УДК 634.18:641.624.6

А.Н. Потапов, Г.Е. Иванец, В.Н. Иванец

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИФФУЗИОННЫХ СВОЙСТВ РЯБИНЫ ОБЫКНОВЕННОЙ (SORBUS AUCUPARIA L.)

Приведены результаты экспериментальных исследований диффузионных свойств Sorbus aucuparia L. (рябины обыкновенной). Получены данные по кинетике влагопоглощения экстрагента частицами твердой фазы и изменения их размеров в процессе экстрагирования. Определены численные значения коэффициента диффузии. На основе полученных результатов можно идентифицировать неизвестные параметры математической модели процесса и проанализировать работу экстракционного оборудования.

Влагопоглощение, эквивалентный размер, коэффициент диффузии, экстрагирование.

Введение

Решение проблем повышения ассортимента и качества комбинированных продуктов питания невозможно без привлечения новых инновационных технологий и современного высокоэффективного оборудования. В качестве источников добавок в разнообразные продукты могут служить экстракты, полученные из плодоягодного сырья, в силу их доступности, широкого распространения в регионах и комплекса веществ, содержащихся в их структуре. Для правильного выбора экстракционного оборудования и его расчета необходимо знать свойства перерабатываемого сырья, в первую очередь его диффузионные характеристики. Диффузионные свойства сырья позволяют выявить наиболее существенные стадии процесса экстрагирования, помогают определиться с выбором экстракционного оборудования, а также используются при расчете процесса и физическом моделировании экстракторов.

Объекты и методы исследований

В качестве объекта исследований были выбраны плоды рябины обыкновенной (Sorbus aucuparia L.). Плоды рябины содержат до 18 мг/100 г каротина, криптоксантин, флавоноиды, кверцетин, изокверцетин и рутин, витамины Е и В, антоцианы, дубильные вещества, фосфолипиды, до 2 % пектиновых веществ, парасорбиновую кислоту и ее моногликозид, тритерпеновые сапонины, сорбит, различные сахара, яблочную, винную и лимонную кислоты. Плоды рябины ценны как поливитаминное сырье. Особенно много в них провитамина А – β-каротина, а также витамина Р и аскорбиновой кислоты.

Спиртовой экстракт из плодов рябины обладает ярко выраженными антибактериальными свойствами в отношении возбудителей тифопаратифозных заболеваний. Органические кислоты и горечи рябины повышают секрецию и усиливают переваривающую способность желудочного сока, что наряду с желчегонным эффектом способствует улучшению пищеварения. Желчегонное и холеретическое действие сорбита подтверждено в опытах на животных [1].

Основным показателем диффузионной проницаемости сырья, его способности извлекать вещества из частиц твердой фазы является коэффициент диффузии. Для определения численных значений коэффициента диффузии использовали интервально-безытерационный метод, который предполагает, что частицы твердого тела изменяют свои свойства под влиянием процессов, происходящих при их контакте с экстрагирующей жидкостью. При этом частицы материала интенсивно поглощают жидкую фазу и, как следствие, изменяют свои геометрические размеры под действием сил капиллярного давления. Поглощение жидкости твердым телом существенно сказывается на скорости извлечения целевого компонента и соответственно на величине коэффициента диффузии. Коэффициенты поглощения экстрагента и размеры частиц входят в расчетное уравнение коэффициента диффузии. Поэтому возникает необходимость в экспериментальном определении кинетики поглощения экстрагента и изменения при этом эквивалентного размера частиц жома рябины [2]. Эти величины определялись в предварительных экспериментах, аппроксимировались гладкими функциями (во избежание случайных погрешностей) и вводились в программу по расчету коэффициента диффузии.

Для определения кинетики влагопоглощения экстрагента растительным материалом экспериментальные исследования проводились в такой последовательности. Навеску жома рябины массой 10 г засыпали в предварительно взвешенный химический стакан и заливали 100 г экстрагента (30 % водно-спиртовой раствор), который подогревали до температуры опыта [3]. Далее стакан помещали в термостат, где выдерживали в течение одного часа. В целях облегчения доступа экстрагента к частицам сырья стакан подвергали вибрационному воздействию. Затем полученную смесь пропускали через бумажный фильтр и раздельно взвешивали твердую и жидкую фазы.

Исследование процесса набухания частиц сырья проводили согласно следующей методике. Частицы жома рябины размером 3 мм в количестве 10 штук помещали в химический стакан и заливали экстрагентом, имеющим температуру опыта. Выбор количества частиц сырья, равного десяти, был обоснован Ш.В. Чхаидзе [4]. Далее стакан помещали в термостат, где выдерживали в течение 60 минут. Определение размера частиц производили при помощи биологического микроскопа марки 540 ЛаМС-11 с крат-

ностью увеличения 63÷1350 раз. Для этого на частицах делали срез, затем срез устанавливали перпендикулярно объективу микроскопа и фиксировали в капле расплавленного парафина.

Все опыты в целях уменьшения влияния случайных погрешностей повторяли по три раза при температурах 20, 40 и 60 °С. Продолжительность опытов изменялась в диапазоне от 5 минут до 1 часа.

Математическая обработка экспериментальных данных производилась при помощи программы STATISTICA 6.0.

Результаты и их обсуждение

В результате математической обработки экспериментальных данных получена аппроксимирующая зависимость влагопоглощения q от продолжительности τ и температуры t процесса:

$$q = -0{,}0325 + 0{,}0162\tau - 0{,}0005t - 0{,}0003\tau^2 + \\ + 2{,}2857\times10^{-5}\tau t + 5\times10^{-6}t^2 \text{, кг/кг.}$$

Кривые кинетики влагопоглощения в зависимости от времени изображены на рис. 1.

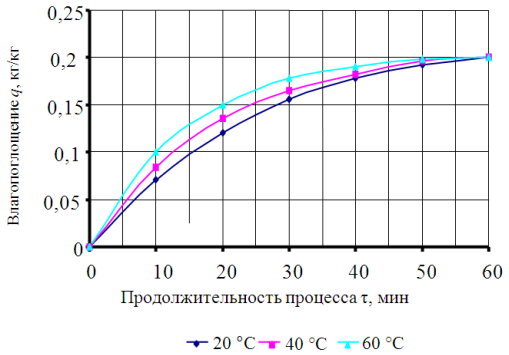

Рис. 1. Кинетика влагопоглощения экстрагента растительным материалом

Анализ этих кривых показывает, что наибольшая интенсивность поглощения наблюдается в течение первых 30 минут. Такая закономерность проявляется во всех опытах независимо от температуры. По истечении 50 минут влагопоглощение достигает своего максимального значения – 20 %.

Ниже представлено уравнение, описывающее зависимость эквивалентного размера частиц R от температуры t и продолжительности τ процесса, полученное в результате обработки опытных данных. В качестве эквивалентного размера в случае аппроксимации частиц сырья формой шара принимали половину их диаметра:

$$R\times10^{-3} = -355{,}7208 + 1{,}6831\tau + 14{,}4222t - \\ - 0{,}0481\tau^2 + 3{,}5714\times10^{-7}\tau t - 0{,}1442t^2 \text{, м.}$$

Зависимости изменения эквивалентного размера частиц в ходе процесса экстрагирования изображены на рис. 2.

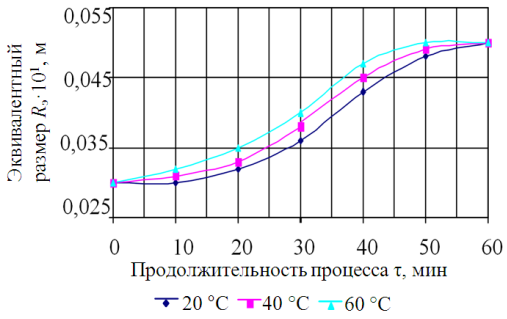

Рис. 2. Изменение эквивалентного размера частиц жома рябины

Анализ данных показывает, что эквивалентный размер частиц жома рябины увеличивается в ходе процесса набухания примерно на 20 % и стабилизируется к концу 60-й минуты. В начальный момент времени изменение размеров незначительное, хотя в этот период поглощается основное количество жидкости, что объясняется ее проникновением только в легкодоступные поры. По мере затухания процесса влагопоглощения уменьшается и скорость набухания.

Полученные зависимости адекватно описывают процессы влагопоглощения и изменения размера частиц жома рябины при температуре 20–60 °С, продолжительности процесса до 60 минут. Данные уравнения использовались при расчете коэффициента диффузии.

Для экспериментального определения величины коэффициента диффузии жома рябины был использован экстракционный метод, при котором периодический (замкнутый) процесс проводился при снятом внешнем диффузионном сопротивлении. Поэтому особое внимание было уделено обеспечению участия в процессе всей поверхности твердых частиц.

Для определения коэффициента диффузии жома рябины нами был использован метод, в котором создание гидродинамического режима снятия внешнего диффузионного сопротивления осуществляется барботированием воздуха в смесь твердой и жидкой фаз в замкнутом объеме [5].

Содержание сухих веществ в полученном экстракте определялось с помощью рефрактометра универсального лабораторного марки УРЛ. Метод основан на определении зависимости коэффициента преломления от качественного и количественного составов исследуемой системы.

По результатам определения содержания сухих веществ в жидкой фазе строились экстракционные кривые для замкнутого процесса, т.е. для случая, когда извлечение биологически активных веществ определяется только диффузионными свойствами исследуемого материала.

Локальные значения коэффициента диффузии находим по уточненному интервально-безытерационному методу [2], основным расчетным уравнением

которого при допущении, что частицы имеют шарообразную форму, является:

$$z=\sum_{n=1}^{\infty}\frac{6Bi^2}{\mu_n^2(\mu_n^2+Bi^2-Bi)}e^{-(\frac{q+s}{q}\mu_n^2 Fo)},$$

где z – отношение избыточных концентраций на интервале, отсчитанном от начала координат; Bi – диффузионный критерий Био; q – среднее соотношение масс жидкости вне и внутри материала; μ_n – действительные корни характеристического уравнения; Fo – критерий Фурье на интервале.

$$\mu_n = Bi\times ctg\mu_n.$$

Расчет коэффициента диффузии осуществляли в такой последовательности.

Количество чистого экстрагента в порах частиц твердой фазы W_i к концу i-го интервала определяли по формуле

$$W_i = q_i\times G,$$

где q_i – значение коэффициента поглощения экстрагента к концу i-го интервала; G – масса навески сырья, загружаемого в диффузионную камеру.

Количество чистого экстрагента M_i в жидкой фазе к концу i-го интервала составляет:

$$M_i=\frac{S\times 100}{100+C_i^{'}}-W_i-\sum_{i=1}^{i-1}Q_i,$$

где S – масса жидкости, поступающей в диффузионную камеру в качестве экстрагента; $C_i^{'}$ – начальная концентрация извлекаемых веществ в экстрагенте; Q_i – объем экстракта, отбираемого в конце i-го интервала для определения содержания сухих веществ.

Концентрацию извлекаемых веществ, содержащихся в порах частиц твердой фазы C_i к концу i-го интервала, определяли из уравнения материального баланса:

$$C_i=\frac{xG+C_0\frac{S\times 100}{100+C_0^{'}}-\sum_{i=1}^{i-1}Q_i\times C_i^{'}-C_i^{'}M_i}{W_i},$$

где x – содержание извлекаемых веществ в сырье, характеризующее собой их количество в единице абсолютно сухого материала.

Первые два слагаемых этого уравнения учитывают количество извлекаемых веществ, вносимых соответственно твердым телом и экстрагентом, третье – их количество при отборе проб, а четвертое – содержащееся в жидкой фазе.

Концентрация извлекаемых веществ в твердой фазе к условному начальному состоянию $\overline{C}_0$ составляет:

$$\overline{C}_0=\frac{x\times G+q_0\times G\times C_0^{'}}{W_0},$$

а избыточная концентрация в конце i-го интервала φ_i определяется из выражения

$$\varphi_i=\overline{C}_i-C_i^{'}.$$

Тогда симплекс концентрации на интервале z_i будет равен:

$$z_i=\frac{\varphi_i}{\varphi_{i-1}}.$$

Предполагая линейный характер изменения коэффициента поглощения экстрагента на интервале, определяли соотношение расхода фаз q_i на i-м интервале:

$$q_i=\frac{M_{i-1}+M_i}{W_{i-1}+W_i}.$$

По основному расчетному уравнению для частиц твердой фазы, приведенной к шарообразной форме, с учетом значения q_i и соответствующих $Bi\to\infty$ корням характеристического уравнения μ_n на интервале подбирали значение критерия Фурье Fo_i [6]. Подбор Fo_i продолжался до совпадения рассчитанных и опытных значений симплекса концентраций z_i в пределах принятой допустимой погрешности (не более 1 %). Тогда среднее значение коэффициента диффузии D_i на интервале рассчитывали по формуле

$$D_i=\frac{Fo_i\times R_i^2}{\Delta\tau_i},$$

где R_i – эквивалентный размер частиц на i-м интервале, $R=f(\tau,t)$; $\Delta\tau_i=\tau_i-\tau_{i-1}$ – продолжительность i-го интервала времени.

Методика проведения экспериментов по снятию экстракционных кривых замкнутого процесса экстрагирования заключалась в следующем. В диффузионную камеру помещали навеску сырья массой 50 г. Одновременно с подачей воздуха навеску жома заливали экстрагентом в количестве 500 г, который предварительно нагревали до температуры опыта. Через определенные промежутки времени пипеткой отбирали пробы экстрагента для определения в нем содержания сухих веществ методом рефрактометрического анализа.

Данные исследования проводили на установке, схема которой изображена на рис. 3.

Установка состоит из диффузионной камеры 1, в которую загружается исследуемый материал и экстрагент, размещенной в термостатическом сосуде 2. Камера снабжена обратным холодильником 3 для поддерживания постоянного соотношения фаз. На крышке диффузионной камеры также размещены термометр 4 для контроля температурного режима процесса и пипетка 5 для отбора проб. В нижней части камеры имеется перфорированная перегородка 6, предназначенная для равномерного распределения подаваемого воздуха.

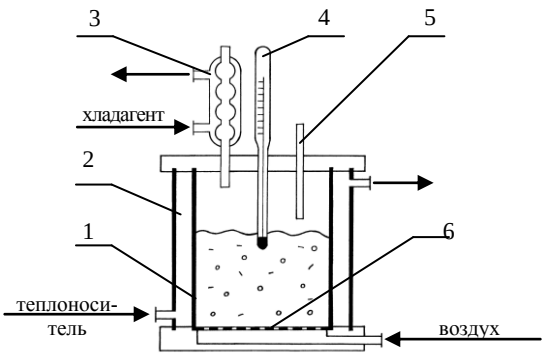

Рис. 3. Установка по определению коэффициента диффузии при снятом внешнем диффузионном сопротивлении

По результатам определения содержания сухих веществ в жидкой фазе строились экстракционные кривые для замкнутого процесса экстрагирования, когда извлечение целевых компонентов определяется только диффузионными свойствами исследуемого материала.

Эксперименты проводились при температурах 20, 40, 60 °С. Каждый опыт повторялся три раза, в расчет брался средний результат. При повышении температуры процесса происходит увеличение значения коэффициента диффузии. Вместе с тем при температуре экстрагирования свыше 60 °С наблюдается частичное разрушение витаминов и других биологически активных веществ [3]. Поэтому температуру 60 °С следует считать предельно допустимой.

Данные по изменению содержания сухих веществ в жидкой фазе при снятом внешнем диффузионном сопротивлении в зависимости от продолжительности процесса представлены на рис. 4.

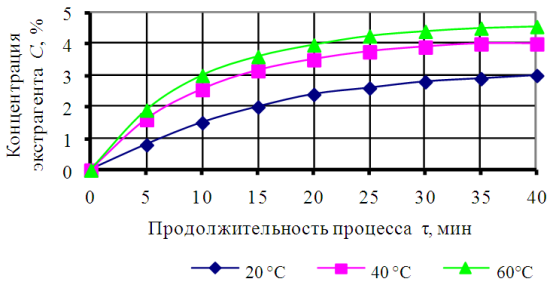

Рис. 4. Кинетические кривые экстрагирования жома рябины при снятом внешнем диффузионном сопротивлении

Для определения величин коэффициента диффузии на интервалах нами составлена программа, позволяющая при использовании экспериментально полученных зависимостей рассчитать его численные значения.

По рассчитанным значениям были построены графики-зависимости изменения коэффициента диффузии жома рябины во времени при различной температуре (с учетом изменения влагопоглощения материала и изменения размера частиц твердой фазы), которые изображены на рис. 5.

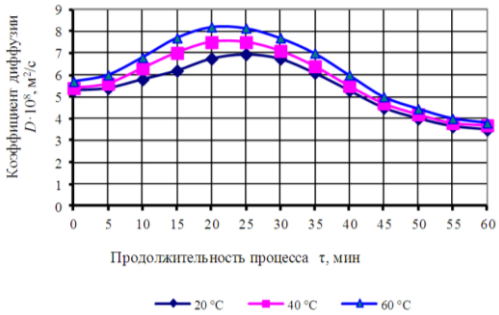

Рис. 5. Зависимость изменения коэффициента диффузии жома рябины от продолжительности процесса

Характер изменения кривых объясняется следующим образом.

В начальной стадии процесса экстрагирования происходит проникновение экстрагента в поры частиц жома рябины и интенсивное извлечение биологически активных веществ, находящихся с ним в непосредственном соприкосновении. Вследствие этого существенно повышается концентрация извлекаемых веществ в экстрагенте, что оказывает значительное влияние на рост толщины диффузионного пограничного слоя и внешнее диффузионное сопротивление массопереносу становится соизмеримо с внутренним. На этой стадии, которая длится до 25–30 минут, коэффициент диффузии имеет максимальное значение. Затем вследствие изменения физико-механических свойств материала, связанных с набуханием частиц и извлечением сухих веществ из труднодоступных для экстрагента пор, происходит уменьшение значений коэффициентов диффузии. Данное явление характерно для всех температурных режимов процесса экстрагирования.

После обработки расчетных значений получена следующая зависимость коэффициента диффузии D от продолжительности и температуры процесса:

$$D\times10^8 = 4{,}5704 + 0{,}141\tau + 0{,}0172t - \\ -0{,}0029\tau^2 - 0{,}0002\tau t + 0{,}0001t^2 \text{ , м}^2\text{/сс}$$

Это уравнение справедливо в диапазоне изменения температур 20–60 °С и продолжительности процесса до 1 часа.

Проведенные исследования по определению диффузионных свойств Sorbus aucuparia L. (рябины обыкновенной) позволили выявить наиболее существенные стадии процесса экстрагирования, помогли определиться с выбором экстракционного оборудования. Полученное уравнение можно использовать при расчете диффузионного критерия Био и коэффициента массоотдачи с целью анализа эффективности работы экстракционных аппаратов. Кроме этого, полученные зависимости можно использовать при расчете процесса и физическом моделировании экстракторов.

Список литературы

1. Пономарев, В.Д. Экстрагирование лекарственного сырья / В.Д. Пономарев – М.: Медицина, 1976. – 274 с.
2. Лысянский, В.М. Экстрагирование в пищевой промышленности / В.М. Лысянский, С.М. Гребенюк. – М.: Агропромиздат, 1987. – 188 с.
3. Зологина, В.Г. Экстрагирование биологически активных веществ из рябины обыкновенной / В.Г. Зологина, Т.В. Борисова, Б.Д. Левин // Хранение и переработка сельхозсырья. – 2003. – № 7. – С. 35–37.
4. Чхаидзе, Ш.В. Интенсификация процесса экстрагирования чая: дис. … канд. техн. наук. – Киев, 1984. – 254 с.
5. Виноградов, К.И. Разработка ступенчатого способа непрерывного получения экстракта из обжаренного кофе: дис. … канд. техн. наук. – М., 1987. – 262 с.
6. Аксельруд, Г.А. Экстрагирование. Система твердое тело – жидкость / Г.А. Аксельруд, В.М. Лысянский. – М.: Химия, 1974. – 256 с.

ФГБОУ ВПО «Кемеровский технологический институт
пищевой промышленности»,
650056, Россия, г. Кемерово, б-р Строителей, 47.
Тел./факс: (3842) 73-40-40
e-mail: office@kemtipp.ru

SUMMARY

A.N. Potapov, G.E. Ivanets, V.N. Ivanets

INVESTIGATION OF DIFFUSION PROPERTIES OF ROWAN (SORBUS AUCUPARIA L.)

The results of experimental investigation of diffusion properties of the rowan (Sorbus aucuparia L.) are given in the article. The data on moisture absorption kinetics of the extragent by solid phase particles and the particle size changes in extraction process are obtained. The numerical data of diffusion coefficient are determined. On the basis of obtained results the unknown parameters of the mathematical model of the process can be identified.

Moisture absorption, particle size, diffusion coefficient, extraction.

Kemerovo Institute of Food Science and Technology
47, Boulevard Stroiteley, Kemerovo, 650056, Russia
Phone/Fax: +7(3842) 73-40-40
e-mail: office@kemtipp.ru