

УДК 664.8.022.1.035.15

## ЭКСТРАКЦИОННЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА В СУБ- И СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ СОСТОЯНИИ

### EXTRACTION POSSIBILITIES OF CARBON DIOXIDE IN SUB- AND SUPERCRITICAL CONDITION

**Касьянов Г.И.**

доктор технических наук, профессор.  
Кубанский государственный  
технологический университет

**Аннотация.** В статье представлены результаты исследований автора в области газожидкостной экстракции компонентов из сельскохозяйственного сырья. Использование в качестве технологического агента диоксида углерода в суб- и сверхкритическом состоянии позволило решить ряд задач по препаративному разделению химических компонентов растительного сырья, активировать деятельность собственных протеолитических ферментов животного сырья, достичь сверхтонкого измельчения сырья способом газожидкостного взрыва.

**Ключевые слова:** диоксид углерода, CO<sub>2</sub>-экстракция, растительное сырье, биотехнология.

**Kasyanov G.I.**

doctor of technical science, professor.  
Kuban State Technological University

**Annotation.** The results of author's researches in the area of gas-liquid extraction of components from agricultural raw material have been represented in the article. Application of carbon dioxide as technological agent made possible to solve a variety of problems for preparative separation of vegetative raw material chemical components, activate the functioning of own proteolytic enzymes of animal raw material, to reach hyperfine trituration of raw material by means of gas-liquid explosion.

**Keywords:** Carbon Dioxide, CO<sub>2</sub>-extraction, vegetative raw material, biotechnology.

Комплексная переработка 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 газожидкостной обработки сельскохозяйственного сырья для получения высококонцентрированных БАВ. Достижение поставленной цели позволяет определять оптимальные режимные параметры процесса CO<sub>2</sub>-экстракции для аппаратов разной производительности, обеспечивать получение экстракта высокого качества, достигнутого на уровне лабораторных исследований и сократить продолжительность процесса извлечения ценных компонентов из растительного сырья [1–3].

Весомую роль в обсуждаемой области играют экстракционные процессы, среди которых особое место принадлежит диоксиду углерода при суб- и сверхкритических параметрах. Выполненные с участием автора предварительные теоретические и экспериментальные исследования позволили сформулировать основные закономерности газожидкостной обработки сырья [4–6]. Масштабный перенос результатов эксперимента в промышленные условия представляет серьезную научно-исследовательскую и прикладную задачу.

Несмотря на значительное количество публикаций и объектов интеллектуальной собственности в области газожидкостных технологий, в настоящее время не суще-

ствует четких алгоритмов промышленного освоения процессов суб и сверхкритической CO<sub>2</sub>-экстракции, учитывающих взаимосвязи массопереноса в слое экстракционного материала с заданным качеством CO<sub>2</sub>-экстракта [7–9]. Качество большинства CO<sub>2</sub>-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<sub>2</sub>-экстракции ценных компонентов из сырья предусматривает масштабирование полученных данных в промышленных объемах [10–12].

Субкритическая CO<sub>2</sub>-экстракция относится к мягкорегимным процессам пищевой технологии и наиболее полно используется в интервале температур от +5 до +28 °С и давлений насыщенных паров CO<sub>2</sub> от 3,8 до 7,2 МПа. Используя методы системного анализа, сформулирована концепция нового научного направления в области применения в пищевой промышленности CO<sub>2</sub>-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 CO<sub>2</sub>-обработки пищевого сырья.

По результатам исследований разработаны научные основы селективного экстрагирования, поточно-струйной обработки, выявлены механизмы кристаллизации веществ в сложных системах “CO<sub>2</sub>-компонент”, установлены условия появления эффекта “созэкстракции” при взаимодействии растительного сырья с CO<sub>2</sub>-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 CO<sub>2</sub>-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.

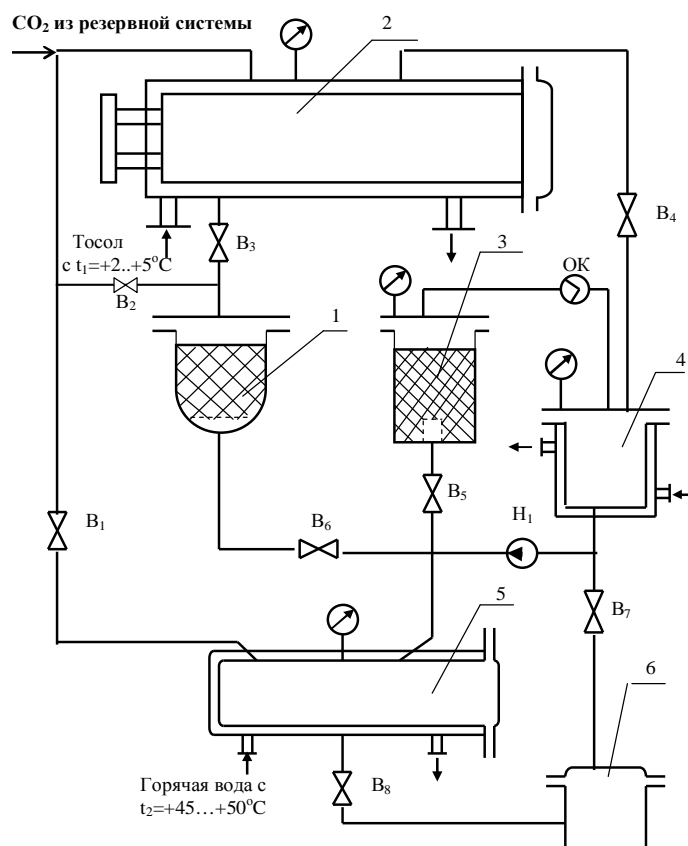
Обоснован способ гомогенизации растительного сырья последовательным изменением давления обработки.

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 CO<sub>2</sub> 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 CO<sub>2</sub> существенно меняет свойства и может использоваться не только как эффективный экстрагент, но и





**Рисунок 2 – 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

**Таблица 1 – Сравнительная оценка результатов субкритической и сверхкритической CO<sub>2</sub>-экстракции**

Подготовка сырья	Способ экстракции	Режим экстракции				Выход экстракта, %
		T, °C	P, МПа	τ, мин	число пульсаций	
Виноградные семена, лепесток 0,2 мм	Докритическая экстракция	20	5,7	102	–	5,0
Виноградные семена	Докритическая экстракция в пульсирующем режиме	20	5,7	50	(через 15 мин)	6,5
Виноградные семена	Сверхкритическая экстракция	40	20,0	35	–	8,2
Виноградные семена	Сверхкритическая экстракция	60	35,0	35	–	11,3
Свежие листья шпината	Экстракция (снятие кутикулярного слоя)	20	5,7	5	–	0,03
Свежие листья шпината	Экстракция (снятие кутикулярного слоя)	40	20,0	5	–	0,08

В таблице 2 дана экономическая оценка способов CO<sub>2</sub>-обработки сырья в технологических процессах. Экономический эффект приведен в тыс. руб на 1 тонну продукции (в ценах на 01.01.2013).

**Отраслевые научные и прикладные исследования:  
Производство, переработка и хранение сельскохозяйственной продукции**

**Таблица 2 – Экономическая оценка способов CO<sub>2</sub>-обработки сырья в технологических процессах**

Способы CO <sub>2</sub> -обработки сырья	Сущность эффекта экономии	Экономический эффект
Безнасосное транспортирование пищевых сред	Снижение инвестиционных затрат на оборудование в 2 раза. Улучшение качества продукции	0,1
Гомогенизация продуктов детского питания способом «взрыва»	Снижение инвестиционных затрат на оборудование в 1,5 раза	0,5
Детартация виноградного сока	Повышение производительности труда за счет сокращения цикла выпадения винного камня с 3 мес. до 15 мин.	0,3
Замораживание с использованием СГДУ	Повышение рентабельности производства за счет исключения из системы скороморозильного аппарата	0,6
Интенсификация сушки за счет смыва кутикулярного слоя	Уменьшение издержек производства при снижении производительности сушки в 1,2-1,5 раза. Получение натуральных растительных восков.	0,8
Концентрирование пищевых сред	Снижение инвестиционных затрат при исключении из схемы вакуум-выпарного аппарата	0,5
Мойка сырья в сатурированной воде	Повышение производительности труда при ускорении процесса мойки в 1,5-1,7 раза	0,1
Охлаждение сырья «сухим» снегом	Уменьшение потерь сырья при транспортировке. Снижение убыли массы земляники с 4 до 2,1 % после 24 ч хранения.	1,2
«Холодная» стерилизация	Снижение энергозатрат при исключении из схемы пастеризатора. Сохранение ценных компонентов	1,5
Экстрагирование веществ из сырья CO <sub>2</sub> в субкритическом состоянии	Увеличение прибыли за счет получения экстрактов высокого качества	60,0
Экстрагирование сверхкритическое	Увеличение выпуска продукции в 1,7–2,0 раза	90,0
Экстрагирование веществ из шрота сатурированной водой	Увеличение прибыли при получении дополнительного продукта из ранее неиспользованного шрота	6,5

Как видно из данных таблицы 2 наибольший экономический эффект достигается в случае использования сверхкритического диоксида углерода для извлечения ценных компонентов из растительного сырья.

Под руководством и с участием автора проведены полномасштабные химико-биологические исследования более 100 видов отечественного и импортного плодово-овощного, 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 CO<sub>2</sub>-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 pH мяса на 1,5–2,0 единицы. При смещении pH в кислую или щелочную сторону от изоэлектрической точки, набухаемость коллагена резко увеличивается. Обработка мяса в среде сжатого CO<sub>2</sub> приводит к насыщению мяса газом по всему объему. CO<sub>2</sub> взаимодействует с водой с образованием слабой угольной кислоты, которая, являясь нестойкой, обратимо диссоциирует, но в целом приводит к смещению pH 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 “СО<sub>2</sub>-компонент”, что позволило разработать технологию удаления винного камня из виноградного сока и виноматериалов; условия появления эффекта “соэкстракции” при взаимодействии растительного сырья с растворителями.

Выявлены условия формирования охлажденного гидроаэрозоля, получения “сухого снега” в системе “СО<sub>2</sub>-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 СО<sub>2</sub> – 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 СО<sub>2</sub>-обработки последовательного изменения давления от 4,3 МПа до давления 0,3 МПа, а также о влиянии СО<sub>2</sub>-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 СО<sub>2</sub>-технологиями.

Созданы не имеющие аналогов за рубежом технологические процессы и оборудование для СО<sub>2</sub>-обработки сырья растительного и животного происхождения, использование которых на многочисленных предприятиях в Российской Федерации и странах ближнего зарубежья позволило:

- осуществить СО<sub>2</sub>-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, сатурирования воды и др.;

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

- обеспечивать технологическое охлаждения 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 СО<sub>2</sub>-экстрактов, их композиций и биологически активных веществ;

- освоить производство напитков из молочной сыворотки, фруктовых квасов и других жидких продуктов на основе полученных СО<sub>2</sub>-экстрактов;

- освоить в производствах мясных, рыбоовощных и рыбных консервов использование полученных СО<sub>2</sub>-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 CO<sub>2</sub>-технологий;
- обобщенные подходы к использованию результатов научных исследований и опытно-промышленных испытаний, химико-физическим и биологическим анализам продукции, полученной с использованием CO<sub>2</sub>-технологий, для синтезирования новых высоких технологий применительно к новому ассортименту сырья.

### **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

Многолетние широкомасштабные и многоплановые научные исследования, проектно-конструкторские и опытно-промышленные разработки, выполненные под руководством автора, обеспечили достижение важнейших результатов в области CO<sub>2</sub>-экстрагирования ценных компонентов из сырья. Используя методы системного анализа, сформулирована концепция нового научного направления – единой системы применения диоксида углерода в отраслях пищевой промышленности для создания принципиально новых высоких технологий CO<sub>2</sub>-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 CO<sub>2</sub>-обработки.

### **Литература:**

1. Касьянов Г.И. Технологические основы CO<sub>2</sub>-обработки растительного сырья. – М. : Россельхозакадемия, 1994. – 132 с.
2. Силинская С.М., Касьянов Г.И. Технология переработки каротинсодержащего растительного сырья методами газожидкостной экстракции. – Краснодар : КНИИХП, 2005. – 147 с.
3. Касьянов Г.И., Деревенко В.В., Соболев Э.М. Достижения объединенной научной школы «Электрофизические, газожидкостные и нанобиотехнологические способы обработки растительного и животного сырья // Известия вузов. Пищевая технология. – 2012. – № 2–3. – С. 113–117.
4. Касьянов Г.И., Герасимова Н.Ю. Обработка растительного сырья методами суб- и сверхкритической CO<sub>2</sub>-экстракции // Консервное производство. – 2012. – № 1. – С. 20–23.
5. Касьянов Г.И. Газожидкостные и электромагнитные способы обработки животного сырья // Известия вузов. Пищевая технология. – 2012. – № 1. – С. 37–39.
6. Касьянов Г.И., Боковикова Т.Н., Тарасов В.Е. Диоксид углерода: производство и применение. – Краснодар : Экоинвест, 2010. – 171 с.
7. Касьянов Г.И. CO<sub>2</sub>-экстракты. Производство и применение / Под ред. проф. Щербакова В.Г. – Краснодар : Экоинвест, 2010. – 176 с.
8. Касьянов Г.И., Коробицын В.С. Извлечение ценных компонентов из растительного сырья методами до- и сверхкритической CO<sub>2</sub>-экстракции. – Краснодар : КубГТУ, Изд. Дом-Юг, 2010. – 132 с.
9. Стасьева О.Н., Латин Н.Н., Касьянов Г.И. CO<sub>2</sub>-экстракты Компании Караван – новый класс натуральных пищевых добавок. – Краснодар : КНИИХП, 2011. – 324 с.
10. Патент РФ № 2058349 МПК: С 09 В 61/00. Способ производства красителя из шелухи лука / Квасенков О.И., Касьянов Г.И. 1996 Дата регистрации: 22.07.1993 Цит. в РИНЦ: 29.
11. Патент РФ на полезную модель № 131985. МПК В 01 D 11/00. Установка для газожидкостной экстракции растительного сырья / Касьянов Г.И., Коробицын В.С., Рохмань С.В. Заявка № 2013107286/05, Заявлено 19.02.2013. Опублик. 10.09.2013.

12. Франко Е.П., Касьянов Г.И. CO<sub>2</sub>-экстракция семян дыни // Известия вузов. Пищевая технология. – 2010. – № 2–3. – С. 121–122.

**References:**

1. Kasyanov G.I. Technological base of vegetative raw material CO<sub>2</sub>-treatment. – M. : Russian Agricultural Academy, 1994. – 132 p.
2. Silinskaya S.M., Kasyanov G.I. Innovational technologies of production and application of sub- and supercritical CO<sub>2</sub>-extracts from vegetative raw material. – Krasnodar : Ecoinvest, 2013. – 164 p.
3. Kasyanov G.I., Derevenko V.V., Sobolev E.M. Achievements of united scientific school «Electrophysical, gas-liquid and nanobiotechnological methods of vegetative and animal raw material treatment» // Izvestiya vuzov. Food technology. – 2012. – № 2-3. – P. 113–117.
4. Kasyanov G.I., Gerasimova N.Y. Treatment of vegetative raw material by methods of sub- and supercritical CO<sub>2</sub>-extraction // Canning manufacture. – 2012. – № 1. – P. 20–23.
5. Kasyanov G.I. Gas-liquid and electromagnetic methods of animal raw material treatment // Izvestiya vuzov. Food Technology. – 2012. – № 1. – P. 37–39.
6. Kasyanov G.I., Bokovikova T.N., Tarasov V.E. Carbon Dioxide: Production and application. – Krasnodar : Ecoinvest, 2010. – 171 p.
7. Kasyanov G.I. CO<sub>2</sub>-extracts. Production and application. Under the editorship of professor Sherbakov V.G. – Krasnodar : Ecoinvest, 2010. – 176 p.
8. Kasyanov G.I., Korobitsyn V.S. Extraction of valuable components from vegetative raw material by methods of sub- and supercritical CO<sub>2</sub>-extraction. – Krasnodar : KubSTU, Publishing House-Yug, 2010. – 132 p.
9. Stasyeva O.N., Latin N.N., Kasyanov G.I. CO<sub>2</sub>-extracts of Karavan Company – new class of natural food ingredients. – Krasnodar : KRIAPSP, 2011. – 324 p.
10. Patent RF N 2058349 MPK: C 09 B 61/00. Method of dye agent production from onion husk / Kvasenkov O.I., Kasyanov G.I. 1996 Date of registration: 22.07.1993 Quot. In RINC: 29.
11. Patent RF for effective model N 131985. MPK B 01 D 11/00. Installation for gas-liquid extraction of vegetative raw material / Kasyanov G.I., Korobitsyn V.S., Rohman S.V. Application N 2013107286/05, Applied 19.02.2013. Published 10.09.2013.
12. Franko E.P., Kasyanov G.I. CO<sub>2</sub>-extraction of melon seeds // Izvestiya vuzov. Food Technology, N 2–3, 2010. – С. 121–122.