

УДК 66.022.1:537.52:66.021.3

Оценка эффективности использования импульсного электрического поля в процессах экстрагирования масличных материалов

к.т.н. И.А. Шорсткий, i-shorstky@mail
д.т.н. Е.П. Кошевой, koshevoi@kubstu.ru

*Кубанский государственный технологический университет
350072, Россия, Краснодар, ул. Московская, 2*

Исследовали эффективность использования импульсного электрического поля (ИЭП) в процессе экстрагирования масла из структуры мятки подсолнечника с оценкой основных показателей качества получаемого масла. Оценка эффективности проводилась по следующим критериям: выход масла, индекс вскрытых (разрушенных) клеток, коэффициент диффузии. Дополнительно исследовали основные показатели качества получаемого масла стандартными методами после обработки. Установлено, что обработка ИЭП на стадии предварительной подготовки материала позволила увеличить выход масла на 3,5%, при этом коэффициент диффузии увеличился с $D = 9,8943E-12$ до $1,5504E-11$ м²/с. Количество предварительно вскрытых клеток увеличилось на 42,9%. Определено, что ИЭП незначительно влияет на показатели качества масла ($P > 0,05$), что в первую очередь связано с характером применяемых импульсов и отсутствием нагрева в зоне обработки. Полученные результаты могут быть использованы при масштабировании технологии электрофизической обработки импульсным электрическим полем для интенсификации процессов массопереноса.

Ключевые слова: импульсное электрическое поле; массообменные процессы; кинетика экстрагирования; коэффициент диффузии; индекс вскрытых клеток; подсолнечник.

DOI: 10.17586/2310-1164-2017-10-3-26-32

Prospects of pulsed electric field application for extraction processes of oily materials

Ph.D. I.A. Shorstky, i-shorstky@mail
D.Sc. E.P. Koshevoi, koshevoi@kubstu.ru

*Kuban State University of Technology
2, Moskovskaya str., Krasnodar, 350072, Russia*

The prospects of pulsed electric field (PEF) application for the extraction processes of oily materials is dealt with, main quality parameters of the oil being analyzed. Evaluation of PEF treatment efficiency for extraction process of sunflower cake was carried out upon the following criteria: oil yield, index of disintegrated (destroyed) cells, diffusion coefficient. In addition the main quality parameters of extracted oil after treatment were determined by standard methods. It was found that PEF processing at the preliminary stage allowed to increase the yield of oil up to 3.5%, while the diffusion coefficient increased from $D = 9.8943E-12$ to $1.5504E-11$ m²/s. The number of pre-opened cells increased by 42.9% after treatment by PEF. PEF was shown to have a slight effect on oil quality parameters ($P > 0.05$), that is primarily due to the nature of the applied pulses and, as a consequence, to the absence of heating in the treatment zone. The results obtained can be used for upscaling technology of electro physical processing by pulsed electric field treatment for the intensification of mass transfer processes.

Keywords: pulsed electric field; mass-exchange processes; extraction kinetics; diffusion coefficient; disintegration index; sunflower.

Введение

Основным промышленным методом получения подсолнечного масла в маслоэкстракционном производстве на сегодняшний день является твердо-жидкая экстракция с применением способов противоточного погружения и многоступенчатого противоточного орошения [1]. Существует множество разнообразных методов и способов интенсификации процесса экстрагирования как на стадии подготовки материала, так и при непосредственном воздействии в самом процессе экстрагирования. К таким методам можно отнести СВЧ обработку, сверхкритическую CO₂ экстракцию, обработку с использованием ультразвука и электроразрядную обработку в жидкости [2–5].

Первые упоминания об использовании метода обработки импульсным электрическим полем (ИЭП) были опубликованы в работах 60-х годов. Далее он был охарактеризован как нетепловая, энергосберегающая обработка пищевых продуктов, позволяющая получать экологически чистый и качественный пищевой продукт [6]. Изначально применение метода ИЭП осуществляли для обработки фруктов и овощей [7] со вскрытием растительных клеток от воздействия электрического поля напряженностью более 1 кВ/см. Обработка оказалась эффективной для извлечения сока из яблок, винограда, свеклы [7]. В работе [8] исследовано применение обработки ИЭП к образцам кокосового сока, что позволило провести инактивацию микробной среды при значениях напряженности поля свыше 20 кВ/см. Применение данного метода к процессам интенсификации выхода масла из масличных культур, а также влияние на содержащиеся в их составе многочисленные функциональные компоненты, были изучены в работах [9–12]. Авторы [7, 13] отмечают увеличение выхода масла с использованием предварительной обработки ИЭП зародышей кукурузы и оливок на 32,4 и 7,4% соответственно. В качестве предварительной обработки семян кунжута перед экстракцией авторы [12] использовали обработку ИЭП и высоковольтный электрический разряд, что позволило увеличить выход масла на 4,9 и 22,4% соответственно. Полученные ими данные показали, что для более эффективного извлечения масла необходимо увеличение индекса разрушенных клеток, что в свою очередь зависит от величины затрачиваемой энергии. В работе [14] отмечена эффективность экстрагирования полифенолов из виноградной кожуры в более чем 2 раза после обработки ИЭП.

Обобщая вышеизложенное, можно утверждать, что исследования в области электрофизических воздействий (а именно импульсным электрическим полем) на растительные материалы являются новым вектором развития техники и технологии, позволяющим интенсифицировать процессы массопереноса в существующих условиях развития энергетически целесообразных и эффективных по производительности технологий, сохраняя высокое качество получаемого продукта.

Цель данной работы – исследование эффективности использования импульсного электрического поля в процессе экстрагирования масла из структуры мятки подсолнечника с оценкой основных показателей качества получаемого масла.

Материалы и методы исследований

В качестве объекта исследования была выбрана мятка семян подсолнечника после этапа влаготепловой обработки перед отжимом, приобретенная у местного производителя (г. Краснодар). Все образцы хранились в защищенном от солнца месте, при температуре 4°C до последующего использования.

Для экстрагирования мятки подсолнечника использовались два вида растворителя: биоэтанол (абсолютный этанол, 99,8%, Sigma Aldrich, USA) и н-гексан (Криохром, Россия).

Предварительная обработка ИЭП. Подготовленная мятка массой 5 г сначала подогревалась до температуры 40°C для увеличения показателя электропроводности и далее помещалась в камеру обработки ИЭП с плоскопараллельно расположенными электродами [15]. Используя полученные ранее данные режимов обработки [16] показатель напряженности электрического поля устанавливался в диапазоне 7–10 кВ/см. Зазор между электродами в камере обработки устанавливался 1 см. Обработка электрическими импульсами осуществлялась следующим образом. Настройки амплитуды и ширины импульсов осуществлялись с помощью функционального генератора Agilent 33220A (Agilent Technologies, USA). Далее генерируемый импульс подавался в высоковольтный усилитель Matsusada (Matsusada Precision Inc., Japan), где усиливался по амплитуде в 2500 раз и поступал на электроды камеры обработки, выполненные из титана. Основным преимуществом использования высоковольтного усилителя Matsusada является скорость роста выходной амплитуды, равная 1200 В/мкс. Данное условие необходимо для формирования качественных импульсов прямоугольной формы. Оцифровка и контроль характера подаваемых на обработку импульсов осуществлялась с помощью осциллографа Tektronix TDS 220 через высоковольтный делитель (X1000, Tektronix). Схематично экспериментальная установка представлена на рисунке 1. После обработки материал сразу подавался на стадию экстрагирования.

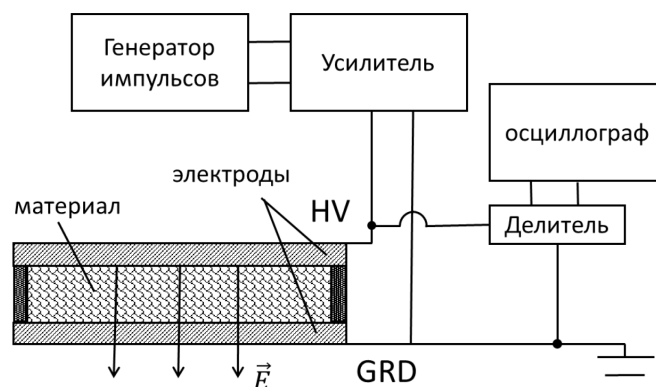


Рисунок 1 – Экспериментальная установка обработки ИЭП

Экстрагирование. Процесс экстрагирования обработанных и необработанных образцов мятки для определения показателя выхода масла и исследования кинетики процесса проводился с использованием растворителя – н-гексан на автоматизированной экстракционной установке Soxtherm Sox414a. Для этого навеска массой 5-7 г помещалась в экстракционную гильзу Soxtherm. Далее гильза устанавливалась в специальный экстракционный стакан, где при взаимодействии с кипящим растворителем при соотношении 1:20 происходил процесс экстрагирования. После экстрагирования происходила отгонка растворителя под вакуумом, а экстракционное масло оставалось на дне стакана для последующей оценки.

Кинетика экстрагирования. Анализ кинетических показателей образцов после обработки ИЭП и без обработки проводился с использованием закона Фика. В общем виде кинетика экстракции в системе твердое тело – жидкость аналитически описана уравнением через показатели экстрактивных веществ (ЭВ) [17]:

$$E = \frac{c_0 - c}{c_0 - c_m} = \frac{1}{1 + \beta} - \sum_{n=1}^{\infty} A_n \exp\left(-\mu_n^2 D t / R^2\right), \quad (1)$$

где c_0 и c – показатели концентрации ЭВ, начальное и текущее значение в поровом объеме, кг/м³;

c_m – показатель концентрации ЭВ в объеме фазы растворителя, кг/м³;

β – соотношения объема пор и объема внешнего растворителя;

E – концентрационный симплекс;

μ_n – корни характеристического уравнения;

D – коэффициент диффузии, м²/с;

t – текущее время процесса, с;

R – размер частиц экстрагируемой материала твердой фазы (для пластины – половина толщины), м.

Для мятки при процессе экстрагирования в регулярной стадии корни характеристических уравнений можно определить по уравнению для пластинчатой формы частиц [17]:

$$\mu_1^2 = \frac{2 - B\beta(1 + \beta)}{B}.$$

Экспериментальные данные регулярной стадии обрабатывались в виде упрощенного уравнения (1):

$$K = A - B \exp(-Ct), \quad (2)$$

где A , B и C – коэффициенты кинетического уравнения;

K – выход экстрактивных веществ.

Коэффициент диффузии определяется по соотношению [17]: $D = C \frac{R^2}{\mu_1^2}$,

где C – коэффициент кинетического уравнения, определяемый из зависимости концентрационного симплекса от обратного времени экстракции;

R – характерный размер частиц твердой фазы, равный половине толщины исследуемого материала, м;

$$\mu_1 = \sqrt{\frac{2 - B\beta(1 + \beta)}{B}} - \text{корень характеристического уравнения для пластинчатой формы частиц.}$$

Индекс вскрытых клеток. Для оценки количества разрушенных клеточных мембран высоковольтными электрическими импульсами использовался показатель индекса вскрытых клеток I . Определение данного показателя проводилось путем измерения показателей электропроводности образцов материалов до и после обработки ИЭП, осуществляемых с помощью прецизионного LCR-метра 1920 (IET Labs, USA) как указано в работе [10].

Индекс I позволяет в процентном соотношении определить количество разрушенных электрическими импульсами клеточных мембран в объеме материала и определяется следующим уравнением:

$$I = (\sigma_k - \sigma_n) / (\sigma_{\max} - \sigma_n) \cdot 100, \quad (3)$$

где σ_k – электропроводность образца после обработки, См/м;

σ_n – начальная электропроводность (значение близко к нулю);

σ_{\max} – электропроводность максимально разрушенных мембран клеток образца.

В уравнении (3) показатель $I = 0\%$ характеризует, что мембраны клеток не разрушены, а $I = 100\%$ характеризует, что в материале полностью разрушены все мембраны клеток.

Показатели качества получаемого масла. Качество полученного масла исследовали на анализ перекисного и кислотного числа, а также цветового анализа по стандартным методикам, рекомендуемым ВНИИЖиров. Основные показатели цветового спектра были получены на спектрометре ColorQuestXE с обработкой данных в среде HunterLab CIE. Кислотное число определяли титрованием экстрагированного масла раствором КОН в присутствии фенолфталеина по методике ГОСТ Р 52110-2003 Масла растительные. Методы определения кислотного числа.

Перекисное число жира определяли титрованием экстрагированного масла раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ по методике ГОСТ Р 51487-99 Масла растительные и жиры животные. Метод определения перекисного числа.

Моделирование процесса обработки. Для моделирования процесса обработки импульсным электрическим полем использовалась программа QuickField (TeraAnalysis Ltd, Denmark). Величина напряженности $E = 8$ кВ/см в камере двух параллельно расположенных титановых электрода с показателями электропроводности $\sigma = 2,8 \cdot 10^6$ См/м и обрабатываемого материала пластинчатой формы с показателем электропроводности $\sigma = 0,28$ См/м распределена в межэлектродном пространстве в диапазоне 1 фемтосекунды.

Статистический анализ. Все эксперименты проводились с двукратной повторностью. Экспериментальные данные представлены как среднее арифметическое значение \pm стандартная ошибка среднего значения. Вывод статистической значимости был просчитан при $p < 0,05$, с использованием программного обеспечения ANOVA и LSD тест.

Результаты и их обсуждение

По спецификации используемых образцов мятки подсолнечника, содержание масла в них составляло $50,2 \pm 0,5\%$. Начальное влагосодержание составляло $7,9 \pm 0,5\%$. С применением предварительной обработки ИЭП максимальное значение выхода масла составило $46,9\%$, по сравнению с показателем выхода масла без обработки $43,4\%$. Обработка проводилась при следующих параметрах: напряженность поля $8,0$ кВ/см, количество подаваемых импульсов – 200 , время обработки 10 с. Показатель количества вскрытых клеток составил $I = 42,9\%$.

Результаты сравнительных кривых выхода масла с предварительной обработкой ИЭП и без, с использованием различных растворителей представлены на рисунке 2. Время экстракции – 240 минут

потребовалось для проведения сравнительной оценки. Все эксперименты проводились при комнатной температуре равной 25°C.

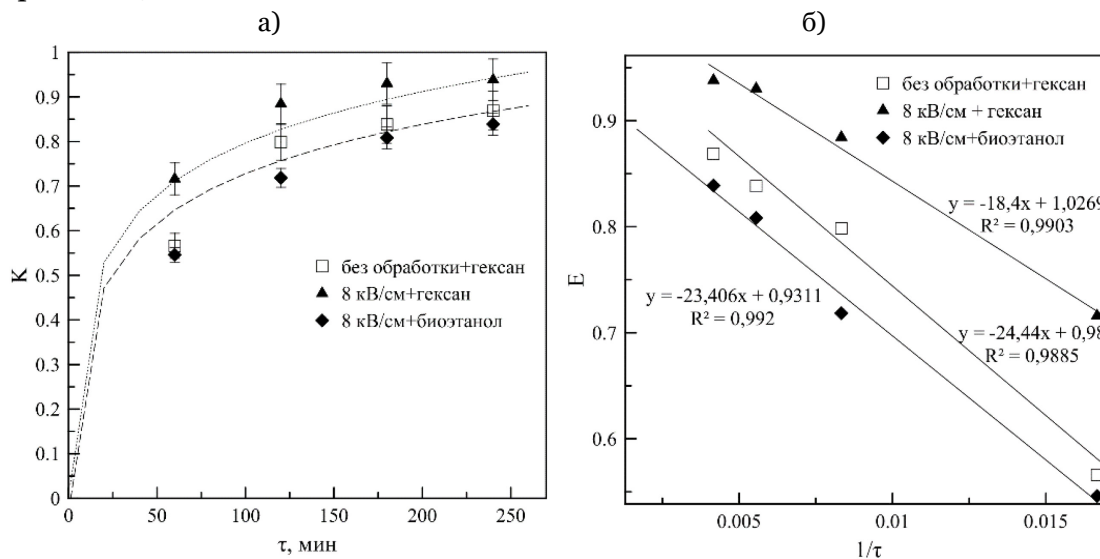


Рисунок 2 – Сравнительные кривые выхода масла: а) – кривые кинетики экстрагирования; б) – зависимость концентрационного симплекса от обратного времени экстракции

Для определения коэффициента A из уравнения (2) построен график зависимости концентрационного симплекса E от обратного времени с выводом уравнения для определения нулевой точки (точки пересечения кривой с осью концентрационного симплекса (рисунок 2)).

Для проведения сравнения двух кривых кинетики экстрагирования приравняем значения β до и после обработки через уравнения Аксельруда [17]:

$$B' = \frac{B \cdot C' \cdot \beta' \cdot (1 + \beta)^2}{C \cdot \beta \cdot (1 + \beta')^2}; \quad (4)$$

$$C' = \frac{C}{1 - B \cdot \frac{(1 + \beta)(\beta - \beta')}{\beta(1 + \beta')}}; \quad (5)$$

где β' – соотношения объема пор и объема внешнего растворителя после обработки;

B' и C' – коэффициенты кинетического уравнения после обработки.

По данным на рисунке 2, значения коэффициентов A , B , C и приравненные значения B' и C' через уравнения (4) и (5) занесены в таблицу 1. Связь между показателем K и концентрационным симплексом E можно представить, как $E = 1 - K$.

Значение критерия Био (Bi_m), представляющего собой отношение интенсивности внешней и внутренней массоотдачи, согласно [17] $Bi_m \rightarrow \infty$ и это определяет выбор соответствующих зависимостей для расчета параметров кинетического уравнения.

Таблица 1 – Значения коэффициентов и параметры кинетических зависимостей

| Без обработки | | | | Совместно с обработкой ИЭП | | | | | | | |
|---------------|----------|---------|----------|----------------------------|-----------|---------|----------|----------|----------|---------|----------|
| | | | | Гексан | | | | Биэтанол | | | |
| A | 0,9346 | β | 0,0132 | A | 0,9983 | β | 0,0017 | A | 0,988 | β | 0,0015 |
| B | 0,302 | μ | 6,612 | B' | 0,031295 | μ | 7,473 | B' | 0,06219 | μ | 7,120 |
| C | 6,54E-05 | D | 9,89E-12 | C' | 5,166E-05 | D | 1,55E-11 | C' | 5,66E-05 | D | 1,05E-11 |

Моделирование камеры обработки материала электропроводностью $\sigma = 0,28$ См/м пиковым значением напряженности поля 10 кВ/см представлено на рисунке 3. Векторные линии напряженности представляют собой эквипотенциальное распределение поля. Как видно из рисунка 3, напряженность

поля при заданных электрических и диэлектрических параметрах системы равномерно распределена по всему объему обрабатываемого материала.

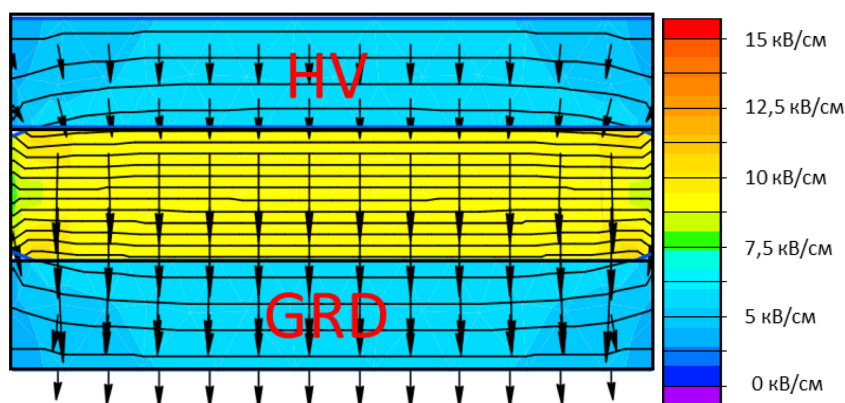


Рисунок 3 – Модель камеры обработки в системе QuickField со шкалой напряженности поля

Результаты анализа определения перекисного и кислотного числа для полученного экстракта масла представлены в таблице 2. Перекисное число характеризует степень окисленности жиров и масел и выражается в терминах количества грамм йода, поглощенного на грамм образца. Предельный уровень перекисного числа подсолнечного масла составляет до 10 ммоль активного кислорода/кг. Перекисное число для масла, полученного из образцов без обработки и предварительно обработанной мятки подсолнечника, составило 7,4 и 7,6 соответственно.

Значение кислотного числа (количество миллиграммов гидроксида калия, необходимое для нейтрализации свободных кислот в 1 гр образца) используется для проверки чистоты масла и характеризует степень гидролиза липидов. Кислотное число для предварительно обработанных образцов увеличилось с 2,2 до 2,5 мг КОН/г, после обработки ИЭП по сравнению с образцом без обработки. Полученное масло после предварительной обработки имеет желтоватый оттенок и расположено во втором квадранте цветового спектра. Стандартное значение индекса светимости L подсолнечного масла находится в диапазоне (90–110).

Таблица 2 – Показатели качества масла для образцов без/после предварительной обработки ИЭП с использованием биоэтанола в качестве растворителя

| Образец | Перекисное число | Кислотное число | Параметры цвета |
|---|------------------|-----------------|--|
| без обработки | 7,4±0,2 | 2,2±0,2 | $L = 91,68$; $a = -1,84$; $b = 9,51$ |
| совместно с обработкой ИЭП напряженностью 8 кВ/см | 7,6±0,2 | 2,5±0,2 | $L = 92,06$; $a = -1,46$; $b = 7,06$ |

Таким образом, по результатам таблицы 2 установлено, что обработка ИЭП на стадии подготовки материала к экстракции не влияет на показатели качества получаемого масла, что связано в первую очередь с отсутствием повышенных температур при обработке и короткой длительностью воздействия.

Одной из дальнейших перспективных задач в области совершенствования процессов переработки масличных материалов представляется создание испытательного комплекса для непрерывной обработки материала импульсным электрическим полем, в основу которого лягут данные кинетики процесса экстрагирования, показателей качества получаемого масла, а также данные реологических свойств течения масличного материала и конструкция узла обработки [18].

Заключение

В работе проведена оценка эффективности предварительной обработки ИЭП на показатель выхода масла из мятки подсолнечника после экстрагирования. По результатам экспериментальных данных, предварительная обработка ИЭП позволила увеличить выход масла на 3,5%. Кинетические зависимости экстракции с использованием гексана и биоэтанола в качестве растворителя показали, что коэффициент диффузии для образцов после обработки увеличился более чем в 1,5 раза, с $D = 9,8943E-12$ до $1,5504E-11$ м²/с для гексана. За счет предварительной обработки ИЭП удалось увеличить

коэффициент диффузии, при экстрагировании мятки биоэтанолом до уровня гексана. На основе полученных результатов можно сделать вывод, что обработка ИЭП является перспективным направлением в области совершенствования процесса переработки масличных материалов с сохранением высокого качества получаемого продукта. Отмечено, что технология обработки импульсным электрическим полем может быть расширена на другие масличные культуры в качестве стадии подготовки перед основными процессами экстрагирования.

Литература/References

1. Koshevoi E.P. *Tekhnologicheskoe oborudovanie predpriyatii proizvodstva rastitel'nykh masel* [Technological equipment of plant oil processing]. St. Petersburg, GIOR Publ., 2001, 368 p. (In Russia).
2. Zhatova G.V., Nefedov A.N., Gordeev A.S., Kilimnik A.B. Metody intensivatsii tekhnologicheskikh protsessov ekstragirovaniya biologicheskii aktivnykh veshchestv iz rastitel'nogo syr'ya [Intensification methods of extraction technological processes biologically active compounds from plant material]. *Transactions of the Tambov State Technical University*. 2005, V. 11, no. 3, pp. 701–706. (In Russia).
3. Kudimov Yu.N., Kazub V.T., Golov E.V. Elektrorazryadnye protsessy v zhidkosti i kinetika ekstragirovaniya biologicheskii aktivnykh komponentov. Chast' 1: Udarnye volny i kavitatsiya [Discharging processes in liquid and kinetics of biologically active components extraction. Shock waves and cavitation]. *Transactions of the Tambov State Technical University*. 2002, V. 8, no. 2, pp. 253–263. (In Russia).
4. Moubarik A., El-Belghiti K., Vorobiev E. Kinetic model of solute aqueous extraction from Fennel (*Foeniculum vulgare*) treated by pulsed electric field, electrical discharges and ultrasonic irradiations. *Food Bioprod. Process.* 2011, V. 89, no. 4, pp. 356–361.
5. Oliveira E.L.G., Silvestre A.J.D., Silva C.M. Review of kinetic models for supercritical fluid extraction. *Chem. Eng. Res. Des.* 2011, V. 89, no. 7, pp. 1104–1117.
6. Topfl S. Pulsed electric fields (PEF) for permeabilization of cell membranes in food- and bioprocessing – applications, process and equipment design and cost analysis. *Ph.D. Thesis*. Berlin. 2006.
7. Vorobiev E., Lebovka N.I. (eds) *Electrotechnologies for extraction from food plants and biomaterials*. New York: Springer, 2008.
8. Kathiravan T., Kumar R., Lakshmana J.H., Kumaraswamy M.R., Nadanasabapathi S. Pulsed electric field processing of functional drink based on tender coconut water (*Cocos nucifera* L.)-nannari (*Hemidesmus indicus*) blended beverage. *Croatian Journal of Food Science and Technology*. 2014, V. 6, no. 2, pp. 84–96.
9. Bakhshabadi H., Mirzaei H.O., Ghodsvai A., Jafari S.M., Ziaifar A.M., Farzaneh V. The effect of microwave pretreatment on some physico-chemical properties and bioactivity of Black cumin seeds' oil. *Industrial Crops and Products*. 2017, V. 97, pp. 1–9.
10. Guderjan M., Elez-Martínez P., Knorr D. Application of pulsed electric fields at oil yield and content of functional food ingredients at the production of rapeseed oil. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*. 2007, V. 8, no. 1, pp. 55–62.
11. La H.J., Choi G.G., Cho C., Seo S.H., Srivastava A., Jo B.H., Lee J.Y., Jin Y.S., Oh H.M. Increased lipid productivity of *Acetodesmus dimorphus* using optimized pulsed electric field. *Journal Appl Phycol.* 2016, V. 28, pp. 931–938.
12. Sarkis J.R., Boussetta N., Blouet C., Tessaro I.C., Ferreira Marczak L.D., Vorobiev E. Effect of pulsed electric fields and high voltage electrical discharges on polyphenol and protein extraction from sesame cake. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*. 2015, V. 29, pp. 170–177.
13. Andreou V., Dimopoulos G., Alexandrakis Z., Katsaros G., Oikonomou D., Toepfl S., Taoukis P. Shelf-life evaluation of virgin olive oil extracted from olives subjected to nonthermal pretreatments for yield increase. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*. 2017, V. 40, pp. 52–57.
14. Boussetta N., Grimi N., Vorobiev E. Pulsed electrical technologies assisted polyphenols extraction from agricultural plants and bioresources: a review. *Int J Food Process Technol.* 2015, V. 2, pp. 1–10.
15. Shorstkii I., Mirshekarloo M. S., Koshevoi E. Application of pulsed electric field for oil extraction from sunflower seeds: electrical parameter effects on oil yield. *Journal of Food Process Engineering*. 2017, V. 40, no. 1.
16. Shorstkii I.A. Sovershenstvovanie protsessa ekstragirovaniya maslichnykh materialov na osnove primeneniya elektrofizicheskogo vozdeistviya [Improvement of the extraction process of oil-contain materials based on the application of electrophysical influence]. *Candidate's thesis*. Krasnodar. 2016, 168 p. (In Russia).
17. Aksel'rud G.A., Lysyanskii V.M. *Ekstragirovanie (sistema tverdoe telo – zhidkost')* [Extraction (Solid-liquid system)]. Leningrad. Chemistry Publ., 1974, 256 p. (In Russia).
18. Shorstkii I.A., Koshevoi E.P. *Ustroistvo dlya ekstragirovaniya syr'ya* [Extraction installation]. Patent RF, no. 164195, 2015. (In Russia).