

ЕНЕРГЕТИЧНІ АСПЕКТИ ХАРЧОВИХ НАНОТЕХНОЛОГІЙ

Бурдо О.Г., д-р техн. наук, професор, ¹Бандура В.Н., канд. техн. наук, доцент,
 Ружицька Н.В., аспірант, Маківська Т.Л., аспірант
 Одеська національна академія харчових технологій, м. Одеса
 Вінницький національний аграрний університет, м. Вінниця

У роботі розглянуто напрямки розвитку харчових нанотехнологій. Проведено класифікацію наномасштабних об'єктів харчової сировини. Дано аналіз механізмів нових комбінованих процесів переносу на основі хвильових бародифузійних технологій. Розглянуто енергетичні аспекти використання цих технологій при екстрагуванні і при зневодненні продуктів. Наведено приклади практичного використання хвильових бародифузійних технологій при виробництві кави, кон'яків, сушінні зерна, інактивації мікроорганізмів, демінералізації води.

The food nanotechnologies development directions have been considered in the paper. Classification of food raw nanoscale objects has been given. The analysis of new combined wave barodiffusion technologies based transport processes mechanisms has been given. Energy aspects of using these technologies in extraction and product dehydration have been considered. The examples of wave and barodiffusion technologies practical use in coffee, cognac production, grain drying, microorganisms inactivation, water demineralization have been provided.

Ключові слова: енергетика харчових нанотехнологій, бародифузія, хвильове підведення енергії, технології екстрагування, зневоднення, води, інактивації мікроорганізмів.

Вступ. Досвід існування людства показує, що науково-технічний прогрес у кожному епоху визначає пріоритетний напрямок індустріального розвитку. Для кожної епохи характерні три періоди: росту інтересу, регулярного розвитку та спаду інтересу (табл. 1). Наш час – епоха інформаційних технологій – характеризується бумом їхнього розвитку. Проте інформаційні технології повинні стрімко наближати людство до нової епохи, назва якої – нанотехнології (НТ). Наш час – час формування інтересу та бурхливого росту НТ. Досягнення нанонаук обґрунтували перспективи НТ, чим серйозно зацікавився бізнес. Виділяються граничні обсяги державних та приватних інвестицій у нанонауки і НТ. Багато країн, в першу чергу США і Японія, в останні роки динамічно розвивають дослідження у сфері НТ. Державне і комерційне фінансування цієї проблеми постійно зростає. Щорічне фінансування нанонаук у США збільшується на 100... 200 млн. \$. Тільки державні інвестиції нанонаук на наступні 3 роки заплановані у США на 3,7 млрд \$, в Японії – 3 млрд \$.

Таблиця 1 – Періоди індустріального розвитку людства

ЕПОХА	Періоди		
	Становлення та зростання інтересу	Регулярного розвитку	Спаду інтересу
Текстильна	1771...1800	1800...1853	с 1853
Залізниць	1825...1853	1853...1913	с 1913
Автомобілей	1886...1913	1913...1969	с 1968
Комп'ютерів	1939...196	1969...2025	с 2025
Нанотехнологій	1997...2025	2025...2081	с 2081

Очікується, що в цьому десятиріччі на ринку з'явиться широкий асортимент товарів, отриманих за нанотехнологіями. До 2015 р. цей ринок у США сягне рівня 1 трлн \$. Передумовами цього є енергійна динаміка росту, значні обсяги фінансування, широкий інтерес різноманітних відомств до нанотехнологій [1]. Унікальні можливості і перспективи нанотехнологій об'єднали зусилля фундаментальної науки, фірм і державних лабораторій у США в рамках довготермінової програми «Національна нанотехнологічна ініціатива». Значні інвестиції в нанотехнології проводяться у Китаї, Європейською Комісією, в Індії, у Бразилії і т. д.

Напрямок розвитку харчових нанотехнологій. Проблема харчових нанотехнологій (ХНТ) у світі комплексно не займаються. Разом з тим, використання нанотехнологій у харчовій промисловості дозволить створити принципово нові продукти, що не мають аналогів у сучасній кулінарії [2]. Оскільки харчові системи – це дуже складні біологічні системи, то нанотехнологічний підхід має ґрунтуватись на міждисциплінарній основі, комплексному аналізі хімічних, фізичних та біотехнологічних явищ. Майбут-

не харчових нанотехнологій – це глибоке узгодження фундаментальних основ фізики, хімії та біотехнологій. А такий підхід відповідає визначенню НТ. Вважається, що нанотехнології – це сукупність способів та методів, що застосовуються при вивченні, проектуванні, виробництві та використанні наноструктур, пристроїв і систем, що включають цілеспрямований контроль і модифікацію форми, розміру, взаємодії та інтеграції наномасштабних елементів (до 100 нм), що їх складають, для отримання об'єктів з новими хімічними, фізичними, біологічними властивостями [1]. При цьому розвиток харчових нанотехнологій має проводитися з глибокою оцінкою ризиків і потенційних небезпек для суспільства.

Визначені напрямки нанотехнологій у харчових виробництвах [1]. Перший напрямок (упаковка, моніторинг, маркування) достатньо часто обговорюється в друку. За другим (інгредієнти продуктів харчування або добавки до них) і третім (інженерія продуктів харчування, виробництво молекулярної їжі) напрямками відомості обмежуються, в основному, процесами подрібнення сировини і продукту до нанорозмірних часток. Разом з тим, саме харчові нанотехнології мають серйозну специфіку, яка може визначити їх бурхливий розвиток.

Специфіка харчових НТ визначається як задачами процесів переробки харчової сировини, так і особливостями самої сировини. Харчові НТ можуть розвиватись за трьома напрямками (табл. 2). Перше – це маніпулювання з наномасштабними елементами для «зборки» штучних продуктів (молока, м'яса і т. ін.). Такі технології засновані на механізмі «знизу–догори». Це достатньо складний і спірний напрямок. До першого напрямку можна віднести і модифікації окремих комплексів, і надання їм нових властивостей. Друге – це управління процесами переносу на рівні наномасштабних об'єктів (табл. 2) харчової сировини, вдосконалення традиційних процесів виробництва, продуктів та їх застосувань за допомогою повного використання квантових властивостей і поверхневих явищ на нанопіскалі. Це новий і перспективний науковий напрямок.

Таблиця 2 – Класифікація харчових нанотехнологій

№	Напрямок	Визначення
1	Револьюційні	Збирання на молекулярному рівні харчових нанометричних структур при превалюванні хімічних взаємодій
2	Еволюційні	Управління процесами переносу на границі фаз нанометричних харчових структур при превалюванні фізичних взаємодій
3	Комбіновані	Організація спільного хімічної, фізичної та біофізичної взаємодії при синтезі нанорозмірних структур.

Третій напрямок – це комбінації перших двох з метою створення унікальних зразків. Імовірно, в цьому напрямку слід очікувати серйозних проривів у вирішенні проблем біотехнологій.

Парадигма харчових нанотехнологій. Предметом досліджень у ХНТ є мікроорганізми, нанопори і нанокapіляри рослинної сировини, оболонки клітин, білок, полісахариди і молекули води. Саме на ці об'єкти націлено основні етапи харчових технологій. Тому процеси біотехнологій, стерилізації, екстрагування, сушіння, соковіддачі і т.ін. можна організувати на наномасштабному рівні. Принципи, які можуть бути реалізовані при переведенні харчових виробництв на нанотехнології, дозволяють суттєво знизити енергоємність, рівень термічної дії на сировину та продукт, отримувати принципово нові продукти.

Згідно з класифікацією (табл. 2) револьюційні ХНТ мають бути націлені на трансформації, синтез надмолекулярних і супрамолекулярних комплексів на основі, наприклад, білків (розмір 10...100 нм), полісахаридів (розмір 1...10 нм) тощо. Перспективним напрямком вважається створення супрамолекулярних систем для транспорту біологічно активних сполук [3].

Об'єкти еволюційних ХНТ зведено у табл.3.

Таблиця 3 – Наномасштабні об'єкти еволюційних ХНТ

Об'єкт	молекула води	мікроорганізми	пори, капіляри	біомембрани	оболонки клітин	жирові краплі	нано-частки
Розмір, нм	0,15	від 7	від 5	5...10	7...30	від 60	від 300

Об'єкти ХНТ (табл. 3) – це вже створені природою нанорозмірні структури. Завдання дослідника ХНТ полягає не у синтезі нових наномасштабних структур, а в організації умов, за яких необхідні процеси переносу на межі поділу фаз харчової системи і нанорозмірного об'єкта будуть реалізовуватись із крайньою ефективністю. Схема досліджень у таких умовах може виглядати наступним чином: «висунен-

ня ряду гіпотез – розробка методик їх перевірки – постановка серії експериментів – підтвердження правильності гіпотези».

Специфіка моделювання ХНТ. Основні процеси харчових виробництв супроводжуються передачею продукту енергії. Якщо продукт являє собою рідину, то моделювання засноване на феноменологічному підході і зводиться до аналізу безперервної системи. Схема моделювання базується на використанні законів збереження речовини, енергії і кількості руху. Феноменологічні закони включають у себе відомі лінійні співвідношення необоротних процесів: рівняння Фур'є, Фіка. Результатом моделювання є матеріальний та енергетичний баланс, просторово-часовий розподіл параметрів.

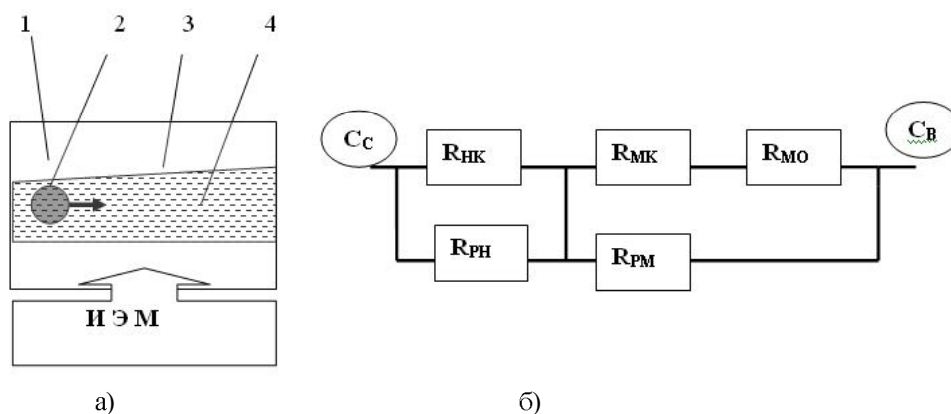
Такий підхід виявився прийнятним при аналізі багатьох хіміко-технологічних процесів при повільній зміні параметрів. Однак рідкі харчові системи (суспензії, аерозолі і т.ін.) специфічні. Наявність клітинно-волоконистої структури не враховується вищезазначеним підходом [4]. Оскільки вміст клітин є головною метою технології, то модель має відображати кінетику переносу на межі клітини та середовища, всередині пори, капіляра. Розуміння таких закономірностей є основою для інтенсифікації процесів, реалізації принципово нових технологій харчових виробництв. Особливо цікавий результат можна очікувати при різкій зміні параметрів в об'ємі, при імпульсному вводі енергії, при комбінованому протіканні процесів. Досвід, отриманий в ОНАХТ, показує, що при хвильовому підведенні енергії ініціюються бародифузійні потоки з наномасштабних каналів сировини, а інтенсивність процесів переносу зростає на 2...3 порядки [4, 5]. Такі комбіновані підходи можна характеризувати як хвильові бародифузійні технології (ХБДТ).

Механізм бародифузійних процесів переносу. Виходячи з термодинамічної схеми нанопроцесу [4,5] і тепломеханічної моделі клітинної структури механізм комбінованого нано- і макропереносу вологи (та інших компонентів) з волокнистої структури у потік пояснюється схемою (рис. 1, а) та електродифузійною моделлю (рис.1, б). Послідовний ланцюг дифузійних опорів складається із суми:

$$\Sigma R = R_{HK} + R_{MK} + R_{MO}.$$

Процес конвективної масовіддачі від поверхні продукту у потік має найменший дифузійний опір (R_{MO}). Волога переміщується у мікрокапілярах до поверхні продукту, долаючи дифузійний опір (R_{MK}). Це конвективна дифузія у стиснутих умовах (потік j_1). Дифузійний опір нанокapілярів позначено (R_{HK}). Це найбільший дифузійний опір, оскільки стисненість дифузійних процесів у нанокapілярах максимальна.

Під дією імпульсного електромагнітного поля (ІЕМП) ініціюється потік вологи з капілярів (j_2). По суті це бародифузія, яка визначається зростаючим у капілярах тиском P_k (рис. 1). Окремі капіляри, де досягнуто умов для генерації парової фази, починають періодично викидати у потік рідину з капілярів. Волога з нанокapілярів викидається у мікрокапіляри, долаючи дифузійний опір (R_{PH}). Частота таких викидів і число капілярів, що функціонують, зростає зі зростанням N – потужності випромінювання.



а) – схема, б) – електродифузійна модель
1 – тверде тіло, 2 – парова бульбашка, 3 – стінка капіляра, 4 – рідина

Рис. 1 – Процес бародифузії

При постановці задачі пропонується аналогія з центрами пароутворення [5]. Сумарний потік (j) визначається коефіцієнтом масопередачі (K) традиційної схеми і коефіцієнтом масовіддачі (β_P) бародифузійного потоку:

$$j_1 = j_2 + j_3 = K (C_{\Pi} - C_B) + \beta_P (P_K - P_B) \quad (1)$$

Цей потік турбулізує і пограничний шар. Таким чином, гідродинамічна ситуація у потоці визначається еквівалентним діаметром (d), відносною швидкістю руху дифузійного середовища (w). Процес переносу ускладнений вихровою дифузією з каналів твердої фази, імпульсним характером поля, яке визначає число і продуктивність центрів точкового масопереносу [5]. Такі задачі вирішуються на основі експериментального моделювання. Методом «аналізу розмірностей» визначено структуру рівняння у безрозмірних змінних. Запропоновано число енергетичної дії: $Bu = N (r w d^2 \rho)^{-1}$ для врахування дії ІЄМП. Фізичний зміст числа Bu полягає в тому, що встановлюється співвідношення між енергією випромінювання і тією енергією, що необхідна для перетворення у пару всієї води, яка знаходиться у продукті. У співвідношенні r – теплота фазового переходу, а ρ – густина води. Встановлено залежність у процесах екстрагування числа Шервуда (Sh) від чисел Рейнольдса (Re), Шмідта (Sc) и числа (Bu) при $Re < 2300$ для кон'ячних виробництв:

$$Sh = 36,58 (Re)^{0,33} (Sc)^{0,33} (Bu)^{1,54} \quad (2)$$

Чим ближче число Bu до 1, тим більший утворюється парової фази, тим більше градієнт тисків, тим інтенсивніші викиди вологої насиченої пари з глибини капілярів. Зростає турбулізація пограничного шару, але збільшується нагрівання твердої фази і витрати енергії. Число Bu характеризує мікро- та нанокінетику масопереносу бародифузією [5, 6]. Інтенсивність бародифузії визначається тиском, що зростає у капілярі. Частота викидів і кількість капілярів, що функціонують збільшується, пропорційно до електрофізичної дії.

Із застосуванням процесу бародифузії було отримано олію кави з кавового шламу. Вивчався вплив таких факторів, як температура, характер розчинника і вид підведеної енергії на швидкість процесу екстрагування. Інтенсифікація процесу масопереносу з твердої фази шламу за рахунок бародифузії здійснювалась підведенням мікрохвильової енергії поля частотою 2450 кГц при потужностях 127 – 255 Вт.

Для дослідів використовувались органічні розчинники: неполярні гексан та нефрас, і полярний – спирт. Неполярні розчинники дії мікрохвильового поля не піддаються, їх нагрівання здійснюється за рахунок води, що міститься у сировині. Полярні розчинники, такі як етанол, у мікрохвильовому полі нагріваються. Відомо, що спирт та гексан витягують з продукту різні компоненти, відповідно, склад та якість отриманої олії різні.

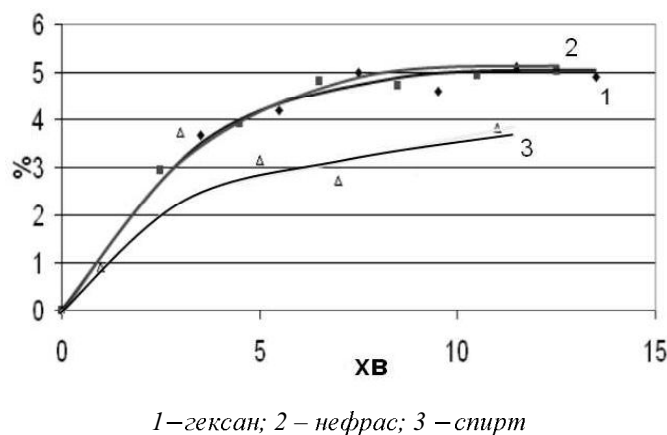
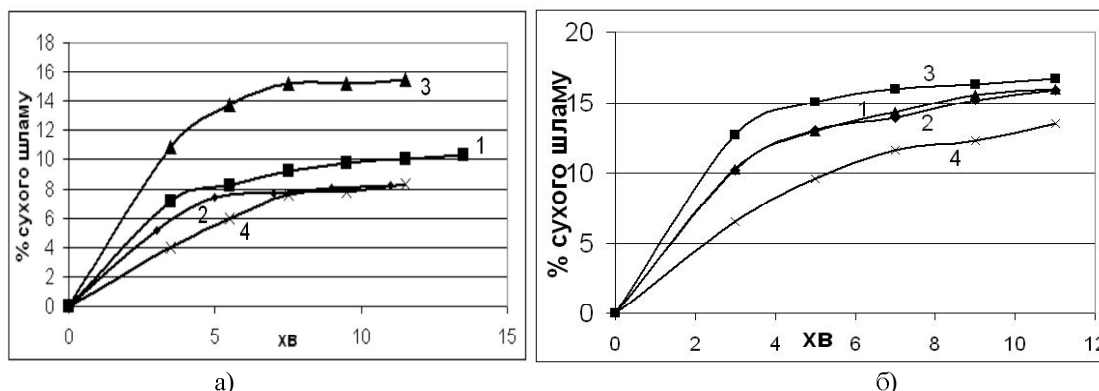


Рис. 2 – Вплив характеру розчинника на швидкість процесу екстрагування

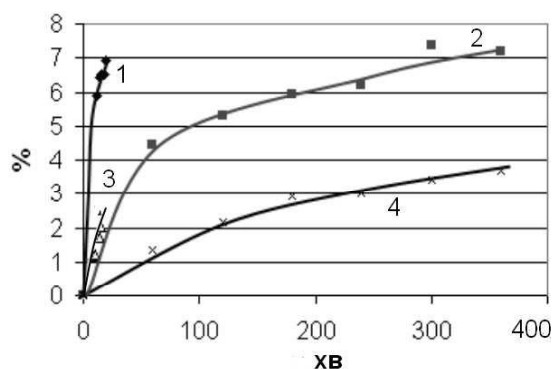
Швидкість екстрагування олії гексаном і нефрасом однакова, а вихід олії більший, ніж при екстрагуванні спиртом (рис. 2). У той самий час спирт вилучає барвні та ароматичні речовини кави, нерозчинні у гексані.

Вплив гідромодуля, тобто співвідношення твердої та рідкої фаз, показано на рис. 3.

На рис. 4 видно значне прискорення процесу екстрагування при підведенні мікрохвильової енергії. Тривалість процесу скорочується з декількох годин до декількох хвилин при температурах нижчих за температуру кипіння розчинника. Таке значне прискорення процесу пояснюється явищем бародифузії. Таким чином мікрохвильова інтенсифікація процесу масопереносу при екстрагуванні може знайти широке застосування для вилучення термолабільних компонентів, вилучення яких в умовах кипіння неможливе.



а) – гексан; б) – спирт; 1 – 1:3; 2 – 1:5; 3 – 1:10; 4 – 1:20
Рис. 3 – Залежність швидкості екстрагування від гідромодуля



1 – 50 °C, НВЧ, гексан; 2 – 50 °C, термостат, гексан; 3 – 50 °C, НВЧ, спирт; 4 – 50 °C, термостат, спирт

Рис. 4 – Залежність швидкості екстрагування від характеру підведеної енергії

Досягнутий прикладний результат. На сьогоднішній день існують факти, пояснити які можливо лише з позицій [4...7]. До таких фактів, отриманих на кафедрі процесів і апаратів ОНАХТ, належать: зміни і трансформації структури смакових і ароматичних комплексів продукту, стерилізація мікроорганізмів при знижених температурах і т.ін. Причина цих фактів загальна – дія електромагнітного поля. Інформацію про результати досліджень і перспективи їх розвитку наведено у табл.4.

Таблиця 4 – Напрямки нанотехнологічних проєктів у АПК

Проект	Параметр	Традиційний підхід	Результат ХБДТ	
			досягнутий	дчікуваний
Низькотемпературний наностерилізатор	Енергоємність, МДж/кг продукту	0,2	0,02	$2 \cdot 10^{-5}$
	Температура, °C	80...100	30	10...20
	ККД, %	0,004	0,04	20...40
екстрактор	Ступінь інтенсифікації масопереносу, разів	1	100	10000
зерносушарка	Енергоємність, МДж/кг вологи	4...6	1,9	0,1...0,2

Досліджувалась перспективність хвильових бародифузійних технологій (ХБДТ) для виробництва розчинної кави і коньяків. Сучасні технології екстрагування із зерен кави характеризуються протиріччями. З іншого боку, стоїть завдання максимального вилучення цінних компонентів із зерен. Ефективним при-

йомом вирішення такого завдання є підвищення температури процесу, тобто підвищення тиску в апараті зі ступінчастим екстрагуванням. З іншого боку, при високих тисках в апараті ускладнене застосування проточних схем і навіть мішалок. У результаті – сучасна технологія екстрагування з зерен кави характеризується громіздкістю, трудомісткістю, енергоємністю [5]. Резерви традиційних підходів при екстрагуванні з зерен кави практично вичерпано.

Створено зразок екстрактора на основі ХБДТ. Комбінована електрофізична дія в процесі екстрагування дозволяє інтенсифікувати процес масопереносу в декілька разів. Реалізує інтенсивні і м'які режими екстрагування [5]. Ступінь вилучення компонентів із зерен збільшується на 15 %. Забезпечується атмосферний тиск в апараті, температура процесу не вища за 100 °С. Енергетичні витрати зменшуються на 50 %. Дослідні зразки розчинного рідкого 60 % концентрату кави «ЖИКО» мають високі смакові характеристики [5].

В умовах кон'ячного виробництва пройшли випробування екстрактора з електромагнітним інтенсифікатором. У різних режимах експлуатації інтенсивність масопереносу зросла в десятки тисяч разів. Результати випробувань підтвердили запропонований механізм комбінованого процесу екстрагування і перспективність технології. Дегустатори відзначили позитивні структурні зміни у продукті, в першу чергу ароматичних компонентів. З'являється можливість на наномасштабному рівні будувати букет спирту.

Передбачається, що механізми бародифузії здатні суттєво інтенсифікувати процеси активації сировини та інактивації мікроорганізмів [7]. Використання нанотехнологічних підходів дозволили отримати чисту воду з вмістом солей менш ніж 4 мг/кг [8], екологічно чистий концентрат рідкого диму [9].

Можливі й інші принципи рішення при реалізації ХБДТ в умовах мікрохвильового або високочастотного електромагнітного поля

Вивченням окремих наномасштабних об'єктів (вірусів, клітин, білків і т. ін.) в ОНАХТ займаються вже десятиріччя. Концепції самоорганізації, передачі й зберігання біологічної інформації, молекулярного впізнавання були сформульовані ще на етапах попереднього розвитку наук. Але аналіз цих проблем з використанням нанотехнологічних підходів, розширення рамок проблеми до міждисциплінарного рівня дасть новий потужний імпульс у дослідженнях. Саме завдяки серйозному фундаменту в розумінні хімічних, мікробіологічних і біотехнологічних явищ у харчових системах, харчові нанотехнології мають серйозні підстави стати найбільш перспективною сферою сучасного етапу розвитку науки і технологій.

Література

1. Азоев Г.Л. Рынок нано: от нанотехнологий к нанопродуктам /Г.Л. Азоев [и др.]; под.ред. Г.Л. Азоева.- М.: БИНОМ, 2011. - 319с.
2. Бурдо О.Г. Энергетический мониторинг пищевых производств. – Одесса: Полиграф, 2008. – 244 с.
3. Зайцев С.Ю. Супрамолекулярные наноразмерные системы на границе раздела фаз. – М.: ЛЕНАД, 2010. – 208 с.
4. Бурдо О.Г. Наномасштабные эффекты в пищевых технологиях // Инженерно-физический журнал. Минск, т.78, № 1.-2005. - С. 88-93.
5. Бурдо О. Г. Мікро- і нанотехнології – новий напрямок в АПК. Наукові праці. – Випуск 29. - Одеса: Одеська національна академія харчових технологій, 2006. – С. 3-9.
6. Бурдо О.Г., Ряшко Г.М. Экстрагирование в системе «кофе – вода». – Одесса, 2007. – 176 с.
7. Бурдо О.Г. Эволюция сушильных установок. – Одесса: Полиграф, 2010 – 368 с.
8. Бурдо О.Г., Рыбина О.Б. Процессы инактивации микроорганизмов в микроволновом поле – Одесса: Полиграф, 2010 – 200с.
9. Бурдо О.Г., Милинчук С.И., Мордынский В.П., Харенко Д.А. Техника блочного вымораживания – Одесса: Полиграф, 2011 – 294с.
10. Бурдо О. Г., Рыбина О.Б., Сталымбовская А.С. Энергетическая эффективность пищевых нанотехнологий. /Інтегровані технології та енергозбереження – Харків: НТУ „ХПР” 2006.–№2.
11. Бурдо О.Г. Нанотехнологии. Флагианские, перспективные и фундаментальные проекты в АПК //Наук. праці Од. націон. акад. харчових технологій. – Одеса: 2006. – Вип. 28, Т2. – С. 242-251.