

Napraforgó olajban található Aflatoxin B₁-et lebontó PFR fotoreaktor modellezése

PFR Photoreactor modeling: Aflatoxin B₁ degradation in sunflower oil by UV light

Modelarea fotoreactorului de degradare a Aflatoxinei B₁ în ulei de floarea soarelui sub acțiunea radiației UV

GOMBOS Sándor¹, Dr. SZÉP Alexandru²

¹Sapientia Erdélyi Magyar Tudományegyetem, Csíkszereda, Élelmiszer-Tudományi Tanszék, RO-530104, Szabadság tér 1, gombossandor@sapientia.siculorum.ro, www.emte.ro

²Sapientia Erdélyi Magyar Tudományegyetem, Csíkszereda, Élelmiszer-Tudományi Tanszék, RO-530104, Szabadság tér 1, alszep@sapientia.siculorum.ro, www.emte.ro

Abstract

A methodology for PFR photoreactor analysis and design based on the fundamentals of chemical reaction engineering is presented. Contaminated sunflower oil samples was treated with UV light, AFB₁ content was extracted from samples, and was determinate by HPLC. The procedure is based on the peroxide index and the AFB₁ concentration, they were chosen as the model substrates. The mathematical model of the annular concentric photoreactor was developed and verified.

Rezumat

Se prezintă o metodologie de modelare a unui fotoreactor PFR prin intermediul mijloacelor ingineriei chimice. Ulei de floarea-soarelui (UFS) artificial contaminat cu AFB₁ a fost expus la radiații UV și s-a determinat scăderea de concentrație a AFB₁ prin determinări HPLC. Procedeu prezentat utilizează ca substrat de model concentrația de AFB₁ și indicele de peroxid (IP). A fost elaborat și verificat modelul matematic al fotoreactorului anular.

Összefoglaló

A dolgozat egy PFR fotoreaktor modellezését mutatja be sajátos mérnöki eljárások segítségével. Aflatoxin B₁-el (AFB₁) mesterségesen szennyezett napraforgó olajat ultraibolya sugárzással kezeltek, majd mintákat vettek a kezelés során, melyekből kivonták az AFB₁ tartalmat, és meghatározták a koncentráció változását HPLC segítségével. Megállapították, hogy a modell felépíthető a peroxid-index (IP) és az AFB₁ koncentráció alapján. Megállapították a modell-paramétereket és ellenőrizték a modellt.

Kulcsszavak: Matematikai modell, aflatoxin B₁, napraforgó olaj, fotodegradálás, HPLC.

1. Bevezetés

A fotokémiai reaktorok sikerrel használhatók egyes szennyező alkotók lebontására különböző folyadékokból, mint például ivóvíz, hulladékvizek, gyümölcslevek, levegő. Különböző fotokémiai és fotokatalitikus reaktor-konfigurációkat, voltak javasoltak számos alkalmazásra (Dibble és Raupp, 1992; Haarstick és mtsai., 1996; Chiovetta és mtsai., 2001; Kumazawa és mtsai., 2003; Lee és mtsai., 2004, 2006; Lim és Kim, 2004, 2005; Pozzo és mtsai., 1999, 2000, 2005; Nelson és mtsai., 2007).

Az UV technológia megbízható és aránylag kis költségigényű eljárás, eredményesen használják számos iparágban. Leginkább az ivóvíz és hulladékvizek kezelése céljából van igény fotoreaktorok alkalmazására, számos cég kínál különböző kifejlesztett rendszereket ilyen célokra.

2. A matematikai modell felépítése

Több kutató próbálta szimulációs eljárásokkal leírni a fotokémiai és fotokatalitikus reaktorok működését. Darby és mtsai. (1995) egy matematikai modellt alkottak az inaktiválási folyamat számára kísérleti adatok alapján. A tevékenységük során nem vették figyelembe a hidrodinamikai viszonyokat a vizsgált reaktorban. Chiu és mtsai. (1999) egy integrált módszert mutattak be, amely figyelembe vette a hidrodinamikai viszonyokat is. Ebben a modellben az áramlási sebességek eloszlását Doppler-féle lézeres technikával mérték, viszont így a modell alkotása rendkívül számításgépi igényessé vált. Megfelelő matematikai modell alkotása érdekében szükséges, hogy a besugárzás profilja és a lezajló kémiai reakciók sebessége megfelelő módon legyen integrálva a folyadékelemek sebességeloszlásával a fotokémiai reaktorban. Az utóbbi évtizedekben számottevő fejlesztések láttak napvilágot a számítástechnika terén, így lehetségessé vált a sebességeloszlás megfelelően pontos leírása: CFD eljárások segítségével (Bass, 1996; Do-Quang és mtsai., 1997; Lawryshyn és Lu, 1999; Lyn és mtsai., 1999) a fotokémiai reaktorok hidrodinamikai modelljei jól alkalmazhatóká váltak. CFD szimuláció számára két eljárás vehető figyelembe: az Euler-Lagrange-féle és az Euler-féle strukturális fogalmak. Az első esetben a folyadékelemeket diszperz rendszernek tekintik, ezek mozgásának szimulációja a Lagrange-féle folyadékelemekre vonatkozó egyenletek megoldásából származik. Az átalakulási sebességet a besugárzási eloszlás és az egyes folyadékelemekre vonatkozó tartózkodási idő alapján számították. Az átalakulási sebességet külön számították minden egyes áramlási útvonalra, és viszonyba hozták az összesített átalakulási sebességgel. Unluturk és mtsai. (2004), Lawryshyn és Cairns (2003), valamint Wright és Lawryshyn (2000) az Euler-Lagrange-féle strukturális fogalmat használták a víz mikrobiális fertőtlenítésének leírására. Az Euler-féle strukturális felépítésben, egyetlen áramlási rezsimben, az összes vegyi fajt egy folytonos fázis alkotóinak, a vegyi fajok tömegmegmaradási egyenleteinek forrását a térfogatra viszonyított reakciósebességekkel bővítették, a reakcióban résztvevő és keletkező vegyi fajokra figyelve. Az Euler-féle módszert több kutató használta a fotoreaktorok szimulációja számára. Kamimura és mtsai. (2002) ezt az eljárást alkalmazták egy fotokémiai/ózonizáló UV reaktor szimulálására, szerves szennyezők átalakítása érdekében. Ezt az eljárást más kutatók nem használták mikroorganizmusok fotokémiai inaktiválásának szimulálására, mivel nehézségek mutatkoztak a térfogatra viszonyított inaktiválási sebességek meghatározásában. Az Euler-Lagrange-féle eljárás alkalmazható az összes áramlási viszonyra a fotoreaktorokban, ha megfelelően számos áramlási útvonalat figyelembe vesznek a reaktor belsejében. Ellenben, az Euler-féle módszer számításba veszi az összes áramlási útvonalat a reaktorban, viszont nem veszi számításba a részecskék eloszlási arányát.

A fotokémiai reaktorok előnyei között megemlíthetők a felépítési egyszerűség, a csekély reagens-igény más reaktor-típusokkal szemben, a folyamatból kevesebb melléktermék jellegű vegyi faj keletkezik, ezen folyamatok jól irányíthatóak. Az anuláris konfiguráció lehetővé teszi a hatékony fényhasznosulást, a fényforrás gyors cserélhetőségét, a működési hőmérséklet egyszerű szabályozhatóságát. Megépítés és optimalás céljából igen fontos a sugárzás eloszlásának a modellezése a reaktor belsejében, mivel a fotokémiai és fotokatalitikus reakciók lejátszódása erősen összefügg a helyi térfogatra viszonyított foton-elnyeléssel (LVRPA, Local Volumetric Rate of Photon Absorption, $e^{a \cdot v}$) (Cassano és mtsai., 1995). ULPR és ULPCR (Ultraviolet Light PhotoReactor és Ultraviolet Light PhotoCatalytic Reactor) reaktorok számára több matematikai modellt javasoltak a szakirodalomban. ULPCR számára javasoltak egy pszeudo-homogén modellt, mely a Monte Carlo (MC) vélekedés alapján történik, a sugárzás behatolásának a felmérésére kis szemcséjű lebegő részecskéket vesz figyelembe (Yokota és mtsai., 1989). Imoberdorf és mtsai. (2008) egy prediktív modellt javasoltak a sugárzási eloszlási egyenletek megoldására FBPR (Fluidized Bed PR) a Monte Carlo modell felhasználásával. Ezt az eljárást sikeresen használták fotokatalitikus reaktorok működésének a kiértékelésére és modellezésére (Spadoni és mtsai., 1978; Pasquali és mtsai., 1996; Changrani és Raupp, 1999, 2000; Yang és mtsai., 2005; Singh és mtsai., 2007).

Elvégzett meghatározások alapján megállapítható, hogy az AFB₁ fotodegradálása linearizálható, leginkább akkor, ha a célkitűzések között szerepel a létfontosságú zsírsavak minimális átalakulása, ami aránylag rövid kezelési időtartamokat feltételez. Az AFB₁ fotodegradálásának sebessége kifejezhető a következő egyenlettel:

$$-\frac{d[MT]}{dt} = k_{apMT} [MT]$$

ahol k_{apMT} a látszólagos pszeudo-elsőrendű átalakulási együttható, ez különböző értékű mikotoxin fajokra, t a besugárzási időtartam. k_{apMT} és a peroxid-index (IP) közötti összefüggés nemlineáris regresszió segítségével modellezhető. A modell meghatározható azzal a feltételezéssel, hogy a közvetlen besugárzás miatt esetleg végbemenő inhibíciós folyamatoknak a reakciósebessége elhanyagolható. E feltételezés helyessége igen való-

színű, mivel inert közegben besugárzás hatására a mikotoxinok igen stabilak, nagyon lassan alakulnak át. k_{apMT} a következő egyenlet segítségével fejezhető ki:

$$k_{apMT} = \frac{a[IP]_0/[MT]_0}{1 + b([IP]_0/[MT]_0) + c([IP]_0/[MT]_0)^2}$$

ahol k_{apMT} a függő változó, a , b és c a modell paraméterei, $[IP]$ pedig a jelenlevő peroxidok koncentrációja.

3. Eredmények és értékelésük

Az AFB₁ relatív koncentrációjának a változásából, figyelembe véve, hogy az AFB₁ koncentrációja sokkal kisebb, mint a jelenlevő peroxidok koncentrációja, ugyanakkor ismerve, hogy a peroxidok sokkal könnyebben bomlanak UV besugárzás hatására, arra a következtetésre jutottunk, hogy az AFB₁ lebomlási sebességének a meghatározója valószínűleg a napraforgó olaj kezdeti (besugárzás előtti) peroxid-indexe. Ennek érdekében meghatározásokat végeztünk különböző peroxid-tartalmú (IP) napraforgó olajokkal. Mivel a kiinduló napraforgó olaj IP értéke alacsony volt (<1), szobahőmérsékleten levegőt buborékolattunk be, amíg az IP 10-es értéket elértük. Ezután, különböző IP-vel rendelkező olajokat használva, megfelelő arányban elegyítve ezeket oxigén jelenlétének hiányában, kísérleteink számára megfelelően beállított IP értékű olajokat hoztunk létre. Ezeket a kísérletek kezdetéig légmentesen csomagoltuk, és -24 °C-on tároltuk. Az elegyítésből származó, beállított IP értékkel rendelkező olajkeverékek segítségével kísérleteket végeztünk a vizsgált mikotoxinok lebontására, a lebontási kinetikák megállapítása érdekében.

A kísérletek során megállapított eredményeket, a mikotoxinok lebontására vonatkozóan, az IP függvényében az 1. táblázatban foglaltuk össze.

1. táblázat:

Mikotoxinok koncentrációjának változása a kezdeti IP függvényében

IP	AFB1	c/c0 AFB1
1	147994	1.000
2	146805	0.992
3	145794	0.985
4	144758	0.978
5	142894	0.966
6	141634	0.957
7	140421	0.949
8	139452	0.942
9	138253	0.934
10	137045	0.926

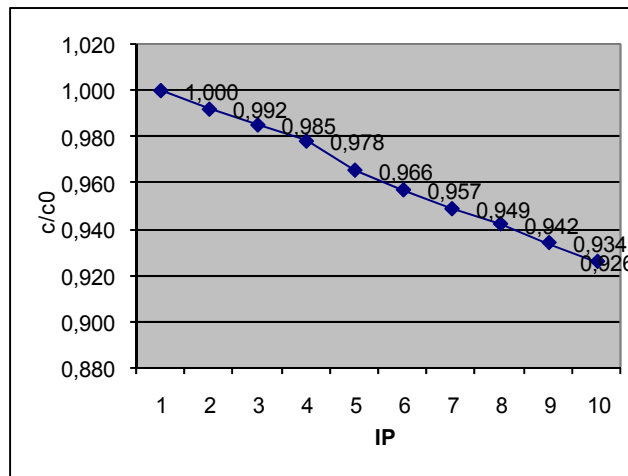
A 2. táblázatban, a 2., 3., 4. oszlopban a kromatogramokban tapasztalt mikotoxinoknak megfelelő területek nagysága van feltüntetve. A táblázatban a mikotoxinok koncentrációjának a változása van feltüntetve a kezdeti IP és a kezdeti mikotoxin koncentráció függvényében.

2. táblázat: AFB₁ koncentrációjának

a változása a kezdeti IP és a kezdeti AFB₁ koncentráció arányának függvényében

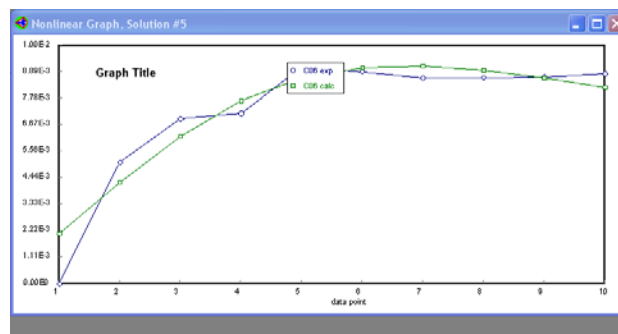
cafb1	dcafb1	kapafb1	IP0/MT0
2.00000	0.00000	0.00000	0.5
1.98393	0.01607	0.00510	1.0
1.97027	0.01366	0.00693	1.5
1.95627	0.01400	0.00716	2.0
1.93108	0.02519	0.01304	2.5
1.91405	0.01703	0.00890	3.0
1.89766	0.01639	0.00864	3.5
1.88456	0.01310	0.00865	4.0
1.86836	0.01620	0.00867	4.5
1.85203	0.01632	0.00881	5.0

A 2. táblázatban c_{afb1} , c_{afb2} , c_{afg2} és $ct2$ a mikotoxinok koncentrációjának az értékeit, d_{cafb1} , d_{cafb2} , d_{cafg2} és d_{ct2} a mikotoxinok koncentrációjának a változását, k_{apafb1} , k_{apafb2} , k_{apafg2} és k_{apct2} a látszólagos átalakulási együtthatók értékeit, IP_0/MT_0 pedig az IP és a kezdeti mikotoxin koncentráció arányait ábrázoltuk. A keletkezett mikotoxin koncentráció-változásokat az 1. ábra mutatja be.



1. ábra
A mikotoxinok relatív koncentrációjainak a változása a kezdeti AFB_1 koncentrációjának és a kezdeti IP függvényében

Az egyedi kinetikai paraméterek megállapítása érdekében végrehajtottuk a kísérleti eredmények illesztését Polymath segédprogram segítségével. Az eredményeket a következő ábra mutatja



2. ábra
 AFB_1 -re vonatkozó kísérleti eredmények regressziós vizsgálata

A modell-paramétereket 95%-os hitelességi szinttel, és SSE (Sum of Squares due to Error) által, nemlineáris regresszió segítségével állapítottuk meg, Polymath 5.0 környezetben. A megállapított a, b és c paraméterek értékeit a 3. táblázatban foglaltuk össze.

3. táblázat: Modell-paraméterek értékei AFB_1 lebontására

Paraméter	AFB_1
a	0.0029558
b	0.4489319
c	0.0498421

A javasolt modell k_{apAFB1} maximuma az AFB_1 -re 3.0 körüli értékű az $[IP]_0/[AFB_1]_0$ aránnyal szemben, ami jól megfelel az AFB_1 -re vonatkozó kísérleti adatoknak, ahol k_{apAFB1} számára 2.5 értéket tapasztaltunk. Az alkotott modell hasznossága a fotokémiai lebontás számára szükséges IP értékek prediktív jellegében rejlik,

ezek valószínűleg eltérő értékűek a mikotoxinok sajátosságainak függvényében. Másrészt nyilvánvalóvá válik, hogy a napraforgó olaj AFB₁ tartalmának a csökkentését szükséges úgy irányítani, hogy a kezdeti IP érték megfelelő értékű legyen. Ez megvalósítható a fotokémiai kezelést megelőző finomítás irányítása által. A fotokémiai kezelés számára szükséges IP értéke meghatározza azt is, hogy milyen körülmények között és milyen időtartamig raktározzák silókban a gyártási folyamat számára a napraforgó magok. A reaktorban az áramlási viszonyok lamináris tartományra utalnak, ezáltal vélhető, hogy a művelet csőszerű ideális reaktorban zajlik le. Egy csőszerű reaktor számára a működést leíró egyenlet kifejezhető, mint:

$$-\frac{d[MT]}{dV} = -\frac{r_{MT}}{v_0},$$

ahol $V = \frac{\pi}{4}(d_0^2 - d_i^2)l$, és $-r_{AMT} = -\frac{d[MT]}{dt}$.

Az előbbi egyenletekben V a térfogat, v_0 a térfogatáram, d_0 a belső átmérő, d_i a külső átmérő és l a fotoreaktor hosszúsága. Az utóbbi két egyenletből következik, hogy:

$$-\frac{d[MT]}{dl} = \frac{\pi/4(d_0^2 - d_i^2)}{v_0} \left(-\frac{d[MT]}{dt} \right)$$

A modell-egyenletek segítségével a következő kifejezés keletkezik:

$$-\frac{d[MT]}{dl} = \frac{\pi/4(d_0^2 - d_i^2)}{v_0} \left(\frac{a[IP]_0/[MT]_0}{1 + b([IP]_0/[MT]_0) + c([IP]_0/[MT]_0)^2} \right) [MT]$$

A mikotoxinokra vonatkozó a, b, és c tényezők behelyettesítése által, d_0 és d_i felhasználásával, ismerve a mikotoxinok kezdeti koncentrációját és a kezdeti IP értékeket, ismerve az áramlási sebességet a fotoreaktorban, kifejezhető a mikotoxinok koncentrációja a fotoreaktor hosszúságának függvényében. Megfigyelhető, hogy a modell segítségével előre jelezhető a fotoreaktorban megvalósuló mikotoxin koncentrációk a műveleti körülmények és IP függvényében.

Irodalom

- Bass, M. M., Latest advances in UV disinfection hydrodynamic simulation and relation to practical experiences. Proceeding AQUATECH 1996. , Amsterdam.
- Chiovetta, M.G., Romero, R.L., Cassano, A.E., 2001. Modeling of a fluidized-bed photocatalytic reactor for water pollution abatement. Chemical Engineering Science 56, 1631-1638.
- Chiu, K., Lyn, D. A., Savoye, P. and Blatchley, E. R. (1999) Effect of UV system modification on disinfection performance. Journal of Environmental Engineering, 125, 7-16.
- Clarke, S., and W. Bettin. 2006. Ultraviolet light disinfection in the use of individual water purification devices. Technical paper TIP #31-006-0206 15. Army Center for Health Promotion and Preventive Medicine. Aberdeen Proving Ground, MD.
- Darby, J., Heath, M., Jacangelo, J., Loge, F., Swaim, P., Tchobanoglous, G., 1995. Comparison of UV Irradiation to Chlorination: Guidance for Achieving Optimal UV Performance. Water Environment Research Foundation, Alexandria, Virginia.
- Daneshvar N., M. Rabbani, N. Modirshahla, M.A. Behnajady, Photooxidative degradation of Acid Red 27 in a tubular continuous-flow photoreactor: influence of operational parameters and mineralization products, J. Hazard. Mater. 118 (2005) 155-160.
- Dibble, L.A., Raupp, G.B., 1992. Fluidized-bed photocatalytic oxidation of trichloroethylene in contaminated airstreams. Environmental Science & Technology 26, 492-495.
- Elkanzi E.M., G.B. Kheng, H2 O2 /UV degradation kinetics of isoprene in aqueous solution, J. Hazard. Mater. B 73 (2000) 55-62.

- Haarstrick, A., Kut, O.M., Heinzle, E., 1996. TiO₂ -assisted degradation of environmentally relevant organic compounds in wastewater using a novel fluidized bed photoreactor. *Environmental Science & Technology* 30, 817-824.
- Kamimura, M., Furukawa, S., Hirotsuji, J., 2002. Development of a simulator or ozone/UV reactor based on CFD analysis. *Water Science Technology* 46, 13-19.
- Kumazawa, H., Inoue, M., Kasuya, T., 2003. Photocatalytic degradation of volatile and nonvolatile organic compounds on titanium dioxide particles using fluidized beds. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 42, 3237-3244.
- Lawryshyn, Y.A., Lu, D., 1999. UV reactor design, it's more than putting a lamp in a pipe. *Journal of WCPM* 41, 106-109.
- Lawryshyn, Y.A., Cairns, B., 2003. UV disinfection of water: the need for UV reactor validation. *Water Science Technology* 3, 293-300.
- Lee, D.K., Kim, S.C., Cho, I.C., Kim, S.J., Kim, S.W., 2004. Photocatalytic oxidation of microcystin-LR in a fluidized bed reactor having TiO₂ -coated activated carbon. *Separation and Purification Technology* 34, 59-66.
- Lee, S.Y., Park, J., Joo, H., 2006. Visible light-sensitized photocatalyst immobilized on beads by CVD in a fluidizing bed. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 90, 1905-1914.
- Lim, T.H., Kim, S.D., 2004. Trichloroethylene degradation by photocatalysis in annular flow and annulus fluidized bed photoreactors. *Chemosphere* 54, 305-312.
- Lim, T.H., Kim, S.D., 2005. Photocatalytic degradation of trichloroethylene (TCE) over TiO₂ /silica gel in a circulating fluidized bed (CFB) photoreactor. *Chemical Engineering and Processing* 44, 327-334.
- Pozzo, R.L., Baltan ás, M.A., Cassano, A.E., 1999. Towards a precise assessment of the performance of supported photocatalysts for water detoxification process. *Catalysis Today* 54, 143-157.
- Pozzo, R.L., Giombi, J.L., Baltan ás, M.A., Cassano, A.E., 2000. The performance in a fluidized bed reactor of photocatalysts immobilized onto inert supports. *Catalysis Today* 62, 175-187.
- Pozzo, R.L., Brandi, R.J., Giombi, J.L., Baltan ás, M.A., Cassano, A.E., 2005. Design of fluidized bed photoreactors: optical properties of photocatalytic composites of titania CVD-coated onto quartz sand. *Chemical Engineering Science* 60, 2785-2794.
- Nelson, R.J., Flakker, C.L., Muggli, D.S., 2007. Photocatalytic oxidation of methanol using titania-based fluidized beds. *Applied Catalysis B—Environmental* 69, 189-195.
- Robbins CA, Swenson LJ, Nealley ML, Gots RE, Kelman BJ (October 2000). "Health effects of mycotoxins in indoor air: a critical review". *Appl Occup Environ Hyg* 15 (10): 773–84.
- Singh, R. P., and D. R. Heldman. 2001. *Introduction to food engineering*. 3rd ed. New York: Academic Press.
- Unluturk, S., T. Koutchma, and H. Arastoopour. 2004. Modeling of UV dose distribution in a thin film UV reactor for processing of apple cider. *J. Food Eng.* 65 (1): 125–136.