

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА СУШКИ ОВОЩЕЙ И ФРУКТОВ

Холманский А.С., Тилов А.З., Сорокина Е.Ю.

В работе предложена физико-химическая модель механизма сушки (дегидратации) овощей и фруктов. Растительную ткань представили системой параллельных капилляров и мембран, диффузионное сопротивление которых соотнесли с гидрофильной долей химического состава ткани, формализовав процесс сушки с помощью закона Фика. Используя экспоненциальные и линейные аппроксимации экспериментальных кривых, определили константы скорости и энергию активации процесса сушки фруктов (яблоко, груша, виноград, абрикос), овощей (морковь, томат, перец, чеснок, лук, горох, шпинат, тыква) и шампиньона. В рамках предложенной модели удовлетворительно объяснили зависимость кинетических параметров процесса сушки от химического состава растительной ткани, толщины высушиваемых образцов и внешних условий (температура, давление, скорость обдува и влажность воздуха). Установленные физико-химические механизмы сушки растительных пищевых продуктов можно использовать при разработке промышленных технологий их консервирования, в том числе с применением энергии ветра и солнца.

Ключевые слова: моделирование, физико-химический механизм, вода, сушка, овощи, фрукты, энергия активации, диффузия, уравнение Фика, гидрофильность.

ВВЕДЕНИЕ

Исследование любых закономерных явлений в природе должно иметь в своей основе адекватную физико-химическую модель и соответствующий ей математический аппарат. При моделировании физических механизмов реальных процессов, прежде всего, необходимо выявить в их кинетике этапы с доминирующими механизмами, отнести эффекты возможных сопутствующих механизмов к возмущениям, величина которых определит диапазон систематической ошибки измерения характеристик процесса. Установив, таким образом, доминантные параметры процесса, можно методом аппроксимаций найти наиболее подходящую математическую форму описания их взаимосвязи, которая с необходимостью должна выражать тот или иной закон физики. Данный подход был успешно применен при изучении аномальной кинетики фотосинтеза в районе падения Тунгусского метеорита [4], термодинамических свойств воды [3] и нормальной физиологии зубов [5].

Отметим, что в настоящее время в прикладных областях науки, начиная от производства пищевых продуктов и медицины, кончая физикой высоких энергий, математическая интерпретация экспериментальных результатов превращается в самоцель, за рамками которой, как правило, остается физический смысл самого явления [3,4]. Широкое внедрение получили теория вероятностей и статистика, а также метод многопараметровых и полифункциональных аппроксимаций [8-11]. При этом, очевидно, чем выше «безукоризненность» математической формализации процесса или явления, тем меньше она дает информации о физическом механизме процесса. Примерами такого математического

моделирования могут служить синтетические функции, идеально аппроксимирующие зависимость поверхностного натяжения воды от температуры:

$$\sigma = 235,5 (\Delta T/T_c)^{1,256} [1 - 0,625(\Delta T/T_c)] [3]$$

или зависимость относительной влажности (X) яблока от времени:

$$X = 0,9779 \exp(-0,002967t^{-1,0338}) - 2,2 \cdot 10^{-5} t [11].$$

В настоящей работе физико-химическое моделирование применили к изучению механизма процесса сушки (дегидратации) различных фруктов и овощей, которая широко используется для консервации растительных продуктов питания. При этом за ключевую характеристику процесса сушки приняли эффективную энергию активации реакции дегидратации растительных тканей. Предположили, что кинетику процесса сушки пищевых продуктов лимитируют кинетические параметры реакции отрыва молекулы воды от субстрата и ее диффузии от центра к периферии с последующим испарением с поверхности продукта. К кинетическим параметрам отнесли константу скорости и эффективную энергию активации реакции дегидратации растительной ткани. Значения данных величин определяли путем аппроксимации экспериментальных кинетических кривых функциями, адекватными физическим законам.

С целью обоснования физико-химической модели процесса сушки в работе изучили закономерности изменения константы скорости и энергии активации процесса сушки в зависимости от химического состава растительного продукта, размера образца и внешних условий (обдув, давление, температура).

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Химический состав фруктов и овощей взяли из работы [2]. Для анализа использовали суммарное содержание гидрофильных веществ на 100 г съедобной части продукта (ГФ-доля). В ГФ-долю включили следующие вещества: белок, моно- и дисахариды, крахмал, органические кислоты и клетчатку. Методики приготовления и сушки образцов моркови и винограда описаны в [6]. В [6] при расчете E и k для моркови и винограда была применена некорректная математическая аппроксимация, поэтому в настоящей работе расчет провели заново. Энергии активации процесса сушки остальных фруктов и овощей определяли по кинетическим кривым, приведенным в работах [9-11]. При расчетах графики разбивали на достаточное число временных интервалов и по этим точкам проводили вычисления. Методика расчета была аналогична описанной в [6]. Для аппроксимации кинетических кривых использовали функции, удовлетворяющие уравнению: $dX/dt = -kX$, где k – константа скорости сушки, а X – доля воды в образце. Для определения энергии активации по константам, полученным из кинетических кривых, использовали логарифмическую форму уравнения Аррениуса: $\ln k = -E/RT$. Степень достоверности экспоненциальных и

линейных аппроксимаций была достаточно высокой, достигая значений 0,945-0,999, что свидетельствует об адекватности используемой математической модели процесса сушки. Относительная ошибка измерений и расчетов величин E не превышала 10%. Для расчетов, аппроксимаций и построения графиков использовали программу Microsoft Office Excel.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Виды фруктов и овощей, их химический состав, а также величины E и k приведены в Таблицах 1 и 2. На Рис 1 показаны типичные кинетические кривые и соответствующие их аппроксимации. Таким же способом обработав кинетические кривые сушки образцов моркови и яблока различной толщины (L), установили линейный характер зависимости k от $1/L$ (Рис 2).

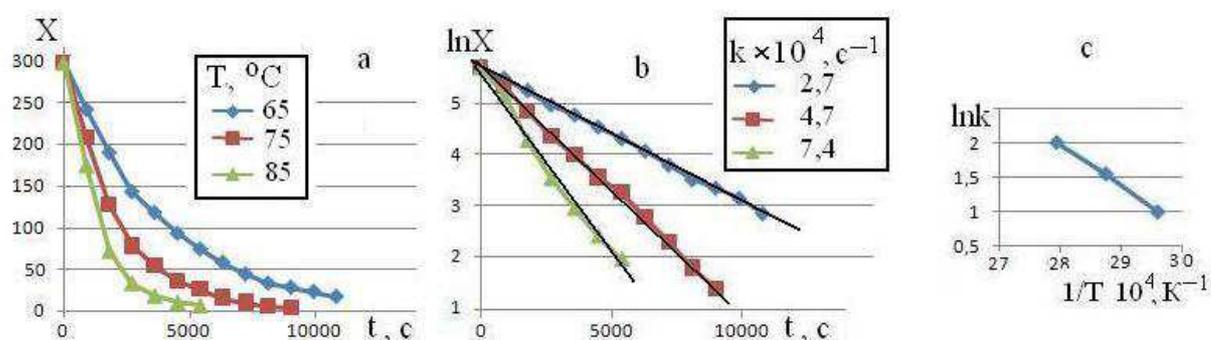


Рис 1. Кинетические кривые (из [10]) и их полулогарифмические анаморфозы для моркови.

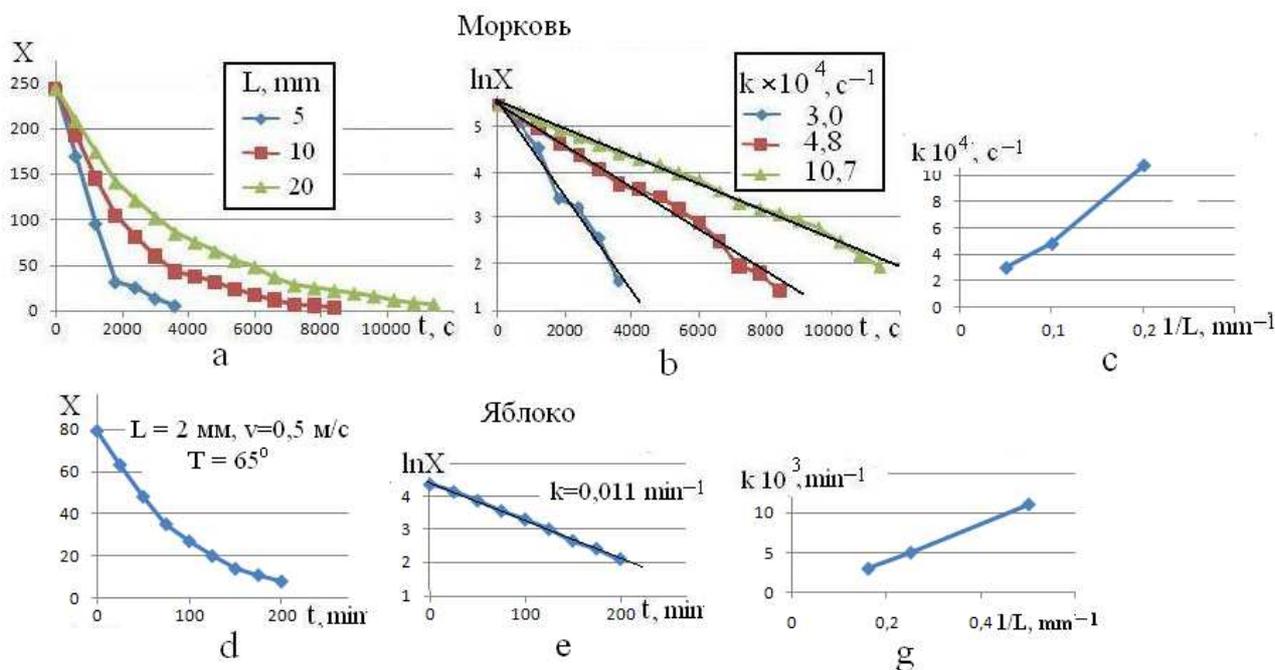


Рис 2. Кинетические кривые сушки моркови (а) [10] и яблока [11] (d); их аппроксимации - (b), (e) и зависимости k от $1/L$.

Химический состав и кинетические характеристики процесса сушки овощей и фруктов

№	Продукты	Доля	ГФ-	Температура (°C)	K x10 ⁴ (с ⁻¹)	E (кДж/ моль)
		воды	доля			
		% [2]				
1	Шампиньон	91	5,3	65-85 [10]	5,5	22
2	Шпинат	91,2	5,8	65-85[10]	6,3	41
3	Томат	92	6,0	65-85[10]	2,4	53
4	Тыква	90	6,5	65-85[10]	4,7	44
5	Красный перец	90	8,1	65-85[10]	2,7	25
6	Зеленый перец	91,2	8,1	65-85[10]	2,4	37
7	Морковь	88	10	30-50	1,2	52
				65-85[10]	2,3	51
8	Груша	85	11,0	23-66 [6]	0,6	53
9	Лук	86	11,4	65-85[10]	3,5	43
10	Яблоко	87	11,6	40-70 [11]	0,9	35
				23-66 [6]	0,9	55
11	Абрикос	86	11,8	40-75 [6]	0,3	42
12	Чеснок	80	12,6	65-85[10]	4,0	29
13	Виноград	80,2	17,0	50-75	0,3	51
				27-42 [9]	0,1	53
14	Зеленый горох	80	19,9	65-85[10]	5,2	66
15	Желтый перец	~90	-	65-85[10]	3,0	53

Таблица 2

Значения энергии активации (кДж/Моль) процесса сушки слоев яблока разной толщины (L) при различных скоростях обдува (V) (кинетические кривые из [11])

V (м/с)	L (мм)		
	2	4	6
0,5	37	36	35
1	34	30	38
2	33	33	35

Архитектуру паренхимы
фруктов и овощей можно
смоделировать системой

параллельных капилляров и мембран (Рис 3), уплотнение которых на границе плода будет приводить к снижению суммарной проницаемости всей проводящей системы паренхимы.

Процесс диффузии воды в такой системе формально будет подчиняться уравнению Фика (1) (см. Рис 3). Коэффициент самодиффузии, входящий в (1), прямо пропорционален температуре и обратно пропорционален динамической вязкости, которая экспоненциально зависит от эффективной энергии межмолекулярных взаимодействий [3].

В процессе сушки температуры внутри и вне плода практически равны, поэтому можно не учитывать конвективную составляющую диффузии. Из опытов по сушке картофеля и моркови в барокамере [7] следует, что константа скорости сушки снижается при повышении внешнего давления, что согласуется с капиллярной моделью механизма диффузии воды в биотканях [5]. Константа скорости процесса сушки будет пропорциональна величине диффузного потока воды ($k \sim J$), которая в свою очередь пропорциональна проницаемости мембраны P (см. схему на Рис 3). Значение диффузионного сопротивления мембраны ($1/P$) будет определяться ее толщиной и интенсивностью взаимодействия молекул воды с гидрофильными центрами молекулярной структуры мембраны с образованием водородной связи. Данное взаимодействие играет ключевую роль в движении воды по капиллярам биотканей [5] и в том числе в растительных тканях [1]. За счет него, очевидно, энергия активации процесса сушки E оказывается существенно больше энергии активации вязкого течения (самодиффузии) воды, которая по величине близка к энергии водородной связи и равна ~ 19 кДж/Моль [1,3].

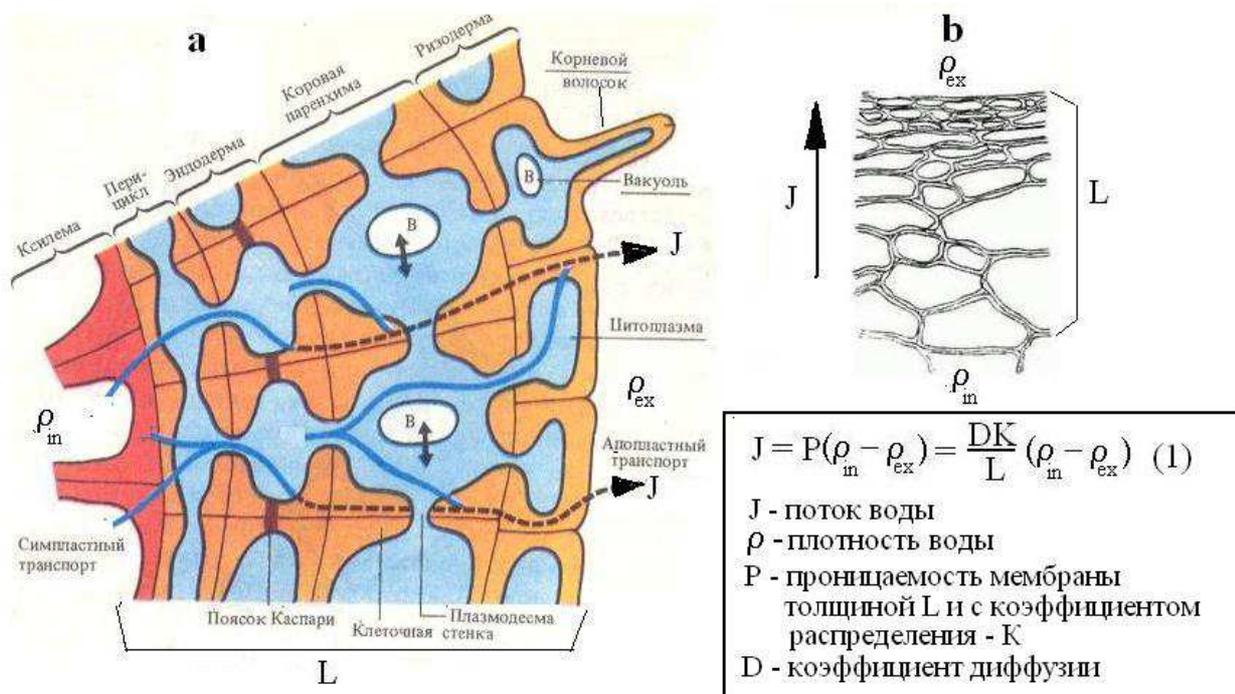


Рис 3. Строение паренхимы корнеплода (а) и винограда [1], а также уравнение Фика, описывающее диффузию воды в растительной ткани (в рамке).

Толщина мембраны, фигурирующая в уравнении (1) в рамках принятой модели будет пропорциональна толщине образца, а величина диффузионного сопротивления пропорциональна ГФ-доле в химическом составе продукта. Для проверки данных положений построили графики зависимости k от $1/L$ для моркови и яблока (Рис 2с, г) и k , E от ГФ-доли 14-ти исследованных продуктов (Рис 4). Линейность зависимости k от $1/L$, а также тенденции к возрастанию E и снижению k с увеличением ГФ-доли свидетельствуют о правильности предложенной нами физико-химической модели процесса сушки фруктов и овощей.

Кинетические кривые сушки овощей при различных скоростях обдува их воздухом различной влажности практически совпадают [10]. Аналогичные кривые для яблока, приведенные в [11], позволили вычислить энергию активации процесса сушки для образцов разной толщины и для трех скоростей обдува нагретым воздухом (Таблица 2). Величина E для всех 9 вариантов сушки в пределах 10% ошибки расчетов оказалась равной средней величине 35 кДж/Моль. Эти результаты свидетельствуют о независимости энергии активации реакции дегидратации растительной ткани от размера образца и значения плотности паров воды на поверхности образца (ρ_{ex} , Рис 3). Последняя величина, очевидно, будет различной при обдуве воздухом с разными значениями скорости и влажности.

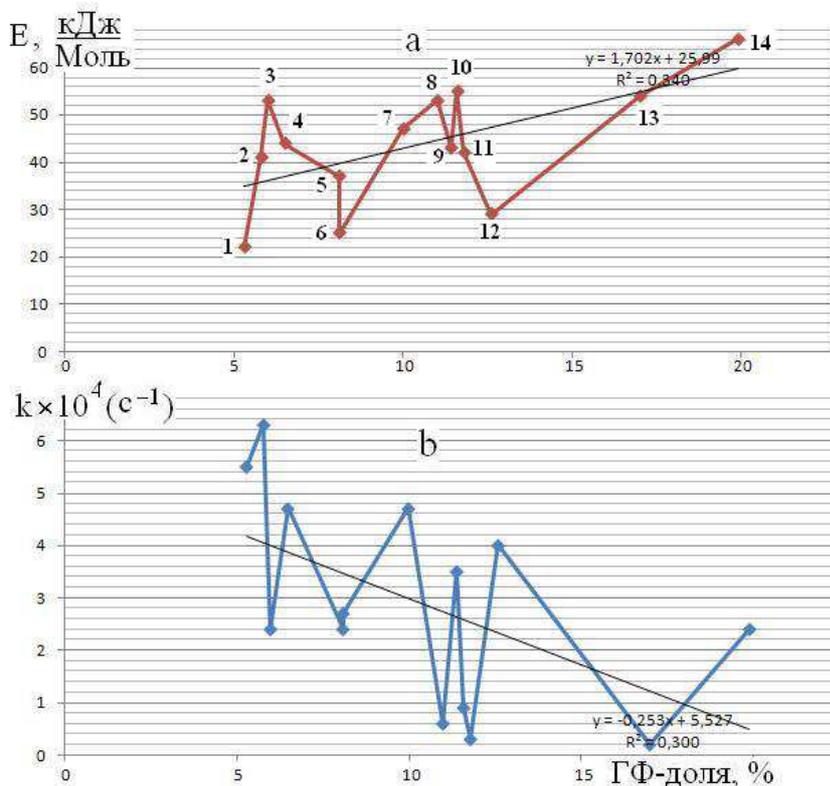


Рис 4. Зависимости энергии активации (E) – а) и константы скорости (k) – б) процесса сушки фруктов и овощей от суммарной доли гидрофильных веществ (ГФ-доля) в их составе. Номера продуктов на графиках (1 – 14) соответствуют их нумерации в Таблице 1.

С другой стороны данные таблицы и Рис 4 показывают, что величина E чувствительна к химическому составу растительной ткани и различается не только для различных видов овощей и фруктов, но и для разных сортов одного вида. Это справедливо для величин E , определяемых разными авторами на разных сортах моркови и яблока (Таблица 1). Следует также отметить, что величина E чувствительна к диапазону температуры, в котором осуществляется сушка образцов (см. Таблицу 1). По-видимому, при высоких температурах ($>70^{\circ}\text{C}$) параллельно с процессом сушки в образцах протекают реакции необратимой деструкции и взаимодействия их микроэлементов с кислородом воздуха с образованием продуктов, увеличивающих диффузионное сопротивление ($1/P$) и изменяющих ГФ-долю растительной ткани. Эти изменения могут сказываться на кинетических параметрах (E , k) и приводить к снижению степени достоверности аппроксимаций кинетических кривых сушки при высоких температурах и возрастанию, соответственно, ошибки в определении энергии активации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Удовлетворительное объяснение зависимости кинетических параметров сушки фруктов и овощей от их химического состава, размера образцов и внешних условий (температура, влажность и скорость обдува воздухом) свидетельствует о правильности физико-химической модели, положенной в основу расчета кинетических характеристик процесса сушки по кинетическим кривым. Моделирование растительной ткани полупроницаемой мембраной, и соотнесение гидрофильной доли ее вещественного состава с диффузионным сопротивлением мембраны, позволило адекватно формализовать механизм сушки законом Фика, приняв за значение эффективной энергии активации данного механизма энергию активации диффузии воды с учетом ее взаимодействия с гидрофильными центрами молекулярной структуры ткани. Предложенная физико-химическая модель сушки растительных пищевых продуктов вполне может быть использована при разработке промышленных технологий их консервирования, в том числе с применением энергии ветра и солнца.

ЛИТЕРАТУРА

1. Полевой В.В. Физиология растений. М.: Высшая школа. -1989. -464 с.
2. Химический состав пищевых продуктов: Книга 1: Справочные таблицы содержания основных пищевых веществ и энергетической ценности пищевых продуктов / Под ред. И.М.Скурихина, М.Н. Волгарева – М.: ВО «Агропромиздат», 1987. -224 с.
3. Холманский, А. С. Особенности термодинамических свойств воды // Доклады РАСХН. - 2006. - N 2. . - С. 63-66.
4. Холманский А. С. Кинетический фактор фотосинтеза Математическая морфология. Электронный математический и медико-биологический журнал. -Т. 5.- Вып. 4. -2006;

<http://www.smolensk.ru/user/sgma/MMORPH/N-12-html/holmansky-2/holmansky-2.htm>;

Электромагнитная природа релятивистских эффектов // Там же. - Т. 7. - Вып. 3. - 2008:

<http://www.smolensk.ru/user/sgma/MMORPH/N-19-html/kholmanskiy-2/khomanskiy-2l.htm>

5. Холманский А.С., Дегтярев В.П. // Стоматология. –2011. – №3. – С. 62–65.

6. Холманский, А. С., Тилов А.З., Тюхов И.И. Исследование кинетики сушки растительных пищевых продуктов // Вестник Российской академии сельскохозяйственных наук. - 2012. - № 2. - С. 15-17.

7. Chua K.J., Chou S.K. On the experimental study of a pressure regulatory system for bioproducts dehydration // Journal of Food Engineering (2003);

<http://serve.me.nus.edu.sg/thermo/Selected%20publications/skpaper3.pdf>

8. Hamdami N., Sayyadb M., Oladegaragoze A. Mathematical modeling of thin layer drying kinetics of apples slices // <http://dx.doi.org/10.1051/IUFoST:20060324>

9. El-Sebaii A.A., et al. Empirical correlations for drying kinetics of some fruits and vegetables

// Energy. -2002. –V. 27. -P. 845–859.

10. Krokida M.K., et al. Drying kinetics of some vegetables // Journal of Food Engineering. 2003. -V. 59. -P. 391–403.

11. Meisami-asl E., Rafiee S., Mathematical Modeling of Kinetics of Thin-layer Drying of Apple (var. Golab) // Agricultural Engineering International: the CIGR Ejournal. Manuscript 1185. Vol. XI. September, 2009; http://www.pomics.com/meisami_3_3_2010_103_108.pdf