

УДК 665.52:664.85.063.94.081

Українець А.І., д-р техн. наук,
Фролова Н.Е., канд. техн. наук,
Науменко К.А. (НУХТ, Київ)

НОВИЙ ПІДХІД ДО ВИРІШЕННЯ ПРОБЛЕМИ ВЛОВЛЮВАННЯ АРОМАТИЧНИХ РЕЧОВИН ПІД ЧАС КОНЦЕНТРУВАННЯ СОКІВ І ЕКСТРАКТІВ

У статті запропоновано перспективний спосіб уловлювання ароматичних речовин за умови концентрування соків і екстрактів – адсорбційна колонка, що має градієнт селективності адсорбентів щодо ароматичних компонентів.

Ключові слова: концентрування, уловлювання, ароматичні речовини, адсорбенти, градієнт, селективність.

Виробництво концентрованих соків і екстрактів набуло широкого розвитку в усьому світі. Зберігання й транспортування такої продукції дає значну економію тари, транспортних засобів, дозволяє створити резерв у разі низького врожаю сировини. Шляхом концентрування вміст сухих речовин у соках можна підвищити до 70 – 75 %, екстрактів до 60 – 72 %.

Випуск соків та екстрактів із фруктові і пряної сировини в Україні розвивається в напрямі відновлення зарубіжних та вітчизняних концентратів з отриманням продукції або невисокої якості, або значної вартості. Широке промислове використання вітчизняної сировини для отримання концентратів соків, екстрактів і відновлення їх у високоякісну конкурентоспроможну товарну продукцію обмежено відсутністю ефективних і доступних для вітчизняних виробників способів і устаткування для вловлювання ароматичних речовин у процесі випаровування.

Під час промислового концентрування соків, екстрактів леткі ароматичні речовини практично повністю видаляються разом із водяною парою, що приводить до втрати аромату, притаманного вихідній сировині. За умови відновлення таких концентратів подібний натуральному соку аромат надається ароматизаторами різного походження.

Таким чином, для України раціональне проведення вловлювання й ефективного виділення ароматичних речовин у процесі концентрування соків і екстрактів з їх поверненням у концентрований сік є актуальною проблемою, вирішення якої дозволить вітчизняним підприємствам економічно вигідно переробляти рослинну вітчизняну сировину, виробляти конкурентоспроможну продукцію та пропонувати її на світовий ринок.

Для відгону летких фракцій соків, екстрактів у світі розроблено різні системи й установки. Найбільш дієвими способами вважаються процеси ректифікації, конденсації; застосування різних органічних розчинників, інертних газів, адсорбентів [1].

Світовий і вітчизняний досвід уловлювання ароматичних речовин свідчить про перспективність у цьому питанні використання адсорбційно-десорбційних циклів. Це є економічно доцільним із точки зору багаторазового використання адсорбентів, значного зниження витрат на технологію.

Проведені попередні дослідження показали, що використання моноадсорбенту, навіть зі значною розвиненою поверхнею, не дозволяє провести вловлювання та десорбцію ароматичних речовин із мінімальними змінами в їхньому складі. Навіть за оптимальними режимами проведення адсорбції спостерігається значне розходження між вихідним складом ароматичних речовин і сконцентрованим на адсорбенті.

Як розвиток цих досліджень, метою статті стало встановлення закономірності між селективними властивостями окремих адсорбентів і сталими фізико-хімічними характеристиками ароматичних речовин соків, екстрактів і використання цих закономірностей у розробці способу вловлювання ароматичних речовин на адсорбційній колонці градієнтної селективності. Введений термін «градієнтна селективність» означає поступову зміну властивостей адсорбентів по довжині колонки, дібраних за селективністю до певного класу ароматичних речовин.

Досліджень щодо аромату плодово-ягідної сировини не багато. У цілому, наявні дослідження свідчать, що ароматичні речовини плодів і ягід являють собою водний розчин великої кількості хімічних сполук з індивідуальним співвідношенням у рослині, що надає їй неповторного специфічного аромату [2].

Проаналізувавши та систематизувавши дані щодо складу ароматичних речовин плодово-ягідної та пряно-ароматичної сировини [3], нами було запропоновано класифікувати ароматичні речовини за такими сталими ознаками: а) молекулярною масою; б) температурою кипіння; в) полярністю.

Аналіз процесу адсорбції щодо молекулярної маси ароматичних речовин свідчив, що зазначений процес відбувається за рахунок адсорбційного поля пор адсорбенту – підсумкового потенціалу адсорбційних сил взаємодії адсорбованої молекули з усіма ближчими на поверхні атомами або молекулами. За літературними даними, розмір молекул адсорбтиву значно впливає на ефективність адсорбції на неполярному адсорбенті. Зрозуміло, що молекула АР із малою молекулярною масою, потрапивши в адсорбент буде сильніше втримуватись адсорбційним полем пор із малим діаметром, ніж адсорбційним полем великопористого адсорбенту [4].

Дослідження селективності адсорбентів проводили на модельній суміші ароматичних речовин, до якої увійшли три ароматичні компоненти з різною молекулярною масою, а саме: а) ізобутиловий спирт із малою молекулярною масою (75 г/моль); б) ізоаміловий спирт із середньою молекулярною масою (88 г/моль); в) камфора, як представник широкого кола терпенів, з великою молекулярною масою (152 г/моль). Співвідношення компонентів модельної суміші за молекулярною масою становило 1:1:1 і, враховуючи густину, об'єми цих компонентів становили: ізобутиловий та ізоаміловий спирти – $0,14 \text{ см}^3$, спиртовий розчин камфори $1\text{г}/100\text{мл}$ – 20 см^3 . Оскільки згідно із літературними даними в соках і екстрактах вміст ароматичних речовин коливається в межах

100...200 мг/л, було приготовлено спиртовий розчин модельної суміші відповідної концентрації – 1:10000.

Модельну суміш ароматичних компонентів досліджували на газовому хроматографі «Цвет-100», безпосередньо вводячи пробу в інжектор приладу. Використовуючи методику визначення якісних і кількісних характеристик ароматичних речовин різних органічних класів [5] уточнювалися параметри газохроматографічного аналізу. Запис хроматограм і розрахунок площі піків проводили за допомогою комп'ютерної програми «Хромпроцессор 5».

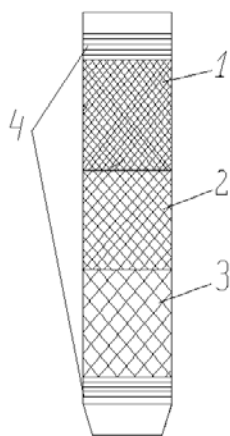
На підставі теоретичних узагальнень і експериментальних досліджень для вловлювання ароматичних речовин різних класів і молекулярної маси ароматичних компонентів добирали за наперед встановленими вимогами перспективні адсорбенти. Дослідження адсорбції ароматичних речовин було сплановано на адсорбентах з різним діаметром пор, щоб встановити певні закономірності адсорбції ароматичних речовин з різною молекулярною масою від адсорбційного поля пор різного діаметра. Вибір зупинили на активованому вугіллі марки БАУ-А та пористих полімерах.

Активоване вугілля марки БАУ-А добре адсорбує великі молекули вуглеводнів та їх похідних, ароматичних сполук і барвників, «має велику розвинуту поверхню. Пористий полімер типу тенакс має середній діаметр пор 72 нм, що може забезпечити вловлювання молекул із середньою молекулярною масою, до яких відноситься досить широке коло ароматичних речовин. Полісорб характеризується як хімічно стійкий адсорбент із молекулярно-ситовими властивостями з високою питомою поверхнею та діаметром пор 13 нм, придатний для вловлювання сполук із малою молекулярною масою. Обрані адсорбенти є гідрофобними, стійкими до вологи, безпечними для використання у харчовій промисловості.

Дослідження ефективності адсорбційної колонки з моноадсорбентами та колонки градієнтної селективності проводили на мікролабораторній установці з використанням модельної суміші. Розроблена установка дозволяє імітувати процес концентрування соків і екстрактів під вакуумом та модифікована до умов експерименту за рахунок вбудови адсорбційної колонки-концентратора. Десорбція проводилась тепловим полем з наступним газохроматографічним аналізом десорбованих ароматичних компонентів суміші з мінімальною втраченою компонентів.

Параметри проведення концентрування модельної суміші з уловлюванням її складових та наступною їх десорбцією є теоретично обґрунтованими та відпрацьованими експериментально.

Дослідивши адсорбційні властивості адсорбентів щодо компонентів модельної суміші, розроблено адсорбційну колонку-концентратор, зображену на рисунку 1, в якій адсорбенти розташовані по довжині колонки.



1 – шар полісорбу, 2 – шар тенаксу, 3 – шар активованого вугілля БАУ-А, 4 – скловата.

Рисунок 1 – Принципова схема заповнення колонки градієнтної селективності

Заповнення колонки починали з адсорбенту з великими порами й поступово зменшували діаметр пор шарів інших адсорбентів. Заповнення колонки-концентратора починали з активованого вугілля БАУ-А. Цей адсорбент дозволяє вловлювати ароматичні речовини з великою молекулярною масою, чим звільняє питому площу наступних адсорбентів для адсорбції ароматичних речовин із низькою та середньою молекулярною масою. Тим самим зберігається значний адсорбційний потенціал колонки. Означені дії обґрунтовані і результатами попередніх досліджень, за якими високомолекулярні ароматичні речовини, вловлені на полісорбі та тенаксі, десорбувалися досить повільно. У середині колонки розмістили тенакс, який адсорбує ароматичні речовини із середньою молекулярною масою. Такі компоненти вільно проходять крізь шар активованого вугілля та селективно затримуються адсорбційним полем пор тенакса. Шаром полісорбу заповнили верхню частину колонки-концентратора. Ароматичні компоненти з малою молекулярною масою селективно адсорбувалися на цьому адсорбенті.

Таким чином, шляхом градієнтного заповнення колонки-концентратора досягається селективне розподілення парів ароматичних речовин на адсорбентах, де кожна молекула має змогу зайняти своє місце. Такий підхід до вловлювання ароматичних речовин дозволяє не тільки провести повну адсорбцію, а й десорбувати компоненти без зміни кількісного та якісного складу аромату вихідної сировини. Крім того, таким шляхом можна проводити фракціоновану десорбцію, отримуючи окремі фракції як самостійні натуральні ароматизатори.

Кількісна характеристика ароматичних речовин модельної суміші, уловлених і виділених на колонці градієнтної селективності, подана в таблиці 1.

Таблиця 1 – Кількісна характеристика ароматичних речовин модельної суміші, уловлених і виділених на колонці градієнтної селективності

Компонент суміші	Площа піків на хроматограмі, мВ*с	Вміст у десорбованій суміші	Процент адсорбції, %
Ізобутанол	2422,6	0,332	99,9
Ізоамілол	2550	0,33	99,9
Камфора	3028,2	0,331	99,9

Процент адсорбції визначали як відношення площі піку речовини, адсорбованої на адсорбенті, до площі піку цього компонента у вихідній суміші.

Дані таблиці свідчать максимальну здатність колонки градієнтної селективності адсорбувати та десорбувати ароматичні речовини модельної суміші.

Таким чином, можна зробити висновок, що розроблювана колонка є оптимальною з точки зору своїх адсорбційних властивостей та може пропонуватись як перспективний спосіб уловлювання ароматичних речовин за умови концентрування плодово-ягідних соків і екстрактів з пряно-ароматичної сировини. Перспективними напрямками подальших досліджень цієї проблеми є розробка та дослідження властивостей адсорбційної колонки градієнтної селективності щодо полярності ароматичних компонентів, оптимізація їх властивостей та відпрацювання параметрів способу на експериментальній установці з отриманням комплексу ароматичних речовин конкретного соку та екстракту.

Література

1. Домарецький, В. А. Технологія екстрактів, концентратів і напоїв із рослинної сировини : підручник / В. А. Домарецький, В. Л. Прибильський, М.Г. Михайлов. – Вінниця : Нова кн., 2005. – 408 с.
2. Хотиварге, А. В. Содержание ароматических веществ в плодово-овощных соках / А. В. Хотиварге // Хранение и перераб. сельхозсырья. – 2004. – № 4. – С. 33-36.
3. Химия и технология пищевых продуктов. Т. 5. Аромат пищевых продуктов растительного происхождения. – М. : Всерос. ин-т науч. и техн. информ., 1993.
4. Грег, С. Адсорбация, удельная поверхность, пористость: [пер. с англ.] / С.Грег, К.Синг. – 2-е изд. – М. : Мир, 1984. – 310с.
5. Фролова, Н. Е. Розроблення методики газохроматографічного аналізу ефірних олій на капілярних колонках / Н. Е. Фролова, Н. В. Чепель, В. О. Усенко // Харч. пром-сть. – 2004. – № 3. – С. 82-84.