 \dots 32$ кВ.

Недостатком зависимостей (1) – (4) является отсутствие в числе определяющих параметрических критериев параметра L/S , потому как анализ наших собственных экспериментальных данных по кинетике показал, что это влияние существенно. В порядке дальнейшего развития работы по электроразрядному экстрагированию правая часть приведенных выше уравнений была дополнена нами комплексом $(L/S)^n$, где коэффициент n находили путем обработки опытных данных по кинетике. В результате были получены следующие критериальные уравнения:

– для коэффициентов массопередачи по твердой фазе

$$\text{Sh}_{\text{T}} = 130 \text{Re}_{\text{м}}^{0,611} \text{Sc}^{0,33} X_1^{-0,508} X_2^{1,16} X_3^{3,488} X_4^{0,83} (L/S)^{0,62} \quad \text{при } X_4 = 0,6 \dots 1,0; \quad (5)$$

$$\text{Sh}_{\text{T}} = 130 \text{Re}_{\text{м}}^{0,611} \text{Sc}^{0,33} X_1^{-0,508} X_2^{1,16} X_3^{3,488} X_4^{0,08} (L/S)^{0,62} \quad \text{при } X_4 = 1 \dots 1,51; \quad (6)$$

– для коэффициентов массопередачи по жидкой фазе

$$\text{Sh}_{\text{ж}} = 1592 \text{Re}_{\text{м}}^{0,611} \text{Sc}^{0,33} X_1^{-0,508} X_2^{1,16} X_3^{3,488} X_4^{0,95} \quad \text{при } X_4 = 0,6 \dots 1; \quad (7)$$

$$\text{Sh}_{\text{ж}} = 1592 \text{Re}_{\text{м}}^{0,611} \text{Sc}^{0,33} X_1^{-0,508} X_2^{1,16} X_3^{3,488} X_4^{0,12} \quad \text{при } X_4 = 1 \dots 1,51, \quad (8)$$

где $\text{Re}_{\text{м}} = 0,5 \dots 1,5$; $X = 2,5 \cdot 10^{-8} \dots 1,3 \cdot 10^{-7}$; $X_2 = 5 \cdot 10^{-7} \dots 3 \cdot 10^{-6}$; $X_3 = 0,65 \dots 1,21$; $L/S = 10 \dots 25$.

Сопоставление уравнений (5) и (7), (6) и (8) показывает, что они различаются только показателями степени при X_4 , тогда как показатели степени при $\text{Re}_{\text{м}}$ и критериях X_1, \dots, X_3 совпадают. Это подтверждает корректность обработки опытных данных. При введении параметра $(L/S)^n$ обработанные опытные данные обобщаются с относительной погрешностью $\pm 11,5\%$.

Условные обозначения

$B_{\text{у}}$ – удельный выход, кг; C – концентрация извлекаемого вещества в инертном веществе твердой фазы, кг/м³; $C_{\text{с}}$ – концентрация извлекаемого вещества в объеме внешней фазы, кг/м³; D – коэффициент молекулярной диффузии, м²/с; d – длина межэлектродного промежутка, м; E – удельная энергия, кВт·ч/м³; F – площадь поверхности контакта фаз, м²; f – частота подачи импульсов, Гц; $K_{\text{с.ж}}$ – истинный коэффициент массопередачи по жидкой фазе соответственно при выражении движущей силы через разность концентраций целевого компонента в ней, кг / ((кг/м³_ж)·м²·с); $K_{\text{х.в}}$ – объемный коэффициент массопередачи по жидкой фазе соответственно при выражении движущей силы через разность массовых долей целевого компонента в ней, кг / ((кг/кг_ж)·м³·с); L – масса экстрагента, кг;

M – масса извлеченного вещества, кг; S – масса инертного вещества сырья, кг; U – амплитуда напряжения, В; V – суммарный объем твердой и жидкой фаз в аппарате, м³; x – концентрация целевого компонента в жидкой фазе, кг/кг; x^* – декартова координата, м; y – концентрация целевого компонента в инертном веществе твердой фазы, кг/кг; β_c – коэффициент массоотдачи, м/с; τ – время, с; τ_0 – период импульсных воздействий, с; $\tau_{\text{ф}}$ – время нарастания фронта импульса напряжения, с; Re_m – число Рейнольдса модифицированное; Sc – число Шмидта; Sh – число Шервуда модифицированное; X – параметрический критерий; U_0 – амплитуда напряжения, соответствующая максимальному значению коэффициента массопередачи.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

Организация технологии экстрагирования биологически активных соединений на основе электрического разряда, инициируемого импульсами напряжения с наносекундным фронтом, позволяет значительно сократить продолжительность извлечения биологически активных веществ, обеспечить более полное извлечение целевых компонентов с сохранением их в нативном виде.

Новизна разработанного способа экстрагирования водорастворимых полисахаридов из шрота скорцонера и технического решения подтверждена патентом РФ на изобретение № 2393869.

Изучена кинетика массообмена при электроразрядном выделении полисахаридов из корнеплодов скорцонера. Полученные значения коэффициента массопередачи в зависимости от режимных параметров электроразрядной установки могут быть использованы в инженерных расчетах.

Применение электрического разряда в процессе экстрагирования увеличивает выход полисахаридов из корнеплодов скорцонера в 1,3 раза по сравнению с методом мацерации; средний выход извлечений из плодов томатов увеличился на 14,2%. Показано влияние электроразрядной обработки на микробную обсемененность сока из плодов томатов. Установлено, что электроразрядная обработка практически полностью уничтожает присутствующие в соке микроорганизмы.

Обработка электрическими разрядами может быть использована для управления активностью ферментов, присутствующих в органическом сырье. Снижение с помощью электроразрядной обработки содержания полифенолоксидазной и пероксидазной активности в сырье скорцонера позволяет существенно сократить процессы гидролиза фенольных соединений и сохранить важные функциональные свойства биологически активных соединений этого сырья. Электроразрядная обработка позволяет сохранить в извлечениях как ликопен, так и аскорбиновую кислоту.

Электроразрядное экстрагирование и обработка разрядом приводят к увеличению выхода полисахаридов, ликопена и других функционально значимых соединений с одновременным сокращением времени технологической обработки до 40 раз в зависимости от морфолого-анатомического строения перерабатываемого сырья.

Получены зависимости в виде степенных функций для расчетов коэффициентов массопередачи по твердой и жидкой фазам.

Способ электроразрядной обработки апробирован на малом инновационном предприятии ООО «МИП «Уникон» и предприятии ООО «СИГМАБИОСИНТЕЗ».

Методика расчета электроразрядного экстракционного аппарата внедрена в учебный процесс на кафедре физики и математики ФГБОУ ВПО «Пятигорская государственная фармацевтическая академия», на кафедре «Процессы и аппараты пищевых производств» ФГБОУ ВПО «Пятигорский государственный технологический университет».

Основное содержание диссертации опубликовано

1. Влияние электроразрядной обработки на липоксигеназную активность томатного сока / В.Н. Оробинская, В.Т. Казуб, М.Ф. Маршалкин, Д.А. Коновалов // Известия высших учебных заведений. Пищевая технология. – 2009. – № 2, 3. – С. 112–113.

2. Разработка и применение инулин-пектинового концентрата из скорцонера / В.Н. Оробинская, Е.В. Жиркова, В.В. Мартиросян, В.Д. Малкина // Известия высших учебных заведений. Пищевая технология. – 2009. – № 2, 3. – С. 112–113.

3. Казуб, В.Т. Электроимпульсные технологии в обработке пищевого растительного, животного сырья и продуктов на их основе / В.Т. Казуб, В.Н. Оробинская. – Пятигорск : Пятигорская ГФА, 2007. – 51 с. – Деп. в ВИНТИ РАН 19.07.2007, № 742–В 2007.

4. Казуб, В.Т. Влияние электроимпульсной обработки на ферменты пищевого растительного сырья / В.Т. Казуб, В.Н. Оробинская, Д.А. Коновалов // Роль вузовского потенциала и научных учреждений в реализации. Стратегии социально-экономического развития Кавказских Минеральных Вод до 2020 года : материалы VIII Междунар. науч.-практ. конф., 6 – 13 сент. 2007 г., Анталия (Турция). – Анталия, 2007. – С. 40 – 43.

5. Казуб, В.Т. Воздействие электроимпульсной обработки на структурные характеристики пищевого сырья / В.Т. Казуб, В.Н. Оробинская, Д.А. Коновалов // Прогрессивные технологии развития : материалы Междунар. науч.-практ. конф., 3–4 дек. 2007 г. – Тамбов, 2007. – С. 208 – 210.

6. Пат. 2393869 Российская Федерация, МПК А 61 К 36/28, А 61 К 31/715, А 61 Р 31/00. Способ получения водорастворимых полисахаридов из *Scorzonera hispanica* L / В.Т. Казуб, В.Н. Оробинская, Д.А. Коновалов, Е.В. Голов (РФ). – № 2007146947/15 ; заявл. 17.12.2007 ; опубл. 10.07.10, Бюл. № 19.

7. Борисов, А.Г. Кинетика процессов экстрагирования полисахаридов из корнеплодов скорцонера испанского под воздействием электрического разряда / А.Г. Борисов, В.Н. Оробинская, В.Т. Казуб // Вестник Тамбовского государственного технического университета. – Тамбов: Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2011. – Т. 17, № 2. – С. 410 – 416.

Подписано в печать 07.03.2012.
Формат 60 × 84/16. 0,93 усл.-печ. л. Тираж 100 экз. Заказ № 76
Издательско-полиграфический центр ФГБОУ ВПО «ТГТУ»
392000, Тамбов, ул. Советская, д. 106, к. 14