

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА СУШКИ ОВОЩЕЙ И ФРУКТОВ

Холманский А. С.<sup>1</sup>, Тилов А. З.<sup>2</sup>, Сорокина Е. Ю.<sup>3</sup>

<sup>1</sup> ВНИИ электрификации сельского хозяйства РАСХН, 109456, Москва, 1-й Вешняковский проезд, 2, ВИЭСХ, [allexhol@ya.ru](mailto:allexhol@ya.ru)

<sup>2</sup> Московский государственный университет инженерной экологии 105066 г. Москва, ул. Старая Басманная, 21/4, [allexhol@ya.ru](mailto:allexhol@ya.ru)

<sup>3</sup> Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН 119991, ГПС-1, Москва, Ленинский проспект, дом 29, [sorokina@ips.ac.ru](mailto:sorokina@ips.ac.ru)

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 энергетики и 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.

## PHYSICO-CHEMICAL MODELS OF PROCESS OF DRYING OF VEGETABLES AND FRUIT

Kholmanskiy A. S.<sup>1</sup>, Tilov A. Z.<sup>2</sup>, Sorokin E. Yu.<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Institute of electrification of agriculture, 109456, Moscow, 1st Veshnyakovsky Drive, 2, VIESH

<sup>2</sup> Moscow state university of engineering ecology, 105066, Moscow, Staraya Basmannaya St., 21/4

<sup>3</sup> Institute of petrochemical synthesis of A.V.Topchiyev RAS, 119991, GPS-1, Moscow, Leninsky Avenue, h. 29

In work the physical and chemical model of the mechanism of drying (dehydration) of vegetables and fruit is offered. A vegetative fabric presented system of parallel capillaries and the membranes which diffusive resistance correlated with a hydrophilicity share of a chemical composition of a fabric, having formalized drying process by means of Fick's law. Using exponential and linear approximations of experimental curves, defined a constant of speed and energy of activation of process of drying of fruit (apple, a pear, grapes, an apricot), vegetables (carrots, a tomato, pepper, garlic, onions, peas, spinach, a pumpkin) and a mushroom. Within the offered model well explained dependence of energetic and kinetic parameters of process of drying on a chemical composition of a vegetative fabric, thickness of dried-up samples and external conditions (temperature, pressure, speed and humidity of air). The established physic-chemical mechanisms of drying of vegetative foodstuff can be used when developing industrial technologies of their conservation, including with wind power and sun application.

Keywords: modeling, physical and chemical mechanism, water, drying, vegetables, fruit, energy of activation, diffusion, Fick's equation, hydrophilicity.

## 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, отнеся 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, фотоматериала [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 [8-12]. 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).

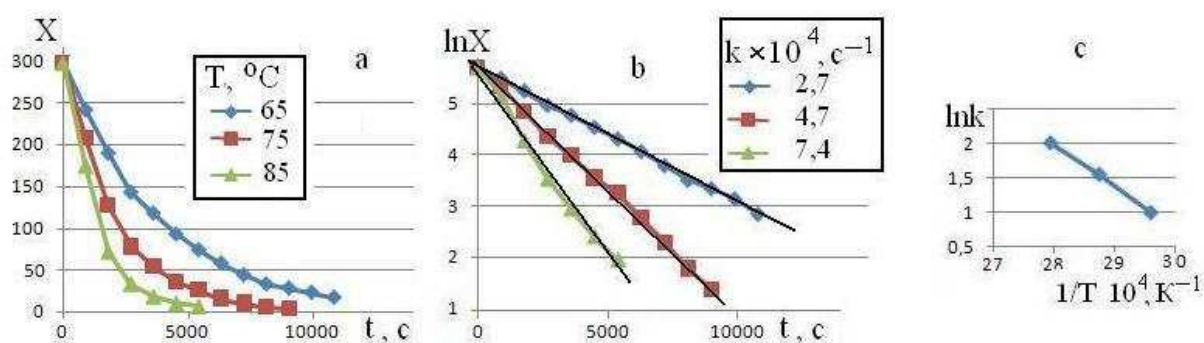


Рис 1. Кинетические кривые (из [10]) и их логарифмические аппроксимации для моркови.

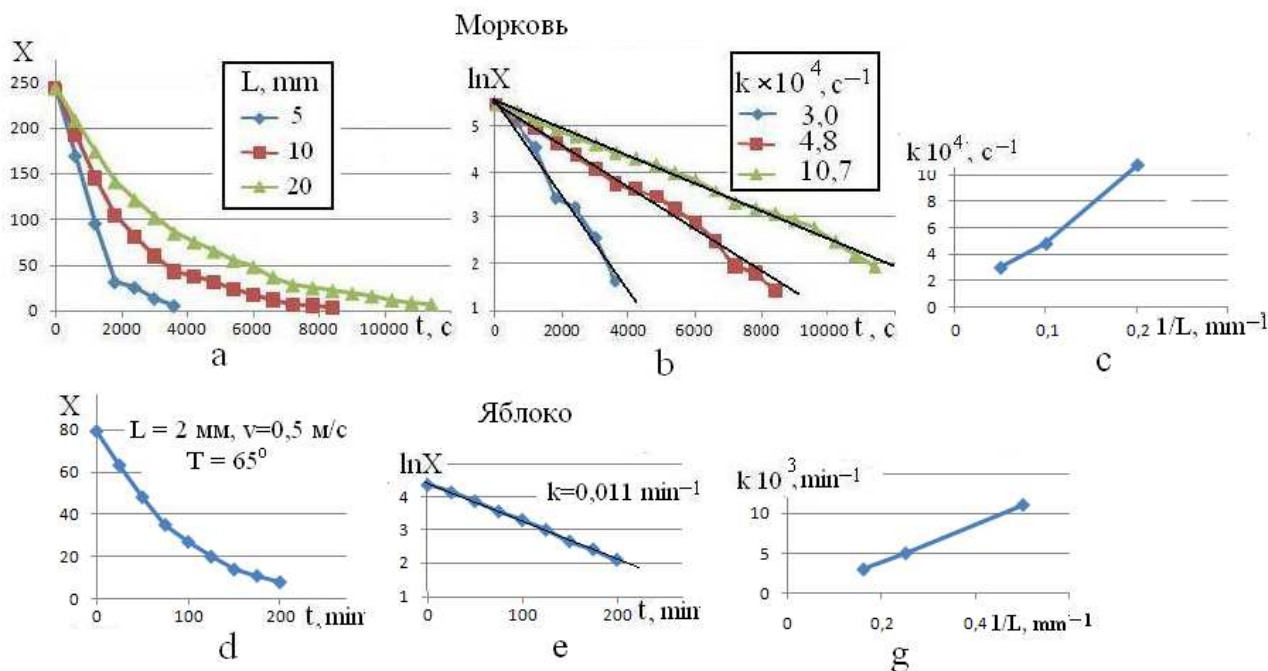


Рис 2. Кинетические кривые сушки моркови (а) [10] и яблока [11] (d); их логарифмические аппроксимации - (b), (e) и зависимости k от 1/L.

Таблица 1

Химический состав и кинетические характеристики процесса сушки овощей и фруктов

№	Продукты	Доля	ГФ-	Температура	K x 10 <sup>4</sup>	E
		воды	доля			
		% [2]		(°C)	(с <sup>-1</sup> )	(кДж/моль)
1	Шампиньон	91	5,3	65-85 [10]	5,5	22
2	Шпинат	91	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	8,1	65-85[10]	2,4	37
7	Морковь	88	10	30-50	1,2	52
				65-85[10]	2,7	51
8	Груша	85	11,0	23-66 [6]	0,6	53
9	Лук	86	11,4	65-85[10]	2,7	51
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	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	
16	С е м е н а	Овес	13,5	68,3	10-47 [6]	1,4	60 (30*)
17		Трава	-«-	-«	20-47 [6]	1,3	60 (30*)
		Райграс					
18	Фасоль	14,0	71,5	24-40 [6]	0,6	83 (55*)	

\*) Значения энергии активации процесса набухания сухих семян

Таблица 2

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

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

Архитектонику 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  $\sim 19$  кДж/Моль [1,3].

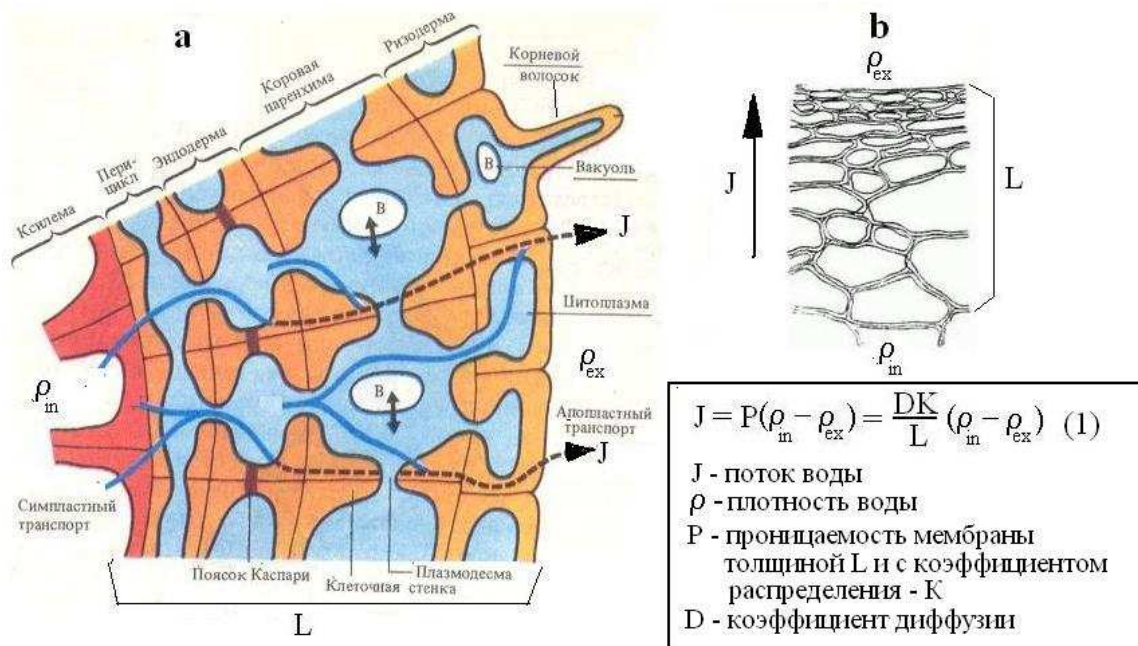


Рис 3. Строение паренхимы корнеплода (а) и винограда [1], а также модифицированное уравнение Фика, описывающее диффузию воды в растительной ткани (в рамке).

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. Объясняются в рамках предложенной модели и зависимости от химической структуры энергий активации набухания сухих семян и последующей их сушки (Таблица 1). То, что величины  $E$  и  $E^*$  существенно различаются, можно связать с отсутствием в процессе набухания этапа испарения, требующим в процессе сушки дополнительной энергии. Величина  $E^*$ , очевидно, отражает энергетику процесса диффузии через оболочки семян и в паренхиме, состоящей в основном из крахмала. Более плотная оболочка и большая величина ГФ-доли у фасоли, чем у семян овса и травы Райграсс, обуславливает согласно предложенной модели возрастание у фасоли величины  $E$  и  $E^*$  по сравнению с семенами.



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 ( $\rho_{ex}$ , Рис 3). Последняя величина, очевидно, будет различной при обдуве воздухом с разными значениями скорости и влажности.

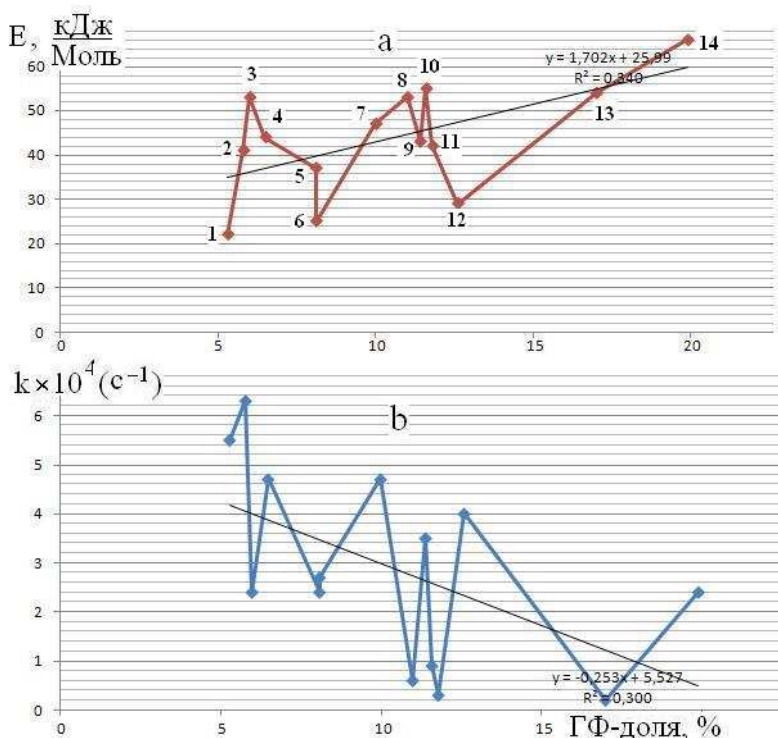


Рис 4. Зависимости энергии активации ( $E$ ) – а) и константы скорости ( $k$ ) – б) процесса сушки фруктов и овощей от суммарной доли гидрофильных веществ (ГФ-доля) в их составе. Номера продуктов на графиках (1 – 14) соответствуют их нумерации в Таблице 1.

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.

С помощью энергии активации в рамках диффузионной модели можно оценить количество энергии ( $Q$ ) необходимое для высушивания растительного продукта в зависимости от его вида и сорта по формуле:  $Q = (m/\mu) E$ , где  $m$  и  $\mu$  – масса и молекулярный вес удаляемой воды. К примеру, для снижения содержания воды в продукте весом 1 кг от 85% до 25% в процессе сушки с энергией активации  $E = 45$  кДж/моль понадобится энергии:

$$Q = (600/18) 45 \cdot 10^3 = 1,5 \cdot 10^6 \text{ Дж.}$$

Независимую оценку  $Q$  в рамках модели можно сделать, полагая, что все тепло идет на нагрев воды массой 0,85 кг (теплоемкость  $C=4,2 \cdot 10^3$  Дж/(кг К)) от 20 до 70°C, а затем на испарение 0,6 кг (удельная теплота испарения  $q= 2,3 \cdot 10^6$  Дж/кг) при этой температуре:

$$Q = 0,85 C (70 - 20) + 0,6 q = 0,85 \cdot 4,2 \cdot 10^3 \cdot 50 + 0,6 \cdot 2,3 \cdot 10^6 = 1,6 \cdot 10^6 \text{ Дж.}$$

Хорошее согласие оценок свидетельствует о термодинамической непротиворечивости диффузионной модели сушки.

## **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

Удовлетворительное объяснение зависимости энергетики и 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. – № 2. -С. 63-66; Исследование термостойкости диазотипного фотоматериала // Журнал научной и прикладной фотографии и кинематографии.-1983. –№ 5.-С. 363-367
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 РАСХН. - 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);
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](http://www.pomics.com/meisami_3_3_2010_103_108.pdf)
12. Smith B. G., James B. Ho C.A.L. Microstructural Characteristics of Dried Carrot Pieces and Real Time Observations during Their Exposure to Moisture // Journal of Food Engineering. –V. 3, -Issue 4. -2007

#### **Рецензенты:**

Стребков Дмитрий Семенович, д.т.н., профессор, академик РАСХН, директор ВНИИ электрификации сельского хозяйства РАСХН, г. Москва.

Максимычев Александр Витальевич, д.ф.-м.н, профессор, зав. кафедрой общей физики Московского физико-технического института (государственный университет), зав. лабораторией ЯМР факультета молекулярной и биологической физики МФТИ, г. Москва.