

Рис. 3. Порівняння характеру згинальних моментів, моментів опору та напружень в тілі короткого та довгого упорів при поданні упорів у вигляді консольного бруса, навантаженого на кінці зосередженою силою

З іншого боку, як показано в роботі [2] існують деякі конструктивні відмінності між коротким та довгим упорами. Вони полягають у тому, що консольні частини обох упорів мають різну величину. З рис. 2а видно, що зі збільшенням довжини упора його консольність у бік центра кришки зменшується, тобто  $c < b$  (див. рис. 3а), а сам упор, умовно кажучи, дещо вирівнюється. Як впливає з аналізу жорсткості нарізних упорів кришок для подальшого збільшення здатності упорів протидіяти розгинанню під дією навантаження  $G$ , незалежно від їх довжини, треба збільшити їх жорсткість на лінії деформування, яка розташована в зоні основи упорів (див. рис. 1). З цією метою пропонується нова конструкція кришки з удосконаленим вузлом жорсткості [6].

В існуючій конструкції кришок системи ТО вузол жорсткості зміцнює головним чином крайки упорів та борта кришки між упорами, об'єднуючи їх в єдиний вузол. При цьому основа упора, в першу чергу в його центральній частині, знаходиться на відстані 2,7 мм від осі згорнутої у буртик жорсткої крайки упора, що складає більш ніж дві третини від ширини упора по радіусу  $a$ , рівній  $3,4 \pm 0,3$  мм [5], значною мірою втрачаючи підтримку від неї (див. рис. 3б). Така конструктивна особливість кришок системи ТО суттєво зменшує жорсткість нарізних упорів. Для збільшення жорсткості основи упорів в новій конструкції кришки, яка зображена на рис. 4, вузол жорсткості 1 виконано у вигляді каналової кінематичної поверхні з напрямними пелюсткового типу, яка переходить у торсову поверхню 2 з напрямними пелюсткового типу, причому кількість пелюстків вузла жорсткості відповідає кількості нарізних упорів, а упори розташовані на пелюстках 3.

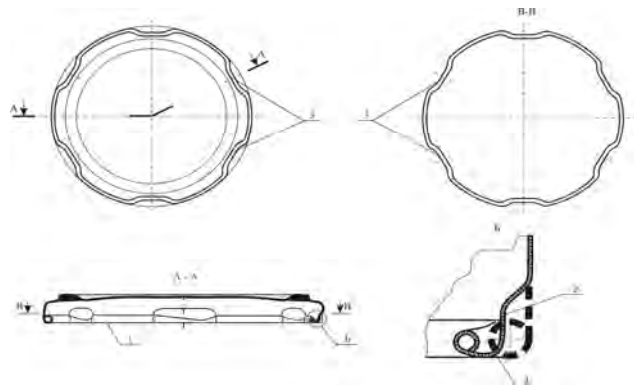


Рис. 4. Нова конструкція кришки

Кожний пелюсток вузла жорсткості переходить у пелюсток торсової поверхні. При такому виконанні вузла жорсткості основа упора 4 знаходиться значно ближче до його жорсткої крайки, порівняно з існуючою конструкцією цього вузла, становлячи фактично її частину. Поряд з цим, безпосередній перехід пелюстка вузла жорсткості у пелюсток торсової поверхні є іншим важливим фактором збільшення жорсткості упорів.

#### Висновки.

Найбільш ефективним способом запобігання пластичної деформації кришок в процесі закупорювання є збільшення жорсткості основи упорів шляхом удосконалення вузла жорсткості кришок. Розглянута конструкція кришки (див. рис. 4) є перспективною моделлю для кришок великих і середніх типорозмірів – від 63-го до 110-го. Вона дозволяє, поряд зі збільшенням довжини упорів [2], додатково зменшувати товщину жерсті для виготовлення кришок, зменшує імовірність розгинання нарізних упорів, пов'язану з нестабільністю показників твердості та товщини жерсті деяких виробників. Остання особливість дозволяє задіяти у виробництві кришок типу III більш дешеву жерсть російського виробництва, яка характеризується не завжди стабільними показниками твердості і товщини.

Крім того, оскільки із збільшенням діаметру кришки коефіцієнт використання листа жерсті зменшується, а товщину листа навпаки необхідно збільшувати, вага відходів жерсті відповідно зростає. Тому із збільшенням типорозміру кришок досягається максимальна економія ресурсів і відповідно максимальний економічний ефект.

Поступила 11.2012

#### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Ватренко, О.В. Герметизація скляної тари [Текст] / О.В. Ватренко, А.Ю. Шендеровський, О.К. Гладушняк // Упаковка. – 2003. – №3. – С. 28-29.
2. Ватренко, О.В. Нарізні упори металевих кришок для скляної тари [Текст] / О.В. Ватренко, А.Ю. Шендеровський // Упаковка. – 2005. – №5. – С. 38-41.
3. Ватренко, О.В. Навантаження на гвинтові упори кришок в затворах скляної тари з багатозахідними нарізками [Текст] / О.В. Ватренко, А.Ю. Шендеровський // Наук. пр. / ОНАХТ. – О., 2003. – Вип. 25. – С. 171-175.
4. ГОСТ 25749-83. Крышки металлические для стеклянной тары с венчиком горловины типа III. Техн. условия [Текст]. – Введ. 01.07.84. – М.: Изд-во стандартов, 1983. – 10с.
5. ТУ У 46.72.103-2000. Крышки металеві для скляних банок і пляшок з вінцем горловины типу III. Техн. умови [Текст]. – Введ. 2001.01.01 – О., 2000. – 41с.
6. Пат. на винахід 86692 Україна, МПК В65D 41/04, В65D 43/02. Крышка металева до скляної тари [Текст] / Ватренко О.В., Шендеровський А.Ю. – На 2007 09623; заявл. 27.08.07; опубл. 12.05.09, Бюл. №9. – 4с.

УДК 541.123

АРТЕМЕНКО С.В., д-р техн. наук, НИКИТИН Д.Н., канд. техн. наук, ПОЛЯК А.С., ст. лаборант  
Одесская национальная академия пищевых технологий,

Научно-учебный институт холода, криотехнологий и экоэнергетики им. В.С. Мартыновского

### РАСТВОРИМОСТЬ БИОМОЛЕУЛ В СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ ДИОКСИДЕ УГЛЕРОДА

Биомолекулы относятся к числу термолabileльных веществ, которые разрушаются или теряют свои биологические свойства под воздействием высоких температур. Сверхкритический диоксид углерода является наиболее перспективной рабочей средой для экстрагирования биомолекул из различ-

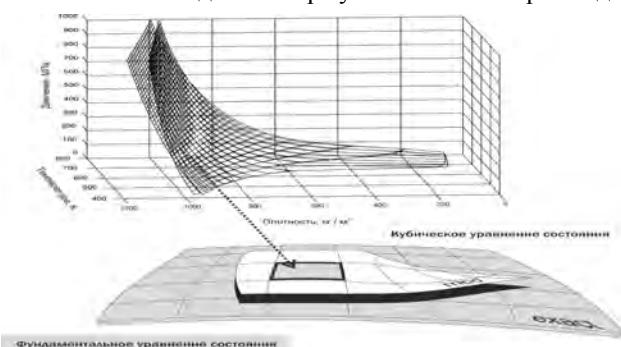
ных продуктов животного и растительного происхождения. В работе рассматривается моделирование растворимости ряда биомолекул (в частности, холестерина и  $\beta$ -каротина), которые являются объектом тестирования сверхкритических технологий.

**Ключевые слова.** Биомолекулы, сверхкритическая экстракция, растворимость, холестерин,  $\beta$ -Каротин, салициловая кислота, пенициллин, диоксид углерода.

Biomolecules are among the heat-sensitive substances that collapse or lose their biological properties when exposed by high temperatures regimes. Supercritical carbon dioxide is the most promising working environment for the extraction of biomolecules from a variety of animal and vegetable origin. Here we consider the simulation of biomolecules solubility of cholesterol and  $\beta$ -carotene, which are the subject of experimental and theoretical studies.

**Keywords.** biomolecules, supercritical extraction, solubility, cholesterol,  $\beta$ -carotene, salicylic acid, penicillin, carbon dioxide.

Молекула холестерина ( $C_{27}H_{46}O$ ) обнаружена во многих животных тканях и является компонентом всех клеточных мембран, а также прекурсором стероидных гормонов и витамина D. В человеческом организме синтезируется от 600 до 1500 мг холестерина в день, хотя потребность не превышает 500 мг в день. Как результат в тканях происходит



**Рис. 1.** Принцип локального отображения многопараметрических уравнений состояния на трехпараметрические уравнения состояния

накопление холестерина, который, попадая в кровь, образует бляшки в кровеносных сосудах и является одной из причин атеросклероза. Поэтому удаление избытка холестерина из продуктов питания является чрезвычайно актуальной задачей. Попытки применить сверхкритическую экстракцию для уменьшения содержания холестерина в различных средах были сделаны в работах [1 - 3].

Молекула  $\beta$ -каротина известна как сильный оксидант и провитамин А, обладающая прекрасными иммунными свойствами. В пищевой промышленности  $\beta$ -каротин используется как пигмент. Попытки определить растворимость биомолекул в сверхкритических жидкостях были предприняты многими исследовательскими группами, которые использовали корреляцию [4]. Данная корреляция способна, к сожалению, только описывать экспериментальные данные, но не предсказывать их.

Другое направление исследований базируется на применении уравнений состояния для расчета растворимости твердых фаз в сверхкритических растворителях [4,5].

Основная проблема, которая возникает при использовании различных модельных подходов, заключается в практическом отсутствии данных о термодинамическом поведении сложных биологических молекул. Для таких систем обычно отсутствуют данные о критических свойствах, поскольку такие вещества разлагаются, не достигнув критической температуры. Использование достаточно сложных уравнений состояния требует увеличения числа подгоночных параметров, которые еще более сложно определить, не имея большого количества экспериментального материала.

Цель настоящей работы – предсказание растворимости биомолекул в сверхкритических флюидах на основе метода локального отображения.

Суть метода локального отображения описана в [6]. Метод основан на представлении о Парето оптимальных решениях, которые позволили сформулировать гипотезу локального отображения реальной термодинамической поверхности на параметры преобразования в принципе соответственных состояний для трехпараметрических моделей уравнений состояния. Эти модели уравнений состояния обеспечивают совпадение значений давления и его производных по температуре и плотности для «точной» и модельной термодинамических поверхностей в произвольной точке фазовой диаграммы чистого вещества. Геометрическая интерпретация локального отображения дана на рис. 1.

Для рассматриваемых молекул холестерина и  $\beta$ -каротина информация о критических параметрах в литературе отсутствует, однако ее можно восстановить на основе корреляционных соотношений структура – свойство. Приведенные результаты расчетов растворимости выполнены с использованием уравнения состояния Пенга – Робинсона для классического набора параметров и полученных методом локального отображения при различных значениях прогнозируемых критических параметров для холестерина [10, 12] и  $\beta$ -каротина [10, 11, 12]. К сожалению, неопределенность в определении критических параметров слишком велика (например, критическая температура, предсказанная по методу Лидерсена и на основе молекулярных дескрипторов отличаются более чем на 200К), чтобы судить о преимуществах используемых моделей уравнений состояния, которые качественно воспроизводят картину растворимости биомолекул в сверхкритическом диоксиде углерода. В расчетах были использованы следующие значения критических параметров ( $T_c$ ,  $P_c$ ) и объемов твердой фазы ( $V_s$ ) для холестерина,  $\beta$ -каротина и некоторых других биологически важных молекул (табл.1). Экспериментальные данные для растворимости холестерина представлены на рис. 2 (а). Отклонения между экспериментом и модельным расчетом с классическими параметрами составляют значительную величину, причем опытные данные не согласуются друг с другом. Это расхождение может быть объяснено использованием различных методов измерения растворимости [10, 12].

Предсказания растворимости  $\beta$ -каротина в сверхкритическом диоксиде углерода при температуре 313 К представлены на рис. 2 (б). Так же как и в случае с холестерином, стандартное уравнение Пенг-Робинсона неудовлетворительно предсказывает кривую растворимости для молекулы  $\beta$ -каротина. Из рисунка также видна несогласованность экспериментальных данных [12,15]. Так, например, данные по растворимости Цыганаровича [15] в несколько раз отличаются от других экспериментальных данных [14]. Такой разброс может быть связан с очень низкой растворимостью  $\beta$ -каротина, где точность сильно зависит от применяемого метода измерений. Использование параметров модели Пенга-Робинсона, найденных по методу локального отображения, улучшает качественное поведение кривой растворимости, но сохраняет систематическую погрешность, возникающую из-за неопределенности в используемых значениях давления на кривой сублимации.

Существенные различия между различными оценками критических параметров не оказывают значительного влияния на результаты моделирования. Так, различие в 100 градусов между критическими температурами холестерина, представленными в работах [13] и [14], не отразилась на

Таблиця 1

Критические параметры и фактор ацентричности ( $\omega$ ) биомолекул и растворителя

Компонент	$T_c$ , К	$P_c$ , МПа	$\omega$	$V_{s^*}$ , см <sup>3</sup> /моль	Лит-ра
Диоксид углерода	304.12	7.34	0.225	-	[7]
Холестерин	778.70	1.22	1.011	362.4	[9]
$\beta$ -каротин	674.5	0.836	4.8	536.8	[10]
Салициловая кислота	860.7	5.020	0.785	95.72	[13]
Penicillin V	921.7	17.20	1.168	231.7	[14]

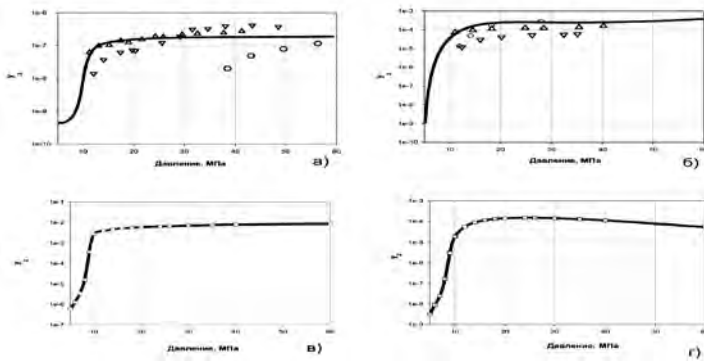


Рис. 2. Кривые растворимости для систем CO<sub>2</sub>-биомолекулы: а) холестерин при T = 35 °C; б)  $\beta$ -каротин при T = 40 °C; в) салициловая кислота T = 40 °C; г) пенициллин при T = 41 °C

литературе наблюдаются значительные рассогласования и неопределенность. При использовании комбинации значений  $k_{ij}$ ,  $l_{ij}$  и давления сублимации, которое следует рассматривать в качестве подгоночного параметра, при помощи метода локального отображения удается достичь хорошего качества описания экспериментальных данных. Соответствующие значения параметров приведены в таблице 2.

На рис. 2 (в-г) приведены кривые растворимости еще для двух биомолекул – пенициллина и салициловой кислоты. Точность описания экспериментальных данных является величиной того же порядка, что для холестерина и  $\beta$ -каротина. Значения параметров взаимодействия  $k_{ij}$  и  $l_{ij}$  а также средних отклонений расчета от экспериментальных данных для всех рассчитанных биомолекул также даны в таблице 2.

Таким образом, метод локального отображения, позволяющий получить высокую точность описания плотности диоксида углерода в околокритической области при помощи простых уравнений состояния, может быть использован для оценок растворимости технологически важных веществ в природных средах в процессах сверхкритической экстракции. Надежное описание плотности диоксида углерода в сверхкритической области на основе принципа локального отображения кубическими уравнениями состояния типа Пенга-Робинсона позволяет разработать надежные алгоритмы расчета растворимости твердых фаз, которые необходимы при проектировании оборудования для сверхкритической экстракции термолабильных биологических молекул в среде природных рабочих тел.

Таблиця 2  
Параметр перекрестного взаимодействия и средние отклонения экспериментальных и расчетных величин для модели ПР

Система	T, C	P, bar	$k_{12}$	$l_{12}$	$\Delta y$ , %	Литература
CO <sub>2</sub> - холестерин	35	124-279	0.350	0.363	7	[ 5 ]
CO <sub>2</sub> - $\beta$ -каротин	40	120-276	0.566	0.349	10	[ 7 ]
CO <sub>2</sub> - пенициллин V	41	81-280	0.233	0.084	35	[ 11 ]
CO <sub>2</sub> - салициловая кислота	40	100-/350	-0.117	-0.533	5.0	[ 10 ]

качестве описания. В противоположность описанному эффекту предсказание растворимости в значительной мере зависит от давления сублимации, в представлении которого в

де природных рабочих тел.

Поступила 11.2012

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Hardardottir, I. Extraction of Lipid and Cholesterol from Fish Muscle with Supercritical Fluids [Text] / I. Hardardottir, J. Kinsella // J. Food. Sci. – 1988. – 53. – pp.1656-1658.
- Acosta, G. Supercritical Extraction of Fat from Phospholipid Biomembrane Structures [Text] / G. Acosta, F. Hou, R. Smith // J. Supercritical Fluids. – 1994. – 7. – pp.191-196.
- Mohamed, R. Reduction in the cholesterol content of butter oil using supercritical ethane extraction and adsorption on alumina [Text] / R. Mohamed, M. Saldana, F. Socantaype, T. Kieckbusch // The Journal of Supercritical Fluids. – 2000. - 16. – pp.225-233
- Dohm, R. High – pressure Fluid Phase Equilibria: Experimental methods and System Investigated (1988-1993) [Text] / R. Dohm, G. Brunner // Fluid Phase Equilib. – 1995. – pp. 213-282
- Wong, J. Solubilization of Biomolecules in Carbon Dioxide Based Supercritical Fluids. [Text] / J. Wong, K. Johnston // Biotech. Progress. 1986, 2, pp. 29-39.
- Artemenko, S. Azeotropy in the natural and synthetic refrigerant mixtures [Text] / S. Artemenko, V. Mazur // Int. J. Refrigeration. - 2007. - №30(5). - pp. 831 – 839
- Span, R. A new equation of state for carbon dioxide covering the fluid region from the triple-point temperature to 1100 K at pressures up to 800 MPa [Text] / R. Span, W. Wagner // J. Chem. Ref. Data. – 1996. – 25. – pp.1509-1596.
- Foster, N. et al Polar and Nonpolar Cosolvent Effect on the Solubility of Cholesterol in Supercritical Fluids [Text] / Ind. Eng. Chem. Res. 1993, 32, pp. 2849-2853.
- Kosal, E. Solubility of progesterone, testosterone, and cholesterol in supercritical fluids [Text] / E. Kosal, C. Lee, G. Holder // J. Supercrit. Fluids. -1992. – 5. – pp.169 – 175.
- Subra, P., et al. Contribution to the Determination of the Solubility of  $\beta$ -carotene in Supercritical Carbon Dioxide and Nitrous Oxide: Experimental Data and Modeling. Fluid Phase Equilibria [Text]. – 1997. – 131. – pp. 269-286ю
- Johannsen, M. Solubilities of the Fat-Soluble Vitamins A, D, E and K in Supercritical Carbon Dioxide [Text] / M. Johannsen, G. Brunner // J. Chem. Eng. Data. – 1997. – 42. – P.106-111ю
- Skerget, M. Solubility of  $\beta$ -carotene and oleic Acid in Dense CO<sub>2</sub> and Data Correlation by a Density Based Model [Text] / M. Skerget, Z. Knez, M. Habulin // Fluid Phase Equilib. – 1995. – 109. – pp.131-138ю
- Reverchon, E. Salicylic acid solubilization in supercritical CO<sub>2</sub> and its micronization by RESS [Text] / E. Reverchon, G. Donsi // J. Supercrit. Fluids. – 1993. – 6. – pp. 241-248.

УДК 637.072:637.061:664.951.037.5

ИВАНОВА Е.Е., д-р техн. наук, профессор, ОДИНЕЦ Н.А., ассистент, БАСОВА Е.В., аспирант  
ФГБОУ ВПО "Кубанский технологический университет" г. Краснодар

КАЧЕСТВЕННОЕ РЫБНОЕ СЫРЬЕ КАК ОСНОВА КАЧЕСТВЕННОЙ ГОТОВОЙ ПРОДУКЦИИ

Представлены результаты исследований качественных показателей мышечной ткани пиленгаса в постмортальный период зависимости от массы рыбы, температуры хранения и сезона вылова.

Изучена динамика растворимости белков мышечной ткани пиленгаса в процессе холодильного. Предложен оптимальный срок холо-