

«М.А.Гендельманның 110 жылдығына арналған «Сейфуллин окулары – 19» халықаралық ғылыми-практикалық конференциясының материалдары = Материалы международной научно-практической конференции «Сейфуллинские чтения – 19», посвященной 110 - летию М.А. Гендельмана». - 2023. - Т.1, Ч.1.- С. 348-352.

УДК 664:663.814

УЛЬТРАЗВУКОВОЕ ЭКСТРАГИРОВАНИЕ ПИЩЕВЫХ СРЕД

В.Ю. Овсянников, профессор, д.т.н.,

Н.Е. Дранникова, экстерн

Воронежский государственный университет инженерных технологий, г. Воронеж

Извлечение биологически активных веществ и соединений из растительного и животного сырья методом экстракции — классический процесс, широко применяемый в пищевой, фармацевтической, косметической и многих других отраслях промышленности.

Экстракция веществ с помощью ультразвука является наиболее энергоэффективной, а также требует значительно меньше специализированных инструментов и приспособлений. Она рекомендуется для использования там, где биологическая стабильность сырья или активного ингредиента, экстрагированного в процессе экстракции, чувствительна к высоким температурам, типичным для традиционных методов экстракции.

В частности, методом ультразвуковой экстракции были получены такие соединения, как эфирные масла, ароматические соединения, изофлавоноиды, полифенолы, пигменты, сапонины, адреналин, инсулин, лидаза, пантокрин, а также ряд гормональных, витаминных и ферментных препаратов [1-6].

Ультразвуковое воздействие основано на явлении кавитации, вызванном образованием, ростом и внезапным схлопыванием пузырьков газа или водяного пара, вызванных действием ультразвукового поля в жидкости. Продолжительность существования этих пузырьков, как правило, порядка микросекунд, резкий схлопывание вызывает локальное и кратковременное повышение температуры внутри самого пузырька, давления около 100 МПа и образование радикальных соединений группы OH^- и OON^- , а также перекиси водорода H_2O_2 .

Частицы твердой и жидкой фаз в среде колеблются и ускоряются за счет энергетического потенциала ультразвукового поля, в результате чего растворенное вещество интенсивно переходит из твердой фазы в растворитель. Кроме того, повышение эффективности извлечения растворенных веществ напрямую связано с распространением ультразвуковой волны давления в самом растворителе, кавитацией, а также сопутствующими тепловыми и механическими воздействиями. Внезапное схлопывание кавитационных пузырьков газа и пара инициирует

микротурбулентность, высокоскоростные столкновения частиц внутри среды и, как следствие, деградацию в микроскопических порах биомассы, что ускоряет эффекты внутренней диффузии.

Из-за ограниченного пространства большая часть газовых и паровых пузырьков при расширении схлопывается симметрично, в результате чего возникает интенсивная турбулентность, усиливающая циркуляцию потока жидкости [7].

Кавитация также вызывает разрушение поверхности клеточных стенок, разрыв частиц в эродированных новообразованиях.

На основе электронно-микроскопического анализа установлено, что механические воздействия, создаваемые ультразвуком, изменяют морфологию материала и формируют так называемую губчатую или пористую структуру.

Сочетание всех этих физических воздействий вызывает разрыв стенок растительных и животных клеток, уменьшение размера частиц и увеличение количества вещества, транспортируемого через клеточную мембрану. Кроме того, ультразвуковое излучение способствует повторной регидратации исходной ткани и расширению клеточных пор за счет более интенсивного выведения веществ во внутренние и наружные капилляры и полости.

За счет диспергирования частиц сырья увеличивается площадь контакта между твердой фазой и растворителем, что способствует более интенсивному массопереносу растворимых веществ за счет протекания диффузионных и осмотических процессов. Разрыв клеточных стенок, вызванный ультразвуковой кавитацией, значительно повышает проницаемость озвученной ткани и облегчает проникновение растворителя в труднодоступные участки обрабатываемого материала, значительно увеличивая выход экстракта и в последующем увеличение выхода активного начала. Это требует значительно меньше времени по сравнению с обычной экстракцией.

В процессе ультразвуковой экстракции из растительного или животного сырья необходимо использовать достаточное количество энергии для увеличения общего количества экстрагируемого вещества. Поэтому частота и интенсивность ультразвукового излучения также являются важнейшими параметрами, которые следует оценивать в результате каждого конкретного исследования.

Наиболее часто используемые частоты находятся в диапазоне от 20 до 100 кГц и мощностью от 100 до 800 Вт. При наличии низких частот (около 20 кГц) преобладают физические эффекторы ультразвука, которые определяют эффективное удаление растворенных веществ с достаточно высоким массопереносом без разрушения сопутствующих веществ [2-4].

Выбор интенсивности излучения также имеет большое значение, так как более высокое значение способствует наиболее полному удалению целевых компонентов из ячеистой структуры сырья. Рассеивание интенсивности звуковой волны происходит в виде тепла и зависит от конфигурации реакционного объема и размера частиц перерабатываемого сырья.

Также следует учитывать, что увеличение интенсивности ультразвуковой обработки эффективно до определенного значения, после которого изменение баланса экстракции невозможно. При увеличении частоты мощности может происходить ультразвуковая дегидратация активного начала, так как химическая реакция вещества со свободными радикалами H^+ и OH^- водородных групп начинает преобладать в диффузии вещества. Эта особенность очень важна при оценке экономической целесообразности ультразвуковой экстракции.

Кинетика экстракции всегда должна основываться на определении оптимального времени для ультразвуковой обработки среды. Расчетное время экстракции зависит от типа и строения клеточной стенки, используемого сырья, степени проникновения растворителя в клеточную структуру и сопротивления переносу комплекса растворимых соединений за счет молекулярной и конвективной диффузии. внутриклеточную структуру в раствор [8].

Как правило, временной интервал ультразвуковой обработки пищевых растений и животного сырья составляет от 120 до 3600 с, что значительно меньше времени, необходимого для применения традиционных методов экстракции.

Как правило, при экстракции активных ингредиентов с помощью ультразвука требуются более низкие температуры. примерами являются экстракция флавоноидов и фенольных соединений из растительного сырья при температуре 35-45 °С. Это дает значительное преимущество использованию ультразвука, учитывая возможность удаления как высокочувствительных соединений при низких температурах, так и материалов с повышенными температурами растворимости.

Выбор растворителя является основным этапом любого процесса экстракции. Необходимо использовать малотоксичные, легколетучие растворители с избирательной селективностью к извлекаемому компоненту. Химические свойства растворителя, его концентрация и соотношение растворенного вещества и растворителя также являются наиболее важными факторами для получения желаемого эффекта экстракции. При этом способность растворителя поглощать и передавать энергию ультразвуковой волны определяет эффективность процесса. Физические свойства растворителя напрямую влияют на характер процесса. Интенсивность кавитации возрастает при использовании растворителей с низким поверхностным натяжением, давлением паров и вязкостью [3-8].

Еще одним фактором, который следует учитывать при выборе растворителя для ультразвуковой экстракции, является структура и прочность клеточной стенки обрабатываемого сырья. Полярность растворителя также влияет на эффективность экстракции. Вода широко используется в качестве растворителя в производстве пищевых продуктов, в качестве полярных соединений, таких как углеводы, гликозиды и аминокислоты. Полярные органические растворители, такие как спирты (этанол, метанол, н-бутанол, изопропанол) и ацетон, позволяют

экстрагировать большинство биологически активных соединений растений. Из них наибольшее распространение получил этанол, так как он считается самым безопасным органическим растворителем, это относится и к водным растворам этанола. Диэтиловый эфир позволяет изолировать соединения с низкой полярностью, такие как ароматические соединения. Иногда в качестве растворителей используют неорганические щелочные растворы, такие как гидроксид натрия и калия.

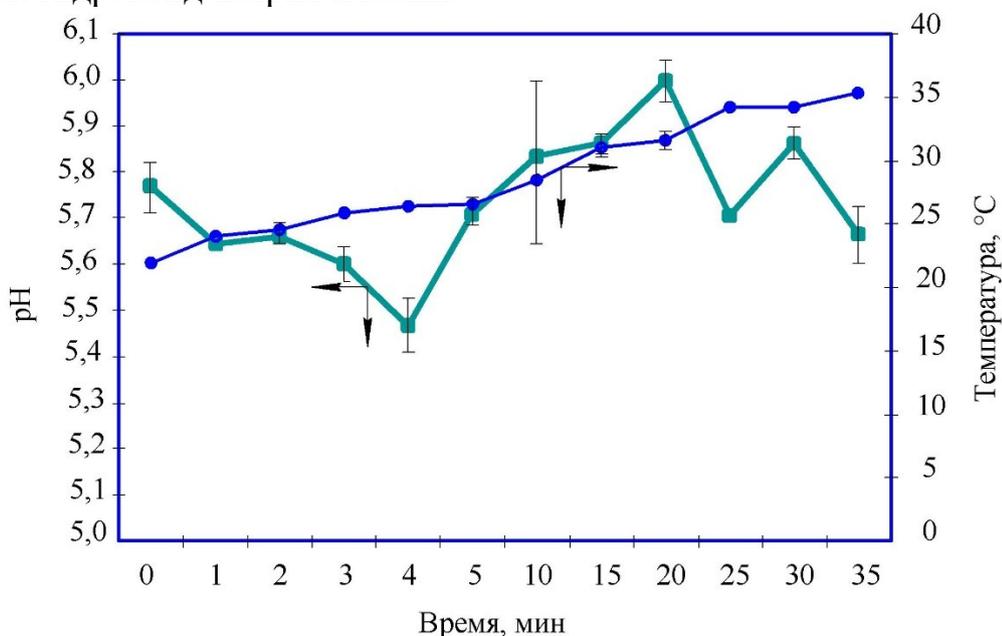


Рисунок 1 - Влияние ультразвука на pH и температуру смеси измельчённых сычужков телят и раствора NaCl концентрацией 6% при ультразвуковом облучении на частоте 22 кГц за время от 0 до 30 мин.

В октябре 2022 года на кафедре машин и аппаратов пищевых производств Воронежского государственного университета инженерных технологий было проведено исследование, направленное на изучение изменения pH и температуры при экстракции сычужного фермента из измельченного сычужного фермента телят. Обработку сырья проводили в ультразвуковой ванне, оснащенной излучателем IPX8 с частотой 22 кГц при звуковом давлении не менее 80 дБ в жидкой среде. Полученные данные обрабатывали в виде графической зависимости.

Отмечено повышение температуры, изменение pH среды, вызванное явлением кавитации. По мере увеличения времени обработки ультразвуком наблюдалось повышение температуры окружающей среды на 13 градусов Цельсия за 35 минут. Это повышение температуры является результатом прохождения ультразвуковых волн в жидкой среде с добавлением хлорида натрия, так как часть звуковой энергии в жидкой среде превращается в тепло, что способствует образованию H^+ и OH^- радикалов из-за кавитации.

В первые 4 минуты обработки ультразвуком смеси измельченных телячьих сычужков и растворителя снижение pH незначительно. Затем после 5-й минуты она меняется на противоположную, а затем снова уменьшается через 20 минут при озвучивании. В этот период предполагали образование боль-

ших количеств радикалов HCl в микросекундном диапазоне с последующим обращением химической реакции. Стадию с 4-й по 20-ю мин можно объяснить обратимой реакцией, ищущей свое наиболее устойчивое состояние и пытающейся вернуться в положение равновесия. Со временем происходит образование большего количества OH^- радикалов, что объясняет увеличение рН в этот период.

Исследования последнего десятилетия наглядно продемонстрировали преимущества ультразвука как фактора интенсификации экстракционного процесса независимо от того, используется ли он отдельно или в сочетании с другими идентифицирующими факторами и технологическими приемами по сравнению с традиционными методами выделения биологически активных соединений из растительного или животного сырья. Наибольший эффект проявляется в сокращении времени экстракции и повышении выхода и чистоты экстрагируемого вещества.

Кроме того, сам процесс осуществляется при более низких температурах и количестве растворителя, поэтому воздействие на окружающую среду значительно меньше.

В настоящее время представлено не так много исследований по экстракции активных соединений ультразвуковой обработкой в промышленных масштабах, хотя существует большой спрос на ее использование в качестве более дешевой альтернативы традиционному методу экстракции. Для этого разрабатываются более крупные установки и проводятся теоретические исследования по моделированию основных параметров, определяющих максимальную эффективность извлечения биологически активных соединений [9].

Список использованной литературы

1. Апаева, А.В. Влияние ультразвукового облучения на извлечение флавоноидов из зеленой массы гречихи [Текст] / А.В. Апаева, Э.Т. Ямансарова, О.С. Куковинец, О.Б. Зворыгина // Вестник Башкирского университета. – 2016. - № 21(1). – С. 69–72.
2. Bimacr, M. Optimization of Ultrasound-Assisted Extraction of Crude Oil from Winter Melon (*Benincasa hispida*) Seed Using Response Surface Methodology and Evaluation of Its Antioxidant Activity, Total Phenolic Content and Fatty Acid Composition [Текст] / M. Bimacr, R.A. Rahman, F.S. Taip, N.M. Adzahan, Md.Z.I. Sarker, A. Ganjloo // *Molecules*. 2012; 17(10):11748–11762. DOI: 10.3390/molecules171011748.
3. Cares, M.G. Ultrasonically assisted Extraction of bioactive principles from *Quillaja Saponaria Molina* [Текст] / M.G. Cares, Y. Vargas, L. Gaete, J. Sainz, J. Alarcon // *Physics Procedia*. – 2010. No 3(1). – P. 169–178. DOI: 10.1016/j.phpro.2010.01.024.
4. Загорулько, Е.Ю. Разработка и оптимизация технологии ультразвукового экстрагирования ромашки аптечной цветков (*Chamomillae Recutita flores*) [Текст] / Е.Ю. Загорулько, А.А. Теслев, М.Г. Ожигова // *Фармация и фармакология*. – 2018. - № 6(2). – С. 151–166. DOI: 10.19163/2307-9266-2018-

6-2-151-166.

5. Рудометова, Н.В. Исследование экстракции капсаицина из плодов острого перца рода *Capsicum* [Текст] / Н.В. Рудометова, И.С. Ким // Научный журнал НИУ ИТМО. Серия «Процессы и аппараты пищевых производств». – 2019. - №1. – С. 62–73.

6. Ставрианиди, А.Н. Быстрый способ ультразвуковой экстракции Гинсенозидов из растительного сырья и продуктов на основе женьшеня для ВЭЖХ-МС/МС анализа [Текст] / А.Н. Ставрианиди, И.А. Родин, А.В. Браун, О.А. Шпигун // Аналитика и контроль. – 2013. - № 17(4). – С. 459–464.

7. Ovsyannikov, V.Yu. Features of ultrasonic action on protein media [Текст] / V.Yu. Ovsyannikov, N.E. Drannikova, E.O. Makeeva // Проблемы научной мысли. – 2022. Т. 10. - № 2. – С. 18-21.

8. Santos, K.A. Pressurized liquid and ultrasound-assisted extraction of α -bisabolol from candeia (*Eremanthus erythropappus*) wood [Текст] / K.A. Santos, J.E. Gonçalves, L. Cardozo-Filho, E.A. da Silva // Industrial Crops and Products. – 2019. No 130. P. 428–435. DOI: 10.1016/j.indcrop.2019.01.013.

9. Segovia, F.J. Modeling extraction of bioactive compounds Avocado seed [Текст] / F.J. Segovia, J.J. Corral-Pérez, M.P. Almajano // Industrial Crops and Products. – 2016. – No 85.- P. 213–220. DOI: 10.1016/j.indcrop.2016.03.005.