

ВЫВОДЫ

Для эффективного измельчения дисперсных твердых материалов необходимо, чтобы соотношение размеров измельчаемой частицы и кавитационного пузырька находилось в определенном диапазоне значений, границы которого задаются условием (17).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Новицкий Б.Г. Применение акустических колебаний в химико-технологических процессах. – М.: Химия, 1983. – 192 с., ил.
2. Майер В.В. Кумулятивный эффект в простых опытах. – М.: Наука, 1989. – 192 с.
3. Промтов М.А. Пульсационные аппараты роторного типа: теория и практика. – М.: Машиностроение-1, 2001. – 260 с.
4. Акунов В.И. Технология тонкого и сверхтонкого измельчения. – М.: Уч. изд. лит., 1959. – 124 с.
5. Эпштейн Л.А. // Журнал Технической Физики, 1946. – Т. 16. – № 6. – С.695–702.

6. Harvey E.N., Barnes D.K., Mc Elory W.D. et al. //Journal of the American Chemical Society, 1945. – Vol. 67. – P. 156.
7. Козырев С.П. // Доклады АН СССР, 1966. – Т. 170. – № 1. – С. 61–63.
8. Козырев С.П. // Доклады АН СССР, 1968. – Т. 183. – № 3. – С. 568–571.
9. Розенберг Л.Д. Мощные ультразвуковые поля. – М.: Наука, 1968. – 266 с.
10. Ребиндер П.А. Избранные труды. Поверхностные явления в дисперсных системах. Физико-химическая механика. – М.: Наука, 1979. – 384 с.
11. Новицкий Б.Г., Фридман В.М. Стадии раскалывания частиц под действием ударных волн. – Ультразвуковая техника: сборник статей. – М., 1964. – № 5. – С. 52–60.
12. Розенберг Л.Д. // Акустический журнал, 1965. – Т. 11. – № 1. – С. 121.
13. Маргулис М.А. // Акустический журнал, 1976. – Т. 22. – № 2. – С. 261–265.
14. Маргулис М.А. // Акустический журнал, 1976. – Т. 22. – № 4. – С. 558–557.

ПРЕДОБРАБОТКА МИСКАНТУСА КИТАЙСКОГО В УСЛОВИЯХ ГИДРОТЕРМОБАРИЧЕСКОГО ВЗРЫВА В НЕЙТРАЛЬНОЙ СРЕДЕ

С.Н. Цуканов, В.В. Будаева

Учреждение Российской академии наук Институт проблем химико-энергетических технологий
Сибирского отделения РАН (ИПХЭТ СО РАН)

В работе представлены результаты экспериментальных исследований по предобработке мискантуса китайского методом гидротермобарического взрыва. Выявлены закономерности изменения состава полученных жидкой и твердой фаз от условий эксперимента (давление, температура, продолжительность выдержки, модуль).

Ключевые слова: недревесное растительное сырье, мискантус китайский, лигнин, целлюлоза, гидротермобарический взрыв, давление, температура.

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что различные виды предобработки растительного сырья, позволяют облегчить выполнение задачи по разделению на условно чистые компоненты, а также повысить способность холоцеллюлозы к ферментативному гидролизу. Наиболее перспективным видом предобработки различных видов целлюлозосодержащего сырья является гидротермобарический взрыв, вследствие дешевизны и высокой эффективности, экологичности [1].

Кроме того, этот метод позволяет существенно увеличить степень извлечения биологически активных веществ из некоторых

видов растительного сырья и отходов их переработки [2].

Наибольший интерес в качестве объекта исследования вызывает мискантус китайский (Веерник китайский *Miscanthus sinensis* - Anders). В Институте цитологии и генетики СО РАН в результате популяционно-генетических и селекционных исследований была выделена новая форма мискантуса китайского, которая в течение 20 лет ежегодно (начиная с третьего года) дает до 15 т/га сухой биомассы. Кроме того, эта форма показала хорошую морозоустойчивость в условиях Западной Сибири [3].

Целью настоящей работы является исследование влияния условий гидротермоба-

рического взрыва на содержание целлюлозы и лигнина в обработанном мискантусе (твердой фазе), а также сумму сахаров в гидролизате (жидкой фазе).

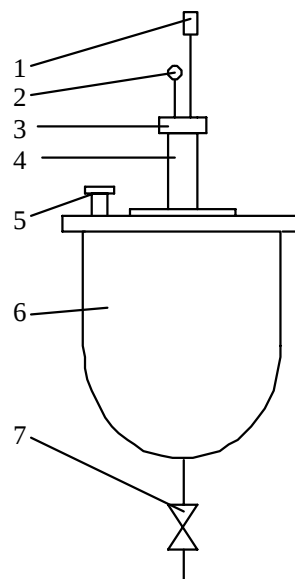
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для проведения экспериментов использовали мискантус китайский (Веерник китайский *Miscanthus sinensis* - Anders) урожая 2008 года, выращенный в ИЦИГ СО РАН в Новосибирской области.

С целью установления оптимальной продолжительности процесса замачивания сырья в воде провели определение смачиваемости. Для этого 15,30 г мискантуса, порезанного с помощью ножниц на кусочки длиной 10-20 мм, помещали в стакан со 150 мл дистиллированной воды на определенное время (8, 12, 16, 20, 24, 48 и 72 ч). По истечении указанного времени содержимое стакана выливали на нержавеющую сетку с размером ячейки 1×1 мм. Через 20 мин набухшее сырье вновь взвешивали. За критерий смачиваемости приняли максимальное количество воды, удерживаемое навеской. Было установлено, что оптимальной является продолжительность 20 ч.

Для установления степени влияния продолжительности замачивания сырья на выход основных компонентов жидкой и твердой фаз проведено два эксперимента, условия которых отличаются только длительностью замачивания – 20 и 200 ч. Сравнение результатов анализа твердой и жидкой фаз, полученных в этих экспериментах, не выявило существенных различий. Все дальнейшие эксперименты проводились с сырьем после замачивания в течение 20-24 часов.

Гидротермобарический взрыв осуществляли в лабораторной установке, схематично изображенной на рис. 1. Контроль за температурой и давлением осуществляли с помощью соответствующих датчиков (1) и (2). Предварительно измельченное (навеска 15,3 г с влажностью 7,2 %) и замоченное в дистиллированной воде сырье, помещали вместе с водой в реактор высокого давления (4), снабженный электрическим нагревательным элементом. После герметизации крышки (3) нагревая РВД, создавали давление, необходимое для разрушения мембраны, установленной в нижней части (4). В качестве мембраны использовали алюминиевую фольгу.



1 – термопреобразователь сопротивления; 2 – датчик давления; 3 – крышка; 4 – реактор высокого давления (РВД); 5 – фланец для сброса избыточного давления с установленной в три слоя нержавеющей сеткой (размер ячейки 1×1 мм); 6 – приемная емкость; 7 – шаровый кран для слива гидролизата

Рисунок 1. Лабораторная установка для проведения гидротермобарической предобработки мискантуса

При разрушении мембраны обработанное сырье (твердая фаза) локализуется в приемной емкости (6) вместимостью 63 л. Его количественно собирали в стакан объемом 1,5–2,0 л. Для этого внутреннюю поверхность (6) обмывали минимальным количеством дистиллированной воды (800–1000 мл). Полученную суспензию через штуцер, установленный в нижней части (6), сливали в стакан и тщательно промывали внутреннюю поверхность штуцера и шарового крана (7).

Полученную таким образом суспензию перемешивали в течение 15 мин (600–750 об/мин) и фильтровали. Все фильтраты (жидкая фаза) соединяли и сливали в мерный цилиндр вместимостью 2,0 л, доводили объем дистиллированной водой до 1500 мл и после тщательного перемешивания и отстаивания в течение 60 мин отбирали пробы для определения плотности (при 20 °С), массовой концентрации (М.к.) сухого остатка, массовой концентрации (М.к.) сахаров методом Бертрона с инверсией [4].

Твердую фазу после сушки при комнатной температуре в течение 3 суток взвешивали, определяли влажность по методике [5], массовые доли в ней лигнина и целлюлозы

ПРЕДОБРАБОТКА МИСКАНТУСА КИТАЙСКОГО В УСЛОВИЯХ ГИДРОТЕРМОБАРИЧЕСКОГО ВЗРЫВА В НЕЙТРАЛЬНОЙ СРЕДЕ

по методикам [6, 7] соответственно в пересчете на абсолютно сухое вещество (а.с.в.).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Химический состав мискантуса китайского: массовая доля целлюлозы в пределах 45–46 %, лигнина 21–22 % (в расчете на а.с.в.).

Характеристики жидкой и твердой фаз в зависимости от давления и температуры приведены в таблице 1, материальный баланс – в таблице 2. Общий дисбаланс рассчитывали следующим образом: суммировали массу растворенных в жидкой фазе веществ и массу полученной твердой фазы (в расчете на а.с.в.), из полученного результата отнимали массу первоначальной массы сырья (в расчете на а.с.в.) – 14,2 г.

Установлено, что при давлении $2,2 \pm 0,05$ МПа исходное сырье претерпевает серьезные изменения: твердая фаза представляет собой волокнистую массу коричневого цвета. Допустимо, что при этом процессе гемицеллюлозы подверглись почти полной деструкции, о чем свидетельствует относительно небольшой (0,52 г) дисбаланс по данным анализа твердой фазы.

С увеличением давления прослеживается четкая зависимость к уменьшению количества твердой фазы (таблица 2), минимальная масса 7,68 г получена при 4,0 МПа. Потери массы при давлении менее 2,3 МПа происходят в основном за счет гидролиза гемицеллюлоз (уменьшается дисбаланс по данным анализа твердой фазы) и деполимеризации части лигнина с образованием низкомолекулярных растворимых в жидкой фазе фрагментов (уменьшение количества лигнина в твердой фазе, полученной при 1,9 и 2,3 МПа).

При давлении более 2,5 МПа свой вклад в потери твердой фазы начинает вносить и гидролиз целлюлозы, что следует из уменьшения ее количества.

Косвенно степень происходящих гидролитических процессов отражает pH жидкой фазы, а именно: более жесткие условия эксперимента приводят к повышению уровня кислотности жидкой фазы.

Повышение давления приводит к росту массовой доли лигнина и целлюлозы в твердой фазе. Однако, если для лигнина эта тенденция сохраняется во всем исследованном диапазоне, то для целлюлозы это верно лишь в интервале 0,5–2,5 МПа, дальнейшее увеличение давления снижает ее массовую долю и

количество. Это отличие объясняется, по-видимому, тем, что целлюлоза подвергается лишь деструкции с образованием растворимых продуктов, в то время как лигнин участвует в процессах реполимеризации, а также конденсации с сахарами. И действительно, количество лигнина в твердой фазе, полученной при давлении более 2,3 МПа больше, чем расчетное ($15,3 \times 0,072 \times 0,22 = 3,12$ г).

Максимальное количество сахаров (2,55 г) обнаруживается в гидролизате в условиях 2,8 МПа, дальнейшее повышение давления до 3,2 МПа приводит к снижению количества сахаров вдвое, а до 3,6 МПа — в 3,7 раза. Рост количества сахаров в жидкой фазе, полученной в условиях 4,0 МПа, является следствием деструкции целлюлозы (об интенсивности этого процесса можно судить по недостатку целлюлозы — около 40 % от расчетного).

Характеристики твердой и жидкой фаз в зависимости от времени выдержки и давления приведены в таблице 3, материальный баланс – в таблице 4.

Как и ожидалось, при увеличении выдержки и давления до некоторого предела количество сахаров в гидролизате повышается, и максимум (1,95 г) наблюдается в условиях 1,5 МПа и продолжительности 900 с (таблица 4). Дальнейшее повышение давления даже при продолжительности 600 с приводит к снижению количества сахаров (1,20 г), по-видимому, вследствие протекания побочных реакций с образованием «псевдолигнина». Это подтверждается большим, чем расчетное, количеством лигнина (~11 %) по результатам анализа твердой фазы.

Обнаружено также увеличение массовых долей лигнина и целлюлозы в твердой фазе по сравнению с полученной в сериях без выдержки при том же давлении. Выдержка в 900 с позволяет существенно снизить давление в РВД (1,5 МПа вместо 2,8–2,9 МПа), получив при этом близкие характеристики жидкой и твердой фаз.

Характеристики жидкой и твердой фаз в зависимости от массового соотношения вода/сырье приведены в таблице 5, материальный баланс – в таблице 6. Эти данные свидетельствуют о том, что модуль не оказывает существенного влияния на характеристики продуктов обработки. Таким образом, при выборе модуля следует руководствоваться соображениями технологического характера.

Таблица 1

Характеристики жидкой и твердой фаз в зависимости от давления и температуры

Давление / температура, МПа/°С	Твердая фаза				Жидкая фаза		
	Масса, г	Влажность, %	Массовая доля целлюлозы, %	Массовая доля лигнина, %	М.к. сахаров с инверсией по методу Бертрана, г/л	М.к. растворенных веществ, %	pH при 20 °С
1	2	3	4	5	6	7	8
0,5/158	14,50	7,6	45,8	21,3	0	0,02	5,8
1,0/180	14,45	7,1	45,8	21,0	0	0,02	5,6
1,4/195	14,00	6,8	47,0	22,7	0	0,04	5,2
1,9/209	12,65	5,6	54,2	22,0	0	0,04	4,9
2,3/217	9,85	6,0	65,6	23,2	0,7	0,32	4,3
2,8/227	9,90	4,9	60,7	33,2	1,7	0,18	4,3
3,2/234	9,19	4,2	60,3	34,9	0,9	0,19	3,7
3,6/241	8,71	4,5	55,0	40,6	0,5	0,13	4,0
4,0/246	7,68	4,3	54,3	40,7	1,0	0,16	3,6

Таблица 2

Материальный баланс для серии экспериментов «Характеристики жидкой и твердой фаз в зависимости от давления и температуры»

Давление/ температура, МПа/°С	Твердая фаза					Жидкая фаза		Дисбаланс общий, г
	Масса, г	Масса воды, г	Масса целлюлозы, г	Масса лигнина, г	Дисбаланс, г	Масса растворенных веществ, г	Суммарная масса сахаров, г	
1	2	3	4	5	6	7	8	9
0,6/158	14,50	1,10	6,64	3,09	– 3,73	0,30	0	– 0,50
1,0/182	14,45	1,02	6,61	3,03	– 3,79	0,30	0	– 0,47
1,4/194	14,00	0,95	6,58	3,18	– 3,29	0,60	0,15	– 0,55
1,9/208	12,65	0,70	6,85	2,47	– 4,18	0,60	0,45	– 1,65
2,3/217	9,85	0,59	6,46	2,28	– 0,52	4,80	1,05	– 0,14
2,8/227	9,90	0,48	6,01	3,28	– 0,13	2,70	2,55	– 2,08
3,2/234	9,19	0,38	5,54	3,21	– 0,06	2,85	1,35	– 2,54
3,6/240	8,71	0,39	4,79	3,54	+0,01	1,95	0,75	– 3,93
4,0/246	7,68	0,33	4,17	3,13	– 0,05	2,40	1,5	– 4,45

Таблица 3

Характеристики жидкой и твердой фаз в зависимости от длительности выдержки и давления

Давление / температура, МПа/°С	Выдержка, с	Твердая фаза				Жидкая фаза		М.к. сахаров с инверсией по методу Бертрана, г/л
		Масса, г	Влажность, %	Массовая доля целлюлозы, %	Массовая доля лигнина, %	Сухой остаток, %	pH при 20 °С	
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1,2/190	600	10,25	6,2	65,0	26,3	0,18	4,0	1,1
1,2/190	900	10,19	5,7	62,5	29,4	0,22	4,1	1,1
1,5/199	600	10,33	6,2	63,7	25,3	0,25	4,3	0,9
1,5/199	900	10,05	6,4	63,0	29,7	0,24	4,0	1,3
1,9/209	600	9,53	5,0	59,5	36,4	0,15	3,7	0,8
1,9/209	900	9,42	5,0	59,5	35,8	0,13	3,7	0,7

ПРЕДОБРАБОТКА МИСКАНТУСА КИТАЙСКОГО В УСЛОВИЯХ ГИДРОТЕРМОБАРИЧЕСКОГО ВЗРЫВА В НЕЙТРАЛЬНОЙ СРЕДЕ

Таблица 4

Материальный баланс для серии экспериментов «Характеристики жидкой и твердой фаз в зависимости от длительности выдержки и давления»

Давление/ Температура, МПа/°С	Время выдержки, с	Твердая фаза					Жидкая фаза		Дисбаланс общий, г
		Масса, г	Масса воды, г	Масса целлюлозы, г	Масса лигнина, г	Дисбаланс, г	Масса растворенных веществ, г	Суммарная масса сахаров, г	
1,2/190	600	10,25	0,64	6,66	2,69	0,26	2,70	1,65	– 1,89
1,2/190	900	10,19	0,58	6,19	2,99	0,43	3,30	1,65	– 1,29
1,5/199	600	10,33	0,64	6,58	2,61	– 0,50	3,75	1,35	– 0,76
1,5/199	900	10,05	0,65	6,33	2,98	– 0,09	3,60	1,95	– 1,20
1,9/209	600	9,53	0,48	5,67	3,47	0,09	2,25	1,20	– 2,90
1,9/209	900	9,42	0,47	5,61	3,38	0,04	1,95	1,05	– 3,30

Таблица 5

Характеристики жидкой и твердой фаз в зависимости от массового соотношения вода/сырье

Давление / температура, МПа/°С	Модуль	Твердая фаза				Жидкая фаза	
		Масса, г	Влажность, %	Массовая доля целлюлозы, %	Массовая доля лигнина, %	Сухой остаток, %	рН при 20 °С
1	2	3	4	5	6	7	8
0,5/ 158	10	14,50	7,6	45,8	21,3	0,02	5,8
0,5/ 158	22	14,15	6,4	45,3	21,5	0,03	6,0
1,0/180	3	14,25	6,5	45,1	22,1	0,03	5,8
1,0/180	10	14,45	7,1	45,8	21,0	0,02	5,6
1,0/180	22	14,18	6,5	45,3	21,5	0,03	5,9
1,4/195	10	14,00	6,8	47,0	22,7	0,04	5,2
1,4/195	22	13,90	6,7	47,1	22,0	0,04	5,1
1,9/209	10	12,65	5,6	54,2	22,0	0,04	4,9
1,9/209	22	12,65	5,4	54,4	21,5	0,04	4,9

Таблица 6

Материальный баланс для серии экспериментов «Характеристики жидкой и твердой фаз в зависимости от массового соотношения вода/сырье»

Давление / температура, МПа/°С	Модуль	Твердая фаза					Жидкая фаза		Дисбаланс общий, г
		Масса, г	Масса воды, г	Масса целлюлозы, г	Масса лигнина, г	Дисбаланс, г	Масса растворенных веществ, г	Суммарная масса сахаров, г	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
0,5/ 158	10	14,50	1,10	6,64	3,09	– 3,67	0,30	—	– 0,50
0,5/ 158	22	14,15	0,91	6,41	3,04	– 3,79	0,45	—	– 0,51
1,0/180	3	14,25	0,93	6,43	3,15	– 3,74	0,45	—	– 0,43
1,0/180	10	14,45	1,03	6,62	3,03	– 3,77	0,30	—	– 0,48
1,0/180	22	14,18	0,92	6,42	3,05	– 3,79	0,45	—	– 0,49
1,4/195	10	14,00	0,95	6,58	3,18	– 3,29	0,60	0,15	– 0,55
1,4/195	22	13,90	0,93	6,55	3,06	– 3,36	0,60	0,15	– 0,63
1,9/209	10	12,65	0,71	6,86	2,78	– 2,30	0,60	0,45	– 1,66
1,9/209	22	12,65	0,68	6,88	2,72	– 2,37	0,60	0,45	– 1,63

ВЫВОДЫ

1. Впервые проведено исследование зависимости массовых долей целлюлозы и лигнина в российском мискантусе после обработки гидротермобарическим взрывом, от условий процесса (давление/температура; время выдержки; модуль).

2. Установлено, что мискантус в режиме гидротермобарического взрыва претерпевает термохимические превращения в лигно-целлюлозный материал с высоким содержанием лигнина.

3. Показано, что сумма сахаров в жидкой фазе зависит от параметров процесса: давления, температуры, времени выдержки. Варьируя модуль, можно получить жидкую фазу с концентрацией сахаров, достаточной для проведения сбраживания.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Синицын А.П., Гусаков А.В., Черноглазов В.М., Биоконверсия лигноцеллюлозных материалов. – М.: Изд-во МГУ, 1995. – С. 38-54.
2. Кузнецов Б.Н. и др. // Химия растительного сырья. – 1998. – № 1. – С. 5-9.
3. Шумный В.К. и др. // Вестник ВОГиС. – 2010. – Том 14, № 1. – С. 122-126.
4. ГОСТ 13192 Вина, виноматериалы и коньяки. Метод определения сахаров, пункт 1. – М.: Издательство стандартов, 1973. – С. 1-7.
5. Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. – М.: Экология, 1991. – С. 72-73.
6. Ермаков А.И. и др. Методы биохимического исследования растений. – Л.: Агропромиздат, 1987. – С. 167-168.
7. Ермаков А.И. и др. Методы биохимического исследования растений. – Л.: Агропромиздат, 1987. – С. 160-161.

ВЛИЯНИЕ ВОДНОЙ ВЫТЯЖКИ ЛЕЧЕБНЫХ РАСТЕНИЙ НА ГРИБЫ РОДА *ALTERNARIA*

М.И. Георгиева-Андреева¹, К.Т. Танова¹, В.В. Будаева²

¹Институт земледелия – г. Шумен, Болгария

²Учреждение Российской академии наук Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения РАН (ИПХЭТ СО РАН)

В статье приведены результаты влияния водной вытяжки лечебных растений (*Urtica dioica*, *Thymus vulgaris*, *Achillea millefolium*) на рост мицелия и прорастание спор патогена *Alternaria*, изолированного с зараженных листьев растения *Stevia rebaudiana* Bertoni. Опыт проведен методом выращивания споровой суспензии на твердых питательных средах с введением водной вытяжки с концентрацией от 0,5 г/100 мл до 2,0 г/100 мл. Определен ингибирующий эффект трех лечебных растений на грибы *Alternaria* – возбудителя болезни – коричневых листьев *Stevia*.

Ключевые слова: грибы – патогены *Alternaria*, лечебные растения (крапива, тимьян и тысячелистник), ингибирующий эффект, мицелий, споры.

ВВЕДЕНИЕ

Stevia rebaudiana Bertoni (стевия) – многолетнее травянистое субтропическое растение, которое было открыто в Южной Америке американским естествоиспытателем Антонио Бертони. Листья растения содержат сладкие вещества, в основном стевиозиды, которые не оказывают влияния на метаболизм сахара крови и содержат минимум калорий.

Научные исследования во многих странах указывают на то, что стевия эффективно регулирует сахар крови, уменьшает давление крови, содержит антибактериальные веществ-

ва [1-3]. Управление по контролю за качеством пищевых продуктов и лекарственных препаратов (FDA) одобрила стевию в качестве пищевой добавки и использование ее людьми с диагнозом диабет и гипогликемия [4]. Стевия является естественным и безопасным подсластителем, который может заменить сахар, в связи с чем она стала особым объектом исследования многих ученых, в том числе и в Болгарии.

При выращивании в Северо-Восточной части Болгарии лечебное растение стевия подвергается в сильной мере нападению грибов рода *Alternaria* (в основном