

Интенсификация процессов экстракции полисахаридов из растительного сырья под действием электрического тока

А. П. Малюшевская^{а*}, В. Н. Цуркин^а, А. В. Иванов^а, А. Н. Ющишина^б

^аИнститут импульсных процессов и технологий НАН Украины,
г. Николаев, 54018, Украина

^бНиколаевский национальный университет им. В.А. Сухомлинского,
г. Николаев, 54030, Украина
*e-mail: ninutsa@ukr.net

Поступила в редакцию 24.02.2021

После доработки 30.03.2021

Принята к публикации 31.03.2021

Представлены результаты исследований по интенсификации процессов экстракции водорастворимых полисахаридов из растительного сырья – иссопа лекарственного (*Hyssopus officinalis* L.) под действием электрического тока. Изучено влияние постоянного, переменного и импульсного электрического тока на степень извлечения полисахаридов по сравнению с традиционным фармакопейным способом. Показано, что энергозатраты на процесс экстракции, интенсифицированный импульсным электрическим током, существенно меньше по сравнению с экстракцией путем конвекционного нагрева. При этом использование электрического тока позволяет снизить предельную температуру обработки с 70 до 40 °С, что даст возможность в дальнейшем получить не только водные, но и водно-спиртовые и спиртовые экстракты, а следовательно, осуществить извлечение нерастворимых в воде биологически активных веществ.

Ключевые слова: растительное сырье, экстракция, полисахариды, импульсная кондукционная электротоксовая обработка

УДК 66.061.3:53.097:53.098

<https://doi.org/10.52577/eom.2021.57.5.66>

ВВЕДЕНИЕ

Извлекаемые из растений биологически активные вещества имеют большой потенциал для использования в фармакологии (например, галеновые препараты), косметологии (ароматические масла и различные сложные экстракты), пищевой промышленности (натуральные красители, сахарозаменители и т.д.). Но существующие методы их извлечения несовершенны и не позволяют эффективно, безопасно и рационально экстрагировать целевые компоненты, поэтому необходимо разрабатывать новые интенсивные подходы к экстракции. Экстракция является многостадийным массообменным процессом, заключающимся в диффузии растворителя в поры твердого тела, растворении извлекаемых веществ, диффузии экстрагируемых веществ в капиллярах твердого тела к поверхности раздела фаз и массопередаче экстрагируемых веществ в экстрагент (растворитель). Скорость этого процесса традиционно увеличивают повышением температуры и диспергированием фаз, таким образом, процесс становится теплообменным. Перспективным способом его интенсификации является воздействие на систему «экстрагент – растительное сырье» электромагнитных полей различной

интенсивности и конфигурации. Цель такой интенсификации – повышение скорости процесса экстракции, увеличение полноты извлечения целевых веществ, снижение энергетических затрат, обеспечение сохранности биоактивных компонентов. Это позволит, с одной стороны, снизить остроту проблемы хранения с поддержанием качества растительного сырья при складировании, рационально загружать промышленные мощности пищевой или фармацевтической промышленности, с другой стороны, уменьшить затраты энергоносителей для таких производств и приблизиться к технологиям устойчивого развития. Но, как известно, функциональные возможности электроконтактной обработки органических и неорганических материалов определяются характеристиками тока, а также параметрами электромагнитного поля, которое генерируется в объекте обработки [1, 2]. Возможными резервами повышения эффективности технологий экстрагирования биологически активных веществ из растительного сырья являются новые принципы формирования в объекте обработки электромагнитного поля, обладающего активным термосиловым воздействием на процессы экстракции.

Выполненные в данной работе исследования были ограничены изучением процессов экстракции только полисахаридов при обработке кондукционным электрическим током иссопа лекарственного (*Hyssopus officinalis* L.). Безусловно, такое ограничение не претендует на абсолютную универсальность описанной в работе новации. Мы исходим из предположения, что ее физический принцип способен интенсифицировать экстракцию биологически активных веществ из широкого круга растений.

Цель настоящего исследования – экстрагирование полисахаридов из иссопа в водную среду в условиях воздействия электромагнитных полей и развитие электротокowego метода воздействия на физико-химические системы.

СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ПРОБЛЕМЫ

Природные полисахариды – это высокомолекулярные углеводы (продукты биосинтеза моносахаридов), макромолекулы которых образуются из моносахаридных единиц, соединенных между собой гликозидными связями. Применение полисахаридов и их производных очень разнообразно. Производство многих из них (целлюлоза и ее производные, крахмал, хитин и хитозан, альгиновые кислоты, пектины, агар и т.д.) является обычно крупнотоннажным. Полисахариды используются для создания волокон и пленок, для получения различных композиционных материалов, включая биомедицинские (сорбенты и флокулянты биологически активных веществ, трансдермальные системы и т.д.). Они применяются в ферментации, пищевой, косметической и фармацевтической промышленности (как вспомогательные материалы для создания разных лекарственных форм, наполнители таблеток, оболочки микрокапсул). Особое внимание в последние годы полисахариды привлекают как собственно лекарства. Полисахариды растительного и животного происхождения обладают антибиотическим, противовирусным, противоопухолевым, антисклеротическим и другими лекарственными свойствами. Методы выделения полисахаридов из природного сырья весьма разнообразны, и описать стандартную процедуру невозможно, но существует ряд общих требований и подходов. Выбранный способ извлечения должен отвечать двум основным требованиям: (а) он должен сопровождаться минимально возможными затратами ресурсов на всех стадиях; (б) полисахарид должен испытать как можно меньше изменений в процессе извлечения. При этом учитывают как деградацию, вызванную применяемыми химическими агентами, так и возможное влияние ферментов, имеющих в источнике.

Иссоп лекарственный – многолетний полукустарник семейства губоцветных, издавна используется в народной медицине как отхаркивающее и противовоспалительное средство при заболеваниях верхних дыхательных путей. Настой травы иссопа применяют для лечения трудно-заживающих ран [3]. Среди научных публикаций о фитохимическом и фармакологическом профиле лекарственного растения особенно выделяется обзор [4], который суммирует все опубликованные научные работы об этом лекарственном растении за последние два десятилетия. Показано, что иссоп является очень важным кулинарным и лечебным многолетним растением, широко культивируется в Азии, Европе и Америке. Содержит многочисленные фитосоставляющие, проявляет антиоксидантную, противосудорожную, противогрибковую, антимикробную активность, имеет антигемолитическое, противоязвенное, спазмолитическое действие. Сотрудниками Пятигорской государственной фармацевтической академии был тщательно изучен полисахаридный состав травы иссопа лекарственного [5], установлено количественное содержание различных групп полисахаридов: водорастворимых, пектиновых веществ, гемицеллюлоз А и Б. Преобладающими моносахаридами комплекса водорастворимых полисахаридов травы иссопа являются арабиноза и глюкоза. Основу пектиновых веществ составляет галактоза. Основными веществами гемицеллюлозы А и Б иссопа лекарственного является ксилоза и глюкуроновая кислота.

Все существующие способы экстракции целевых веществ из растений можно разделить на методы выделения и перегонки, выбор метода определяется преимущественно свойствами соединения, которое извлекается. Еще одним принципом классификации методов экстракции является их разделение на статические и динамические, в первом случае сырье заливают экстрагентом и настаивают некоторое время, во втором – постоянно заменяют или только экстрагент, или и экстрагент и сырье. Традиционно используемые методы извлечения описаны в Государственных фармакопеях, например в [6]. К классическим методам относятся мацерация или инфузия (применяется при производстве настоек, экстрактов) [7], противоточный способ [8], метод просачивания [9], метод Сокслета [10].

К современным интенсивным методам извлечения биоактивных веществ из растительного сырья относят: ускоренную жидкостную экстракцию [11, 12], сверхкритическую флюидную экстракцию [13], субкритическую

экстракцию водой [14], ультразвуковую экстракцию [15–17]. Сейчас наблюдается новый виток развития методов, направленных на интенсификацию химико-технологических процессов обработки сырья растительного происхождения. К ним можно отнести следующие: магнитно-импульсный, центробежную экстракцию [18], экстракцию в условиях действия микроволнового поля [19–22], некоторые биологические [23], электроразрядный [24–27] методы.

В течение последнего десятилетия специалисты в области фармацевтических, пищевых и технологий водоочистки активно изучают обработку биоматериалов электромагнитными полями электрических токов с целью экстракции из них различных целевых компонентов. В терминологии, принятой на постсоветском пространстве, такую обработку называют «электроплазмолизом» и используют для интенсификации массообменных процессов в биологических объектах за счет изменения структуры последних, разрушения тканей мембран [28], увеличения выхода сока-самотека [29]. Использование способа предусматривает прохождение электрического тока через обрабатываемый материал (сочное сырье) и ставит целью повышение проницаемости клеточных мембран. Известно, что живая растительная клетка имеет диэлектрическую мембрану толщиной около 10 нм, с высоким сопротивлением (около 10^4 Ом/см²) и емкостью примерно 1 мкФ/см² [30]. Мембраны живых клеток обладают селективными функциями, позволяют проходить молекулам воды, но мешают прохождению большинства ионов или полярных молекул. Наибольшее признание способ обработки клеток биологических тканей электромагнитными полями протекающего тока получил среди биотехнологов и медиков для доставки генов и лекарств в живые клетки [31–33]. Применение электро-контактной обработки растительного сырья для интенсификации экстракции из нее целевых компонентов бурно развивается, но, несмотря на то, что для обработки используют импульсный, переменный, постоянный токи, однозначное мнение относительно механизма увеличения проницаемости клеточной мембраны под действием электрического тока еще не сформировано [34].

В то же время метод электрофизической обработки в части воздействия на растительное сырье уже разделился на несколько подвидов, каждый из которых имеет свои преимущества и ограничения. Наиболее широко применяемым **в лабораторных условиях** является метод импульсных электрических полей (*Pulse Electric*

Fields, или *PEF*) [35], который предусматривает обработку сочного растительного сырья импульсным током (прямоугольными или экспоненциально затухающими импульсами) при напряженности электрического поля $E = 1000–3000$ В/см в течение $10^{-3}–10^{-2}$ с. Он позволяет эффективно повредить клеточные мембраны без повышения температуры, а при добавлении термовоздействия на сырье удается получить синергетический эффект и значительно повысить качество и количество исходного продукта (сока или виноматериала) или ускорить процессы дегидратации и сушки.

В способе омического нагрева (*Ohmic Heating*, или *OH*) электрическим током для увеличения проницаемости клеточных мембран в отличие от описываемого способа акцент переносится на термическое воздействие на сырье, которое возникает непосредственно за счет резистивного нагрева проводника с током (всего объема обрабатываемого сырья) [36]. Тепло генерируется быстро и равномерно в жидкой матрице, а также в твердых частицах, позволяя получить, например, стерильный продукт высокого качества. Этот способ нагрева подходит для продуктов, содержащих твердые частицы, взвешенные в слабом солевом растворе, который обеспечивает высокую электрическую проводимость. Наиболее используемым на сегодня вариантом реализации омического нагрева является пропускание через объект обработки постоянного электрического тока, напряженность электрического поля при этом находится в диапазоне от 100 до 500 В/см. Омический нагрев распространен в пищевой промышленности благодаря способности инактивировать микроорганизмы путем термического и нетермического повреждения клеток [37], однако ограничен вязкостью и электрической проводимостью рабочей среды.

Способ, название которого с английского можно перевести как «умеренная электротермическая обработка» (*Moderate Electrothermal Treatment* или *MEF*), является сегодня наименее исследованным среди способов электро-контактной токовой обработки растительного сырья и других биологических тканей. Сотрудники факультета пищевой, сельскохозяйственной и биологической инженерии Государственного университета Огайо Ч. Сенсой и С. Састри [38] определяют умеренную обработку электрическим полем как «процесс контролируемого, возможно, обратимого увеличения проницаемости, который характеризуется использованием электрического поля напряженностью от 1 до 100 В/см, с или без сопровождающего эффекта омического нагрева».

То есть электрическое поле, образующееся при умеренной обработке, является более слабым, чем при импульсной электрической обработке, но и время обработки в таком случае обычно измеряется секундами, тогда как методы обработки импульсными токами предусматривают миллисекундный диапазон [39]. Особенно интересными процессы умеренной электротермической обработки для воздействия на биологические клетки делает то, что потенциально они намного дешевле, чем обработка импульсными электрическими полями или полями высокого давления, используемая с той же целью. Растет количество исследований, которые демонстрируют преимущества умеренной электротермической обработки в процессах экстракции, сушки и ферментации. Если желательно включить термовоздействие в процесс обработки, умеренная электротермическая обработка может иметь преимущества перед обычным нагревом, способствующим быстрому и равномерному нагреванию сырья. Тем не менее, наиболее перспективным прогнозируется использование нетермических эффектов воздействия электромагнитных полей на клеточные мембраны, особенно в части увеличения их проницаемости, что облегчает перемещение массы веществ во время экстракции.

Таким образом, способы обработки биологических тканей электромагнитными полями, которые осуществляются посредством пропускания электрического тока через объект обработки, продолжают развиваться, а углубление понимания основных механизмов позволит исследователям оптимизировать операции и процессы пищевых, парфюмерных, фармацевтических и агропроизводств с их помощью. Сами способы перекрывают друг друга в некоторых параметрах и условиях, то есть оптимизация в зависимости от цели обработки может осуществляться также за счет их объединения.

Но преградой на пути широкого внедрения электротокowych средств обработки биологических материалов в вышеназванных областях является, во-первых, недостаточное понимание механизмов процессов повышения проницаемости клеточных мембран под действием электромагнитных полей токов, например, в некоторых работах встречаются сообщения об обратимости процессов электропорации [40], которая пока не имеет исчерпывающего объяснения, не найдено данных о зависимости эффективности процесса электропорации от степени обезвоживания растительных клеток, очень ограниченное количество работ посвящено обра-

ботке травянистых растений, которые имеют большой потенциал как сырье для фармацевтических производств, производства биотоплива второго поколения и кормов для скота (силоса). Во-вторых, даже уже достаточно разработанные электротокowe способы интенсификации обработки сочного сырья для увеличения выхода сока и способы интенсификации дегидратации клубней растений для их хранения не имеют еще своего устоявшегося промышленного аппаратного решения. Обращает на себя внимание тот факт, что элементы технологических узлов для осуществления интенсификации процессов экстракции с помощью электрического тока (рабочие камеры, электродные системы), описанные в большинстве работ, не оптимизированы для создания высокоградиентных полей, и здесь кроется потенциал как для увеличения производительности метода, так и для более глубокого понимания механизма действия электромагнитных полей на биологические клетки.

В наших экспериментах для обработки системы «экстрагент–растительное сырье» электромагнитным полем электрического тока были использованы оригинальные конструкции ГИТ и электродов, которые позволили формировать в локальных зонах рабочего объема технологического реактора существенно неоднородное электромагнитное поле повышенной напряженности. При этом, независимо от удельной проводимости обрабатываемой гетерогенной среды, формируются прямоугольные импульсы тока, которые характеризуются широкополосными амплитудно-частотными характеристиками. В итоге в объекте обработки формируется комплекс взаимообусловленных существенно нелинейных электротермических, электромагнитно-акустических и электромагнитно-динамических процессов, позволяющих интенсифицировать экстрагирование.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве объекта исследований использовали воздушно-сухую измельченную наземную часть (листья, стебли, цветки) иссопа лекарственного, которая была заготовлена в 2020 году в Николаевской области (Украина). Свежесобранное сырье содержало 72% мас. воды. Сушку проводили сразу после сбора сырья [41] для предотвращения разрушительного действия ферментов и развития плесени, но таким образом, чтобы целевые вещества сохранились. Поэтому температура процесса сушки составляла 40–50 °С, при этом травянистое сырье раскладывали тонким слоем в расчете 1 кг на 1 м² сушильной площади. Остаточное содер-

жание воды в сырье не превышало 14% мас. Для приготовления экспериментальных образцов измельченную наземную часть растений просеивали через сито с диаметром ячейки 7 мм, просеянное сухое сырье массой 50 г заливали водой объемом 1,5 дм³ и проводили динамическую регидратацию сырья в течение 12 часов при комнатной температуре. Для приготовления суспензии использовали водопроводную воду г. Николаева (Украина) с удельной электропроводностью 45×10^{-3} См/м и окислительно-восстановительным потенциалом 268×10^{-3} В, водородный показатель рН=6,7. Полученный по окончании процесса регидратации фильтрат таких образцов использовали в качестве нулевого образца («Нуль»). Остальные приготовленные суспензии обрабатывали электромагнитными полями импульсного, переменного и постоянного тока в камере с межэлектродным расстоянием 10 см при начальной температуре суспензии 25 °С. Длительность обработки варьировали таким образом, чтобы конечная температура обрабатываемого образца не превышала 40 °С, стремясь сохранить биоактивные экстрактивные вещества. Режимы обработки импульсным током варьировали, изменяя частоту следования импульсов. Суммарную введенную в рабочий объем энергию сохраняли в пределах от 6 до 9 кДж/дм³ при обработке суспензии импульсным, переменным и постоянным током, в последних двух случаях путем варьирования напряжения. Отбор пробы на содержание полисахаридов осуществляли непосредственно по окончании обработки электромагнитными полями, а также для прояснения гипотезы об инерционности процессов экстракции, вызванных воздействием электромагнитного поля, проводили дополнительное настаивание уже обработанных образцов в течение 90 мин.

Для осуществления эксперимента по обработке растительного сырья импульсами тока использовали оборудование [42], схематично показанное на рис. 1.

Обработка переменным и постоянным токами проводилась с помощью оборудования, схематично показанного на рис. 2.

Массив экспериментальных режимов обработки представлен в табл. 1.

Контрольные образцы водной вытяжки полисахаридов из иссопа лекарственного («Контроль») готовили, руководствуясь [6]. Измельченную и просеянную, как указано выше, наземную часть растений иссопа лекарственного сухой массой 50 г помещали в предварительно нагретую емкость, заполняли водопроводной водой комнатной температуры объемом 1,5 дм³,

закрывали крышкой и нагревали на водяной бане, периодически помешивая, в течение 25 мин. После окончания термообработки суспензии «наземная часть иссопа – вода» ее охлаждали при комнатной температуре 90 мин, фильтровали через двойной марлевый слой, отжимая остаток растительного материала, фильтрат исследовали на содержание полисахаридов.

В качестве метода оценки эффективности экстракции водорастворимых полисахаридов из растительного сырья под действием электромагнитных полей, формирующихся в результате протекания тока различного вида, использовали пикриновый метод. Этот метод позволял относительно быстро определять количественное содержание суммы полисахаридов в образцах полученных экстрактов [43]. В основе метода – цветная реакция моносахаридов с пикриновой кислотой с образованием аминокaproновой кислоты в результате восстановления сахаром группы NO₂ в NH₂. Полученные восстановленные моносахариды с пикриновой кислотой в щелочной среде имеют максимум поглощения в диапазоне 440–460 нм. В нашем случае суть измерения заключалась в сравнении светопропускания эталонной пробы жидкости и исследуемого образца на длине волны 455 нм. Параллельно измеряли оптическую плотность стандартного образца глюкозы, обработанного аналогично исследуемому экстрактам. Содержание суммы свободных сахаров *C* в исследуемом образце в пересчете на глюкозу в сухом сырье в процентах определяли по формуле:

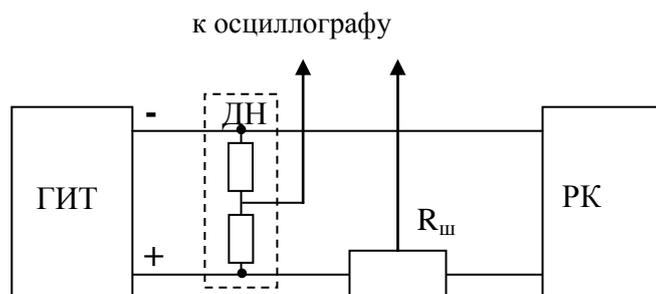
$$C = \frac{5 \times C_{gl} \times D}{D_{gl}}, \text{ где } D - \text{ оптическая плотность}$$

исследуемого раствора, отн.ед., D_{gl} – оптическая плотность раствора стандартного образца глюкозы, обработанного аналогично исследуемому раствору, отн.ед., C_{gl} – содержание глюкозы в стандартном образце, г/л, коэффициент 5 учитывает растворение производного экстракта в 5 раз. Оптические плотности полученных фильтратов определяли с помощью спектрофотометра СФ-56.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

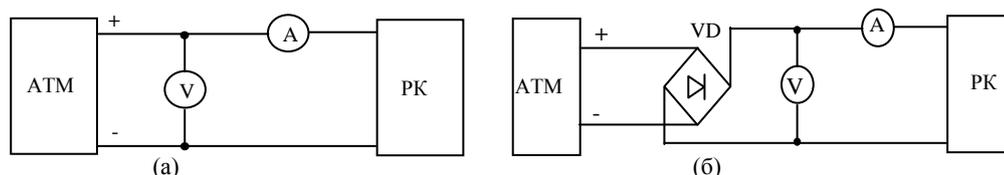
Данные по содержанию полисахаридов в фильтратах суспензий «наземная часть иссопа – вода» после обработки с помощью электромагнитных полей токов разного вида сведены в табл. 2, в которой наименование экстракта совпадает с наименованием образца из табл. 1.

Проанализируем результаты экстракции водорастворимых полисахаридов из травы



ГИТ – генератор импульсных токов; ДН – делитель напряжения; $R_{ш}$ – шунт тока; РК – рабочая камера.

Рис. 1. Схема экспериментального оборудования для обработки растительного сырья импульсным током.



АТМ – автотрансформатор; РК – рабочая камера; V – вольтметр; А – амперметр; VD – диодный мост.

Рис. 2. Схема экспериментального оборудования для обработки растительного сырья: (а) – переменным током; (б) – постоянным током.

Таблица 1. Экспериментальные режимы обработки образцов суспензии «иссоп–вода»

Наименование образца	Напряжение, В	Удельная введенная энергия, кДж/дм ³	Частота следования импульсов тока, Гц	Температура по окончании обработки, °С	Время обработки, мин
1	2	3	4	5	6
<i>Обработка импульсным током</i>					
2	150	8,83	500	40	9,0
3	Образец 2 выдерживали при комнатной температуре				90
5	150	7,73	250	40	9,0
1	2	3	4	5	6
6	Образец 5 выдерживали при комнатной температуре				90
8	150	6,47	750	40	7,5
9	Образец 8 выдерживали при комнатной температуре				90
11	150	9,0	50	40	9,0
12	Образец 11 выдерживали при комнатной температуре				90
14	150	9,13	500	40	10,25
15	Образец 14 выдерживали при комнатной температуре				90
17	150	8,33	1000	40	9,75
18	Образец 17 выдерживали при комнатной температуре				90
<i>Обработка переменным током</i>					
21	100 В, $I = 6,5$ А	6,93	50	32	0,27
22	Образец 21 выдерживали при комнатной температуре				90
23	110 В, $I = 7,5$ А	6,6	50	32	0,2
24	Образец 23 выдерживали при комнатной температуре				90
<i>Обработка постоянным током</i>					
27	50 В, $I = 5,5$ А	6,6	–	30	0,6
28	Образец 27 выдерживали при комнатной температуре				90
29	100 В, $I = 8$ А	6,4	–	30	0,2
30	Образец 29 выдерживали при комнатной температуре				90

иссопа различными способами (рис. 3). Самую низкую позицию по содержанию полисахаридов в экстракте занимает исходный экстракт («Нуль», $C = 0,3643$ г/л), который был получен путем предварительного замачивания сухой травы иссопа в воде и дальнейшего настаивания

при комнатной температуре в течение 12 ч. Экстракт, полученный из травы иссопа лекарственного в соответствии с установками Государственной фармакопеи с помощью длительного (25 мин) нагревания суспензии «сухая трава иссопа–вода» на водяной бане и

Таблица 2. Влияние различных видов обработки электромагнитным полем токов разных видов на степень извлечения водорастворимых полисахаридов из наземной части иссопа лекарственного

Наименование экстракта	Состав	Содержание полисахаридов в перерасчете на глюкозу, C , г/л
1	2	3
	Раствор сравнения: 1 мл 1% пикриновой кислоты, 3 мл 20% Na_2CO_3 , 5 мл воды, доливают дист. водой до 50 мл	–
	Стандартный раствор глюкозы: 1 мл 1% пикриновой кислоты, 3 мл 20% Na_2CO_3 , 5 мл раствора глюкозы (0,05 г в 250 мл), доливают дист. водой до 50 мл	0,2000
1	2	3
Нуль	1 мл пикриновой кислоты, 3 мл 20% Na_2CO_3 , 5 мл исследуемого экстракта, греют 10 мин при $t = 80\text{--}90\text{ }^\circ\text{C}$, дают остыть, доливают дист. водой до 50 мл	0,3643
Контроль	Все экстракты готовились аналогично образцу «Нуль», их наименования соответствуют наименованиям образцов в табл. 1	1,3196
3		0,5909
6		0,6566
9		1,3916
12		1,6231
15		1,9524
18		0,4860
22		0,9098
30		0,9665

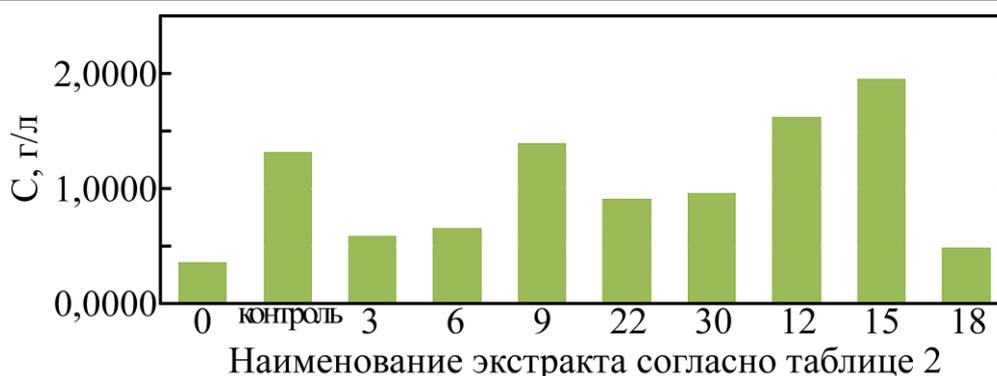


Рис. 3. Содержание полисахаридов в исследуемых экстрактах.

дальнейшего настаивания при комнатной температуре (образец «Контроль»), содержит 1,3196 г/л водорастворимых полисахаридов, то есть содержание растворимых полисахаридов увеличилось в 3,62 раза. Большим содержанием полисахаридов характеризуется экстракт 15, полученный после короткой (475 с) импульсной обработки электрическим током суспензии «трава иссопа–вода» на частоте 500 Гц и дальнейшего настаивания. Сравнивая содержание полисахаридов в этом экстракте с экстрактом исходного образца «Нуль», видим увеличение содержания целевых веществ в экстракте в 5,4 раза, при том что по окончании обработки температура суспензии составляла всего 40 °С исключительно за счет резистивного нагрева.

Если рассматривать концентрацию полисахаридов в экстрактах, полученных с помощью

различных видов тока, в качестве критерия эффективности обработки, то обработку импульсным током следует признать наиболее эффективной. Обработка суспензии «трава иссопа–вода» токами других видов (образец 22 – переменный ток, $C = 0,9098$ г/л; образец 30 – постоянный ток, $C = 0,9665$ г/л) привела к увеличению концентрации полисахаридов в экстрактах только в три раза по сравнению с исходным. Несмотря на это, энергия, введенная в суспензию с помощью переменного и постоянного токов, сохранялась приблизительно равной энергии импульсной токовой обработки. Таким образом, первичный анализ экспериментальных данных показал преимущества импульсной обработки электрическим током суспензии «иссоп–вода» с целью извлечения целевых веществ, и последующее рассмотрение сосредоточено на результатах, полученных благодаря использованию этого вида тока.

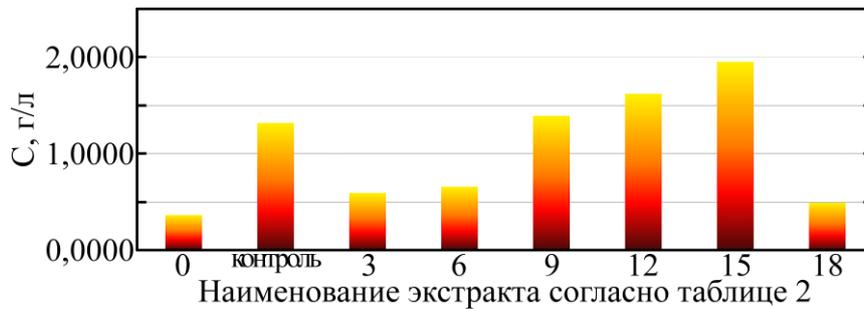


Рис. 4. Содержание полисахаридов в исследуемых экстрактах, полученных в результате обработки суспензии «наземная часть иссопа–вода» импульсным током.

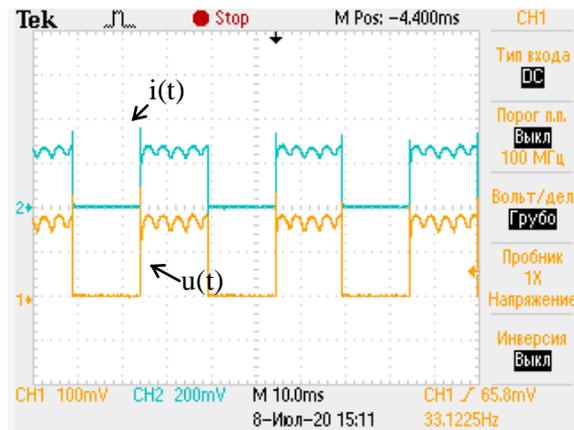


Рис. 5. Осциллограммы импульсного тока и напряжения при обработке суспензии «иссоп–вода», частота следования импульсов 500 Гц.

Проанализируем полученные данные с точки зрения связи параметров импульса и содержания водорастворимых полисахаридов в экстрактах, полученных после импульсной токовой обработки суспензии «наземная часть иссопа–вода» (рис. 4).

Максимальное содержание растворимых полисахаридов (1,9524 г/л) демонстрирует экстракт 15, полученный после обработки суспензии импульсным током при частоте следования импульсов 500 Гц, осциллограммы тока и напряжения приведены на рис. 5. Полученный результат привлек наше внимание, и для расширения представления о влиянии импульсного тока на процессы экстракции эксперимент повторяли при сохранении неизменными всех остальных параметров импульса, кроме его длительности. Оказалось, что длительность импульса имеет большое значение для интенсификации процессов экстракции – при ее сокращении вдвое обработка суспензии током оказалась значительно менее эффективной. В полученном при частоте следования импульсов 500 Гц экстракте 3, несмотря на то, что удельная введенная энергия (8,83 кДж/кг) близка к энергии, использованной для получения образца 15 (9,13 кДж/дм³), содержание водорастворимых полисахаридов составляет только 0,5909 г/л. Содержание полисахаридов в экстракте 12, полученном при частоте 50 Гц

(1,6231 г/л, удельная введенная энергия 9 кДж/дм³), также выделяется среди исследованных (рис. 4). Рассмотрев осциллограммы процесса электротокерной обработки исходной суспензии в этом случае, обнаружили, что форма импульсов тока и напряжения отличается от других большей упорядоченностью и симметричностью, и, главное, длительность импульсов является самой большой – десятки миллисекунд в отличие от десятых долей миллисекунд. Возможно, именно этот фактор позволил получить такое содержание целевых компонентов, несмотря на наблюдаемое существенное постепенное снижение средней величины силы тока с начала процесса обработки и почти до самого ее окончания.

На данном этапе исследований цель определения зависимости содержания водорастворимых полисахаридов в экстрактах от амплитуды импульсного тока не рассматривали, все эксперименты проводили при напряжении генератора 150 В и полагали начальное электрическое сопротивление суспензии одинаковым, это подтвердилось приблизительным равенством средних значений импульсных токов – от 0,28 до 0,35 А. Проанализировав осциллограммы, пришли к выводу, что в ходе эксперимента электрическая проводимость суспензии несколько увеличивается и среднее значение силы тока растет: примерно с 0,3 А в начале

Таблица 3. Содержание водорастворимых полисахаридов в экстрактах, полученных конвекционным нагревом суспензии «иссоп–вода»

Конечная температура суспензии, °С	Содержание водорастворимых полисахаридов, г/л
40	1,0432
50	1,5210
60	1,8521
70	1,9003
80	2,1004
90	2,2832

процесса до 0,35 А на его завершающей стадии. Такой эффект может быть обусловлен также ростом температуры обрабатываемой суспензии. Но при обработке образца 6 импульсным током с частотой 250 Гц наблюдали обратный процесс: с течением времени обработки среднее значение силы тока уменьшалось с 0,6 до 0,3 А, такой феномен требует дальнейшего изучения и уточнения.

Для сравнения энергозатрат, необходимых для получения экстрактов полисахаридов иссопа разными методами, проводили следующий опыт. Исходную суспензию травы иссопа и воды (образец «Нуль»), изготовленную описываемым выше способом, нагревали до температуры от 40 до 90 °С с шагом 10 °С конвекционным методом и оставляли при комнатной температуре 25 °С для настаивания на 90 мин. После этого получали фильтраты и определяли содержание водорастворимых полисахаридов в них пикриновым методом. Полученные результаты сведены в табл. 3.

Очевидно, что ближайший к лучшему (экстракт 15 из табл. 2) результат дает нагрев суспензии до 70 °С. Расходы электроэнергии на такое нагревание составляют около 188 кДж/кг, тогда как расходы на импульсную электро-токовую обработку аналогичной суспензии для получения образца 15 составили 9,1 кДж/кг. Таким образом, с точки зрения энергозатрат экстракция, интенсифицированная импульсным электрическим током, по сравнению с экстракцией путем конвекционного нагрева имеет двадцатикратное преимущество.

Особенно важно, что обсуждаемый способ позволяет значительно расширить диапазон извлекаемых компонентов по сравнению с наиболее родственным электроразрядным за счет возможности применения значительно более широкого спектра экстрагентов. Электроразрядный способ интенсификации экстракции основан на использовании явлений, которые возникают в жидкости при образовании в ней плазменного канала высокой проводимости, что приводит в том числе к выделению мощного электромагнитного излучения в очень короткие

промежутки времени. Высокие значения мгновенной мощности, которая выделяется в ходе импульсного электрического пробоя жидкости при разряде емкостных накопителей, вызывают электрогидравлический эффект, перемещение жидкости в камере со скоростью до сотен метров в секунду, в жидкости появляются активные радикалы и радикальные группы, возникают также явления кавитации, фото- и сонолюминесценция. Большая работа в направлении практического применения электроразрядных технологий для экстракции была проведена под руководством профессора В.Т. Казуба в Пятигорском медико-фармацевтическом университете [44–46]. Созданная под его руководством установка позволила провести ряд экспериментов по исследованию кинетики процесса экстрагирования целевых компонентов из различных видов растительных материалов при электроразрядном воздействии. Сравнительный анализ методов экстракции целевых веществ из корнеплодов скорцонера, например, показал, что удельный выход полисахаридов увеличился в 1,32 раза при использовании электроразрядного метода обработки по сравнению с мацерацией. Однако серьезной преградой на пути широкого внедрения электроразрядного способа экстракции целевых компонентов становится быстрое изменение свойств рабочей среды, в которую извлекается целевой компонент. Изменение электропроводности среды затрудняет формирование плазменного канала, который, по мнению авторов [44–46], является необходимым для возникновения большей части явлений, обеспечивающих ускорение экстракции, существенно увеличивает потери энергии на подготавливающей предпробойной стадии, значительно снижает эффективность способа в целом. На данный момент единственным техническим решением для ухода от проблемы изменения электропроводности рабочей среды при обработке растительного сырья является введение в технологический узел электроразрядной установки системы поддержания свойств рабочей среды в определенном диапазоне и системы регенерации экстрагента,

что значительно усложняет управление оборудованием и снижает конкурентоспособность электроразрядного способа экстракции. Такая проблема исключена в случае импульсной электротоковой обработки систем «растительное сырье—экстрагент», и, как показал наш эксперимент, эффективность импульсной электротоковой обработки весьма высока по сравнению с традиционными технологиями экстракции. В случае импульсной электротоковой интенсификации экстракции диапазон электропроводностей суспензии ограничен только требованиями о принципиальной возможности прохождения электрического тока.

ВЫВОДЫ

В работе на примере водорастворимых полисахаридов показано, что их экстракция из растительного сырья за счет термосилового воздействия электромагнитных полей импульсным кондукционным электротоковым методом обладает значительными преимуществами в сравнении с традиционными и современными энергетическими методами.

Экспериментально подтверждено значительное сокращение энергозатрат при электротоковой обработке. За счет того что при этом температура обрабатываемой суспензии не превышает 40 °С, прогнозируется биосохранность выделенных веществ.

Необходимым физическим принципом повышения эффективности экстрагирования импульсным электрическим током является формирование в обрабатываемой физико-химической системе существенно неоднородного электромагнитного поля и прямоугольного импульса тока при умеренной средней напряженности электрического поля ($E \leq 100$ В/см) и коротком времени обработки (до 500 с). При этом результат не зависит от электропроводности обрабатываемой суспензии.

Импульсный кондукционный электротоковый метод обработки растительного сырья непосредственно в экстрагенте имеет большие практические перспективы, значительно расширяя диапазон применяемых растворителей и соответственно спектр извлекаемых из сырья целевых веществ.

Обработка импульсным электрическим током позволяет эффективно влиять на процессы экстракции целевых веществ, заметно снизить температуру процессов, избежать значительных потерь концентрации целевого продукта.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Azmir, J., Zaidul, I.S.M., Rahman, M.M., Sharif, K.M., et al., Techniques for extraction of bioactive compounds from plant materials: A review, *J. Food Eng.*, 2013, vol. 117, p. 426. doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2013.01.014.
2. Ivanov, A.V., Tsurkin, V.N., Peculiarities of Distribution of Electromagnetic and Hydrodynamic Fields for Conductive Electric Current Treatment of Melts in Different Modes, *Surf. Eng. Appl. Electrochem.*, 2019, vol. 55, no. 1, p. 53. doi: 10.3103/S1068375519010101.
3. Соколов, П.Д., *Растительные ресурсы СССР. Цветковые растения, их химический состав, использование*, СПб.: Наука, 1991. 200 с.
4. Mohd, Tahir, Mohammad, Khushtar, Mohd, Fahad, Azizur, Md. Rahman, Phytochemistry and pharmacological profile of traditionally used medicinal plant Hyssop (*Hyssopus officinalis* L.), *J. Appl. Pharm. Sci.*, 2018, vol. 8, no. 7, p. 132. doi: 10.7324/japs.2018.8721.
5. Никитина, А.С., Полисахариды иссопа лекарственного, культивируемого в условиях Ставропольского края, *Медицинский вестник Северного Кавказа*, 2007, № 1, с. 55.
6. *Державна Фармакопея України*, Харьков: РІГЕГ, 2007. 520 с.
7. Букеева, А.Б., Кудайбергенова, С.Ж., Обзор современных методов выделения биоактивных веществ из растений, *Вестник ЕНУ им. Л.Н. Гумилева*, 2012, № 2. с. 192.
8. Wang, L., Curtis L., Weller, Recent advances in extraction of nutraceuticals from plants, *Trends Food Sci. Technol.*, 2006, vol. 17, p. 300. doi.org/10.1016/j.tifs.2005.12.004.
9. Коничев, А.С., Баурин, П.В., Традиционные и современные методы экстракции биологически активных веществ из растительного сырья: перспективы, достоинства, недостатки, *Вестник МГОУ. Серия естественные науки*, 2011, № 3, с. 49.
10. Luque de Castro, M.D., Garcia-Ayuso, L.E., Soxhlet extraction of solid materials: An outdated technique with a promising innovative future, *Anal. Chim. Acta*, 1998, vol. 369, p. 1. doi.org/10.1016/S0003-2670(98)00233-5.
11. Richter, B.E., Pohl, C., Avdalovic, N., Accelerated solvent extraction: A technique for sample preparation, *Anal. Chem.*, 1996, vol. 68, p. 1033. doi.org/10.1021/ac9508199.
12. Suna, H., Gea, X., Lv, Yu., Wang, A., Application of accelerated solvent extraction in the analysis of organic contaminants, bioactive and nutritional compounds in food and feed, *J. Chromatogr. A*, 2012, vol. 1237, p. 1. doi.org/10.1016/j.chroma.2012.03.003.
13. Kulazynski, M., Stolarski, M., Faltynowicz, H., Narowska, B., et al., Supercritical fluid extraction of vegetable materials, *Chem. Chem. Technol.*, 2016, vol. 10, p. 637.

14. Awaluddin, S.A., Thiruvenkadam, S., Izhar, S., Hiroyuki, Y., et al., Subcritical Water Technology for Enhanced Extraction of Biochemical Compounds from *Chlorella vulgaris*, *BioMed Res. Int.*, 2016, vol. 2016, Article ID 5816974. doi:10.1155/2016/5816974.
15. Думитраш, П.Г., Болога, М.К., Шемякова, Т.Д., Ультразвуковая экстракция биологически активных соединений из семян томатов, *ЭОМ*, 2016, т. 52, № 3, с. 47.
16. Chemat, S., Lagha, A., Ait Amar, H., Bartels, P.V., et al., Comparison of conventional and ultrasound-assisted extraction of carvone and limonene from caraway seeds, *Flavour Fragr. J.*, 2004, vol. 19, p. 188. doi: 10.1002/ffj.1339.
17. Cravotto, G., Binello, A., Merizzi, G., Avogadro, M., Improving solvent-free extraction of policosanol from rice bran by high-intensity ultrasound treatment, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 2004, vol. 106, p. 147. doi.org/10.1002/ejlt.200300914.
18. Чушов, В.И., *Промышленная технология лекарств*. М.: НФАУ, 2002. 712 с.
19. Калинин, Л.Г., Системный анализ условий экстрагирования растительного сырья в пищевом и фармацевтическом производстве, *Микроволновые технологии в народном хозяйстве*, 2009, т. 7–8, с. 9.
20. Campanone, L.A., Zaritzky, N.E., Mathematical analysis of microwave heating process, *J. Food Eng.*, 2005, vol. 69, p. 359. doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2004.08.027.
21. Кузнецова, С.А., Михайлов, А.Г., Скворцова, Г.П., Интенсификация процесса водной экстракции арабиногалактана из древесины лиственницы, *Химия растительного сырья*. 2005, № 1, с. 53.
22. Mandal, V., Mohan, Y., Hemalatha, S., Microwave Assisted Extraction – An Innovative and Promising Extraction Tool for Medicinal Plant Research, *Pharmacogn. Rev.*, 2007, vol. 1, no. 1, p. 7.
23. Овсянникова, Е.А., Понамарева, А.Н., Потапов, Т.Ф., Киселева, М.В., Интенсификация экстракционных процессов биокаталитическим методом, *Вестник КрасГАУ*, 2013, № 1, с. 169.
24. Кудимов, Ю.Н., Казуб, В.Т., Мартиросян, К.В., Смоленская, Г.В., Оптимизационные исследования процесса электроразрядного экстрагирования, *Известия ВУЗов (Северо-Кавказский регион). Технические науки*, 2004, № 2, с. 57.
25. Gros, C., Lanoisellé, J., Vorobiev, E., Aqueous extraction and separation of linseed press-cake components enhanced by high voltage electrical discharges, *9th World Filtration Congress*. 2004, New Orleans, United States, p. 11. fhal-02072697f
26. Li, Z., Fan, Y., Xi, J., Recent advances in high voltage electric discharge extraction of bioactive ingredients from plant materials, *Food Chemistry*, 2019, vol. 277, p. 246. doi: 10.1016/j.foodchem.2018.10.119
27. Malyshevskaya, A.P., Properties of starch size treated by an electric discharge in the mode of nonlinear volume cavitation, *Surf. Eng. Appl. Electrochem.*, 2011, vol. 47, no. 6, p. 555.
28. Бажал, М.И., Нгади, М.О., Рагаван, Ж.С.В. Синергетическое воздействие давления и импульсного электрического поля на прессование растительной ткани. *ЭОМ*, 2003, № 3, с. 59.
29. Папченко, А.Я., Попова, Н.А., Чобану, В.Г., Болога, М.К., Электроплазмолиз винограда с применением биполярных импульсов, *ЭОМ*, 2010, № 2, с. 80.
30. Геннис, Р., *Биомембраны. Молекулярная структура и функции*, М.: Мир, 1997. 624 с.
31. Fromm, M.E., Taylor, L.P. and Walbot, V., Expression of genes transfer red in tomonocotan dicot plant cells by electroporation, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 1985, vol. 82, p. 5824.
32. Neumann, E., Membrane electroporation and direct gene transfer, *Bioelectrochem. Bioenerg.*, 1992, vol. 28, p. 247.
33. Ovsienko, I.V., Matzuy, L.Yu., Zakharenko, N.I., Len, T.A., et al. Magnetometric studies of Catalyst Refuses in Nanocarbon materials, *Nanoscale Res. Lett.*, 2008, vol. 3, no. 60. doi.org/10.1007/s11671-007-9115-z.
34. Kanduser, M., Miklavcic, D., Electroporation in biological cell and tissue: an overview, *Electrotechnologies for Extraction from Food Plants and Biomaterials*. Eds. Vorobiev E., Lebovka N., Springer Science+Business Media LLC, 2008, p. 11.
35. Vorobiev, E., Lebovka, N., Pulsed–Electric–Fields–Induced effects in Plant Tissues: Fundamental Aspects and Perspectives of Applications, *Electrotechnologies for Extraction from Food Plants and Biomaterials*. Springer Science+Business Media LLC, 2008, p. 47.
36. Kaur, R., Gul, K., Singh A.K., Nutritional impact of ohmic heating on fruits and vegetables – A review, *Cogent Food Agric.*, 2016, vol. 2, 1159000. doi: 10.1080/23311932.2016.1159000.
37. Varghese, K.S., Pandeym, M.C., Radhakrishna, K., Bawa, A.S., Technology, applications and modeling of ohmic heating: A review, *J. Food Sci. Technol.*, 2014, vol. 51, no. 10, p. 2304. doi:10.1007/s13197-012-0710-3.
38. Sensoy, I., Sastry, S.K., Extraction using moderate electric fields. *J. Food Sci.*, 2004, vol. 69, no. 1, p. 7. doi: 10.1111/j.1365-2621.2004.tb17861.x.
39. Kulshrestha, S., Sarang, S., Loghavi, L., Sastry, S., Moderaterate Electrothermal Treatments of Cellular Tissues, *Electrotechnologies for Extraction from Food Plants and Biomaterials*. Eds. Vorobiev E., Lebovka N., Springer Science+Business Media LLC, 2008, p. 91.
40. Granot I., Rubinsky B., Mass transfer model for drug delivery in tissue cells with reversible electroporation, *Int. J. Heat Mass Transf.*, 2008, vol. 51, no. 23–24, p. 5610. doi: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2008.04.041.

41. Иванишин, Д.С., Катина, З.Ф., Рыбачук, И.З., *Справочник по заготовкам лекарственных растений*, Киев: Урожай, 1986. 284 с.
42. Nazarova, N., Vinnichenko, D., Electrotechnical control and current protection system of the high-voltage pulse-current generator, *2017 IEEE First Ukraine Conference on Electrical and Computer Engineering (UKRCON)*, Kiev, 2017, p. 574. doi: 10.1109/UKRCON.2017.8100307.
43. Тринеева, О.В., Сливкин, А.И., Определение суммы полисахаридов и простых сахаров в листьях крапивы двудомной, *Вестник ВГУ. Серия: химия, биология, фармация*, 2017, № 1, с. 164.
44. Кудимов, Ю.Н., Казуб, В.Т., Криворотов, Н.В., Электроразрядные процессы в жидкости и кинетика экстрагирования биологически активных компонентов, *Вестник ТГТУ*. 2002, т. 8, № 3, с. 455.
45. Kazub V.T., Orobinskaya V.N., Galdin E.V., Yemelyanov S.A., The Reduction of Activity of Antialimentary Compounds of Vegetable Raw Materials Under Exposure to Electric Discharges, *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, 2020, vol. 941, 012059. doi: 10.1088/1757-899X/941/1/012059.
46. Orobinskaya, V.N., Permyakov, A.V., Pisarenko, O.N., Galdin, E.V., et al., Modern methods for extraction of biologically active compounds, *IOP Conf. Ser. Earth Environ. Sci.*, 2020, vol. 613, 012096. doi: 10.1088/1755-1315/613/1/012096.

Summary

The article presents the results of the studies of the intensification of the processes of extraction of water-soluble polysaccharides from plant raw materials – medicinal hyssop (*Hyssopus officinalis L.*) under the action of an electric current. The effect of direct, alternating, and pulsed electric currents on the degree of polysaccharides extraction was studied in comparison with the traditional pharmacopoeical method. It is shown that the energy consumption for the extraction process, intensified by a pulsed electric current, is significantly lower compared to extraction by convection heating. At the same time, the use of electric current makes it possible to reduce the limiting processing temperature from 70 °C to 40 °C, this will allow in the future to obtain not only aqueous, but also aqueous-alcoholic and alcoholic extracts, and, consequently, to extract biologically active non-soluble in water substances.

Keywords: plant raw materials, extraction, polysaccharides, pulse conductive electric current treatment