

УДК 664.1.039

ПЕРЕТВОРЕННЯ ЦУКРІВ В ПРИ ДЕФЕКАЦІЇ СОКУ ТА МАТЕМАТИЧНЕ ОБГРУНТУВАННЯ ПРОЦЕСІВ МЕЛАНОЇДИНОУТВОРЕННЯ

д.т.н. Загородній Петро Павлович, д.т.н. Хомічак Любомир Михайлович,
к.т.н. Попова Інна Вадимівна

Національний університет харчових технологій, м.Київ

Анотація. Для оптимізації процесу утворення барвних речовин в процесі основної defeкації соку наведено дослідження хімічних перетворень і математичне моделювання.

Ключові слова. Дефекація, оксиметилфурфурол, цукрове виробництво, математична оптимізація.

Summary. To optimize the process of formation of coloring agents in the main defecation juice are the study of chemical transformations and mathematical modeling.

Key words. Defecation, hydroxymethylfurfural, sugar production, mathematical optimization.

Перетворенню цукрів процесі виробництва присвячено надзвичайно багато досліджень. Їх короткий огляд приведений в [1]. Із цукрози при гідролізі утворюється інвертний цукор – еквімолярна суміш глюкози і фруктози, які при подальшому розкладі обумовлюють забарвлення цукрових розчинів у виробництві, а також затруднюють проведення технологічних процесів. Запропановані різні схеми перетворення вказаних моносахаридів, які проходять через фенольну форму. [2,3] При всій складності шляхів перетворень моносахаридів в виробничих умовах, можна виділити два основних:

- 1) кінцевими продуктами перетворень є органічні кислоти;

2) кінцевими продуктами перетворень є барвники.

Основними процесами, що проходять при основній дефекації є розкладання ряду органічних нецукрів соку (амідів кислот, солей амонію, редукуючих речовин), а також омилення жирів, доосадження аніонів кислот і створення надлишку вапна, необхідного для отримання достатньої кількості CaCO_3 на І сатурації. У результаті розкладання амідів (аспарагіну, глютаміну та ін) виділяється аміак. У результаті розкладання редукуючих цукрів утворюються органічні кислоти: молочна, оцтова, мурашина та інші, що дають з вапном розчинні солі Ca^{2+} , які погіршують кристалізацію цукру. Ці реакції відбуваються, як наслідок реакцій Майара (меланоїдиноутворення). Сутність цієї реакції полягає у тому, що низькомолекулярні продукти розпаду білків (пептиди, амінокислоти), що містять вільну аміногрупу ($-\text{NH}_2$), можуть вступати в реакцію зі сполуками, до складу яких входить карбонільна група $-\text{C}=\text{O}$, наприклад, з альдегідами і відновлюючими цукрами (фруктозою, глюкозою), у разі чого відбувається розкладання як амінокислоти, так і цукру. З амінокислоти утворюються альдегід, аміак і диоксид вуглецю, а з цукру-фурфурол і оксиметилфурфурол, які, в свою чергу, вступають в реакції з амінокислотами, утворюють забарвлені продукти, так звані меланоїдини, та при розкладанні перетворюються на органічні кислоти - левуленову та мурашину[4].

Метою нашого дослідження було встановлення механізмів основних хімічних реакцій, що протікають у процесі дефекації дифузійного соку для оптимізації цього процесу.

Задача розпаду редукуючих речовин із врахуванням розкладання сахарози вирішена П.П.Загороднім [5]. Відомо, що реакції перетворення цукрів при високій температурі і лужності в умовах гарячої ступені основної дефекації продовжуються з утворенням оксиметилфурфуролу та продуктів його полімеризації і далі – органічних кислот [2].

Розглянемо наступну схему перетворення цукрів:



де C_x – сахароза; I – інвертний цукор; C_0 – оксіметилфурфурол та продукти його полімеризації; K_m - кислоти; K_1 , K_2 , K_3 - константи швидкості відповідних реакцій, $хв^{-1}$.

Наведеній схемі відповідає наступна система рівнянь:

$$\frac{dC_x}{d\tau} = -K_1 C_x;$$

$$\frac{dI}{d\tau} = K_1 C_x - K_2 I;$$

$$\frac{dC_0}{d\tau} = K_2 I - K_3 C_0; \quad (2)$$

$$\frac{dK_m}{d\tau} = K_3 C_0$$

Рішення першого рівняння системи відоме:

$$C_x = C_{x0} (1 - e^{-K_1 \tau}), \quad (3)$$

де C_{x0} - початкова концентрація сахарози в розчині, % до маси СР;

τ - тривалість процесу, хв.; K_1 - константа швидкості розпаду цукру, $хв^{-1}$.

Рішення другого рівняння, яке дає зміну концентрації інвертного цукру із врахуванням розкладання сахарози, отримане П.П.Загороднім [5]:

$$I = I_0 e^{-K_2 \tau} + C_{x0} \frac{K_1}{K_2 - K_1} (e^{-K_1 \tau} - e^{-K_2 \tau}), \quad (4)$$

де I_0 - початкова концентрація інвертного цукру в розчині, % до маси СР; K_2 - константа швидкості розпаду інвертного цукру, $хв^{-1}$.

Третє рівняння системи (2) запишемо в такому вигляді:

$$\frac{dC_0}{d\tau} + K_3 C_0 = K_2 I \quad (5)$$

Це рівняння Бернуллі [7]. Його рішення знайдемо, прирівнюючи ліву частину до нуля. Після інтегрування отримаємо:

$$C_0 = A \cdot e^{-K_3 \tau}, \quad (6)$$

де A – постійна інтегрування.

Рівняння (5) із врахуванням (4) можна записати так:

$$\frac{dC_0}{d\tau} + K_3 C_0 = K_2 \left[I_0 e^{-K_2 \tau} + C_{x0} \frac{K_1}{K_2 - K_1} (e^{-K_1 \tau} - e^{-K_2 \tau}) \right], \quad (7)$$

Тобто права частина рівняння є функцією часу. То і постійна A в рівнянні (6) є функцією часу. Продиференціюємо рівняння (6) по τ , отримаємо:

$$\frac{dC_0}{d\tau} = -K_3 A e^{-K_3 \tau} + e^{-K_3 \tau} \frac{dA}{d\tau} \quad (8)$$

Підставляючи рівняння (6) та (8) в (7) будемо мати:

$$\frac{dA}{d\tau} e^{-K_3 \tau} - K_3 A e^{-K_3 \tau} + K_3 A e^{-K_3 \tau} = K_2 \left[I_0 e^{-K_2 \tau} + C_{x0} \frac{K_1}{K_2 - K_1} (e^{-K_1 \tau} - e^{-K_2 \tau}) \right] \quad (9)$$

або

$$dA = K_2 e^{-K_3 \tau} \left[I_0 e^{-K_2 \tau} + C_{x0} \frac{K_1}{K_2 - K_1} (e^{-K_1 \tau} - e^{-K_2 \tau}) \right] d\tau \quad (10)$$

Розіб'ємо останній вираз на три окремих інтеграла:

$$A_1 = I K_2 \int e^{(K_3 - K_2) \tau} d\tau = \frac{I_0 K_1}{K_3 - K_2} e^{(K_3 - K_2) \tau} + C_1 \quad (11)$$

$$A_2 = \frac{C_{x0} K_1 K_2}{K_2 - K_1} \int e^{(K_3 - K_2) \tau} d\tau = \frac{C_{x0} K_1 K_2}{(K_2 - K_1)(K_3 - K_1)} e^{(K_3 - K_2) \tau} + C_2 \quad (12)$$

$$A_3 = \frac{C_{x0} K_1 K_2}{K_2 - K_1} \int e^{(K_3 - K_2) \tau} d\tau = \frac{C_{x0} K_1 K_2}{(K_2 - K_1)(K_3 - K_1)} e^{(K_3 - K_2) \tau} + C_3 \quad (13)$$

Тоді після підстановки цих інтегралів в (10) отримаємо:

$$A = \frac{K_2}{K_3 - K_2} \left(I_0 - \frac{C_{x0} K_1}{K_2 - K_1} \right) e^{(K_3 - K_2)\tau} + \frac{C_{x0} K_1 K_2}{(K_2 - K_1)(K_3 - K_1)} e^{(K_3 - K_2)\tau} + B, \quad (14)$$

де $B = C_1 + C_2 + C_3$ - постійна інтегрування.

Враховуючи останній вираз (14) із (6) маємо:

$$C_0 = \frac{K_2}{K_3 - K_2} \left(I_0 - \frac{C_{x0} K_1}{K_2 - K_1} \right) e^{-K_2\tau} + \frac{C_{x0} K_1 K_2}{(K_2 - K_1)(K_3 - K_1)} e^{-K_1\tau} + B e^{-K_3\tau} \quad (15).$$

Постійну інтегрування B в останньому виразі можна визначити за початковою умовою: при $\tau=0$, $C_0 = C_0^0$.

$$B = C_0^0 - \frac{I_0 K_2}{K_3 - K_2} - \frac{C_{x0} K_1 K_2}{(K_2 - K_1)} \left(\frac{1}{K_3 - K_1} - \frac{1}{K_3 - K_2} \right) \quad (16)$$

Тоді рівняння (15) із врахуванням (16), буде мати вид:

$$\begin{aligned} C_0 &= \frac{I_0 K_2}{K_3 - K_2} e^{-K_2\tau} + \frac{C_{x0} K_1 K_2}{(K_2 - K_1)} \left(\frac{e^{-K_1\tau}}{K_3 - K_1} - \frac{e^{-K_2\tau}}{K_3 - K_2} \right) + \\ &+ \left[C_0^0 - \frac{I_0 K_2}{K_3 - K_2} - \frac{C_{x0} K_1 K_2}{(K_2 - K_1)} \left(\frac{1}{K_3 - K_1} - \frac{1}{K_3 - K_2} \right) \right] e^{-K_3\tau} = \\ &= \frac{C_{x0} K_1 K_2}{(K_2 - K_1)} \left(\frac{e^{-K_1\tau} - e^{-K_3\tau}}{K_3 - K_1} - \frac{e^{-K_3\tau} - e^{-K_2\tau}}{K_3 - K_2} \right) + \frac{I_0 K_2}{K_3 - K_2} (e^{-K_2\tau} - e^{-K_3\tau}) + C_0^0 e^{-K_3\tau} \quad (17) \end{aligned}$$

Рівняння (17) визначає концентрацію оксіметилфурфуролу та продуктів його полімеризації в будь-який момент проведення процесу.

Із рівняння (17) отримуємо: при $\tau=0$, $C_0 = C_0^0$, а при $\tau \rightarrow \infty$, $C_0 \rightarrow 0$, тобто при $\tau \rightarrow \infty$ і сахароза, і інвертний цукор, і оксіметилфурфурол розпадуться до кінцевих речовин – в основному органічних кислот та барвних сполук, що підтверджує коректність отриманого рішення.

Вираз (17) має максимум, який відповідає максимальній концентрації оксіметилфурфуролу C_0 в дефектованому соці. Цей максимум легко знайти за умовою $\frac{dC_0}{d\tau} = 0$.

$$\frac{dC_0}{d\tau} = -\frac{I_0 K_2^2}{K_3 - K_2} e^{-K_2 \tau} - \frac{C_{x0} K_1 K_2}{(K_2 - K_1)} \left(\frac{K_1 e^{-K_1 \tau}}{K_3 - K_1} - \frac{K_2 e^{-K_2 \tau}}{K_3 - K_2} \right) - \left[C_0^0 - \frac{I_0 K_2}{K_3 - K_2} - \frac{C_{x0} K_1 K_2}{(K_2 - K_1)} \left(\frac{1}{K_3 - K_1} - \frac{1}{K_3 - K_2} \right) \right] K_3 e^{-K_3 \tau} = 0 \quad (18)$$

В рівнянні (18) дві невідомі K_3 та τ_{max} . Значення τ_{max} , тобто тривалості процесу основної дефекації, при якому спостерігається максимальна концентрація в соці оксиметилфурфуролу та продуктів його полімеризації в залежності від температури процесу, визначені Л.І.Танащук [6] (рис.1)

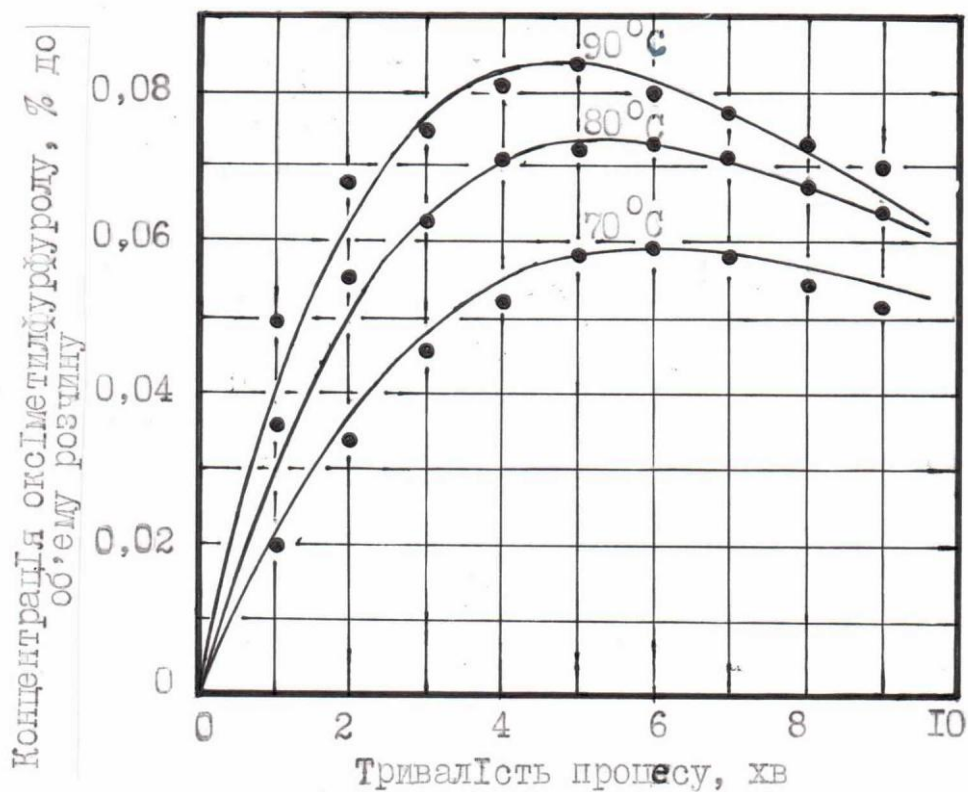


Рис.1. Залежність концентрації оксиметилфурфуролу та продуктів його полімеризації в процесі дефекації соку при різних температурах (точки – дані [6]; криві – розрахунок за формулою 17а)

Враховуючи, що експерименти [6] були проведені на модельному розчині (1% інвертного цукру у воді з додаванням $\text{Ca}(\text{OH})_2$), рівняння (18) для цих умов прийме вид:

$$\frac{I_0 K_2}{K_3 - K_2} (K_3 e^{-K_3 \tau} - K_2 e^{-K_2 \tau}) = 0 \quad (19)$$

Зважаючи що початкова концентрація оксіметилфурфуролу та продуктів його полімеризації (C_0^0), а також сахарози (C_{x0}) дорівнювали нулю.

А так як $\frac{I_0 K_2}{K_3 - K_2} \neq 0$, то K_3 можна знайти за умовою:

$$K_3 e^{-K_3 \tau_{max}} - K_2 e^{-K_2 \tau_{max}} = 0 \quad (19a).$$

Враховуючи, що для заданої температури процесу K_2 та τ_{max} відомі, то рівняння для визначення K_3 можна записати так:

$$K_3 e^{-K_3 \tau_{max}} - const = 0 \quad (19b).$$

Наприклад, для температури 90°C за умов дефекації із рис.1 маємо $\tau_{max}^{90} = 4,8$ хв. K_2 для цих же умов розраховували за даними [5] $K_2 = 0,266283$.

Тоді $const = K_2 e^{-K_2 \tau_{max}^{90}} = 0,266283 \cdot e^{-0,266283 \cdot 4,8} = 0,074173$. (При зміні температури змінюються K_2 та τ_{max} !).

Використовуючи ці данні, та розраховуючи K_1, K_2 в залежності від температури процесу і ph_t (K_1 розраховували за даними [4], а K_2 - за [1]) розраховували K_3 за виразом (19b) для наведених температур [2] при відповідній K_2 . Дані розрахунків наведені в табл.1.

Таблиця 1

Значення τ_{max}^i та констант швидкостей відповідних реакцій в залежності від температури процесу основної дефекації ($t_0 = 0,3\%$ до маси СР соку, $C_{x0} = 87\%$).

Температура процесу, °C	70	80	90
$K_1, \text{хв}^{-1}$	$1,616717 \cdot 10^{-6}$	$4,37364 \cdot 10^{-6}$	$1,070346 \cdot 10^{-5}$
$K_2, \text{хв}^{-1}$	0,0701239	0,139256	0,266283
$K_3, \text{хв}^{-1}$	0,30969	0,24467	0,15947
$K_3, \text{хв}^{-1}$ розраховано за рівнянням (20)	0,31387	0,2270	0,15987

Залежність K_3 від температури процесу може бути описана рівнянням:

$$K_3 = 9,875 \cdot 10^{-5} t^2 - 2,35 \cdot 10^{-2} + 1,475 \quad (20)$$

де t – температура процесу, °C.

Так як кінетика процесу розпаду редукуючи речовин змінюється при $t \approx 60^\circ\text{C}$ [1], то рівняння (20) вочевидь не годиться для більш низьких температур.

Концентрація оксіметилфурфуролу та продуктів його полімеризації в модельному розчині в залежності від часу дефекації може бути визначена за виразом:

$$C_0 = \frac{I_0 K_2}{K_3 - K_2} (e^{-K_2 \tau} - e^{-K_3 \tau}). \quad (17a)$$

Розрахунки за виразом (17a) концентрації оксіметилфурфуролу та продуктів його полімеризації в модельному розчині (1% інвертного цукру) показують, що при 90°C тільки 18,1 % інвертного цукру при його розкладанні утворює вищезазначені речовини, при 80°C – 25,8%, а при 70°C – 40,3%.

На рис.1 наведені експериментальні дані Л.Танащук [5], та розраховані за виразом (17a) концентрації оксіметилфурфуролу в модельному розчині при різних температурах з урахуванням ступенів перетворень.

Залежність ступенів перетворень інвертного цукру в оксіметилфурфурол та продукти його полімеризації від температури процесу дефекації може бути описана рівнянням:

$$\varphi = 0,034 \cdot t^2 - 6,525 \cdot t + 329,9 \quad (20)$$

Таким чином, з одного боку, із зниженням температури процесу ступінь перетворення інверту з утворенням оксіметилфурфуролу та продуктів його полімеризації зростає, але при цьому значно зростає швидкість його розпаду до органічних кислот.

З іншого боку, стійкість оксіметилфурфуролу та продуктів його полімеризації зростає з підвищенням температури (K_3 зменшується!), хоч відомо, що швидкість хімічних реакцій зростає зі зростанням температури. Тому при проведенні дефекації при низькій температурі $-40-50^\circ\text{C}$ – оксіметилфурфурол швидше перетворюється на органічні кислоти. При

цьому його концентрація в самому соці значно менша, ніж при проведенні дефекації за температури 85-90°C. Тобто за наявності холодної ступені дефекації в технологічній схемі, знижується кількість барвних речовин з інвертного цукру.

Більш інтенсивне розкладання оксіметилфурфуролу за низьких температур підтверджується тим, що в технологічних схемах очищення дифузійного соку із холодною ступінню основної дефекації отримують менш забарвлені продукти. Цей факт є ще одним доказом важливої ролі оксіметилфурфуролу в утворенні барвних речовин в умовах цукрового виробництва.

З останнього рівняння системи (2) находимо, враховуючи вираз (17):

$$dK_m = K_3 \left\{ \frac{I_0 K_2^2}{K_3 - K_2} e^{-K_2 \tau} - \frac{C_{x0} K_1 K_2}{(K_2 - K_1)} \left(\frac{K_1 e^{-K_1 \tau}}{K_3 - K_1} - \frac{K_2 e^{-K_2 \tau}}{K_3 - K_2} \right) \right\} + \left[C_0^0 - \frac{I_0 K_2}{K_3 - K_2} - \frac{C_{x0} K_1 K_2 K_2 - K_1 K_3 - K_1 - K_3 - K_2 e^{-K_3 \tau}}{K_3 - K_2} \right] d\tau \quad (22)$$

Інтегруючи, отримаємо:

$$K_m = K_3 \left\{ -\frac{I_0}{K_3 - K_2} e^{-K_2 \tau} - \frac{C_{x0}}{(K_2 - K_1)} \left(\frac{K_1 e^{-K_1 \tau}}{K_3 - K_1} - \frac{K_2 e^{-K_2 \tau}}{K_3 - K_2} \right) \right\} - \left[C_0^0 - \frac{I_0 K_2}{K_3 - K_2} - \frac{C_{x0} K_1 K_2 K_2 - K_1 K_3 - K_1 - K_3 - K_2 D}{K_3 - K_2} \right] \tau + D \quad (23)$$

де D – постійна інтегрування.

Постійну інтегрування D знайдемо за початковою умовою: при $\tau = 0$ $K_m = 0$. Тоді

$$D = \frac{I_0 K_3}{K_3 - K_2} + \frac{C_{x0} K_3}{(K_2 - K_1)} \left(\frac{K_3}{K_3 - K_1} - \frac{K_3}{K_3 - K_2} \right) + \left[C_0^0 - \frac{I_0 K_2}{K_3 - K_2} - \frac{C_{x0} K_1 K_2}{(K_2 - K_1)} \left(\frac{1}{K_3 - K_1} - \frac{1}{K_3 - K_2} \right) \right] \quad (24)$$

А тоді рівняння (23) із врахуванням (24) буде мати вигляд:

$$K_m = K_3 \left\{ -\frac{I_0}{K_3 - K_2} e^{-K_2 \tau} - \frac{C_{x0}}{(K_2 - K_1)} \left(\frac{K_1 e^{-K_1 \tau}}{K_3 - K_1} - \frac{K_2 e^{-K_2 \tau}}{K_3 - K_2} \right) \right\} - \left[C_0^0 - \frac{I_0 K_2}{K_3 - K_2} - \frac{C_{x0} K_1 K_2 K_2 - K_1 K_3 - K_1 - K_3 - K_2 D}{K_3 - K_2} \right] \tau + D \quad (25)$$

Або, після перетворень одержимо:

$$K_m = \frac{C_{x0}}{(K_2 - K_1)} \left\{ \frac{K_2}{K_3 - K_1} [K_3(1 - e^{-K_1\tau}) - K_1(1 - e^{-K_3\tau})] - \frac{K_1}{K_3 - K_2} [K_3(1 - e^{-K_2\tau}) - K_2(1 - e^{-K_3\tau})] \right\} + I_0 + C_0^0 \quad (25a)$$

Рівняння (25a) визначає концентрацію кінцевих продуктів послідовної реакції розкладу сахарози через інвертний цукор, оксіметилфурфурол та продукти його полімеризації до органічних кислот.

При $\tau=0$, $K_m=0$, а при $\tau \rightarrow \infty$, $K_m=C_{x0} + I_0 + C_0^0$, тобто на початку реакції кінцеві продукти відсутні в соці, при $\tau \rightarrow \infty$ цукор, інверт та оксіметилфурфурол розкладаються до кінцевих продуктів.

В рівнянні (23) прийнято, що вихідна концентрація розчину $K_m^0 = 0$ тому що в умовах дефекації органічні кислоти тут же нейтралізуються надлишком вапна, утворюючи розчинні солі.

Так як хімізм перетворення самих сахарів, починаючи з розкладання моносахаридів не встановлений, то неможливо застосувати стехіометричні коефіцієнти та встановити кількісний зв'язок цих перетворень, але пропорційний зв'язок, без сумніву, можна описати за допомогою отриманих рівнянь.

На рис.2 наведено характерні криві перетворень сахарози, інвертного цукру, оксіметилфурфуролу та продуктів його полімеризації, а також накопичення в розчині кінцевих продуктів реакції в умовах дефекації соку за температури 90°C.

При цьому цю концентрацію інвертного цукру віднесено до початкової і помножено на 100, концентрація оксіметилфурфуролу та продуктів його полімеризації приведені в % до маси СР. Розрахунок даних наведених на рис.2 виконаний за наступними вихідними даними: $C_{x0} = 87\%$, до маси СР; $I_0 = 0,3\%$ до маси СР; $K_m^0 = 0$; $t=90^\circ\text{C}$; надлишок $\text{Ca}(\text{OH})_2$.(рис.2)

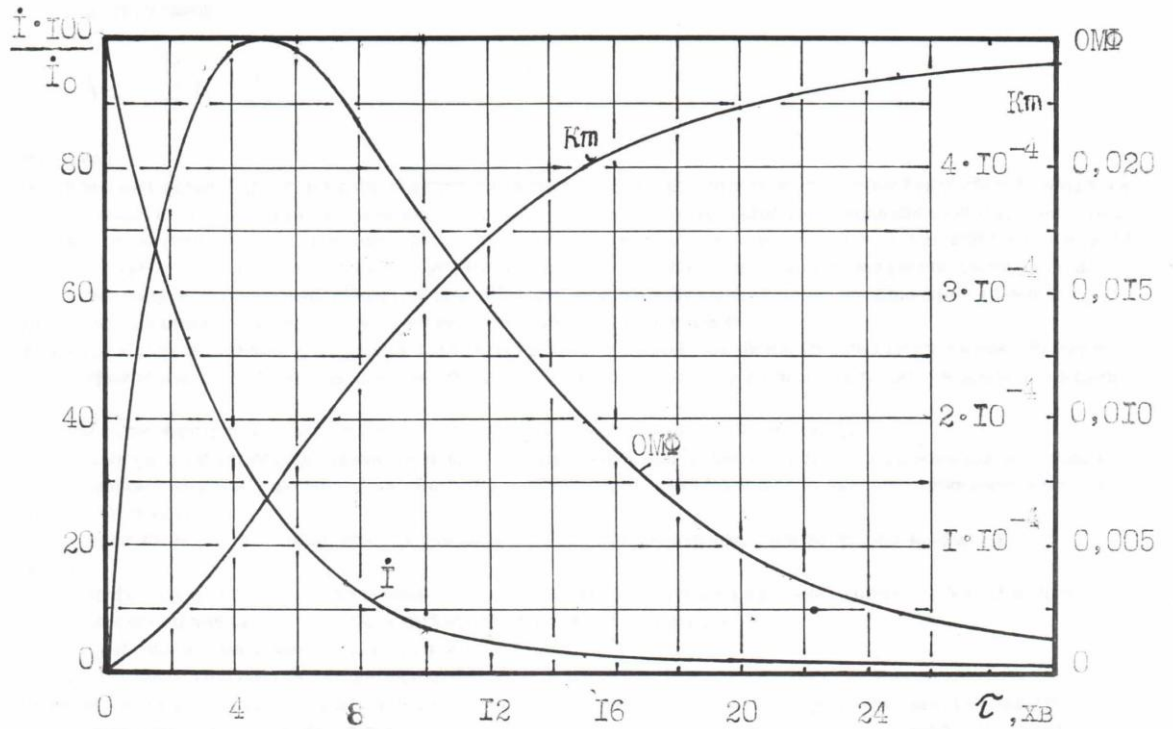


Рис.2. Зміна концентрації інвертного цукру, оксиметилфурфуролу та продуктів його полімеризації, а також кислот при розкладанні інвертного цукру в умовах дефекації дифузійного соку при $t=90^{\circ}\text{C}$ (надлишок $\text{Ca}(\text{OH})_2$). (Концентрації I, C_m, K_m розраховані відповідно за виразами 4, 17 та 25а).

Концентрація сахарози за наведених умов змінюється незначно і на рис.2 не наведена.

Крім того, прийнято, що константа швидкості перетворень оксиметилфурфуролу та продуктів його полімеризації залишилась такою ж, як і в модельних розчинах, тобто не залежить від наявності сахарози та інших сполук в соці.

Висновки.

1 Досліджено кінетику утворення оксиметилфурфуролу та продуктів його полімеризації на модельних розчинах і за умов основної дефекації за різних температурних і часових режимів. Доведено, що при проведенні дефекації при низькій температурі - $40-50^{\circ}\text{C}$ - оксиметилфурфурол швидше

перетворюється на органічні кислоти. При цьому його концентрація в самому соці значно менша, ніж при проведенні дефекації за температури 85-90°C. Тобто за наявності холодної ступені дефекації в технологічній схемі, знижується кількість барвних речовин з інвертного цукру.

2. За допомогою математичних розрахунків підтверджено справедливість отриманих експериментальних результатів. Тобто використання приведених математичних обчислень цілком доцільно при проведенні і прогнозуванні виробничого процесу.

Бібліографія:

- 1.Сапронов А.Р., Колчева Р.А., Красящие вещества и их влияние на качество сахара. – М.:Пищ. Пром-сть.1975. – 348с.
- 2.Архипович Н.А. Общая технология сахаристых веществ. – К.: «Вища школа», 1970. – с.25.
- 3.Prey V. Vznik barbiv a farbiva v cukrovarnickom priemysle a ich odstranovanie. – «Lista cukrovarnicke», - 1970, №12, p.266-272.
- 4.Нахманович М.И. Реакции моносахаридов. – М.: Пищепромиздат,1960. – 169с.
- 5.Загородний П.П. Совершенствование процессов очистки полупродуктов сахарного производства и их аппаратурного оформления: Дис. №333456745 д-р техн. наук – К., 1994. – 373с.
- 6.Танащук Л.И. Способ очистки соков сахарного производства а максимальным использованием адсорбционного эффекта. Автореф.дис., канд. техн. наук. – К.,1981. – 24с.
- 7.Смирнов В.И. Курс высшей математики. Том II. Изд.двадцать первое, стереотипное. – М.: «Наука», 1974. – с.23-28.