

НАУЧНЫЕ И ПРАКТИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ СУБ– И СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ CO₂-ЭКСТРАКЦИИ

Г.И. КАСЬЯНОВ, Д.Е. ЗАНИН, М.П. БАХМЕТ

*Кубанский государственный технологический университет,
350072, Российская Федерация, г. Краснодар, ул. Московская, 2*

В последние годы значительно возрос интерес к освоению высокотехнологичных приемов обработки сельскохозяйственного сырья. Среди них особо выделяются газожидкостные технологии, в частности суб –и сверхкритическая CO₂-экстракция ценных компонентов из растительного сырья.

В субкритическом режиме жидкий диоксид углерода используется как экстрагент при температуре от плюс 10 до плюс 25 °С и давлении 5,2...7,0 МПа. Такой способ позволяет селективно извлекать из сырья ценные компоненты со сравнительно небольшой молекулярной массой, к которым относятся фенольные соединения, карбонилы, высшие спирты, жирные кислоты, жирорастворимые витамины.

В отличие от этого способа, сверхкритическая CO₂-экстракция эффективно работает в интервале температур от плюс 32 до плюс 65 °С и давлении флюидного газа 7,5...60,0 МПа. Этот способ экстракции обладает способностью извлекать компоненты из сырья в более широком диапазоне.

Целью исследований является анализ технологических особенностей суб –и сверхкритической CO₂-экстракции ценных компонентов из сельскохозяйственного сырья для получения высококонцентрированных биологически активных веществ (БАВ). К задачам исследования относится определение оптимальных режимных параметров процесса CO₂-экстракции БАВ в суб и сверхкритических экстракционных аппаратах.

Применяемые в работе методы исследования основаны на традиционных способах оценки качественного состава сырья, полуфабрикатов и готовой продукции.

Основными результатами исследования является разработка способа и устройства для совмещенной CO₂-экстракции компонентов из сырья в суб –и сверхкритическом режиме, что позволяет путем препаративной экстракции получать продукты с заданными свойствами.

Достоинствами способа совмещенной CO₂-экстракции является возможность отрабатывать технологические режимы извлечения компонентов с различной молекулярной массой и химическим составом.

Недостатками предлагаемого способа является необходимость изготовления толстостенных экстракционных аппаратов, трубопроводов и запорной аппаратуры, выдерживающие высокие давления.

Ключевые слова: диоксид углерода, субкритическая CO₂-экстракция, сверхкритическая CO₂-экстракция, растительное сырье

Введение

Решение проблем глубокой переработки сельскохозяйственного сырья во многом зависит от использования биотехнологических приемов обработки

компонентов сырья, применения высокотехнологических способов с целью длительного хранения сырья, препаративного разделения химических компонентов сырья, созданию натуральных пищевых добавок на основе вторичных ресурсов сельскохозяйственного производства.

Известно, что современные технологические процессы переработки сельскохозяйственного сырья сопровождаются изменениями в газожидкостных средах в широком диапазоне влажности, температур и давлений. Газожидкостные технологии эффективно влияют на поток сырья, которое приобретает новые качественные характеристики или может разделяться на отдельные классы химических соединений.

Целью работы является анализ технологических особенностей суб – и сверхкритической CO₂-экстракции ценных компонентов из сельскохозяйственного сырья для получения высококонцентрированных БАВ.

Достижение поставленной цели возможно при условии изучения свойств диоксида углерода как растворителя [1] Решение задач по определению оптимальных режимных параметров процесса CO₂-экстракции для суб и сверхкритических аппаратов, позволит получать экстракты высокого качества, сократить продолжительность процесса извлечения ценных компонентов из растительного сырья [2-4].

Весомую роль в обсуждаемой области играют экстракционные процессы, среди которых особое место принадлежит диоксиду углерода при суб – и сверхкритических параметрах. Выполненные с участием авторов предварительные теоретические и экспериментальные исследования позволили сформулировать основные закономерности газожидкостной обработки сырья [5-10]. Масштабный перенос результатов эксперимента в промышленные условия представляет серьезную научно-исследовательскую и прикладную задачу.

Экспериментальная часть и результаты исследований.

Авторами предложено несколько путей решения поставленных задач. Выполненный обзор научно-технической литературы показал что, несмотря на

значительное количество публикаций и объектов интеллектуальной собственности в области газожидкостных технологий, в настоящее время не существует четких алгоритмов промышленного освоения процессов суб и сверхкритической CO_2 -экстракции, учитывающих взаимосвязи массопереноса в слое экстракционного материала с заданным качеством CO_2 -экстракта. Качество большинства CO_2 -экстрактов определяется, в первую очередь содержанием в них целевого компонента, например азулена в ромашке аптечной, сквалена в амаранте, карвона в тмине, цинеола в лавровом листе. Такое состояние обеспечивается селективностью жидкого или сжатого диоксида углерода как растворителя, или использованием в экстракционной системе азеотропных смесей и соразтворителей.

Промышленная реализация технологии суб и сверхкритической CO_2 -экстракции ценных компонентов из сырья предусматривает масштабирование полученных данных в промышленных объемах.

Субкритическая CO_2 -экстракция относится к мягкорегимным процессам пищевой технологии и наиболее полно используется в интервале температур от +5 до +28 °С и давлений насыщенных паров CO_2 от 3,8 до 7,2 МПа.

Значительные успехи достигнуты в авторской программе интенсификации процессов субкритической CO_2 -экстракции, основанной на использовании электрофизических и механических способов воздействия. К ним относятся низкочастотное и сверхвысокочастотное электромагнитное излучение, экструзионная подготовка сырья, соэкстракция, ультразвуковое облучение.

В субкритическом режиме жидкий диоксид углерода используется как экстрагент при температуре от плюс 10 до плюс 25 °С и давлении 5,2...7,0 МПа. Такой способ позволяет селективно извлекать из сырья ценные компоненты со сравнительно небольшой молекулярной массой, к которым относятся фенольные соединения, карбонилы, высшие спирты, жирные кислоты, жирорастворимые витамины. На рисунке 1 показан субкритический экстракционный модуль.

В субкритическом (докритическом) состоянии жидкий CO_2 обладает селективными свойствами для извлечения из сырья легколетучих биологически активных веществ (ароматических, пищевкусовых, жирных кислот, витаминов).

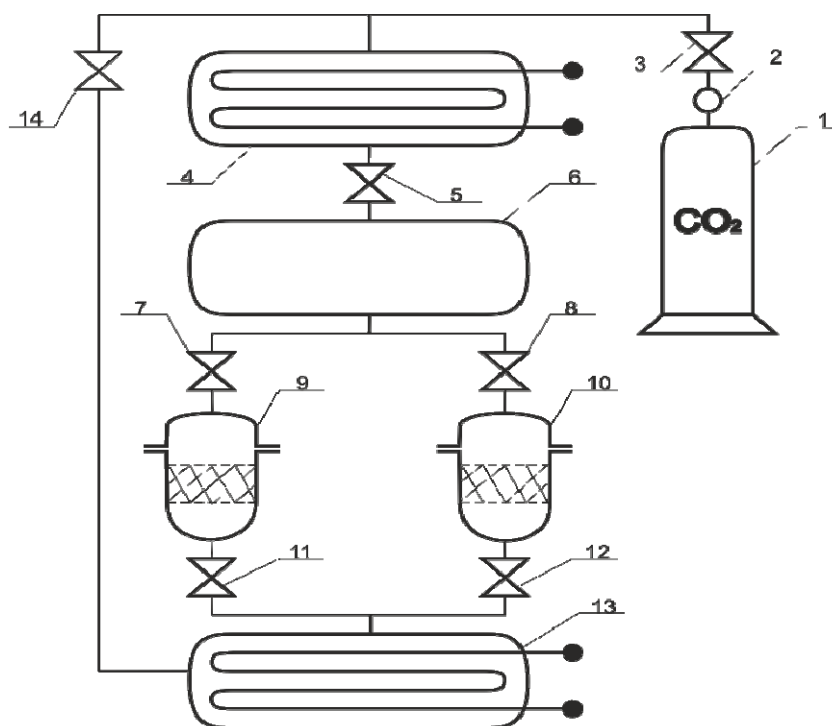


Рисунок 1 – CO_2 -экстракционный модуль, позволяющий извлекать ценные компоненты из сырья в субкритическом режиме

Впервые в технологической экстракционной практике обнаружен эффект соэкстракции, основанный на изменении экстракционных свойств жидкого диоксида углерода при добавлении соразтворителя, например этанола. Установлено, что при добавлении к основному растворителю 5-7 % этилового спирта, в 1,5 раза возрастает суммарный выход экстрактивных веществ. В качестве примера приведем данные по получению CO_2 -экстракта перца душистого: при обычной CO_2 -экстракции выход составил 4,3 %, а при добавлении 5 % этилового спирта выход составил 6,5 %. (рисунок 2). Режимы процесса соэкстракции были подобраны экспериментально и имеют значения: температура $+20\text{ }^\circ\text{C}$, давление 5729 кПа, продолжительность процесса 130 мин.

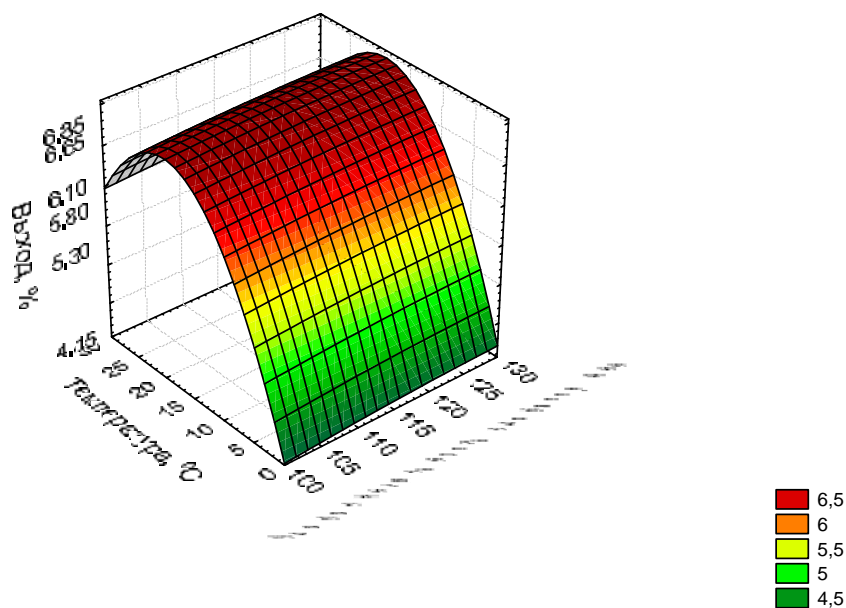
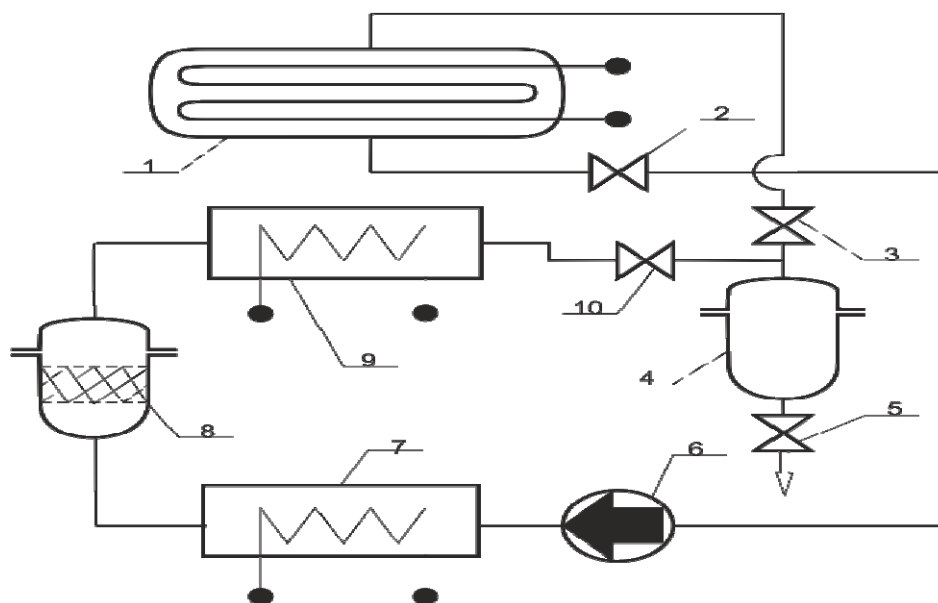


Рисунок 2 – Увеличение выхода CO_2 -экстракта перца душистого, за счет добавления к основному растворителю 5 % этилового спирта

Совершенно иная ситуация возникает при переходе диоксида углерода в сверхкритическое состояние ($t_{\text{крит}} 31,1 \text{ }^\circ\text{C}$, $P_{\text{крит}} 7,3 \text{ МПа}$). Сверхкритическая CO_2 -экстракция эффективно работает в интервале температур от плюс 32 до плюс 65 $^\circ\text{C}$ и давлении флюидного газа 7,5...60,0 МПа. Этот способ экстракции обладает способностью извлекать компоненты из сырья в более широком диапазоне. На рисунке 3 показана принципиальная схема сверхкритического CO_2 -экстракционного модуля.



1-испаритель; 2,3,5,10 –вентили, 4-сборник, 6-насос высокого давления; 7,9 – теплообменники; 8-экстрактор

Рисунок 3 – Принципиальная схема CO₂-экстракционного модуля, позволяющего извлекать компоненты из сырья в сверхкритическом режиме

Используя методы системного анализа, сформулирована концепция нового научного направления в области применения в пищевой промышленности CO₂-технологий для переработки различных видов пищевого сырья.

Выявлены закономерности взаимодействия, функционирования и развития технологических процессов, основанных на взаимодействии пищевых продуктов с диоксидом углерода в стабильных или изменяющихся фазовых состояниях, что позволило разработать научные основы инженерных решений в области техники и технологий CO₂-обработки пищевого сырья.

По результатам исследований разработаны научные основы селективного экстрагирования, поточно-струйной обработки, выявлены механизмы кристаллизации веществ в сложных системах “CO₂-компонент”, установлены условия появления эффекта “соэкстракции” при взаимодействии растительного сырья с CO₂-растворителем.

Выявлены основные закономерности активирования собственных протеолитических процессов мышечной ткани под воздействием газообразного

диоксида углерода под давлением до 4,0 МПа.

Разработаны совмещенные методы анализа термодинамической эффективности проведения процесса направленной поточно-струйной кристаллизации и селективной экстракции в системе «энергетика – экономика – экология».

Разработана методология выбора и определения последовательности проведения проектно-конструкторских разработок, для оценки взаимосвязанных режимных и технологических характеристик оригинального оборудования для CO₂-технологий.

Разработаны обобщенные подходы к процессам, позволившие выявить интерактивные факторы развития новых технологических процессов, сформулировать направления научных исследований и обобщить пути решения многочисленных задач, которые стояли и стоят перед перерабатывающими предприятиями пищевой и парфюмерно-косметической промышленности.

Доказана возможность управления эффективностью экстрагирования целевых веществ из растительного сырья с помощью направленного разрушения клеточной структуры материала.

Обоснован способ гомогенизации растительного сырья последовательным изменением давления обработки.

Установлены закономерности очистки виноградного сока и виноматериалов от тартратов, с целью стабилизации качества и повышения потребительской ценности готовых продуктов.

Выявлены условия формирования гидроаэрозоля, мелко гранулированного водного льда, “сухого снега” (из CO₂ и водного льда) в струйных газодинамических устройствах.

Использование сверхкритического диоксида углерода в качестве технологического агента является новым направлением в пищевой технологии, которое активно развивается в настоящее время. В сверхкритическом состоянии CO₂ существенно меняет свойства и может использоваться не

только как эффективный экстрагент, но и для регенерации полимерных адсорбентов.

Сверхкритические экстракционные технологии отличаются высокой диффузионной способностью флюида, имеющего высокую селективность извлечения, большой выход извлекаемых компонентов, отсутствие следов растворителя в готовом продукте. Легкость регенерации экстрагента и, во многих случаях, одностадийность операции определяют энергосберегающий характер процесса.

Перспективным считается способ и устройства для совмещенной CO₂-экстракции компонентов из сырья в суб- и сверхкритическом режиме, что позволяет путем препаративной экстракции получать продукты с заданными свойствами.

Значительный интерес представляет разработанная авторами комбинированная схема организации процесса CO₂-экстракции при суб- и сверхкритических режимах.

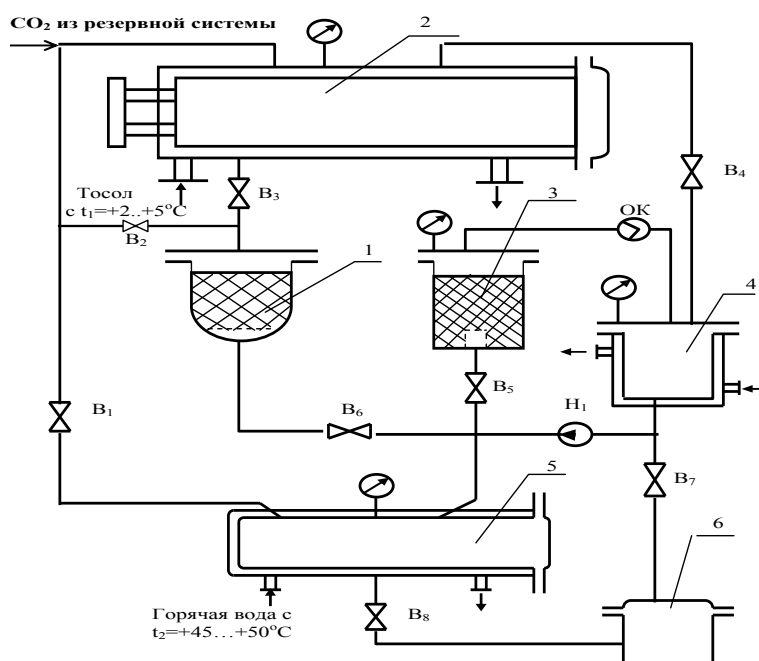


Рисунок 4 – Комбинированная схема суб- и сверхкритической экстракции ценных компонентов из растительного сырья.

1– субкритический экстрактор, 2 – конденсатор, 3 – сверхкритический экстрактор, 4 – сепаратор, 5 – испаритель, 6 – сборник

Предназначенное для обработки сырье загружается в сетчатые кассеты и помещаются в субкритический экстрактор 1. Из сборника-конденсатора 2 через вентиль В₃ подается жидкий СО₂, который сначала пропитывает сырье, затем через вентиль В₆ образовавшаяся мисцелла поступает в испаритель 5. В паровую рубашку испарителя 5 подается горячая вода, при этом растворитель в мисцелле резко вскипает и через вентиль В₁ подается в конденсатор 2. Выделившийся из мисцеллы СО₂-экстракт через вентиль В₈ направляется в сборник 6.

Процесс сверхкритической экстракции организован следующим образом. Вначале в испаритель 5 заливается жидкий СО₂. В сверхкритическом экстракторе 3, снизу, через слой растительного сырья (в кассете) подается сжатый (флюидный) диоксид углерода. Поступая в охлаждаемый сепаратор 4 газовая мисцелла разделяется на газовую фазу и СО₂-экстракт, который передается в сборник 6.

Опыт эксплуатации экстракционных установок, стабильные показатели качества вырабатываемых продуктов подтверждают высокую эффективность принципиально новых элементов технологического оборудования; некоторые результаты исследований в виде характеристик режимов обработки представлены в таблице 1, из данных которой следует, что выход экстрактивных веществ существенно зависит от способа обработки сырья.

Таблица 1 – Сравнительная оценка результатов субкритической и сверхкритической СО₂-экстракции

№	Подготовка сырья	Способ экстракции	Режим экстракции				Выход экстракта а, %
			Т °С	Р, МПа	τ, мин	число пульсаций	
1.	Виноградные семена, лепесток 0,2 мм	Докритическая экстракция	20	5,7	102	-	5,0
2.	Виноградные семена	Сверхкритическая экстракция	40	20,0	35	-	8,2
3.	Свежие листья шпината	Экстракция (снятие кутикулярного	20	5,7	5	-	0,03

№	Подготовка сырья	Способ экстракции	Режим экстракции				Выход экстракта, %
			Т °С	Р, МПа	τ, мин	число пульсаций	
		слоя)					
4.	Свежие листья шпината	Экстракция (снятие кутикулярного слоя)	40	20,0	5	-	0,08

Под руководством и с участием авторов проведены полномасштабные химико-биологические исследования более 100 видов отечественного и импортного плодоовощного, пряно-вкусового, ароматического, масличного и других видов сырья, в том числе нетрадиционных видов сырья и ранее неиспользуемых отходов пищевого сырья, выявлена их пригодность и проведена проверка таких видов, для которых наиболее целесообразно применение CO₂-технологий.

Разработаны научные основы новых разделов пищевой и холодильной техники, таких, как селективное экстрагирование и поточно-струйная обработка в газодинамическом охладителе.

Кроме того, нами предложен и апробирован новый способ обработки мяса сжатым диоксидом углерода под давлением 3-5 МПа. Этот способ позволяет снизить рН мяса на 1,5-2,0 единицы. При смещении рН в кислую или щелочную сторону от изоэлектрической точки, набухаемость коллагена резко увеличивается. Обработка мяса в среде сжатого CO₂ приводит к насыщению мяса газом по всему объему. CO₂ взаимодействует с водой с образованием слабой угольной кислоты, которая, являясь нестойкой, обратимо диссоциирует, но в целом приводит к смещению рН среды в кислую зону.

При действии на коллаген угольной кислоты в нем возникает избыточный положительный заряд, и структура коллагена разрыхляется за счет расширения фибрилл в полярных областях из-за отталкивания одноименно заряженных групп. В расширенную область поступает вода и происходит набухание. Это также приводит к увеличению нежности мяса, что подтвердилось в результате

исследований. Набухший, разрыхленный коллаген становится более доступным пищеварительным ферментам, что очень важно в свете существующей на сегодняшний день в пищевой науке доктрине о необходимости включения легкоусвояемого коллагена в рационы взрослых и детей.

Выявлены закономерности прохождения кристаллизации веществ в сложных системах “CO₂ – компонент”, что позволило разработать технологию удаления винного камня из виноградного сока и виноматериалов; условия появления эффекта “созэкстракции” при взаимодействии растительного сырья с растворителями.

Выявлены условия формирования охлажденного гидроаэрозоля, получения “сухого снега” в системе “CO₂- вода”, использование которых обеспечивает охлаждение плодоовощной продукции после сбора и увеличивает продолжительность хранения в 1,5-2 раза, без снижения показателей качества продукции.

Установлены пути интенсификации сушки растительного сырья в 1,2-1,5 раза, путем обработки сырья жидкой и газообразной CO₂ - для удаления кутикулярного липидного слоя с поверхности листьев и плодов, формообразования пенно-пористой структуры в протертых фруктовых пюре без ввода в них поверхностно-активных веществ.

Получена новая информация о возможностях применения способа гомогенизации для переработки плодоовощных пюре и других паст, при проведении CO₂-обработки последовательного изменения давления от 4,3 МПа до давления 0,3 МПа, а также о влиянии CO₂-обработки на комплекс показателей качества гомогенизированных продуктов, виноградного сока и экстрактов из более чем 50 видов сырья, в том числе кутикулярных восков.

Разработана принципиально новая технология переработки растительного сырья и побочных продуктов пищевых производств для получения порошкообразных водорастворимых биологически активных добавок, на основе которых было создано более 40 рецептур различных видов косметических средств, защищенных патентами РФ.

Доказаны возможности управления эффективностью экстрагирования ценных компонентов из растительного сырья путем направленного разрушения клеточной структуры материала – “взрывной клеточной технологий”, а также резкого (в 10-100 раз) снижения бактериальной загрязненности сырья, перерабатываемого CO₂-технологиями.

Созданы не имеющие аналогов за рубежом технологические процессы и оборудование для CO₂-обработки сырья растительного и животного происхождения, использование которых на многочисленных предприятиях в Российской Федерации и странах ближнего зарубежья позволило:

- осуществить CO₂-экстракцию из растительного, пряно-ароматного и лекарственного сырья в режимах субкритического и сверхкритического давлений диоксида углерода;

- проводить обработку сырья с целью снижения микробной обсемененности, детартрации, сверхтонкого измельчения плодоовощного сырья, удаления кутикулярного воскового слоя с поверхности плодов и листьев, сатурации воды и др.;

- проводить гомогенизацию грубоизмельченного сырья газожидкостным методом, с получением продуктов, пригодных для использования в качестве детского и лечебно-профилактического питания;

- обеспечивать технологическое охлаждение продукции (птица, вареные колбасы, мясопродукты, овощи, плоды, зеленные и др.) ледяной водой и гранулированным “сухим снегом”;

- освоить производство парфюмерно-косметических изделий потребительского и специального назначения, на основе полученных CO₂-экстрактов, их композиций и биологически активных веществ;

- освоить производство напитков из молочной сыворотки, фруктовых квасов и других жидких продуктов на основе полученных CO₂-экстрактов;

- освоить в производствах мясных, рыбоовощных и рыбных консервов использование полученных CO₂-экстрактов.

- Создана современная теоретико-аналитическая база для дальнейшего

развития нового промышленного направления в пищевой промышленности, включающая:

- совмещенные методы анализа термодинамической эффективности проведения процесса (селективной экстракции, поточно-струйной кристаллизации) в системе «энергетика – экономика – экология»;

- методологию выбора и определения последовательности проведения проектно-конструкторских разработок, для оценки взаимосвязанных режимных и технологических характеристик оригинального оборудования для CO₂ - технологий;

- обобщенные подходы к использованию результатов научных исследований и опытно-промышленных испытаний, химико-физическим и биологическим анализам продукции, полученной с использованием CO₂-технологий, для синтезирования новых высоких технологий применительно к новому ассортименту сырья.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Многолетние широкомасштабные и многоплановые научные исследования, проектно-конструкторские и опытно-промышленные разработки в области использования диоксида углерода в качестве технологического агента, выполненные под руководством автора, обеспечили достижение важнейших технологических результатов. Используя методы системного анализа, сформулирована концепция нового научного направления – единой системы применения диоксида углерода в отраслях пищевой промышленности для создания принципиально новых высоких технологий CO₂-обработки сырья различного происхождения.

Выявлены закономерности взаимодействия, функционирования и развития технологических процессов, основанных на взаимодействии пищевых продуктов с диоксидом углерода в стабильных или изменяющихся фазовых состояниях, что позволило разработать научные основы инженерных решений в

области техники и технологии CO₂-обработки.

Литература

- 1 Диоксид углерода: свойства, улавливание, применение /А.К.Чернышев [и др.]; под ред. Ф. М. Гумерова. - М. : Инфохим, 2013. - 903 с.
- 2 Зилфикаров И.Н., Челомбитько В.А., Алиев А.М. Обработка лекарственного растительного сырья сжиженными газами и сверхкритическими флюидами. – Пятигорск, 2007. – 244 с.
- 3 Воронцова Н., Кривова А., Куликов Н. Использование растительных экстрактов на примере CO₂-экстракта молодых побегов можжевельника //Хранение и переработка сельхозсырья, 2008, № 5. – С. 56-58.
- 4 Хамитова Н.Р. Сравнительная оценка эффективности применения CO₂-шротов пряно-ароматического сырья для твердофазной ферментации молочнокислых микроорганизмов [Текст] / Н.Р. Хамитова, Т.А. Шахрай, Т.И. Тимофеевко // Известия ВУЗов. Пищевая технология, №1, 2010. – С. 44-45.
- 5 Малашенко, Н.Л. Технологическая и экономическая стратегия производства и применения CO₂-экстрактов / Н.Л. Малашенко //Политематический сетевой электронный научный журнал Кубанского государственного аграрного университета (Научный журнал КубГАУ) [Электронный ресурс]. – Краснодар: КубГАУ, 2012. – №07(081). С. 582 – 591. – IDA [article ID]: 0811207043. – Режим доступа: <http://ej.kubagro.ru/2012/07>.
- 6 Гумеров Ф.М., Сабирзянов А.Н., Гумерова Г.И. Суб- и сверхкритические флюиды в процессах переработки полимеров. — Казань: изд-во «Фэн», 2007. — 336 с
- 7 Малашенко Н.Л., Силинская С.М., Коробицын В.С. Высокоэффективные газожидкостные и сонохимические технологии в пищевой промышленности. Краснодар: Издат. Дом-Юг, 2013. –136с.
- 8 Силинская, С.М., Малашенко, Н.Л. Теоретические основы до- и сверхкритической экстракции //Известия вузов. Пищевая технология. №3, 2007.– С.8-12.
- 9 Fetisova, A.N. Vegetable CO₂-extracts Qualitative and Quantitative Characteristics.

In VIII International congress “Phytopharm – 2004”: Mikkeli (Finland), 2004.– pp. 716-720.

10 Natural Sourcing. Organic Rosemary Antioxidant CO₂-Extract 14% Diterpene Phenols Certificate of Analysis. Oxford, CT: Natural Sourcing LLC; 2012.– p.41.

*SCIENTIFIC AND PRACTICAL PROBLEMS OF SUB - AND SUPERCRITICAL
CO₂- EXTRACTION*

G.I. KASYANOV, D.E. ZANIN, M.P. BAKHMET

*Kuban State Technological University,
350072, Russian Federation, Krasnodar, 2, Moskovskaya str.*

In recent years, much interest has grown in the development of high-tech methods of processing agricultural raw materials. Among them stand out gas-liquid technologies, in particular sub-and supercritical CO₂ extraction of valuable components from plant materials. In the subcritical regime of liquid carbon dioxide is used as the extractant at a temperature of from + 10 to + 25 ° C and a pressure of 5.2...to 7.0 MPa. This method allows you to selectively extract valuable raw material components with a relatively small molecular weight, which include phenolic compounds, CARBONYLS, higher alcohols, fatty acids, fat-soluble vitamins.

In contrast to this method, supercritical CO₂ extraction works effectively in the temperature range from + 32 to + 65 ° C and the fluid pressure gas 7,5...by 60.0 MPa. This method of extraction has the ability to extract components from raw materials in a wider range.

The aim of the research is the analysis of the technological features of sub-and supercritical CO₂ extraction of valuable components from agricultural raw materials to obtain a highly concentrated biologically active substances (BAS). The objectives of the study include the determination of the optimal operating parameters of the process of extraction of CO₂ BAS in sub and supercritical extraction apparatus.

Applied methods of research based on traditional evaluation methods qualitative composition of raw materials, semi-finished and finished products.

The main results of the study is to develop a method and device for combined CO₂ extraction of components from raw materials in sub-and supercritical mode, which allows by preparative extraction to obtain products with desired properties.

The advantages of the method combined CO₂ extraction is the ability to develop technological modes of extraction of components with different molecular weight and chemical composition.

Disadvantages of the proposed method is the necessity of manufacturing a thick-walled extraction apparatus, piping and shutoff devices that can withstand high pressure.

Key words: carbon dioxide, subcritical CO₂ extraction, supercritical CO₂ extraction, vegetable raw materials