



ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ

УДК 664.23.036/057

В.В. Аксёнов, Е.Г. Порсеев

ДЕПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ПОЛИСАХАРИДОВ ПРИ КОМПЛЕКСНОМ ХИМИЧЕСКОМ, ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКОМ И ГИДРОДИНАМИЧЕСКОМ ВОЗДЕЙСТВИИХ. СООБЩЕНИЕ 1. УДАРНО-ДЕСТРУКТИВНАЯ МОДЕЛЬ ПРОЦЕССА ГИДРОЛИЗА ПОЛИСАХАРИДОВ

Приведены теоретические выкладки по зависимости скорости деполимеризации биополимеров, входящих в состав крахмала, молекул амилозы и амилопектина, от интенсивности гидродинамических воздействий. Предложена ударно-деструктивная модель процессов гидролиза биополимеров, которая является функцией нескольких переменных.

Скорость деполимеризации по этой модели зависит главным образом от температуры среды, размера молекул биополимеров и интенсивности гидродинамических воздействий.

Ключевые слова: полисахариды, крахмал, гидродинамические воздействия, гидролиз амилозы и амилопектина, деполимеризация полисахаридов.

V.V. Aksenov, E.G. Porsev

DEPOLYMERIZATION OF POLYSACCHARIDES IN THE INTEGRATED CHEMICAL, ELECTROPHYSICAL AND HYDRODYNAMIC IMPACT. MESSAGE 1. IMPACT-DESTRUCTIVE MODEL OF THE POLYSACCHARIDE HYDROLYSIS PROCESS

The theoretical study of the depolymerization rate dependence of the biopolymers – being the components of starch - amylose and amylopectin molecules – on the intensity of hydrodynamic impact is given. The impact-destructive model of the biopolymer hydrolysis processes, which is the function of several variables, is suggested.

According to this model, the depolymerization rate mainly depends on the environment temperature, the biopolymer molecule size and the hydrodynamic impact intensity.

Key words: polysaccharides, starch, hydrodynamic impacts, hydrolysis of amylose and amylopectin, polysaccharide depolymerization.

Традиционные способы гидролиза нативных крахмалов обычно проводятся в присутствии сильных минеральных кислот или под действием амилолитических ферментных препаратов в кислой среде [1–4]. При этом ухудшается качество конечной продукции и снижается ее выход, имеются значительные материальные и производственные затраты. Такая продукция и используемые технологии не являются экологически безопасными.

На наш взгляд, до настоящего времени уделяется недостаточно внимания вопросам интенсификации процессов деградации различных биополимеров, в том числе и крахмалов, путем воздействия на них электрофизическими, гидродинамическими и другими видами обработки, которые в последнее время получили распространение в различных химических технологиях [5–8].

Использование разнообразных физических воздействий позволяет в значительной степени ускорять биохимические реакции и получать результаты, не достижимые при применении традиционных технологий [6–14].

Интенсификация производственных процессов с помощью физических и биохимических воздействий направлена на повышение их экономической эффективности в результате целенаправленного влияния на производительность оборудования, сокращение трудовых, материальных и энергетических затрат, улучшение показателей качества продукции.

Физические воздействия: механические, гидродинамические, акустические, электромагнитные и другие, с точки зрения термодинамики, являются энергетическими, приводящими к изменению свойств и состояния систем. В связи с этим задачи, решаемые в процессе интенсификации, можно рассматривать как аналог задач оптимального управления.

Типичными целевыми функциями интенсификации биохимических процессов при физических воздействиях являются:

- сокращение продолжительности лимитирующих стадий процесса;
- сокращение энергозатрат;
- увеличение производительности и КПД технических средств;
- улучшение качества продукции;
- получение продукции с составом и свойствами, не достижимыми при использовании традиционных технологий;
- уменьшение габаритов аппаратов и их числа, расхода материалов на их изготовление;
- экономия сырья и реагентов;
- исключение отдельных технологических операций;
- возможность проведения принципиально новых процессов;
- улучшение экономических и эргономических характеристик оборудования;
- ведение непрерывных процессов.

Биоконверсия крахмалов связана с различными структурно-механическими и биохимическими преобразованиями. При этом используются различные машины и аппараты, на предварительном этапе – грубый и тонкий помол сырья, на основном этапе – смесители, нагреватели, ферментеры с механическим способом перемешивания и др. По нашему предположению, процессы, происходящие в гидроакустическом диспергаторе, генерирующем гидродинамические волны, могут заменить используемые в настоящее время методы обработки и упростить набор технологических операций, применяемых для переработки крахмалосодержащего сырья, что приведет к снижению времени биоконверсии крахмалов, уменьшению металлоемкости технологического оборудования путем исключения некоторых технологических операций.

В мировой практике встречаются сведения о применении роторно-пульсационных гидроакустических аппаратов в химико-фармацевтической промышленности для ускорения химических реакций [6,7]. В пищевой промышленности гомогенизаторы широко используются для получения майонезов, для гомогенизации сливочного масла, плавленого сыра, молока и молочных продуктов [8]. Также они используются в лакокрасочной промышленности для получения широкого ассортимента красок, лаков и т.п. и в текстильной промышленности для текстурирования нитей [9].

Анализ проблемной ситуации позволяет сделать вывод, что при создании моделей комплексного влияния различных видов воздействий на процессы деполимеризации полисахаридов трудно построить одну адекватную модель, основанную только на физической или химической гипотезах.

В связи с этим предположением, на наш взгляд, механизм деполимеризации полисахаридов в условиях физических и химических воздействий можно рассматривать с различных позиций. Наиболее вероятными являются следующие модели:

- ударно-деструктивная модель;
- электрокинетическая (коллоидная) модель;
- каталитическая модель;
- молекулярно-кинетическая модель и др.

Ударно-деструктивная (кавитационно-механическая) модель скорости деполимеризации может быть построена в предположении, что при кавитационном течении жидкости или интерференционных явлениях при наложении акустического поля имеет место явление схлопывания (коллапса) кавитационных пузырьков (каверн), при котором возникают кавитационные эффекты [15]. В кавитационной области возникают мощные гидродинамические возмущения в виде сильных импульсов сжатия (микроударных волн) и микропотоков – кавитационных струек, порождаемых термодинамически неустойчивыми паро-газовыми пузырьками в момент аннигиляции. Кроме того, схлопывание кавитационных каверн сопровождается сильным локальным разогревом окружающей среды, а также выделением газа, содержащего атомарную и ионизированную компоненты. В результате воздействия всех этих факторов кавитации вещество в кавитационной области подвергается ин-

тенсивным разрушениям. Образование кавитации значительно облегчается при наличии в исследуемой жидкости зародышевых газовых пузырьков [16] или микрочастиц, создающих акустическую «тень».

По представлениям других исследователей [16], химические процессы деполимеризации могут быть вызваны механическими силами, развивающимися в результате совпадения собственной частоты пульсаций газовых пузырьков в жидкости с частотой применяемого ультразвука (кавитационно-резонансная теория). К этой теории примыкают высказывания, касающиеся природы ультразвуковых химических процессов [16]. Ряд исследователей учитывают возможность выделения большого количества теплоты в резонирующих пузырьках газа [17].

Ударно-деструктивная модель основана на гипотезе волн де Бройля и резонансе волновых свойств частиц крахмала и гидродинамических волн вынуждающих колебаний (продольных волн) в растворе, содержащем молекулы полисахарида (крахмал). При этом длина волны, связанная с движущейся частицей вещества:

$$\lambda = \frac{h}{mV} = \frac{h}{p}, \quad (1)$$

где h – постоянная Планка [19], $h=6,625 \cdot 10^{-34}$ Дж*с;

m – масса движущейся частицы, кг;

V – скорость движущейся частицы, м/с.

Принимаем $V = 1497$ м/с [19] и массы молекул для крахмала $m_k \Rightarrow 1000000$ а.е.м. [18]. 1 а.е.м. = $1,66057 \cdot 10^{-27}$ кг [19].

Отсюда

$$\lambda_k = \frac{6,625 \times 10^{-34}}{10^6 \times 1,66057 \times 10^{-27} \times 1497} = 0,0027 \times 10^{-13}, \text{ м.}$$

Результат говорит о том, что волновые свойства у больших молекул не должны проявляться, так как длины волн де Бройля оказываются исчезающе малы.

В то же время длина акустической волны при скорости звука в воде $V=1497$ м/с.

$$\lambda = \frac{2\pi}{k} = VT = \frac{V}{\nu}, \quad (2)$$

где $T = 2\pi / \omega$ – период волны;

$\nu = 1/T$ – частота волны.

$$\lambda = VT = \frac{V2\pi}{\omega} = \frac{V}{\nu} = \frac{1497}{\nu}.$$

Задаваясь частотой продольной волны, определяемой 1-й гармоникой вынуждаемых гидродинамических колебаний $\nu = 100-20000$ Гц, можем установить необходимую частоту, пользуясь правилом четверть-волнового отрезка:

$$\Delta P_{\max} \text{ при } \frac{1}{4\lambda} \approx L_k. \quad (3)$$

Грубая оценка размеров молекул крахмала дает величины порядка

$$L_k \cong 10 - 100 \times 10^{-6}, \text{ м,}$$

$$\nu = \frac{1497}{\lambda} = \frac{1497 \times 4L_k}{1}, \quad (4)$$

$$\nu_k = \frac{1497 \times 4 \times 100 \times 10^{-6}}{1} = 0,6 \text{ Гц}.$$

Таким образом, расчет дает реальные величины слышимого диапазона для кратных частот, то есть для гармоник высшего порядка.

Деполимеризующее действие ультразвуковых волн на растворы крахмала, гуммиарабика и других высокомолекулярных соединений было установлено Суалаем еще в 1933 г. [16]. Деградация названных соединений сопровождалась уменьшением вязкости исследуемых растворов, т.е. в результате воздействия ультразвуковых волн на коллоидные растворы имело место явление тиксотропии, протекающее изотермически [16]. Выявлено, что при длительном облучении ультразвуковыми волнами растворов макромолекул наблюдается стойкое необратимое снижение вязкости, свидетельствующее о расщеплении исследуемых молекулярных структур, вызванном разрывом валентных связей.

С целью объяснения возникновения деполимеризующего эффекта ультразвуковых волн можно рассматривать два идеализированных случая:

- 1) длинноцепная молекула в растворе жестко закреплена;
- 2) длинноцепная молекула свободно перемещается в растворе.

Для анализа поведения крахмала и других полисахаридов в поле ультразвуковых волн необходимо представить молекулу в виде свободной от сил трения длинной нити, к которой на равном расстоянии друг от друга прикреплены отдельные «шарики» – молекулы (амилозы и амилопектина), размеры которых приведены в монографии [18].

Для оценки масштаба сил, разрывающих молекулярные связи, можно принять диаметр «шариков», равным 0,5 нм (для амилозы).

При жестко фиксированном состоянии макромолекулы в поле ультразвуковых волн должны возникать силы трения между быстро движущимися молекулами растворителя и этими макромолекулами. Возникающие в данном случае силы трения могут быть вычислены по формуле Стокса:

$$f_0 = p_n \cdot 6\pi \cdot r \cdot \eta \cdot V_s, \quad (5)$$

где η – вязкость растворителя; для воды при $t=20^\circ\text{C}$ $\eta_{20}=1,0019$ см/с;

r – радиус амилозного кольца – внешний радиус $10,5 \cdot 10^{-8}$ см;
внутренний радиус – $0,5 \cdot 10^{-7}$ см;

V_s – максимальная скорость молекул растворителя, с которой они движутся в результате сообщаемых им больших ускорений в поле ультразвуковых волн;

p_n – число звеньев, составляющих макромолекулу.

По экспериментальным данным ряда исследователей [16]:

$V_s = 50$ см·с⁻¹; $r = 3 \text{ \AA} = 3 \cdot 10$ нм; $\eta_{50} = 0,5477$ см/с [19],

диаметр молекулы глюкозы = 0,94 нм, $m_{gl} = 180$ а.е.

m_{am} молекулы амилозы 50000...2000000 а.е.

Количество молекул глюкозы в амилозе (P_n) $\approx 300 - 11111$, таким образом, для деполимеризации амилозы силы трения имеют следующие значения:

$$\begin{aligned} \text{при } t=+20^{\circ}\text{C} \quad & \begin{cases} f'_0=300 \cdot 6 \cdot 3,14 \cdot 10,5 \cdot 10^{-8} \cdot 1,0019 \cdot 50=297,34 \cdot 10^{-4} \text{ дин}=297,34 \cdot 10^{-9} \text{ Н}; \\ f''_0=11111 \cdot 6 \cdot 3,14 \cdot 10,5 \cdot 10^{-8} \cdot 1,0019 \cdot 50=11012,8 \cdot 10^{-4} \text{ дин}; \end{cases} \\ \text{при } t=+50^{\circ}\text{C} \quad & \begin{cases} f'_0=300 \cdot 6 \cdot 3,14 \cdot 10,5 \cdot 10^{-8} \cdot 0,5477=162,54 \text{ дин}; \\ f''_0=11111 \cdot 6 \cdot 3,14 \cdot 10,5 \cdot 10^{-8} \cdot 0,5477 \cdot 50=6020,3 \text{ дин}. \end{cases} \end{aligned}$$

Такая величина f_0 , по данным Баера [20], является достаточной, чтобы осуществить разрыв связи С-С в молекулах амилозы и амилопектина.

Очевидно, что этот параметр – величина силы, разрывающей межмолекулярные связи, напрямую влияет на скорость реакции деполимеризации:

$$\frac{dx}{dt} = k(p_i - p_e), \quad (6)$$

где x – число химических связей, подвергшихся распаду в единице объема за данный промежуток времени обработки в гидродинамическом поле;

dx/dt – скорость деполимеризации;

p_i – степень полимеризации длинноцепной молекулы в данный момент времени t ;

p_e – предельная степень полимеризации макромолекулы, не подвергающейся уже дальнейшему распаду под действием гидродинамической и гидроакустической кавитации;

k – эмпирический коэффициент, зависящий прежде всего от силы Стокса.

Таким образом, скорость деполимеризации при гидродинамической и гидроакустической (ультразвуковой) кавитации является функцией многих переменных:

$$\frac{dx}{dt} = f(p_i, p_e, p_n, r, \eta, V_s, T, \nu), \quad (7)$$

где T – температура растворителя;

η – вязкость растворителя (воды);

ν – частота акустических колебаний.

Следовательно, скорость деполимеризации амилозы и амилопектина в условиях гидродинамических воздействий зависит от размеров гидролизующих молекул и типа связи в молекуле, вязкости среды, активности молекул воды как гидролизующего агента, температуры среды, в которой идет процесс.

На наш взгляд, наиболее значимыми факторами являются активность молекул воды, частота акустических колебаний и температура процесса.

Литература

1. Технология крахмала и крахмалопродуктов / под ред. Н.Н. Трегубова. – М.: Легкая и пищевая промышленность, 1981. – С.330–338.
2. Смирнов В.А. К 170-летию открытия кислотного гидролиза крахмала // Сахарная промышленность. – 1982. – №3. – С.47–48.
3. Крахмал и крахмалопродукты / под ред. Н.Г. Гулюка. – М.: Агропромиздат, 1985. – 279 с.
4. Ладур Т.А., Бородин З.М., Карпенко Р.М. Ферментативный гидролиз крахмала – важный резерв повышения эффективности производства крахмалопродуктов // Сахарная промышленность. – 1983. – №9. – С. 37–38.

5. Кардышев Г.А. Физические методы интенсификации процессов химической технологии. – М.: Химия, 1990. – 208 с.
6. Балабудкин М.А. Роторно-пульсационные аппараты в химико-фармацевтической промышленности. – М.: Медицина, 1983. – С. 160.
7. Новицкий Б.Г. Применение акустических колебаний в химико-технологических процессах. – М.: Химия, 1983. – 191 с.
8. Фиалкова Е.А. Гомогенизация. Новый взгляд: моногр.-справ. – СПб.: Гиорд, 2006. – 392 с.
9. Научные основы химической технологии углеводов: моногр. / Е.В. Парфенюк, О.И. Давыдова, И.В. Терехова [и др.]. – М.: ЛКИ, 2008. – С.351–399.
10. Калинина О.А., Леденев В.П., Крикунова Л.Н. Разработка высокоэффективной, малоотходной технологии этанола из зерна ржи на основе механокавитационной обработки. I. Стадия приготовления замеса // Хранение и переработка сельхозсырья. – 2002. – №6. – С.35–40.
11. Поляков В.А., Леденев В.П., Калинина О.А. Разработка высокоэффективной, малоотходной технологии производства этанола из зерна ржи на основе механокавитационной обработки. II. Оптимизация процесса получения концентрированного замеса из зерна ржи // Хранение и переработка сельхозсырья. – 2002. – №7. – С.34–37.
12. Аксенов В.В. Системный подход к интенсификации процессов биоконверсии нативных крахмалов и крахмалосодержащего сырья. Сообщение II. Проведение биоконверсии нативных крахмалов в электроактивированных водных растворах // Вестн. КрасГАУ. – Красноярск, 2008. – № 10. – С.18–20.
13. Aksyonov V.V. Preconditioning of native starches by electronic jet // Materials of XVI International starch convention Cracow – Moscow. – Cracow, 2008. – P.106.
14. Аксенов В.В. Системный подход к интенсификации процессов биоконверсии нативных крахмалов и крахмалосодержащего сырья. Сообщение III. Проведение ферментативной биоконверсии зернового крахмалосодержащего сырья в условиях гидродинамических воздействий // Вестн. КрасГАУ. – Красноярск, 2009. – № 1. – С.26–28.
15. Голямина И.П. Ультразвук. Маленькая энциклопедия. – М.: Советская энцикл., 1979. – 400 с.
16. Эльпинер И.Е. О химическом действии ультразвуковых волн на макромолекулы // Успехи химии. – Т.29. – Вып.1. – С.3–22.
17. Porsev E.G., Resepin A.J. Energy conversion process in cavitation heat generators // Korus-2005: the 9th Russian-Korean International Symposium on Science and Technology. – 2005. – Vol. 1. – P.368–371.
18. Аксенов В.В. Биотехнологические основы глубокой переработки зернового крахмалосодержащего сырья / Рос. акад. с.-х. наук СО; ГНУ СибНИИ перераб. с.-х. продукции. – Новосибирск, 2010. – 168 с.
19. Кикоин И.К. Таблицы физических величин: справ. – М.: Атомиздат, 1976. – 1008 с.
20. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии: учеб. для вузов. – Л.: Химия, 1984. – 368 с.

