

На правах рукописи

ШУБИНА Наталья Валерьевна

**ВЛИЯНИЕ ТЕХНОГЕННОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ
НА СОСТАВ ДРЕВЕСНОЙ ЗЕЛЕНИ
И КАЧЕСТВО ПРОДУКТОВ ЕЕ ПЕРЕРАБОТКИ**

05.21.03 – Технология и оборудование химической переработки
биомассы дерева; химия древесины

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Екатеринбург – 2010

Работа выполнена на кафедре химической технологии древесины Уральского государственного лесотехнического университета

Научный руководитель

кандидат технических наук, профессор Юрьев Юрий Леонидович

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор Дейнеко Иван Павлович

кандидат технических наук, доцент Кутакова Наталья Алексеевна

Ведущая организация: Уральский государственный технический университет (УГТУ-УПИ), г. Екатеринбург

Защита диссертации состоится «19» апреля 2010 г., в _____ часов на заседании диссертационного совета Д 212.008.02 в Архангельском государственном техническом университете (163002, г. Архангельск, наб. Северной Двины, 17).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Архангельского государственного технического университета

Автореферат разослан « » _____ 2010 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета

кандидат химических наук



Т. Э. Скребец

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Хвойные леса являются наиболее ценной частью лесного фонда.

В настоящее время актуальной задачей является комплексная переработка всей биомассы дерева, в том числе и хвойной древесной зелени – мощного источника сырья для получения ценных биологически активных продуктов.

Сосна обыкновенная произрастает в легкодоступных местах, ее древесную зелень можно перерабатывать круглый год. В то же время сосна весьма чувствительна к загрязнению воздушной среды. Вблизи источников техногенного загрязнения, каким является, в частности, ОАО «Нижнетагильский металлургический комбинат», качество древесной зелени сосны изменяется. В этой ситуации необходимо исследование влияния газопылевых выбросов на количество и качество древесной зелени, динамику содержания в ней пигментов и тяжелых металлов и серы, чтобы обеспечить безопасность применения произведенных из древесной зелени продуктов.

Цель исследования

Цель исследования заключается в изучении особенностей состава древесной зелени сосны в зоне действия газопылевых выбросов металлургического производства и разработке технических решений, обеспечивающих получение из нее экологически безопасных продуктов.

Основные задачи исследования

- изучить содержание тяжелых металлов и серы в хвое сосны обыкновенной на различном удалении от источника загрязнения в течение вегетативного сезона и в зависимости от возраста хвои;
- изучить содержание фотосинтезирующих пигментов на различном удалении от источника загрязнения в течение вегетативного сезона и в зависимости от возраста хвои;
- дать технические рекомендации по переработке древесной зелени в зоне действия выбросов металлургического производства с получением экологически безопасных продуктов;
- разработать аппарат и эффективный способ извлечения биологически активных веществ из древесной зелени.

Защищаемые положения

Автор выносит на защиту:

- характер изменения содержания тяжелых металлов и серы в хвое сосны при удалении от источника техногенного загрязнения;
- характер изменения содержания фотосинтезирующих пигментов в хвое сосны при удалении от источника техногенного загрязнения;

- технические рекомендации по переработке древесной зелени в зоне действия выбросов металлургического производства с получением экологически безопасных продуктов;
- конструкцию экстрактора с пульсационным перемешивающим устройством.

Методы исследования

В ходе исследования были использованы общепринятые методы (отбор и анализ хвои с пробных участков) и методики (спектрофотометрический анализ содержания пигментов, атомно-абсорбционная спектрометрия для определения содержания тяжелых металлов, весовой метод определения содержания серы).

Статистическую обработку результатов проводили с использованием пакетов MS Excel 2003, STATSOFT STATISTICA 6.0.

Научная новизна

Проведена комплексная оценка качества древесной зелени в условиях воздействия выбросов ОАО «Нижнетагильский металлургический комбинат».

Впервые установлена возможность переработки древесной зелени сосны, произрастающей в условиях загрязнения выбросами металлургического производства.

Выявлена динамика накопления в хвое фотосинтезирующих пигментов в течение вегетативного сезона на разной удаленности от источника выбросов и с возрастом хвои. Показано, что в загрязненной хвое увеличивается содержание фотосинтезирующих пигментов.

Установлено изменение параметров хвои, а также содержания в хвое тяжелых металлов и серы с возрастом при удалении от источника выбросов.

Определена динамика разрушения пигментов в древесной зелени, подверженной техногенному загрязнению, при ее хранении.

Практическая значимость

Разработаны рекомендации по заготовке и переработке древесной зелени, подверженной влиянию газопылевых выбросов металлургического производства.

Показана возможность получения экологически безопасных продуктов переработки древесной зелени с участков, расположенных в зоне действия выбросов металлургического производства.

Запатентован и пущен в промышленную эксплуатацию экстрактор с пульсационным перемешивающим устройством, обеспечивающий сохранность биологически активных веществ.

Результаты исследования использованы при мониторинге природного парка «Река Чусовая».

Личный вклад автора

Все работы по разработке программно-методических положений, сбору экспериментальных материалов, их обработке и анализу полученных результатов осуществлены автором лично или при его непосредственном участии и руководстве другими исполнителями.

Обоснованность и достоверность результатов исследований

Обоснованность и достоверность результатов исследований подтверждается большим по объему и разнообразию экспериментальным материалом, применением научно обоснованных методик, использованием современных методов обработки, анализа и оценки достоверности данных.

Апробация работы

Основные результаты работы докладывались и обсуждались на VI Всероссийском популяционном семинаре «Фундаментальные и прикладные проблемы популяционной биологии» (Нижний Тагил, 2002), Всероссийской научно-практической конференции «Экология промышленного региона и экологическое образование» (Нижний Тагил, 2004), VII Всероссийском популяционном семинаре (Сыктывкар, 2005), II Всероссийской научно-практической конференции «Экологические системы: фундаментальные и прикладные исследования» (Нижний Тагил, 2008).

Публикации

По теме диссертации опубликовано 10 печатных работ, в том числе 2 в изданиях, рекомендованных ВАК, в которых изложено основное содержание выполненных исследований.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, обзора литературы, методической части, экспериментальной части, заключения, списка литературы и приложений. Работа изложена на 168 страницах машинописного текста, включает 73 рисунка, 11 таблиц и 7 приложений на 10 страницах. Список литературы содержит 150 работ отечественных и зарубежных авторов.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, определен ее вклад в химию растительного сырья, теорию и практику переработки древесной зелени сосны обыкновенной.

Обзор литературы

В аналитическом обзоре научной литературы рассмотрено современное состояние комплексной переработки древесной зелени хвойных пород, состав и свойства древесной зелени. Описаны некоторые особенности древесной зелени сосны в условиях техногенного загрязнения, влияние поллютан-

тов на ее качество. Изложены сведения о переработке древесной зелени, сформулированы задачи, решаемые в диссертации.

Методическая часть

В этом разделе обоснован выбор схемы исследования и технологической схемы переработки древесной зелени сосны обыкновенной. Модельные участки для отбора проб были выбраны в лесах с одинаковыми условиями произрастания на различном удалении от источника техногенного загрязнения, вокруг которого концентрически располагаются зоны поражения. Роза ветров асимметрична – преобладают ветры, дующие в западном и юго-западном направлениях (рис. 1). Пробные участки расположены к юго-востоку от комбината, т. е. перпендикулярно господствующим ветрам. Это определяет небольшую протяженность градиента загрязнения, который выходит на региональный фон (участок 4 – контроль), а не пересекается с зонами загрязнения от других источников.

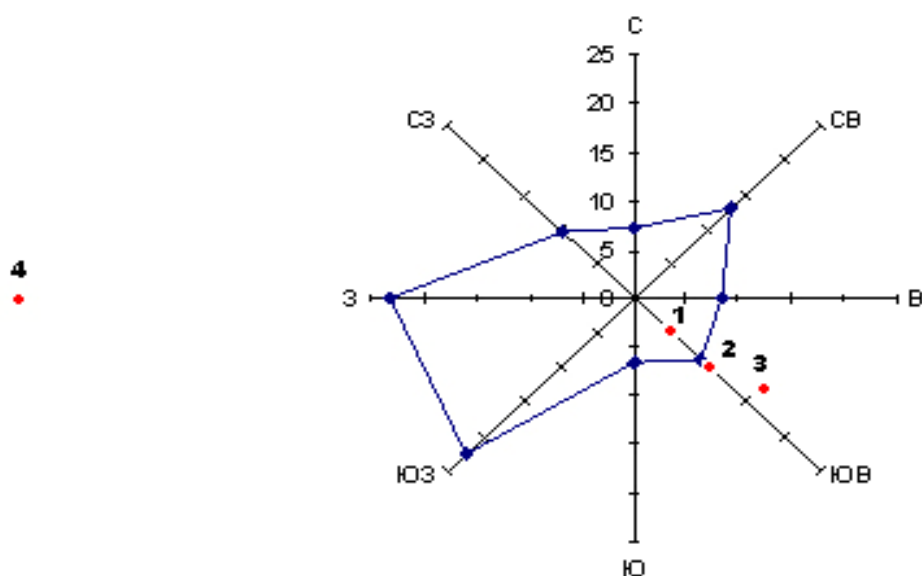


Рис. 1. Роза ветров за июнь 2004 – май 2005 г. и расположение пробных участков (точка 0 – источник выбросов)

Расчет среднегодовых концентраций загрязняющих веществ выполнен по программе, разработанной фирмой ООО «Интеграл», которая создана на основе модели, подготовленной ГГО им. А. И. Воейкова под руководством профессора Е. Л. Генриховича. Для расчета были использованы данные обо всех источниках выбросов ОАО «НТМК». Расчеты выполнены для всех пробных участков.

Специфика токсического эффекта выбросов металлургического комбината заключается в сочетанном действии тяжелых металлов и диоксида серы. Последний, подкисляя среду, увеличивает подвижность, следовательно, и биологическую активность ионов металлов, что приводит к резкому усилению их токсического воздействия.

Химический состав анализируемых образцов определяли, используя как химические, так и физико-химические методы анализа, преимущественно спектрофотометрию и атомно-абсорбционную спектрометрию. Приведено описание методов и методик исследования химического состава сырья и полученных из него образцов хлорофилло-каротиновой пасты, хвойного воска и хвойного эфирного масла-сырца.

Экспериментальная часть

В экспериментальной части приведено исследование влияния содержания тяжелых металлов и серы в хвое сосны обыкновенной с модельных участков на характеристики хвои и содержание фотосинтезирующих пигментов.

Содержание загрязняющих веществ в воздухе пробных участков увеличивается с приближением к источнику загрязнения (табл. 1).

Таблица 1

Содержание загрязняющих веществ в воздухе при удалении от источника загрязнения, мкг/м³

Загрязняющие вещества	Участок			
	1	2	3	4
Cr	0,0142	0,0026	0,0013	0,0004
Cu	0,0192	0,0050	0,0030	0,0012
Fe	10,232	3,800	2,700	0,880
Mn	0,4729	0,1596	0,1028	0,0314
Ni	0,0042	0,0010	0,0006	0,0002
Pb	0,0038	0,00082	0,00049	0,00017
S	17,480	8,630	6,320	2,555

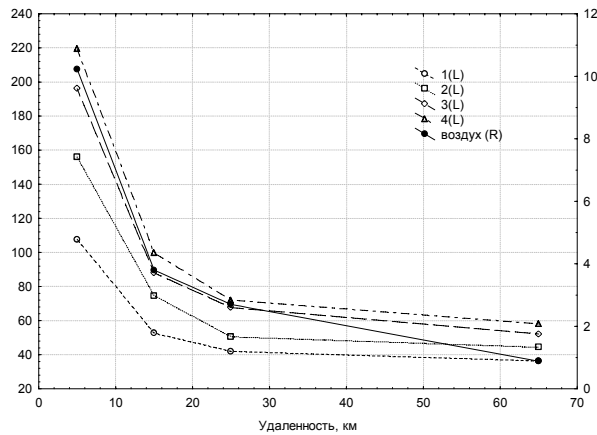
Содержание железа в хвое и в воздухе увеличивается при приближении к источнику выбросов и накапливается с возрастом (рис. 2, 1). Максимальное содержание железа отмечено вблизи загрязнителя. Отмечена тесная взаимосвязь между содержанием железа в хвое и воздухе.

Содержание в воздухе марганца снижается при удалении от источника выбросов (рис. 2, 2). При этом его содержание в хвое увеличивается. Также отмечено накопление марганца с возрастом хвои. Максимальное содержание марганца отмечено на наиболее чистом участке.

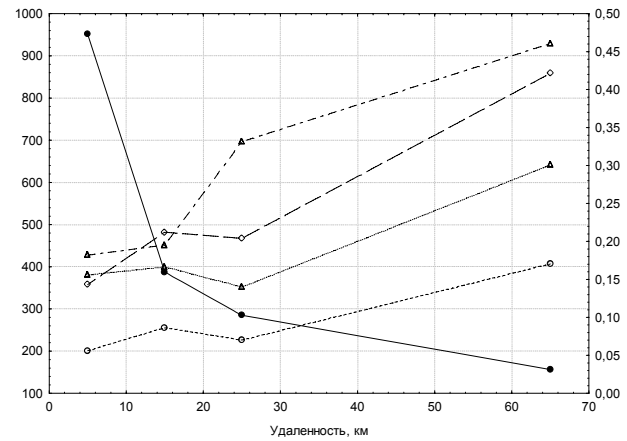
Содержание свинца в воздухе и в хвое снижается при удалении от источника выбросов (рис. 2, 3). При этом отмечено накопление свинца в хвое с возрастом. Его содержание в 5 км от источника выбросов велико уже в хвое первого года и составляет более 1,5 мг/кг хвои. В 5 км от источника выбросов отмечено накопление свинца в хвое с возрастом, на остальных участках его содержание остается примерно постоянным на протяжении всей жизни хвои. Это говорит о том, что свинец поступает в хвою из воздуха, загрязненного промышленными эмиссиями.

Содержание меди в воздухе уменьшается (рис. 2, 4). При этом содержание меди в хвое снижается к 25 км от источника выбросов, а затем снова увеличивается. Содержание этого микроэлемента в хвое на участках 15 и 65 км сопоставимо. Одновременно отмечено снижение содержания меди с возрастом хвои.

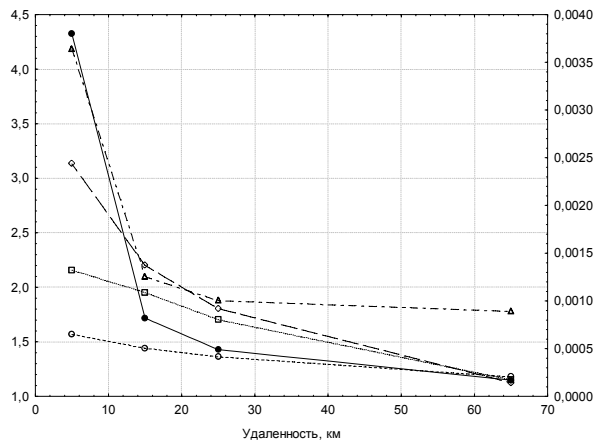
Содержание кадмия в хвое убывает при удалении от источника выбросов (рис. 2, 5). В 25 км от источника загрязнения содержание кадмия в хвое почти такое же, как и в 65 км. В 5 км от источника выбросов отмечено накопление кадмия в хвое с возрастом, на остальных участках его содержание остается примерно постоянным на протяжении всей жизни хвои. Это говорит о том, что кадмий поступает в хвою из воздуха, загрязненного промышленными эмиссиями.



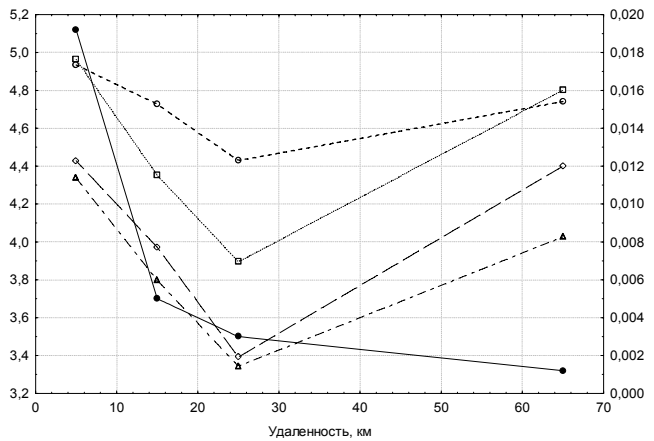
1. Fe



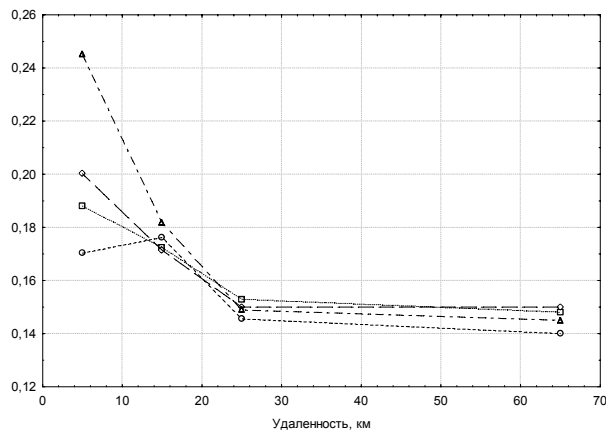
2. Mn



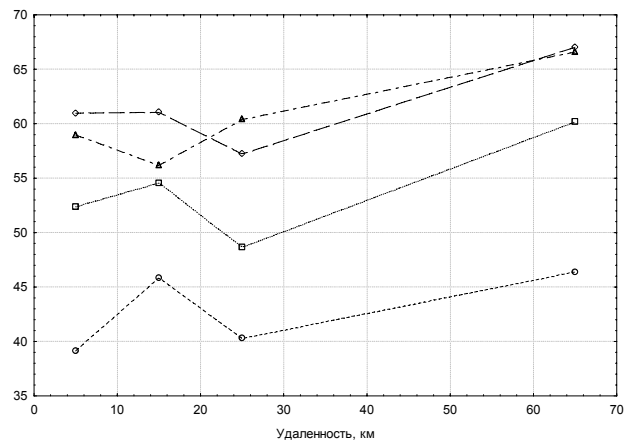
3. Pb



4. Cu



5. Cd



6. Zn

Рис. 2. Содержание в воздухе (справа, $\text{мг}/\text{м}^3$) и в хвое разного возраста (слева, $\text{мг}/\text{кг}$) железа (1), марганца (2), свинца (3), меди (4), кадмия (5), цинка (6)

Отмечено некоторое увеличение содержания в хвое цинка при удалении от источника выбросов (рис. 2, б). При этом происходит накопление его в хвое с возрастом. Меньше всего цинка в хвое первого года. Хвоя третьего – четвертого года почти не отличается по содержанию цинка.

Содержание никеля в хвое и в воздухе также снижается при удалении от источника выбросов (рис. 3, 1). При этом отмечено его максимальное содержание в хвое первого года, а в хвое второго – четвертого года его содержание остается примерно одинаковым. Содержание никеля в хвое достигает высоких значений.

Отмечено снижение содержания хрома как в воздухе, так и в хвое на исследуемых участках (рис. 3, 2). При этом на участках, расположенных в 5, 15, 25 км от источника выбросов, отмечено накопление хрома в хвое с возрастом. На контрольном участке отмечено максимальное содержание хрома в хвое первого года, а минимальное – в хвое четвертого года.

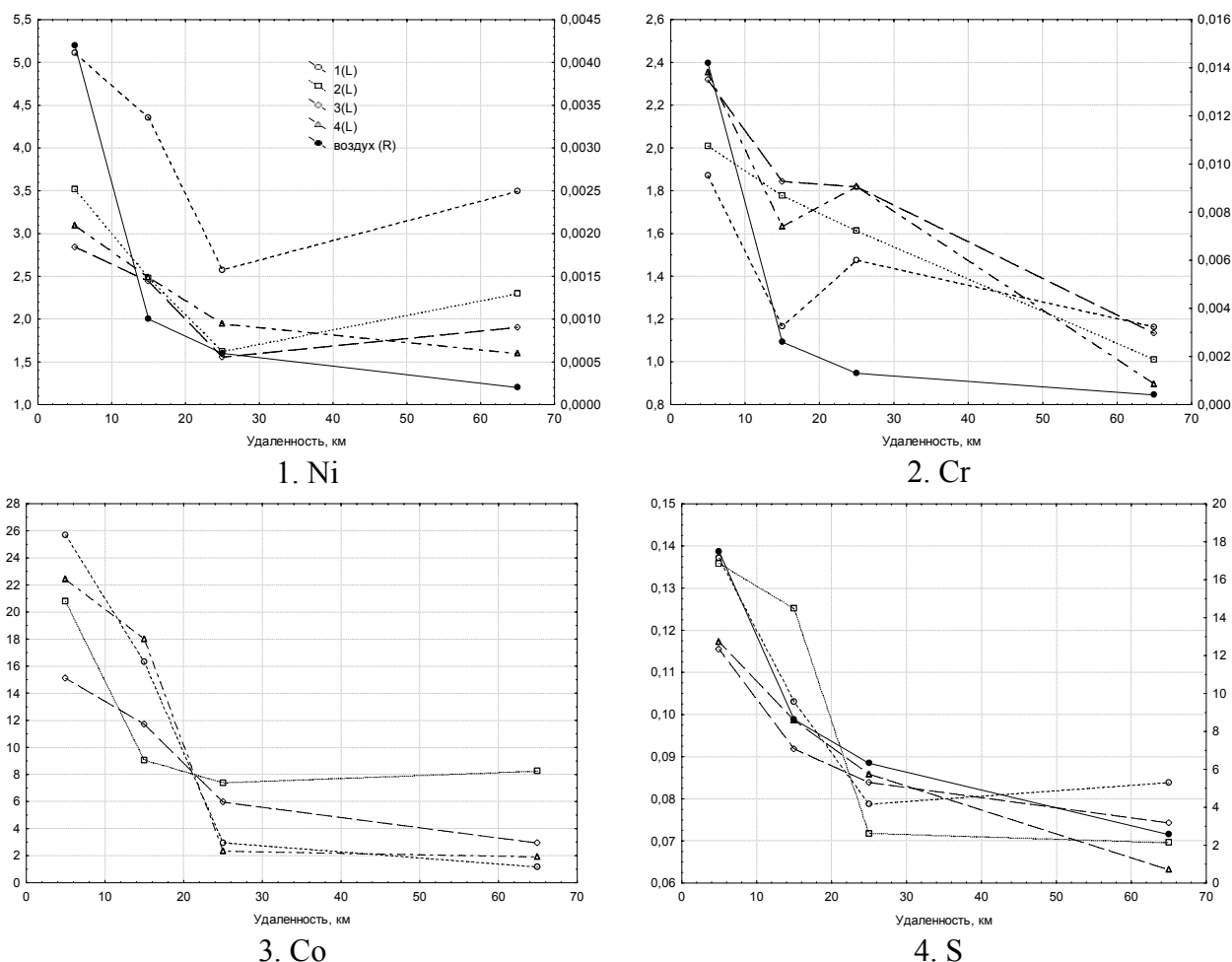


Рис. 3. Содержание в воздухе (справа, $\text{мг}/\text{м}^3$) и в хвое разного возраста (слева, $\text{мг}/\text{кг}$) никеля (1), хрома (2), кобальта (3), серы (4)

Содержание кобальта уменьшается при удалении от источника выбросов (рис. 3, 3) и достигает минимальных значений в 25 км. При этом не обнаружено зависимости содержания его в хвое от возраста.

Содержание в хвое серы тесно связано с ее содержанием в воздухе (рис. 3, 4). При этом содержание серы в хвое не зависит от возраста на участках 1–3. В 65 км от источника выбросов отмечено максимальное содержание серы в хвое первого года жизни, а минимальное – в хвое четвертого года. Это подтверждает литературные данные о том, что сера необходима для нормального роста растений.

Для корректного сравнения содержания пигментов в хвое ввиду значительного сезонного разброса данных в течение года использованы данные за август.

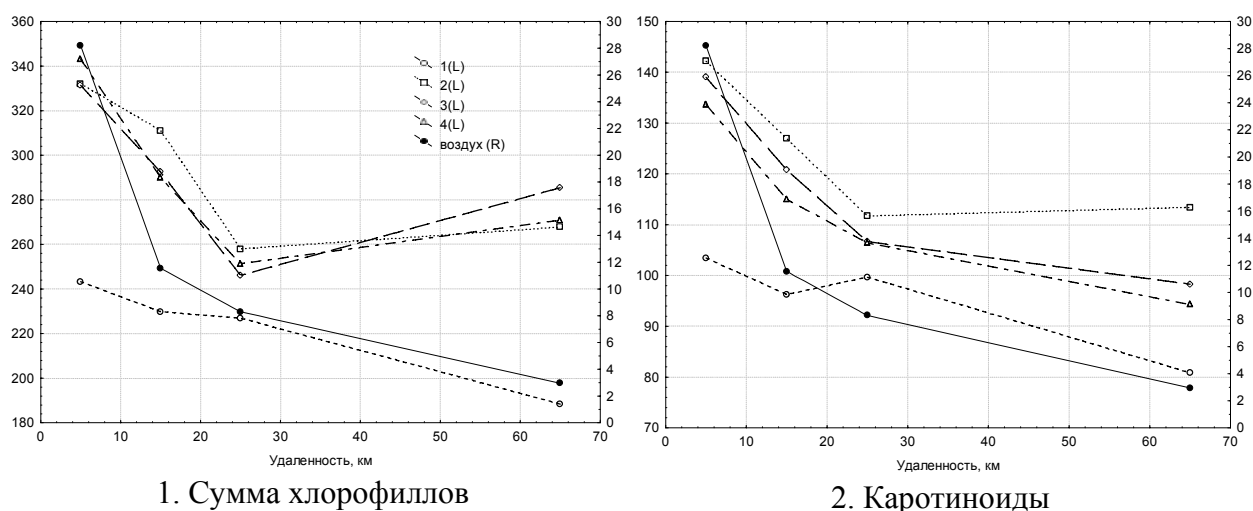


Рис. 4. Содержание углекислого газа в воздухе (правая шкала, $\text{мг}/\text{м}^3$) и пигментов в хвое разного возраста (левая шкала, $\text{мг}/100 \text{ г}$)

Известно, что при повышенном содержании углекислого газа в воздухе в листьях увеличивается содержание фотосинтезирующих пигментов (рис. 4, 1–2). При этом отмечено, что в хвое первого года содержание пигментов минимально, а в хвое второго – четвертого года количество хлорофиллов примерно одинаково, максимальное содержание каротиноидов обнаружено в хвое второго года.

Отмечено, что при удалении от источника выбросов увеличивается масса 100 пар как здоровых, так и поврежденных хвоинок (рис. 5, 1–2).

В условиях отсутствия загрязнений в воздухе хвоинки вырастают до своих максимальных размеров к третьему – четвертому году. На загрязненном участке в 5 км от источника выбросов нет значительных отличий в массе хвоинок, т. е. они достигают максимального размера уже на первом году, дальнейшего увеличения массы нет.

Отмечено снижение охвоенности при удалении от источника техногенного загрязнения (рис. 5, 3). Это происходит в результате активного прироста

побегов на чистых участках. При этом охвоенность побегов уменьшается с их возрастом.

С возрастом хвои уменьшается и доля здоровых хвоинок на побегах (рис. 5, 4). Однако на незагрязненных участках доля здоровой хвои снижается меньше. Если на участках 1–3 доля здоровой хвои к четвертому году составляет 0,35–0,53, то в 5 км от источника выбросов только около 0,08.

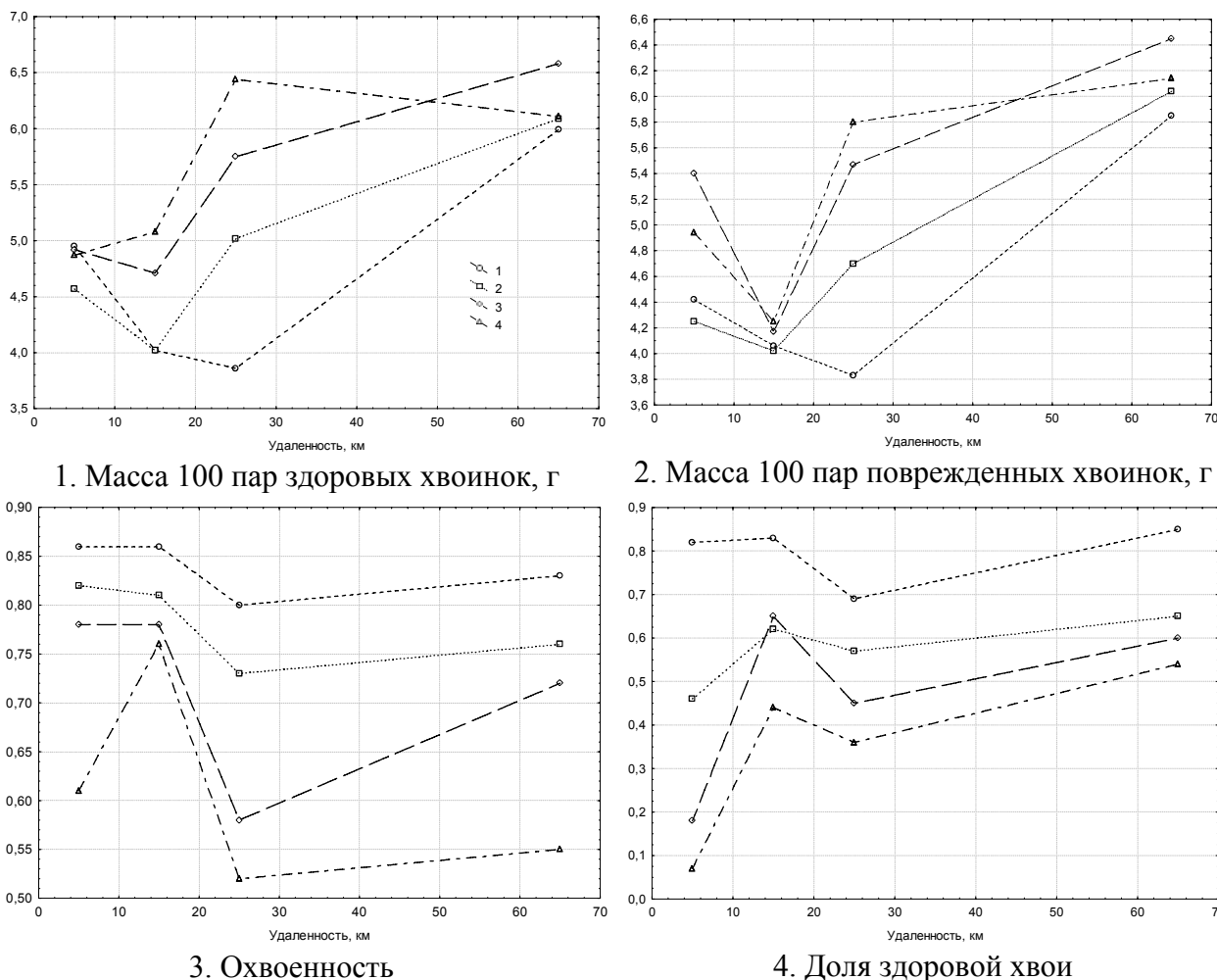


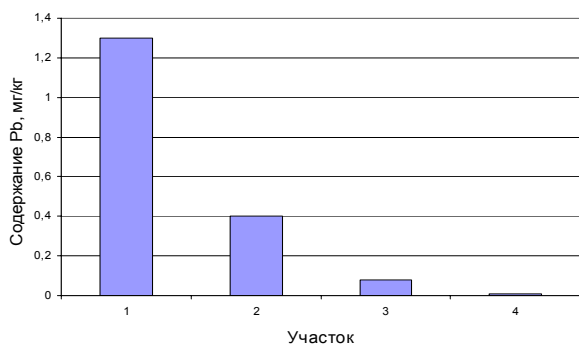
Рис. 5. Параметры хвои разного возраста

В продовольственном сырье и пищевых продуктах нормируется содержание кадмия, свинца, меди, никеля, хрома, поэтому необходимо контролировать содержание этих элементов в сырье и готовой продукции, чтобы не допустить превышения предельно допустимых концентраций (ПДК).

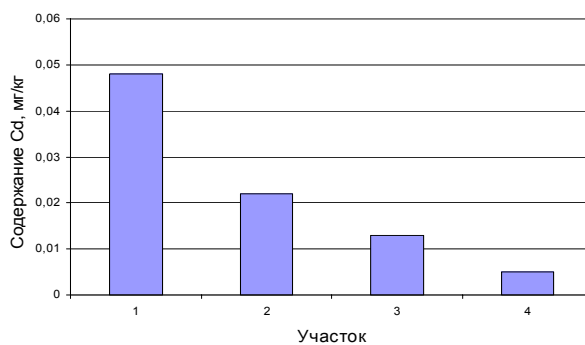
Среднегодовое содержание свинца в древесной зелени превышает ПДК на удалении от источника выбросов 5 км, а на остальных участках оно ниже ПДК и уменьшается, достигая минимального значения в 65 км от источника загрязнений (рис. 6, 1).

Концентрация кадмия в хвое уменьшается с удалением от источника загрязнений, при этом происходит и его накопление в хвое с возрастом. Среднегодовое содержание кадмия в древесной зелени превышает ПДК на

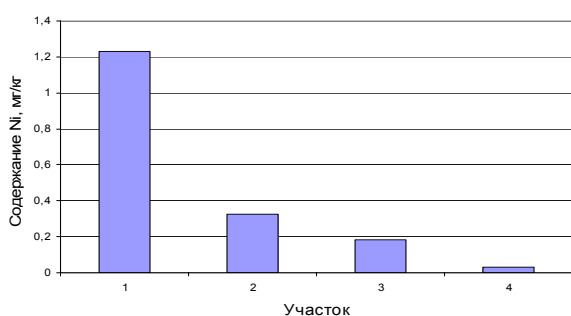
удалении от источника выбросов 5 км, а на остальных участках оно ниже ПДК и уменьшается, достигая минимального значения в 65 км от источника загрязнений (рис. 6, 2).



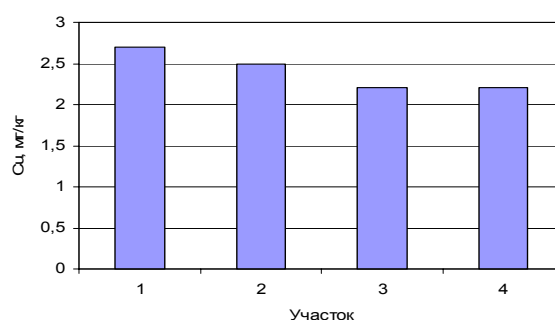
1



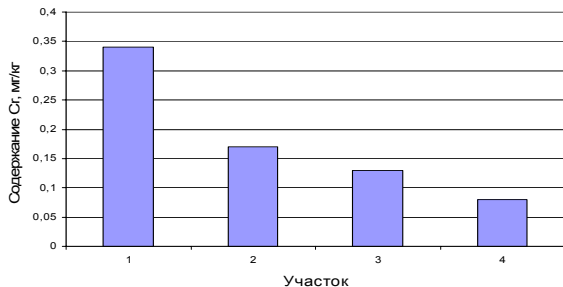
2



3



4



5

Рис. 6. Среднегодовое содержание свинца (1), кадмия (2), никеля (3), меди (4), хрома (5) в древесной зелени на исследуемых участках

Концентрация никеля в хвое уменьшается с удалением от источника загрязнений. Показано, что среднегодовое содержание никеля в древесной зелени превышает ПДК (0,5 мг/кг) на удалении от источника выбросов 5 км, а на остальных участках оно ниже ПДК и уменьшается, достигая минимального значения в 65 км от источника загрязнений (рис. 6, 3).

Концентрация меди в хвое уменьшается с удалением от источника загрязнений, при этом происходит и ее накопление в хвое с возрастом. Показано, что среднегодовое содержание меди в древесной зелени не превышает ПДК (5 мг/кг), максимально на удалении от источника выбросов 5 км, а далее уменьшается, достигая минимального значения в 65 км от источника загрязнений (рис. 6, 4).

Концентрация хрома в хвое уменьшается с удалением от источника загрязнений, при этом происходит и его накопление в хвое с возрастом. Показано, что среднегодовое содержание хрома в хвое не превышает ПДК (0,5 мг/кг), максимально на удалении от источника выбросов 5 км, а далее уменьшается, достигая минимального значения в 65 км от источника загрязнений (рис. 6, 5).

зано, что среднегодовое содержание хрома в древесной зелени превышает ПДК (0,3 мг/кг) на участке 1, а на остальных участках оно ниже ПДК и уменьшается, достигая минимального значения в 65 км от источника загрязнений (рис. 6, 5).

Таким образом, в древесной зелени с участка, расположенного в 5 км от источника металлургического загрязнения, обнаружено повышенное содержание тяжелых металлов (кадмия, свинца, никеля, хрома), превышающее предельно допустимые концентрации для продовольственного сырья и пищевых продуктов, но соответствующее ветеринарно-санитарным требованиям безопасности кормов и кормовых добавок.

На рис. 7, 8 представлена динамика содержания фотосинтезирующих пигментов в хвое в течение вегетативного сезона на примере хвои второго года.

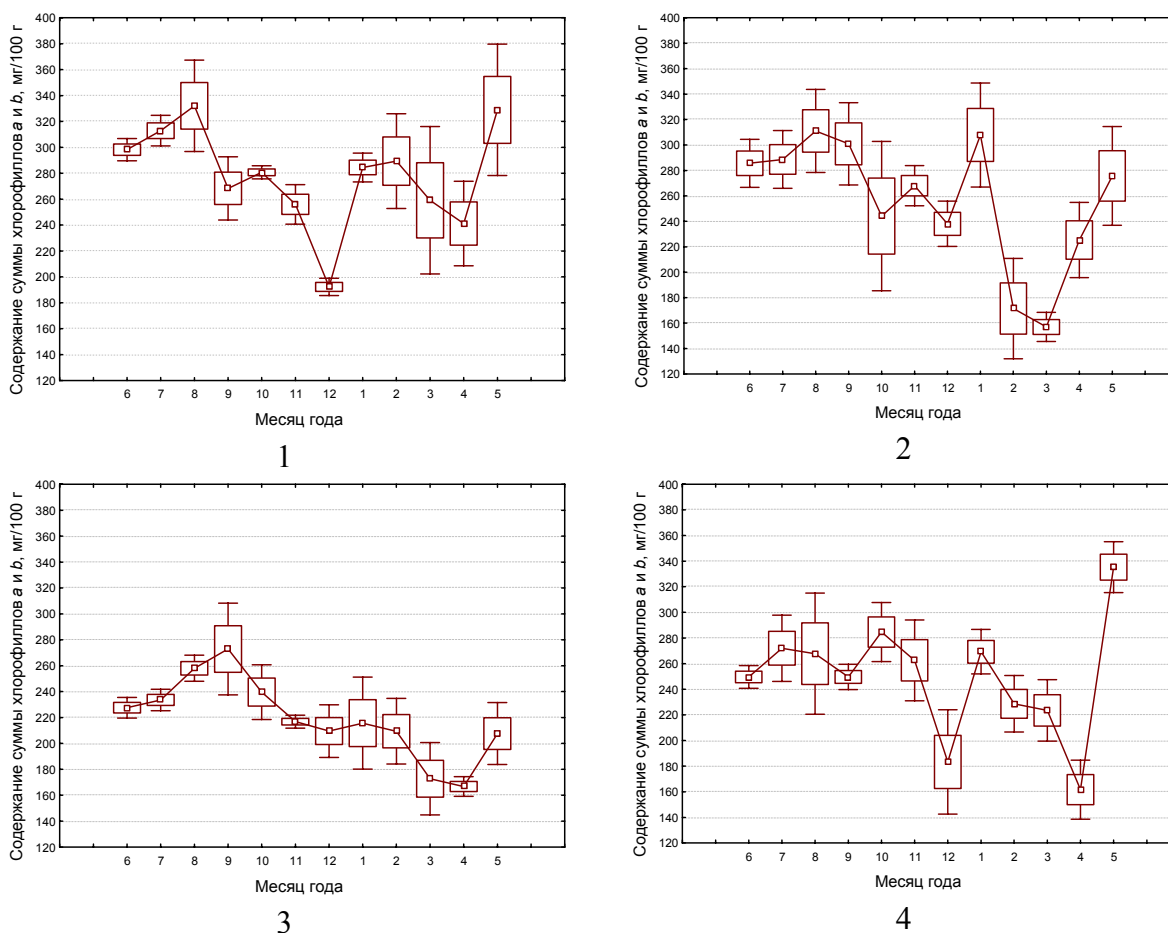


Рис. 7. Динамика содержания суммы хлорофиллов *a* и *b* в хвое второго года на участке 1 (1), участке 2 (2), участке 3 (3), участке 4 (4)

Содержание суммы хлорофиллов имеет минимум в начале вегетативного сезона в июне, зимний минимум в декабре – январе (рис. 3, 1–4). На наименее загрязненных участках 3, 4 отмечен весенний минимум в марте – апреле.

Отмечены максимумы содержания суммы хлорофиллов *a* и *b* в августе и в мае.

Минимум содержания каротиноидов приходится на начало роста (июнь – июль), август и на время покоя (октябрь – январь с уменьшением в декабре) на наиболее загрязненных участках (1, 2), на чистых участках (3, 4) – октябрь – январь, после чего наблюдается резкий подъем в марте (рис. 4, 1–4).

Отмечены максимумы содержания каротиноидов в августе и марте – мае. Максимальное содержание хлорофиллов *a* и *b* и каротиноидов отмечено на наиболее загрязненном участке. Этот факт объясняется результатом реакции фотосинтетического аппарата сосны обыкновенной к поллютантам и повышенному содержанию углекислого газа в воздухе.

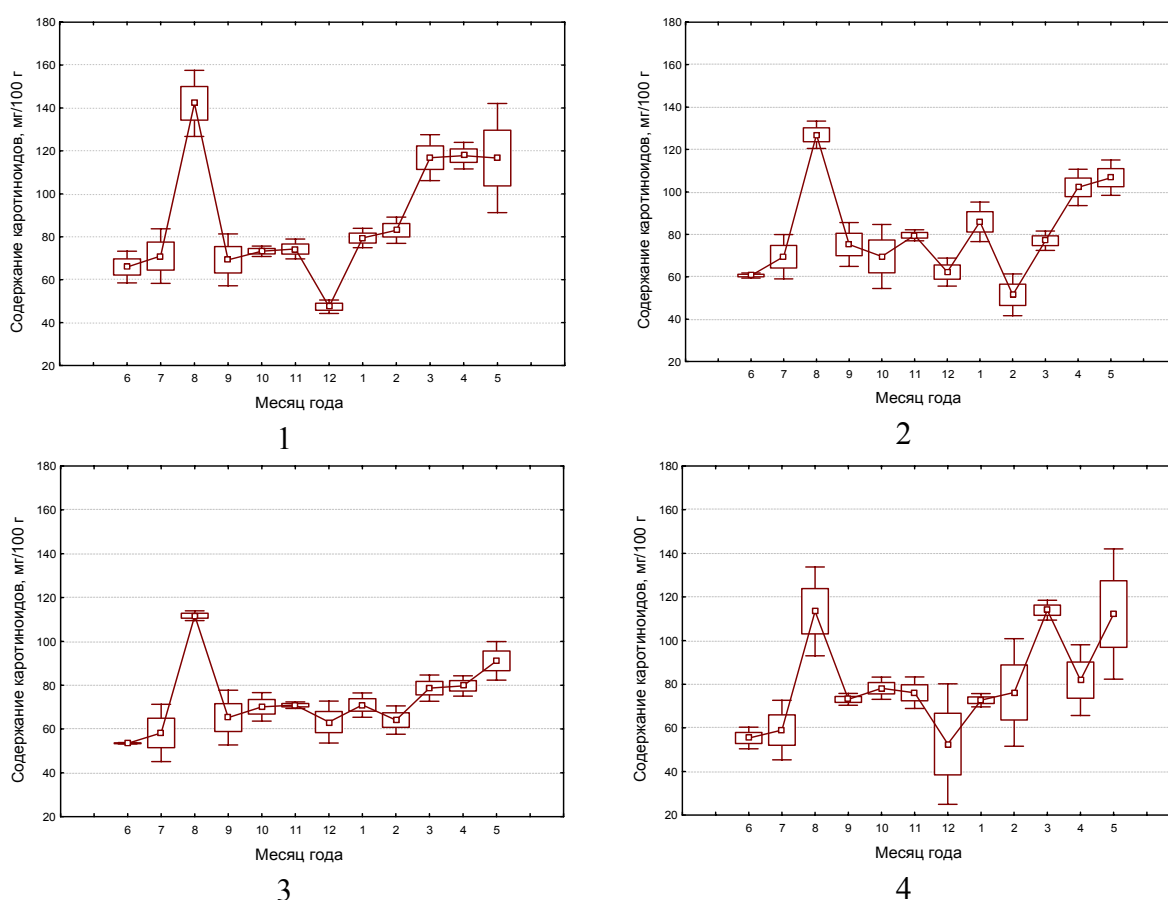


Рис. 8. Динамика содержания каротиноидов в хвое второго года на участке 1 (1), участке 2 (2), участке 3 (3), участке 4 (4)

Содержание пигментов в хвое первого года ниже, чем в хвое второго и третьего годов. Это отражается и на общем среднегодовом запасе пигментов в хвое и в древесной зелени на наиболее загрязненном участке по сравнению с более чистым участком (15 км). Среднегодовое содержание хлорофиллов на удаленных участках (25 и 65 км от источника техногенного загрязнения) ниже, чем на ближайших участках.

Для технологических расчетов необходимо знать некоторые показатели хвои и древесной зелени. Масса 100 пар хвоинок увеличивается с удалением от источника загрязнения (рис. 9).

Проведенные нами исследования показали, что зависимость массы 100 пар хвоинок (X_{100}) при удалении от источника загрязнения с достаточной достоверностью можно выразить уравнением

$$X_{100} = 4,4562 + 0,0332 x - 0,0001 x^2,$$

где x – расстояние от источника загрязнения, км.

Доля здоровой хвои ($X_{зд}$) увеличивается с удалением от источника загрязнения (рис. 10). Эта зависимость может быть с достаточной достоверностью описана уравнением

$$X_{зд} = 0,3505 + 0,1894 \lg x,$$

где x – расстояние от источника загрязнения, км.

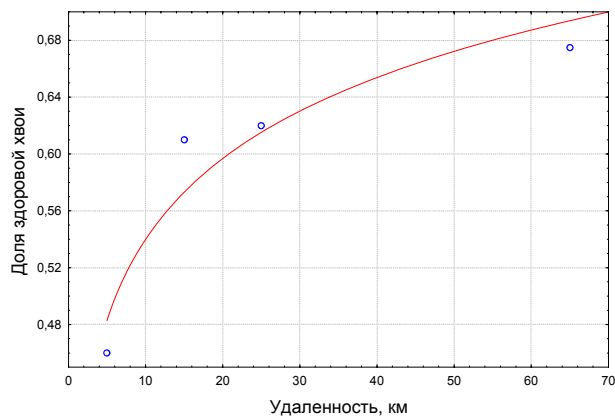
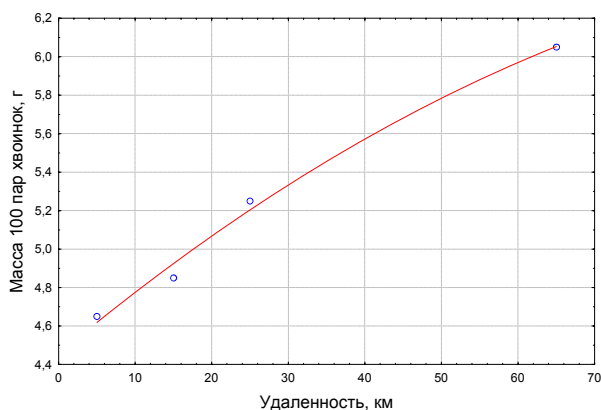


Рис. 9. Масса 100 пар хвоинок (среднегодовое значение для всей массы хвои) при удалении от источника загрязнений

Рис. 10. Доля здоровой хвои на различном удалении от источника загрязнения

Установлено, что при продолжительном хранении древесной зелени сосны содержание хлорофиллов в ней уменьшается (рис. 11), причем наиболее резко – в первые двое суток (примерно на 40 %). Хлорофилл дольше сохраняется в древесной зелени при пониженных (до -10°C) температурах.

Содержание каротиноидов в древесной зелени сосны уменьшается с увеличением срока ее хранения (рис. 12). В течение первых семи суток концентрация каротиноидов уменьшается незначительно. Далее при хранении при комнатной температуре наблюдается резкое снижение концентрации желтых пигментов.

Показано, что максимальная сохранность пигментов хвои наблюдается при хранении при температуре -8°C .

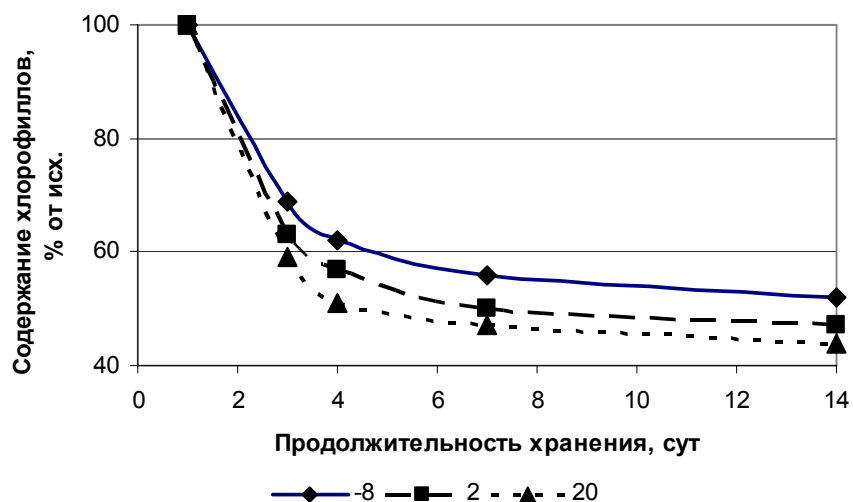


Рис. 11. Изменение содержания хлорофиллов древесной зелени сосны при хранении

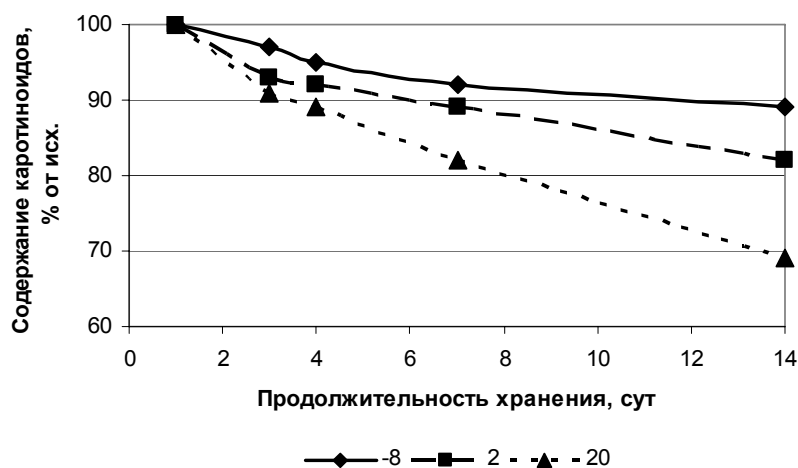


Рис. 12. Изменение содержания каротиноидов древесной зелени сосны при хранении

Разработанный нами экстрактор состоит из емкости, крышки, кассеты, патрубков подачи экстрагента, отбора экстракта, подачи и отбора теплоносителя, пневматического пульсационного устройства, рубашки (рис. 13).

Измельченное сырье загружается в кассету, устанавливается в емкость, закрывается крышкой. Экстрагент подается через патрубок. Перемешивание фаз осуществляется пульсационным устройством. Подогрев осуществляется через патрубки с помощью рубашки. Отбор экстракта осуществляется через патрубок.

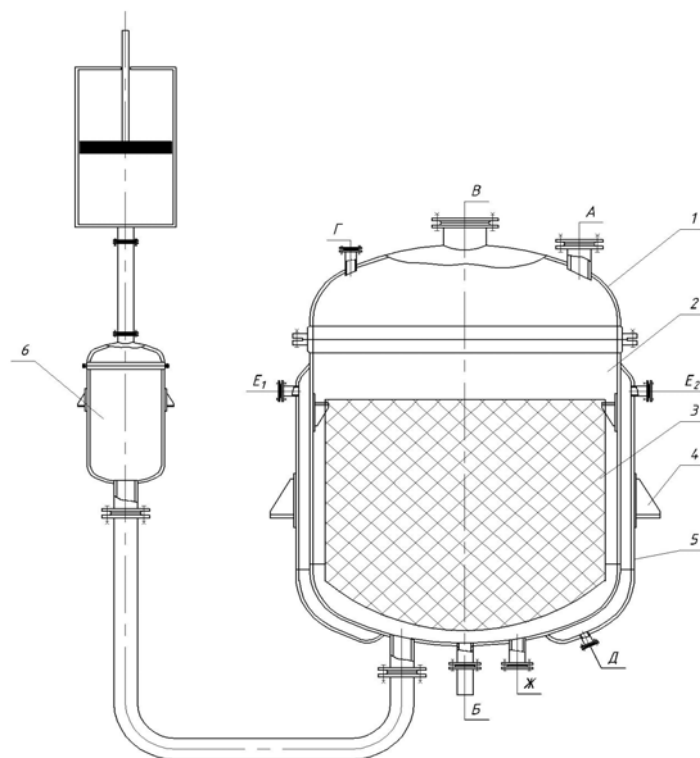


Рис. 13. Экстрактор с пульсационным перемешивающим устройством
 1 – крышка; 2 – емкость; 3 – кассета; 4 – опора; 5 – рубашка; 6 – пневматическое перемешивающее устройство; А – подача экстрагента; Б – отбор экстракта; В – отвод паров воды и экстрагента; Г – возврат конденсата паров и экстрагента; Д – подача теплоносителя; Е₁, Е₂ – отвод теплоносителя; Ж – подача острого пара

Пульсации, вызываемые пневматическим пульсационным устройством разработанного нами экстрактора частотой 20 Гц, позволяют осуществить эффективное перемешивание твердой и жидкой фаз, что способствует более быстрому достижению равновесия при экстракции. Невысокая температура (по сравнению с дефлегмационным способом) позволяет увеличить сохранность биологически активных компонентов.

Экстрактор объемом 1,3 м³ выполнен из нержавеющей стали толщиной 3 мм. Нами применено пневматическое пульсационное устройство, поскольку оно в наибольшей степени отвечает требованиям пожарной безопасности производства.

При использовании предлагаемого экстрактора затраты времени на экстрагирование снижаются с 210 до 20 мин, что ускоряет оборот экстрактора. Также возможна переработка меньшего количества сырья при большем выходе товарной продукции. С другой стороны, можно уменьшить размеры экстрактора для уменьшения его себестоимости и затрат на технологический пар.

При проведении экстракции бензином при 40 °С в предлагаемом экстракторе нами исследована кинетика извлечения экстрактивных веществ хвои сосны (рис. 14). Видно, что к 20-й минуте выход экстракта составляет около 10 % массы хвои, что значительно выше, чем при экстракции без применения

пульсации. Извлечение экстрактивных веществ может быть с достаточной достоверностью описано уравнением

$$ВЭВ = 3,58 + 1,32 x - 0,12 x^2,$$

где x – продолжительность экстракции, мин.

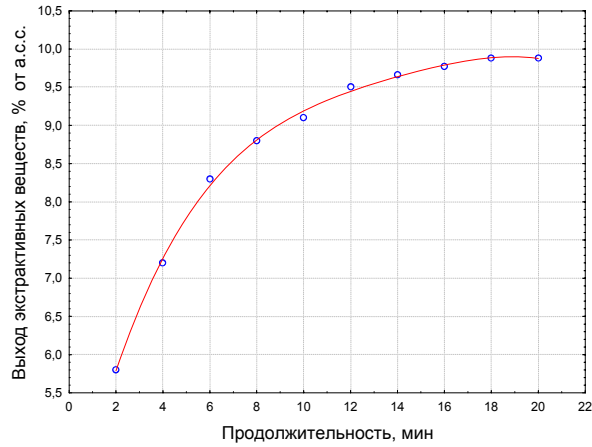


Рис. 14. Кривая извлечения экстрактивных веществ хвои

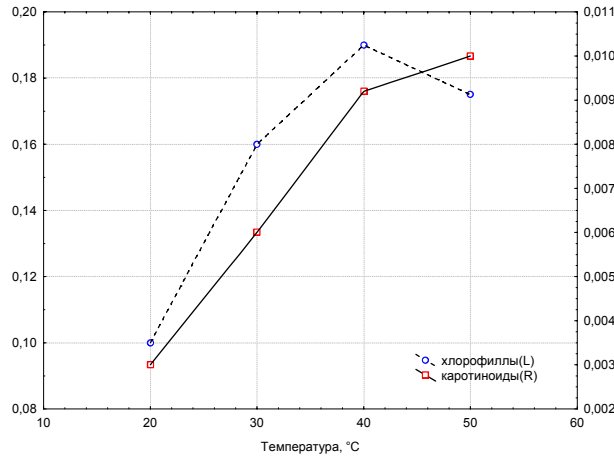


Рис. 15. Температура экстракции и степень извлечения пигментов, % от а. с. с.

Для выбора оптимальной температуры экстракции, для сохранения биологически активных веществ, для оптимизации энергозатрат провели экстракцию при 20, 30, 40 и 50 °C. При этом максимальный выход пигментов был достигнут при температуре в 40 °C (рис. 15).

Как видно из табл. 2, достаточно двух ступеней экстракции. При увеличении их числа увеличения выхода не наблюдается, зато присутствует разрушение хлорофиллов.

Таблица 2

Определение количества ступеней экстракции

Ступени экстракции	Содержание пигментов, мг/кг		Выход экстрактивных веществ, % от а. с. с.
	Хлорофиллы	Каротиноиды	
1	800	80	9,88
2	1200	110	11,22
3	1190	112	11,90
4	1100	115	12,10
5	1050	115	12,10

Технологическая схема производства хлорофилло-каротиновой пасты, хвойного воска и эфирного масла представлена на рис. 16.

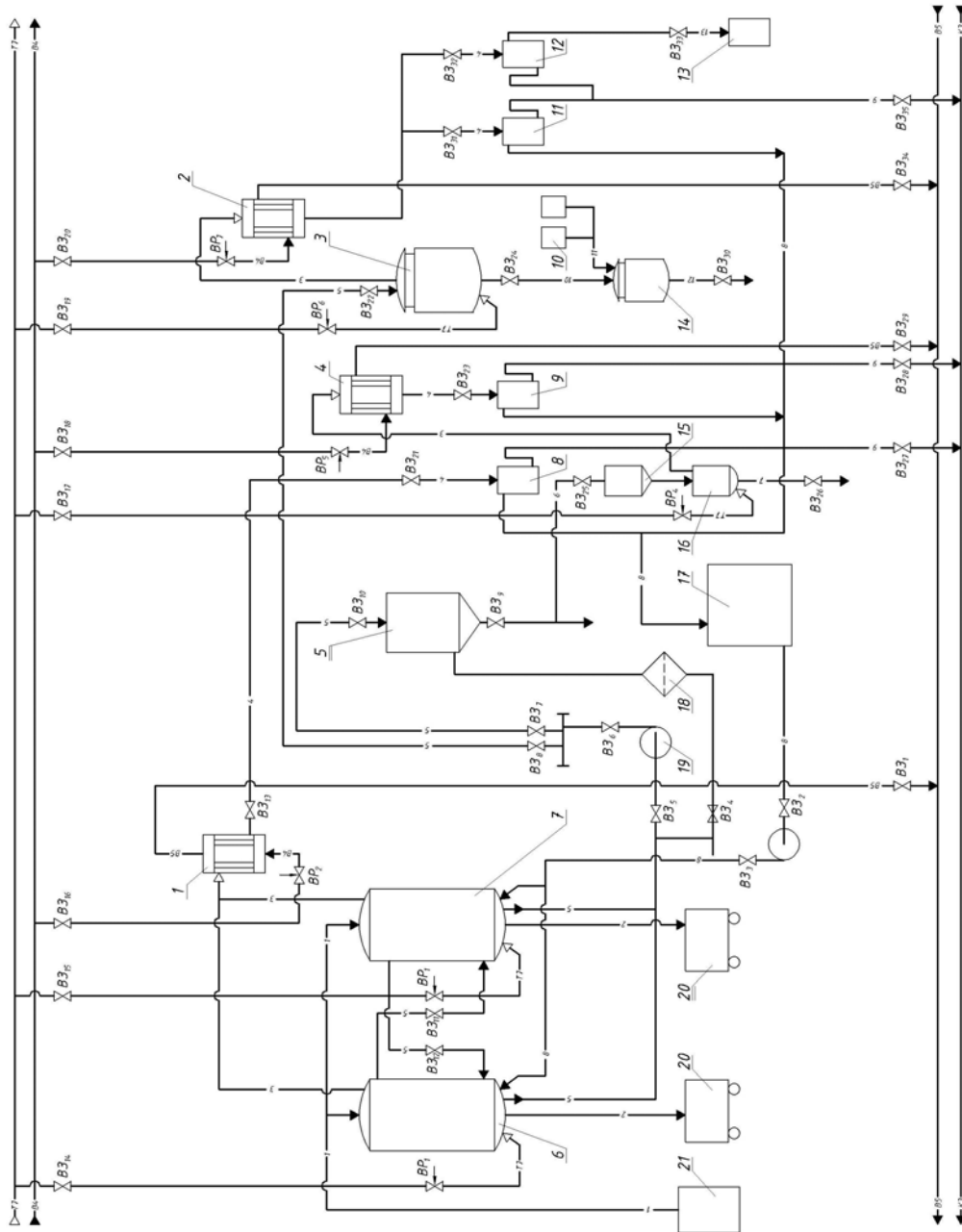


Рис. 16. Технологическая схема получения хлорофилло-каротиновой пасты:

1, 2 – конденсатор-холодильник; 3, 16 – перегонный куб; 5 – отстойник; 6, 7 – экстрактор с пневматическим перемешивающим устройством; 8, 9, 11, 12 – флорентина; 10 – мерник; 13 сборник эфирных масел; 14 – омылитель; 15 – сборник воска; 17 – сборник бензина; 18 – тележка; 19 – насос; 20 – тележка; 21 – подъемник

Для определения соответствия ГОСТ и ПДК по общепринятой технологии получили образцы хлорофилло-каротиновой пасты из древесной зелени, собранной в июне, с исследуемых участков. Продукт соответствует ГОСТ 21802-84, однако образец с участка 1 не соответствует требованиям ПДК по кадмию, свинцу, никелю, хрому (табл. 3). Полученная паста соответствует ветеринарно-санитарным требованиям безопасности кормов, хвойный воск – требованиям ОСТ 56-65-87, масло эфирное хвойное – сырец – требованиям ТУ 56-258-85.

Таблица 3

Содержание тяжелых металлов
в произведенной хлорофилло-каротиновой пасте

Тяжелые металлы, мг/кг	Участок			
	1	2	3	4
Pb	0,70	0,45	0,13	0,01
Cd	0,06	0,02	Отсутствует	Отсутствует
Ni	0,7	0,4	0,3	0,2
Cu	4,7	3,8	3,0	2,3
Cr	0,3	0,18	0,12	0,05

Таблица 4

Основные технико-экономические показатели

Показатель	Типовой проект	Предлагаемый проект
ХКП, т / тыс. руб.	30 / 12600	42 / 17640
Хвойный воск, т / тыс. руб.	1,86 / 93	1,80 / 90
Эфирное масло – сырец, кг / тыс. руб.	57 / 171	84 / 252
Доход от реализации, млн. руб.	12,9	17,9
Производственная себестоимость, млн. руб.	9,6	9,3
Прибыль от реализации, млн. руб.	3,2	8,7
Чистый доход, млн. руб.	2,4	6,6
Срок окупаемости, лет	4,87	1,03
Рентабельность, %	11,0	57,2

Произведенные расчеты показывают экономическую эффективность переработки древесной зелени с получением хлорофилло-каротиновой пасты, хвойного эфирного масла и хвойного воска. Рентабельность производства по себестоимости составляет 57,2 %, срок окупаемости инвестиций – около одного года.

Выводы

1. Доказано, что с приближением к источнику выбросов в хвое увеличивается содержание железа, свинца, кадмия, никеля, серы, содержание марганца и цинка уменьшается.

2. В результате реакции фотосинтетического аппарата сосны обыкновенной на повышенное содержание в воздухе углекислого газа и поллютантов содержание пигментов в хвое снижается с удалением от источника выбросов.

3. Максимальное количество зеленых и желтых пигментов наблюдается в августе – сентябре и марте – мае независимо от расстояния от металлургического производства.

4. Отмечено возрастное накопление марганца, железа, цинка, свинца, кадмия, хрома в хвое с первого по четвертый год. Содержание никеля и кадмия в хвое снижается с возрастом хвои на всех исследуемых участках, причем содержание свинца, кадмия, никеля и хрома во всей массе хвои вблизи источника выбросов достигает опасных концентраций.

5. Для максимальной сохранности пигментов рекомендовано перерабатывать древесную зелень сосны в первые – третьи сутки после заготовки в летнее время. В случае заготовки при отрицательных температурах возможна переработка в течение недели.

6. Доказана возможность экстракционной переработки древесной зелени с участков, подверженных загрязнению газопылевыми выбросами металлургического производства, с получением хлорофилло-каротиновой пасты для производства кормовых добавок и косметических средств, а также хвойного воска и эфирного масла – сырца.

7. Рекомендовано проводить предварительный контроль древесной зелени, заготовленной вблизи металлургического производства, и первой партии полученной из нее хлорофилло-каротиновой пасты на содержание тяжелых металлов (свинца, кадмия, никеля и хрома) с целью более широкого применения.

8. Разработана и запатентована новая конструкция экстрактора с пульсационным перемешивающим устройством и предложен эффективный способ экстрагирования древесной зелени на основе батарейно-противоточной двухступенчатой схемы экстракции, что позволяет значительно снизить потери от разрушения биологически активных веществ, ускорить оборот экстрактора в 5...10 раз, снизить энергозатраты и увеличить выход готовой продукции на 40 %.

9. Экспериментально обоснованы технологические параметры экстрагирования, позволяющие получить продукты с высоким выходом: температура экстракции 40 °С, продолжительность 20 мин при частоте пульсаций перемешивающего устройства 20 Гц. Качество продуктов соответствует действующим нормативам.

10. Доказана возможность использования хлорофилло-каротиновой пасты, произведенной из загрязненной древесной зелени, при кормлении цыплят и кур-несушек. Привесы цыплят увеличились на 9,6 %, яйценоскость кур – на 7 %.

11. Техничко-экономические расчеты показали, что производство хлорофилло-каротиновой пасты, хвойного воска и эфирного масла – сырца по предлагаемому способу с использованием пульсационного экстрактора экономически эффективно. Инвестиции окупаются менее чем за два года.

**Статьи, опубликованные в рецензируемых научных изданиях,
включенных в реестр ВАК МОиН РФ:**

1. Шубина, Н. В. Изменение пигментного состава *Pinus silvestris* L. под влиянием техногенного загрязнения [Текст] / Н. В. Шубина // Вестник Поморского гос. ун-та. Спецвып. – Архангельск, 2006. – С. 63–69.

2. Шубина, Н. В. Влияние выбросов металлургического производства на микроэлементный состав хвои сосны [Текст] / Н. В. Шубина, Ю. Л. Юрьев // Химия растительного сырья. – 2009. – № 3. – С. 173–176.

Публикации в других изданиях:

3. Шубина, Н. В. Древесная зелень: технология и экология [Текст] / Н. В. Шубина // Фундаментальные и прикладные проблемы популяционной биологии : сб. тез. докл. 6-го Всерос. популяционного семинара. Нижний Тагил, 2–6 дек. 2002 г. /отв. ред. Т. В. Жуйкова ; – Нижний Тагил, 2002. – С. 203–204.

4. Шубина, Н. В. Некоторые характеристики хвои сосны обыкновенной в условиях техногенного загрязнения [Текст] / Н. В. Шубина, Ю. Л. Юрьев // Сб. тез. докл. 7-го Всерос. популяционного семинара. Сыктывкар, 7–11 дек. 2003 г. – Сыктывкар, 2003. – С. 152–155.

5. Шубина, Н. В. Изменение содержания серы в хвое сосны обыкновенной в начале вегетативного периода в условиях техногенного загрязнения [Текст] / Н. В. Шубина, Ю. Л. Юрьев // М-лы междунар. науч.-техн. конф., посвящ. 75-летию АЛТИ-АГТУ, 2004 г. – Архангельск, 2004. С. 288–290.

6. Шубина, Н. В. Некоторые характеристики хвои *Pinus silvestris* L. в начале вегетативного сезона в условиях техногенного загрязнения [Текст] / Н. В. Шубина, Ю. Л. Юрьев // Сб. науч. тр. аспирантов и соискателей НТГСПА. Вып. 8. – Нижний Тагил, 2006. – С. 197–203.

7. Шубина, Н. В. Современные методы экстракции биологически активных веществ [Текст] / Н. В. Шубина // Сб. науч. тр. аспирантов и соискателей НТГСПА. Вып. 9. – Нижний Тагил, 2006. – С. 158–163.

8. Пат. на полезную модель. Экстрактор с пульсационным перемешивающим устройством / Ю. Л. Юрьев, Н. В. Шубина (Россия). – № 60389; Заявлено 11.09.2006 ; Приоритет от 13.10.2006 ; Зарегистрировано 27.01.07.

9. Шубина, Н. В. Некоторые характеристики хвои первого года *Pinus silvestris* L., произрастающей в зоне действия выбросов Нижнетагильского металлургического комбината [Текст] / Н. В. Шубина // Нижнетагильская гос. соц.-пед. акад. Ученые записки [М-лы II Всерос. науч.-практ. конф. «Экологические системы: фундаментальные и прикладные исследования», 24–27 марта 2008 г.] / отв. ред. Т. В. Жуйкова ; Нижнетаг. гос. соц.-пед. акад. – Нижний Тагил, 2009. – С. 81–86.

10. Шубина, Н. В. Изменение содержания пигментов древесной зелени сосны при хранении [Текст] / Н. В. Шубина // Сб. науч. тр. аспирантов и соискателей НТГСПА. Вып. 11. – Нижний Тагил, 2009. – С. 176–181.

Просим принять участие в работе диссертационного совета Д 212.008.02 или прислать Ваш отзыв на автореферат в двух экземплярах с заверенными Гербовой печатью подписями по адресу: 163002, г. Архангельск, наб. Северной Двины, 17, Архангельский государственный технический университет.

Подписано в печать 04.03.10. Формат 60 × 84 / 16.

Бумага для множительных аппаратов. Печать офсетная (на ризографе).

Усл. печ. л. 1,0 . Уч.-изд. л. 1,5 . Тираж 100 экз. Заказ № 45.

Нижнетагильская государственная социально-педагогическая академия

Учебная типография НТГСПА.

Адрес: 622031, Н. Тагил, ул. Красногвардейская, 57