

ВЛАСТИВОСТІ, МЕХАНІЗМ ТА КІНЕТИКА ЕКСТРАГУВАННЯ ОЛІЇ З НАСІННЯ АМАРАНТУ

© Семенишин Є.М., Троцький В.І., Федорчук-Мороз В.І., Ягчишин Ю.Й., 2008

Виконано дослідження та аналіз механізму та кінетики екстракційного вилучення олії з насіння родини амарантових. Розроблено математичну модель екстрагування, яка адекватно описує процес в умовах замкнутого періодичного процесу. Визначено кінетичні коефіцієнти, які необхідні для розрахунків процесу екстрагування в реальних умовах.

Executed researches and analysis of mechanism and kinetics of extraction exception of butter from the seed of family of amaranths. Developed mathematical model of extracting, which adequately describes a process in the conditions of the reserved batch process. Determined kinetic coefficients, necessary for the calculations of process in the real terms.

Постановка проблеми та її зв'язок з науковими та практичними завданнями. За останні роки зросла зацікавленість такою рослинною сировиною, як амарант, що широко використовується, особливо у фармацевтичній, харчовій, парфумерній та інших галузях завдяки унікальним за біохімічними характеристиками і властивостям. Амарантові рослини застосовують як протизапальний, сечогінний, бактерицидний засіб. Амарант відзначається високим вмістом протеїну, збалансованим амінокислотним складом. Амарант містить мінеральні речовини – кальцій, магній, залізо, фосфор та інші мікроелементи. Овочеві форми амаранту містять аскорбінові кислоти, каротин та оксалатну кислоту. З рослин амарантових виділені й інші сполуки: тіамін (вітамін В1), рибофлавін (В2), токоферол (вітамін Е), вітаміни групи Р, хлорофіл, спирти, стероїди (фітостерини) тощо. Вміст білка в амаранті вдвічі більший, ніж у пшениці, а за якістю перевищує білок молока. Кількість амінокислоти лізину в амаранті більша, ніж у будь-яких відомих рослинах, а олія містить близько 10 % сквалену та близько 1 % токоферолу (вітаміну Е). Потрапляючи в організм людини, сквален активізує відновлювальні процеси, які сприяють загоюванню виразок, включно з екземами, псоріазами. Науково підтверджено, що препарати амаранту зменшують кількість холестерину в крові, захищають організм від наслідків радіоактивного опромінювання, сприяють розкладу злоякісних пухлин. Особливу цінність і поширене використання має амарантова олія. Унікальною амарантовою олією роблять переважно три компоненти: сквален, вітамін Е і високий вміст ненасичених жирних кислот (так званий комплекс вітаміну F) Омега-серії. У табл. 1 подано склад основних компонентів амаранту та інших продуктів харчування. Як зрозуміло з табл. 1, амарант за основними показниками перевищує більшість широко вживаних харчових продуктів. У табл. 2 наведено жирнокислотний склад олій, одержаних з насіння амарантових [1], а в табл. 3 – вміст сквалену в досліджуваних оліях.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Існуючі технологічні схеми вилучення олії з рослинної сировини є складні та малоефективні, оскільки ґрунтуються на попередньому вилученні олії методом пресування та подальшому екстрагуванні залишків олії зі шроту. Під час механічного пресування в шроті залишається близько 15–20 % олії. Глибоке вилучення олії можливе у два етапи: механічне пресування насіння і подальше екстрагуванням олії із одержаного шроту. Технологічна схема екстракційного вилучення олії є складною і непридатною для невеликих підприємств, оскільки обладнання, що застосовується, вимагає високої кваліфікації обслуговуючого персоналу, а традиційні розчинники є вибухо- та пожежонебезпечними. Раціональний вибір розчинника, що поєднує високу селективність, доступність, невисоку вартість, легкість

розділення з олією, задовольняє умови пожежо- та екобезпеки, дає змогу значно спростити вказану технологічну схему та ширше застосовувати екстракційний метод, за якого можна досягнути якнайповнішого вилучення олії.

Таблиця 1

Основний компонентний склад амаранту та інших продуктів харчування

Назва культури	Протеїни, %	Лізін, %	Вуглеводи, г/100 г	Кальцій, мг/100 г	Залізо, мг/100 г	Фосфор, мг/100 г
Амарант	16	0,85	63	162	10,0	455
Кукурудза	9	0,25	74	20	1,8	256
Жито	13	0,4	73	38	2,6	376
Гречка	12	0,58	72	33	2,8	282
Пшениця	10	0,35	71	41	3,3	372
Рис	7	0,27	77	32	1,6	360
Жіноче молоко	3,5	0,49	5	118	сліди	93

Мета роботи – вивчити кінетичні закономірності екстрагування олії з насіння амаранту різними розчинниками (н-гексан, бензен, хлороформ) та вибрати якнайефективніший розчинник. На основі отриманих результатів здійснити розроблення математичної моделі, визначити кінетичні константи, необхідні для проектних розрахунків процесу екстрагування олії в умовах виробництва.

Виклад основного матеріалу. Вилучення цільових компонентів з насіння амаранту екстрагуванням включає як внутрішньомолекулярне перенесення компонентів до поверхні фазового контакту, так і зовнішню дифузію від поверхні фазового контакту до основної маси розчинника. Як показали експериментальні дослідження, вилучення олії з насіння амаранту відбувається дуже повільно внаслідок клітинної будови зерна, що зумовлено низькою проникністю оболонки, якою є мембрана, що чинить опір проникненню цільового компонента в основну масу розчинника. Було показано [2, 3], що для інтенсифікації процесу необхідно подрібнити насіння.

Для встановлення механізму екстрагування нами застосовано метод впливу ступеня подрібнення на кінетику екстрагування. Для подрібненого насіння процес складається з двох періодів: перший характеризується швидким наростанням концентрації і перебігає за законами зовнішньої дифузії, оскільки значна кількість олії розподілена на поверхні частинок. Другий період характеризується сповільненим зростанням концентрації, оскільки доставка цільового компонента здійснюється до поверхні фазового контакту, переважно за рахунок внутрішньої дифузії, яка визначає швидкість процесу у цьому інтервалі часу. Отже, аналізуючи отримані кінетичні закономірності, можна вважати, що загалом екстрагування перебігає за змішаним (внутрішньо- та зовнішньодифузійним) механізмом. Зменшення розміру частинок наближає кінетику процесу до умов екстрагування за законами зовнішньої дифузії.

Що стосується впливу швидкості перемішування на процес загалом, то інтенсивність перемішування, як показали експериментальні дослідження, мало впливає на кінетику процесу, що підтверджує існування внутрішньодифузійного механізму у другому періоді, який є найтривалішим.

Щодо впливу температури, то результати експериментальних залежностей вказують, що підвищення температури значно прискорює процес екстрагування.

В усіх оліях міститься сквален, вміст якого в рослинних оліях наведено у табл. 3.

Методика експерименту полягала ось у чому. Наважку насіння амаранту (подрібненого або неподрібненого) в кількості 100 г засипали в апарат з мішалкою, в який заливали розчинник попередньо нагрітий до заданої температури, у співвідношенні 1:5. Через певні проміжки часу відбирали проби розчину, які після фільтрації і відгонки розчинника на водоструменевому вакуум-насосі аналізували на загальний вміст цільових компонентів ваговим методом. Розчинник використовували після відгонки повторно.

Жирнокислотний склад одержаних олій

Назва та код кислоти	Олія з амаранту мітлистоого		Олія з амаранту хвостатого		Олія з щириці звичайної, (кислоти, %)
	зв'язані кислоти, %	вільні кислоти, %	зв'язані кислоти, %	вільні кислоти, %	
Октанова (каприлова) 8:0	0,05	0,06	–	–	0,04
Деканова (капринова) 10:0	0,08	0,07	0,10	0,11	0,04
Додеканова (лауринова) 12:0	0,04	0,07	0,11	0,03	0,03
Тетрадеканова (міристинова) 14:0	0,21	0,21	0,14	0,16	0,22
Пентадеканова 15:0	0,08	0,17	0,07	0,08	0,08
Гексадеканова (пальмітинова) 16:0	19,77	11,06	17,05	15,69	19,03
Z-гексадецен-9-ова (пальмітолеїнова) 16:1	0,47	0,59	0,96	0,59	0,45
Гептадеканова (маргарінова) 17:0	0,34	0,33	0,46	0,39	0,28
Z-гептадецен-9-ова 17:1	–	–	0,90	0,91	–
Октадеканова (стеаринова) 18:0	1,28	0,97	3,92	2,94	1,20
Z-октадецен-9-ова (олеїнова) 18:1	16,52	21,52	25,92	19,07	16,52
Z,Z-октадекадієн-9,12-ова (лінолева) 18:2	58,35	60,80	45,48	54,65	56,32
Z,Z,Z-октадекатрієн-9,12,15-ова (лінолена) 18:3	1,49	1,38	1,45	1,28	2,71
Ейкозанова (арахінова) 20:0	0,39	1,09	–	–	1,29
Z-ейкозен-9-ова (гадолеїнова) 20:1	0,90	1,65	0,92	1,46	1,78
Z,Z-ейкозадієн-11,14-ова 20:2	–	–	0,10	0,20	–
Z,Z,Z-ейкозатрієн-8,11,14-ова 20:3	–	–	0,10	0,11	–
Z,Z,Z,Z-ейкозатетраєн-5,8,11,14-ова (арахідонова) 20:4	–	–	0,35	0,38	–
Z-докозен-13-ова (ерукова) 22:1	–	–	0,13	0,16	–
Тетракозанова (лігноцеринова) 24:0	–	–	1,84	1,79	–

Таблиця 3

Вміст сквалену в досліджуваних оліях

Сировина	Вміст сквалену в олії, %
Амарант мітлистий	9,62
Амарант хвостатий	8,78
Щириця звичайна	9,20

Поряд із вивченням механізму і кінетики процесу визначали вихід цільових компонентів, а також хімічні характеристики олії. Вихід цільових компонентів визначали за допомогою апарата Сокслета. Методика експерименту була такою. В патрон з фільтрувального паперу засипали 32 г подрібненого насіння амаранту, який поміщали в апарат Сокслета. У колбу апарата заливали 300 мл н-гексану. Процес екстрагування здійснювали протягом 10 годин за температури, близької до температури кипіння розчинника. Після закінчення процесу екстрагування пробу відфільтрували на скляному фільтрі з приєднаним водоструменевим вакуум-насосом. Розчинник відганяли, а його залишки випарювали за допомогою вакуум-насоса. Колби з олією зважували і за різницею маси порожньої колби і колби з олією визначали масу вилучених компонентів (переважно олії).

Аналіз результатів з виходу олії з використанням досліджених розчинників показує, що н-гексан як розчинник краще екстрагує олію порівняно із бенzenом та хлороформом.

Утабл. 4 подано хімічні константи амарантових олій [2, 3].

Таблиця 4

Хімічні константи амарантової та щирцевої олій

Константи	Амарант мітлистий	Амарант хвостатий	Щириця звичайна
Йодне число	101,3	112,4	116,2
Кислотне число	6,0	6,2	4,1
Естерне число	111,7	153,5	107,4
Число омилення	117,7	159,7	111,5
n_D^{20}	1,4730	1,4742	1,4746
ρ_4^{20} , г/см ³	0,9189	0,9058	0,9061

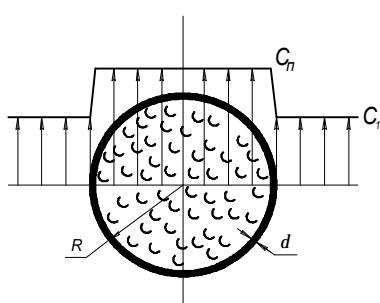


Схема фізичної моделі насіння амаранту

Математичний опис процесу екстрагування є доволі складним внаслідок клітинної будови таких тіл. Структура сколу зерна амаранту, одержана за допомогою стереоскопічного мікроскопа МБС-10 за 32-кратного збільшення, показала наявність чотирьох областей, в яких процес екстрагування здійснюється за законами стислої дифузії.

Для описання кінетики екстрагування використовували просту фізичну модель (рис. 1). Згідно з такою моделлю приймемо, що зерна амаранту мають сферичну форму, а коефіцієнт дифузії всередині зерна більший, ніж коефіцієнт дифузії в області мембрани, тобто дифузійний опір

зосереджений у мембранній перегородці. Така модель хоч і не претендує на високу точність, однак вона дає змогу визначити кінетичні коефіцієнти та спрогнозувати перебіг процесу в часі.

Кількість речовини, що покидає частинку за одиницю часу, визначається за рівнянням

$$\frac{dM}{dt} = -D_{cm} \cdot F \cdot \frac{dC}{dx}, \quad (1)$$

де $M = C \cdot V = \frac{4}{3} \cdot \rho \cdot R^3 \cdot C$ – маса речовини у зерні, що піддається екстрагуванню; V – об'єм зерен радіусом R ; D_{cm} – коефіцієнт стислої дифузії через мембранну перегородку; F – поверхня зерна; d – товщина мембранної перегородки.

Підставляючи значення M і $\frac{dC}{dx} = \frac{C - C_1}{d}$ в рівняння (1) і враховуючи рівняння матеріального балансу, визначимо біжучу концентрацію C :

$$M = C_1 \cdot W = V \cdot (C_{II} - C), \quad (2)$$

де W – кількість розчинника; C_1 – концентрація речовини у розчині; гранична умова $C = C_{II}$ за $t = 0$; C_{II} – початкова концентрація.

Сумісний розв'язок рівнянь (1) і (2) зводиться до такого вигляду:

$$-\ln\left(1 - \frac{C_1}{C_K}\right) = \frac{3 \cdot K \cdot t}{R} \cdot \frac{C_{II}}{C_{II} - C_K}, \quad (3)$$

де $K = \frac{D_{cm}}{d}$ – кінетичний коефіцієнт.

Рівняння (3) після експоненціювання набуває вигляду:

$$\frac{C_1}{C_k} = 1 - e^{-m \cdot t}, \quad (4)$$

де $m = 3 \cdot \frac{K}{R} \cdot \frac{C_{II}}{C_{II} - C_K}$.

Обробленням кінетичних кривих визначені коефіцієнти μ , що враховують внутрішньо-молекулярний і конвективний перенос, наведені у табл. 5 і 6.

Таблиця 5

Коефіцієнти μ , одержані за екстракції олії з амаранту мітлистого н-гексаном

Коеф.	T=20 °C		T=30 °C		T=40 °C	
	d _{cp} =0.5мм	d _{cp} =0.25мм	d _{cp} =0.5мм	d _{cp} =0.25мм	d _{cp} =0.5мм	d _{cp} =0.25мм
<i>m</i>	0,641	0,812	0,726	0,979	0,885	1,167

Таблиця 6

Коефіцієнти μ , одержані за екстракції олії з амаранту хвостатого н-гексаном

Коеф.	T=20 °C		T=30 °C		T=40 °C	
	d _{cp} =0.5мм	d _{cp} =0.25мм	d _{cp} =0.5мм	d _{cp} =0.25мм	d _{cp} =0.5мм	d _{cp} =0.25мм
<i>m</i>	1,213	1,592	1,081	1,766	1,013	1,628

Рівняння (4) адекватно описує процес екстрагування, що дає можливість використовувати його для прогнозування кінетики в умовах виробництва.

Висновки. Досліджено кінетику екстракційного вилучення олії з рослинної сировини родини амарантових різними розчинниками (н-гексан, бензен, хлороформ). Перевірено математичну модель кінетики екстрагування (4) з насіння амаранту та визначено коефіцієнти, які є необхідними для розрахунку кінетики вилучення олії з насіння амаранту в промислових умовах.

1. Проц Д. І., Федорчук-Мороз В. І. Визначення жирних кислот у ліпідній фракції рослин родини Амарантових (*Amaranthaceae*) // Вісн. Нац. ун-ту "Львівська політехніка" "Хімія, технологія речовин та їх застосування". – 2001. – № 426. – С. 219–222. 2. Семенишин Є.М., Троцький В.І., Федорчук-Мороз В.І. Кінетика екстрагування олії з насіння щириці загнutoї // Вісн. Нац. ун-ту "Львівська політехніка" "Хімія, технологія речовин та їх застосування". – 2003. – № 488 – С. 200–205. 3. Семенишин Є.М., Троцький В.І., Федорчук-Мороз В.І., Марушко Л.П. Вивчення властивостей та кінетики екстрагування олії з насіння амаранту мітлистого та хвостатого // Вісн. Нац. ун-ту "Львівська політехніка" "Хімія, технологія речовин та їх застосування". – 2004. – №516. – С.99–103.