

КИНЕТИКА ПРОЦЕССОВ ЭКСТРАГИРОВАНИЯ ПОЛИСАХАРИДОВ ИЗ КОРНЕПЛОДОВ СКОРЦОНЕРА ИСПАНСКОГО ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО РАЗРЯДА

А.Г. Борисов¹, В.Н. Оробинская², В.Т. Казуб³

ЗАО «Энергоагромонтаж», г. Москва (1); кафедра «Охрана окружающей среды и химия», ГОУ ВПО «Пятигорский государственный технологический университет», г. Пятигорск (2); кафедра физики и математики, ГОУ ВПО «Пятигорская государственная фармацевтическая академия Федерального агентства по здравоохранению и социальному развитию», г. Пятигорск (3); bukva46@mail.ru

Представлена членом редколлегии профессором В.И. Коноваловым

Ключевые слова и фразы: корнеплоды скорцонера; коэффициент массопередачи; удельный выход полисахаридов; электроразрядная обработка; энергия импульса напряжения.

Аннотация: Выполненные теоретические и экспериментальные исследования процесса экстрагирования биологически активных соединений – полисахаридов из корнеплодов скорцонера под воздействием электрического разряда позволили установить параметры технологического процесса, обеспечивающие оптимальный выход целевого компонента. Сравнительный анализ способов экстрагирования показал, что удельный выход полисахаридов увеличивается в 1,32 раза по сравнению с традиционным настаиванием. Определена зависимость коэффициента массопередачи $K_{хв}$ от концентрации извлекаемого вещества в жидкой фазе. Данные результаты могут быть использованы в инженерных расчетах процесса обработки органического сырья под воздействием электрических разрядов.

Обозначения и аббревиатуры

| | |
|--|---|
| V_y – удельный выход полисахаридов, кг; | БАС – биологически активные соединения; |
| $K_{хв}$ – коэффициент массопередачи по жидкой фазе, кг/((кг/кг _ж)·м ³ ·с); | ВРПС – водорастворимые полисахариды; |
| U_n – пробивное напряжение, кВ; | МЭП – межэлектродный промежуток; |
| W – энергия импульса напряжения, Дж; | ЭРЭ – электроразрядное экстрагирование; |
| | ЭК – экстракционная камера. |

Кавитация и ударные волны, инициируемые разрядом в жидкости, способствуют разрыву клеток, увеличению поверхности частиц, контактирующих с экстрагентом, что позволяет интенсифицировать процесс извлечения биологически активных веществ из органического сырья.

Этот способ наиболее эффективен не только для экстракции «каркасных» («структурных») веществ – пектинов, но и для повышения выхода водорастворимых поли- и олигосахаридов [1, 3].

Нами исследован процесс экстрагирования БАС – полисахаридов из корнеплодов скорцонера под воздействием электрического разряда.

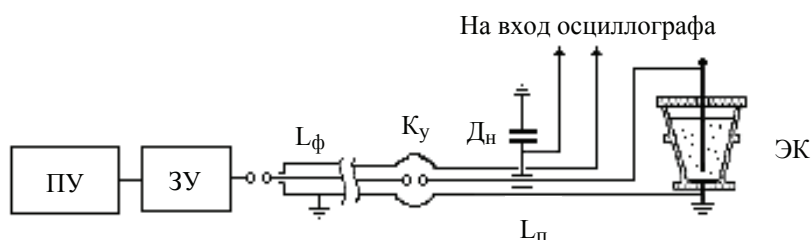


Рис. 1. Блок-схема экспериментальной установки:

ПУ – пульт управления; ЗУ – зарядное устройство; L_{ϕ} – формирующая линия;

K_y – коммутирующее устройство; L_{π} – передающая линия;

D_n – делитель напряжения; ЭК – экстракционная камера

Экстракцию водорастворимых полисахаридов из корнеплодов скорцонера испанского сорта «Махита» осуществляли в электроимпульсной ЭК (рис. 1) дистиллированной водой при соотношении сырья и экстрагента от 1:15 до 1:30. На электроды ЭК подавали серии импульсов прямоугольной формы напряжением до 25 кВ с энергией в импульсе до 31,25 Дж соответственно.

Длительность импульсов – 1,2 мкс с фронтом 5 нс, МЭП – 1,75 мм. Обработку сырья проводили трижды. Время обработки варьировали от 4 до 10 мин. Количество импульсов в серии – от 1400 до 3000 при частоте 5 имп./с.

При экстрагировании сырья с применением импульсных электрических разрядов происходит его измельчение. Гранулометрический анализ сырья и шрота проводился до и после ЭРЭ. Сырье и высушенный шрот просеивали с помощью стандартного набора сит. Каждую фракцию взвешивали на аналитических весах. Результаты гранулометрического анализа представлены в табл. 1.

Увеличение времени экстрагирования приводило к переизмельчению сырья, что ухудшало качество экстракта. Наибольший выход ВРПС наблюдался при $U_{\pi} = 25$ кВ и обработке сырья в течение 12 мин (3 серии по 1400 импульсов). Результаты представлены в табл. 2.

Выход полисахаридов из корнеплодов скорцонера испанского при использовании ЭРЭ составил в среднем 69,66 % в пересчете на воздушно-сухое сырье.

Таблица 1

**Фракционный состав
измельченных корнеплодов
скорцонера до и после ЭРЭ**

| Диаметр отверстия ячейки сита d , м | Масса фракции, г | |
|---|------------------|-----------|
| | до ЭРЭ | после ЭРЭ |
| 0,5 | 0,15 | 0,27 |
| 1,0 | 0,20 | 0,55 |
| 1,25 | 0,63 | 0,76 |
| 2,0 | 0,95 | 1,25 |
| 2,5 | 3,25 | 2,55 |
| 3,0 | 0,45 | 0,25 |

Таблица 2

**Сумма ВРПС,
полученная из корнеплодов
скорцонера**

| Масса сырья, г | Масса ВРПС после ЭРЭ, г |
|----------------|----------------------------|
| 10,0090 | 7,3818 |
| 10,0215 | 7,4004 |
| 10,0090 | 7,3919 |
| 10,0215 | 7,4004 |
| 9,9954 | 7,3495 |
| 9,9652 | 7,3506 |

Таблица 3

**Зависимость выхода ВРПС
от количества импульсов n**

| $n/100$, имп. | Выход полисахаридов, г | | |
|-------------------|------------------------|---------|---------|
| | Серия А | Серия В | Серия С |
| 0,1 | 2,566 | 1,534 | 1,022 |
| 0,2 | 4,130 | 2,478 | 1,652 |
| 0,6 | 6,015 | 2,007 | 1,433 |
| 1,0 | 7,106 | 2,005 | 1,263 |
| 1,4 | 7,009 | 2,175 | 1,269 |
| 1,6 | 7,470 | 2,006 | 1,350 |
| 2,2 | 7,204 | 1,087 | 1,220 |
| 2,6 | 7,008 | 1,065 | 1,178 |
| 3,0 | 7,211 | 1,277 | 1,189 |

Таблица 4

**Зависимость количества
извлеченных ВРПС от величины
межэлектродного промежутка d**

| Межэлектродный промежуток d , мм | Количество ВРПС, г |
|---------------------------------------|-----------------------|
| 1,00 | 7,2009 |
| 1,25 | 7,3506 |
| 1,50 | 7,2357 |
| 1,75 | 7,4704 |
| 2,00 | 7,3018 |
| 2,25 | 7,3919 |
| 2,50 | 7,2045 |

В табл. 3 приведены данные по выходу ВРПС при обработке без смены экстрагента (серия А) и при трехкратной обработке со сменой экстрагента (В – II серия; С – III серия после смены экстрагента).

Количество выделяемых ВРПС зависит от величины МЭП и в исследованном диапазоне растет пропорционально его величине. Это можно объяснить увеличением объема смеси, подвергающейся воздействию ударных волн. Ограничение МЭП связано с параметрами генератора высоковольтных импульсов.

Оптимальное значение МЭП в условиях опытов, характерное для данного вида сырья, составляет $d = 1,75$ мм (табл. 4).

Количество извлеченных полисахаридов определяли в каждом опыте через 60, 180, 300, 420, 600 с после его начала. Результаты опытов представлены в табл. 5.

Таблица 5

**Количество полученных полисахаридов
по условиям проведенного эксперимента**

| № опыта | Сырье S , г | Вода L , мл | L/S | Количество извлеченных полисахаридов M , г | Удельный выход $B_y = M/S$ |
|---------|---------------|---------------|-------|--|----------------------------|
| 1 | 30,2 | 500,0 | 16,5 | 24,311 | 0,805 |
| 2 | 23,6 | 500,0 | 21 | 18,738 | 0,794 |
| 3 | 19,8 | 500,0 | 25 | 15,266 | 0,771 |
| 4 | 16,4 | 500,0 | 30 | 12,267 | 0,745 |

Примечание. Технологические параметры: прямоугольный импульс с фронтом – 5 нс; амплитуда импульса напряжения – 25 кВ; частота посылки импульсов – 5 имп./с; межэлектродный промежуток – 1,75 мм; время проведения электроразрядного экстрагирования – 600 с.

Полученные результаты были сопоставлены с данными по извлечению полисахаридов из корнеплодов скорцонера методом настаивания. Результаты сравнения (рис. 2) показывают, что выход полисахаридов увеличивается в 1,32 раза при использовании электроразрядного способа экстрагирования по сравнению с настаиванием (мацерацией).

Кинетические кривые, построенные по результатам опытов, асимптотически приближаются к равновесным значениям (рис. 3). Это указывает на то, что система в конце опыта достаточно близка к состоянию фазового равновесия. Однако процесс нецелесообразно доводить до полного равновесия, так как в ходе опытов выявлено, что оптимальное время проведения электроразрядного экстрагирования не превышает 600 с, далее начинается выход балластных веществ, смещающих фазовое равновесие целевого компонента в сторону уменьшения.

Для анализа кинетики рассматриваемого процесса полученные данные обработаны в соответствии с теорией массопередачи.

Рассмотрим уравнение массопередачи экстрагируемого вещества по жидкой фазе. Пусть количество вещества в жидкой фазе в момент времени τ равно xL . За время dt содержание полисахаридов в жидкости увеличится на $dM = Ldx$.

С учетом этого запишем уравнение массопередачи по жидкой фазе [2]

$$dM = Ldx = K_x(x_p - x)Fdt. \quad (1)$$

где K_x – истинный коэффициент массопередачи по жидкой фазе, кг раствора/(с·м³); x – концентрация целевого компонента в жидкой фазе, кг/(кг раствора); x_p – предельная концентрация целевого компонента в жидкой фазе, кг/(кг раствора); F – площадь поверхности контакта фаз, м².

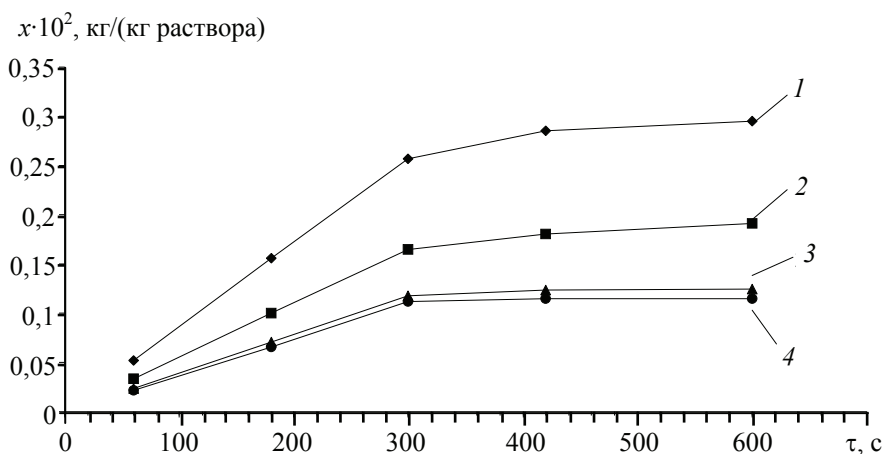


Рис. 3. Изменение концентрации полисахаридов x во времени в процессе электроразрядного экстрагирования при различном соотношении фаз L/S :
1 – 16,5; 2 – 21; 3 – 25; 4 – 30

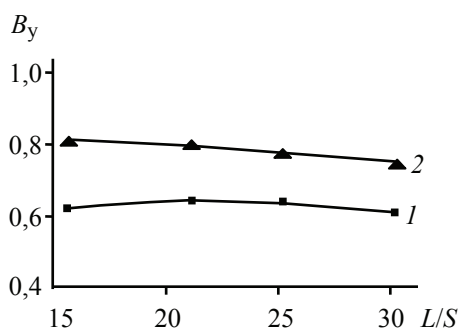


Рис. 2. Зависимость удельного выхода полисахаридов из корнеплодов скорцонера от различного соотношения L/S :
1 – настаивание (мацерация);
2 – электроразрядное экстрагирование

Поскольку поверхность контакта фаз в рассматриваемом случае трудноопределима, представим $K_x F$ в виде

$$K_x F = K_x \sigma V_{\text{ж}} = K_{xv} V_{\text{ж}}, \quad (2)$$

где σ – удельная поверхность контакта фаз; $V_{\text{ж}}$ – объем жидкости.

Подставив выражение (2) в уравнение (1), получим

$$dM = L dx = K_{xv} V_{\text{ж}} (x_p - x) d\tau. \quad (3)$$

Разделяя переменные в уравнении (3) и интегрируя от 0 до τ и от $x_{\text{н}}$ до $x_{\text{к}}$, получим

$$\tau = \frac{1}{V_{\text{ж}}} \int_{x_{\text{н}}}^{x_{\text{к}}} K_{xv} \frac{dx}{x_p - x}, \quad (4)$$

где τ – время изменения концентрации распределяемого вещества в жидкой фазе от $x_{\text{н}}$ до $x_{\text{к}}$.

В процессе электроразрядного экстрагирования целевых компонентов из твердой фазы происходит изменение равновесных концентраций в ходе процесса. Для заключительной стадии процесса значения x_p можно найти как предельные значения по рис. 3.

Поэтому, приняв для интервала времени 420...600 с коэффициенты K_{xv} и $x_p = \text{const}$, запишем для него модифицированное уравнение массопередачи по жидкой фазе в следующей интегральной форме

$$M_i = L(x_{ki} - x_{ni}) = K_{xvi} \Delta x_{\text{ср}i} \tau_i. \quad (5)$$

Принимая на этом концентрационном интервале рабочую и равновесную зависимости линейными, представим среднюю движущую силу процесса $\Delta x_{\text{ср}i}$ в виде

$$\Delta x_{\text{ср}i} = \frac{\Delta x_{ni} - \Delta x_{ki}}{\ln \frac{\Delta x_{ni}}{\Delta x_{ki}}}, \quad (6)$$

где i – номер рассматриваемого концентрационного интервала; $\Delta x_{ni} = x_p - x_{ni}$; $\Delta x_{ki} = x_p - x_{ki}$.

С учетом зависимости (6) выразим коэффициент K_{xv} из уравнения $M_i = L(x_{ki} - x_{ni}) = K_{xvi} \Delta x_{\text{ср}i} \tau_i$ в виде

$$K_{xv} \cdot 10^2, \text{ кг раствора}/(\text{с} \cdot \text{м}^3) \quad K_{xv} = \frac{L(x_{ki} - x_{ni})}{\tau_i \Delta x_{\text{ср}i}}. \quad (7)$$

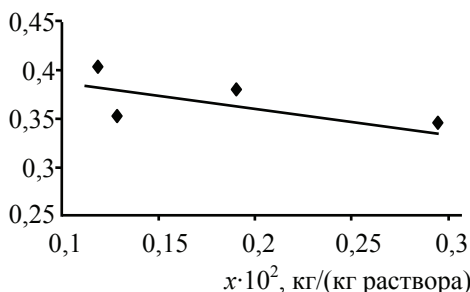


Рис. 4. Зависимость коэффициента массопередачи K_{xv} от концентрации извлекаемого вещества в жидкой фазе

По уравнению (7) рассчитаны значения K_{xvi} для рассматриваемого концентрационного интервала из кривых кинетики процесса, приведенных на рис. 3. В этих расчетах в качестве равновесных концентраций принимались предельные (асимптотические) значения концентрации распределяемого вещества в жидкой фазе.

Результаты вычислений представлены на рис. 4. Коэффициент K_{xv} можно считать постоянным в диапазоне

исследуемых концентраций (разброс значений K_{xy} объясняется погрешностью эксперимента).

Выполненные теоретические и экспериментальные исследования позволили обосновать параметры технологического процесса электроразрядной обработки корнеплодов скорцонера испанского. Сравнительный анализ способов экстрагирования показал, что удельный выход полисахаридов увеличивается в 1,32 раза при использовании электроразрядного способа обработки по сравнению с настаиванием (мацерацией). Определена зависимость коэффициента массопередачи K_{xy} от концентрации извлекаемого вещества в жидкой фазе. Полученные значения коэффициента массопередачи могут быть использованы в инженерных расчетах процесса электроразрядного экстрагирования.

Список литературы

1. Казуб, В.Т. Кинетика и основы аппаратурного оформления процессов электроразрядного экстрагирования биологически активных соединений : автореф. дис. ... д-ра техн. наук : 05.17.08 / В.Т. Казуб. – Тамбов, 2002. – 32 с.
2. Кинетика электроразрядного процесса экстрагирования растительного сырья / Ю.Н. Кудимов [и др.] // Изв. вузов. Сер. Химия и хим. технология. – Т. 45, вып. 1. – 2002. – С. 23–28.
3. 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. / Казуб В.Т., Оробинская В.Н., Коновалов Д.А., Голов Е.В. ; заявитель и патентообладатель ГОУ ВПО «Пятигор. гос. фармацевт. акад.». – № 007146947/15 ; заявл. 17.12.2007 ; опубл. 10.07.2010, Бюл. № 19. – 7 с.

Kinetics of Polysaccharides Extraction from Root-Crops of *Scorzonera Hispanica* under the Influence of the Electric Discharge

A.G. Borisov¹, V.N. Orobinskaya², V.T. Kazub³

*ZAO "Energogromontazh", Moscow (1);
Department "Preservation of Environment and Chemistry", Pyatigorsk State
Technological University (2); Department of Physics and Mathematics,
Pyatigorsk State Pharmaceutical Academy, (3); bukva46@mail.ru*

Key words and phrases: electrical discharge processing; energy voltage pulse; mass transfer coefficient; root-crops of *skorzonera hispanica*; specific yield of polysaccharides.

Abstract: The theoretical and experimental investigation of the process of extracting biologically active compounds – polysaccharides from root-crops of *skorzonera* – under the influence of electrical discharge allowed to establish the parameters of the process, ensuring the optimum yield of the desired component. The comparative analysis of methods of extraction showed that the relative yield of polysaccharides increases by 1,32 times compared with the traditional infusion. The dependence of the coefficient of mass transfer K_{xy} on the concentration of extractable substance in the liquid phase is determined. These results can be used in engineering calculations, the processing of organic raw materials under the influence of electric discharges.

Kinetik der Prozesse des Extrahierens der Polysacchariden aus den Hackfrüchten der spanischen Scorzoneren unter der Einwirkung der elektrischen Entladung

Zusammenfassung: Die erfüllten theoretischen und experimentellen Untersuchungen des Prozesses des Extrahierens der biologisch-aktiven Verbindungen – der Polysacchriden aus den Hackfrüchten des Scorzoneres unter der Einwirkung der elektrischen Entladung erlaubten die Parameter des technologischen Prozesses festzustellen. Die Vergleichsanalyse der Extrahierensweisen hat gezeigt, daß der spezifische Ausgang der Polysacchriden in 1,32 Mal im Vergleich zu der traditionellen Infusion vergrößert. Es ist die Abhängigkeit des Koeffizientes der Massenübertragung K_{xv} von der Konzentration des gewinnenden Stoffes in der Flüssigphase vergrößert. Diese Resultate können in den Ingenieurberechnungen des Prozesses der Bearbeitung des organischen Rohstoffes unter der Einwirkung der elektrischen Entladungen benutzt werden.

Cinétique des processus de l'extraction des polysaccharides à partir des rhizocarpées du scorsonère espagnol sous l'influence de la charge électrique

Résumé: La réalisation des études théoriques et expérimentales du processus de l'extraction des combinaisons biologiquement actives, des polysaccharides à partir des rhizocarpées du scorsonère espagnol sous l'influence de la charge électrique, a permis d'établir les paramètres du processus technologique assurant la sortie du composant ciblé. L'analyse comparative des moyens de l'extraction a montré que la sortie spécifique des polysaccharides augmente de 1,32 par comparaison à l'infusion traditionnelle. Est définie la dépendance du coefficient du transfert de masse K_{xv} de la concentration de la substance extraite dans une phase liquide. Ces résultats peuvent être utilisés dans les calculs d'ingénieur du traitement de la matière première organique sous l'influence des charges électriques.

Авторы: *Борисов Алексей Геннадьевич* – кандидат технических наук, инженер-проектировщик, ЗАО «Энергоагропромонтаж», г. Москва; *Оробинская Валерия Николаевна* – старший преподаватель кафедры «Охрана окружающей среды и химия», ГОУ ВПО «Пятигорский государственный технологический университет», г. Пятигорск; *Казуб Валерий Тимофеевич* – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой физики и математики, ГОУ ВПО «Пятигорская государственная фармацевтическая академия Федерального агентства по здравоохранению и социальному развитию», г. Пятигорск.

Рецензент: *Першин Иван Митрофанович* – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Управление и информатика в технических системах», ГОУ ВПО «Пятигорский государственный технологический университет», г. Пятигорск.