

2. Бытенский В.Я., Кузнецова Е.П. Производство эфиров целлюлозы. – Л.: Химия, 1974. – 208 с.
3. Алтунина Л.К., Кувшинов В.А. // Успехи химии. – 2007. – Т. 76. – № 10. – С. 1034-1052.
4. Сакович Г.В., Ильясов С.Г., Василишин М.С., Будаева В.В., Егоров В.Ю. // Ползуновский вестник. – 2008 – № 3. – С. 259-266.
5. Минакова А.Р. Получение целлюлозы окислительно органосольвентным способом при переработке недревесного растительного сырья. Автореферат дисс. к. т. н. - Архангельск, 2008. – 19 с.
6. V. Budaeva, V. Zolotuhin, R. Mitrofanov et al. // Journal of Mountain Agriculture in the Balkans. Vol. 12, Number 5, 2009. – P. 1027-1039.
7. Будаева В.В., Митрофанов Р.Ю., Золотухин В.Н., Сакович Г.В. / Современные проблемы технической химии: материалы докладов Всерос. науч.-техн. и метод. конф., Казань: Изд-во Казан. гос. технолог. ун-та, 2009. – С. 275-281.
8. Архипова О.С., Будаева В.В. / Технология и оборудование химической, биотехнологической и пищевой промышленности: материалы 3-й Всероссийской научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых с международным участием – В 2-х ч. – Бийск: Изд-во Алт. гос. техн. ун-та, 2010. – Ч. 1. – С. 211-214.
9. Будаева В.В., Митрофанов Р.Ю., Золотухин В.Н., Сакович Г.В. // Ползуновский вестник. – 2009. – № 3. – С. 328-335.
10. Роговин З.А. Химия целлюлозы, - М.: Химия, 1972. – 520 с.
11. Томильцева Н.А., Севодина А.А., Будаева В.В. / Технология и оборудование химической, биотехнологической и пищевой промышленности: материалы 3-й Всероссийской научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых с международным участием – В 2-х ч. – Бийск: Изд-во Алт. гос. техн. ун-та, 2010. – Ч. 1. – С. 202-207.
12. Daiyong Ye. A Dissertation Presented to the Graduate School of Rovira i Virgili University in Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree of Doctor of Philosophy. – 2005. – 168 p.
13. Daiyong Ye et al. // Carbohydrate Polymers. – 2005. – № 62. – P. 258-266.
14. Золотухин В.Н., Будаева В.В. / Синтез и разработка технологии компонентов высокоэнергетических составов и химических продуктов гражданского применения: тезисы докладов научно-технической конференции, посвященной 50-летию отдела 20 ФГУП «ФНПЦ «Алтай» – Бийск: Изд-во Алт. гос. техн. ун-та, 2010. – С. 55-57.
15. Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. – М.: Экология, 1991. – 320 с.
16. ГОСТ 595 Целлюлоза хлопковая. Технические условия. Издание официальное. – М.: Изд-во стандартов, 2002.-14с.
17. Накасини К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. Практическое руководство/ перевод с английского Н.Б. Куплетской и Л.М. Эпштейн/ под ред. А.А. Мальцева. – М.: Мир, 1965. – 220 с.
18. Жбанков Р.Г. Инфракрасные спектры и структура целлюлозы. – Минск: Наука и техника, 1972. – 254 с.

СОРБЦИОННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЗЕРНА ОВСА С ВОДОЙ

Л.В. Анисимова

Исследованы гигроскопические свойства зерна овса и его анатомических частей (ядра, цветковых пленок). Предложено уравнение изотермы сорбции паров воды в виде полинома третьей степени. На основе анализа изотерм сорбции выявлены критические значения влажности зерна овса.

Ключевые слова: овес, зерно, гигроскопические свойства, изотерма сорбции

Зерно и зерновая масса в целом способны поглощать (сорбировать) или выделять (десорбировать) газы и пары различных веществ. При организации хранения и переработки зерна особое значение придается его способности сорбировать или десорбировать пары воды, т.е. гигроскопичности. Вместе с тем, зерно любой культуры имеет сложное строение. Для каждой из его анатомических частей характерны своя структура и химический состав в соответствии с биологическим назначением. При переработке зерна менее ценные с пищевой точки зрения оболочечные

частицы обычно направляют в побочные продукты и отходы, а центральную часть – эндосперм – используют для получения продуктов питания. Поэтому представляет интерес изучение свойств не только целого зерна, но и его частей.

С учетом сказанного были исследованы гигроскопические свойства зерна овса и его анатомических частей (ядра и цветковых пленок) статическим тензиметрическим методом в эксикаторах над насыщенными растворами солей при температуре 20, 30 и 40 °С.

СОРБЦИОННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЗЕРНА ОВСА С ВОДОЙ

Изотермы сорбции паров воды ядром, зерном и цветковыми пленками овса (кривые 1, 2 и 3 соответственно) при температуре 20 °С представлены на рисунке 1.

Из графика видно, что при всех изученных значениях относительного давления паров воды равновесная влажность ядра выше равновесной влажности цветковых пленок. Выявленная разница в гигроскопических свойствах анатомических частей зерна сохраняется при всех исследованных значениях температуры. Разность в гигроскопичности анатомических частей зерна овса можно объяснить различиями в химическом составе и структуре этих частей. Так, ядро содержит большое количество гидрофильных биополимеров (белок, крахмал и др.), структура его представлена преимущественно микрокапиллярами. В отличие от ядра в составе цветковых пленок содержится много клетчатки, имеющей меньшую гидрофильность, чем белок или крахмал. Структура цветковых пленок в соответствии с литературными данными [1] помимо микрокапилляров включает макрокапилляры и поры

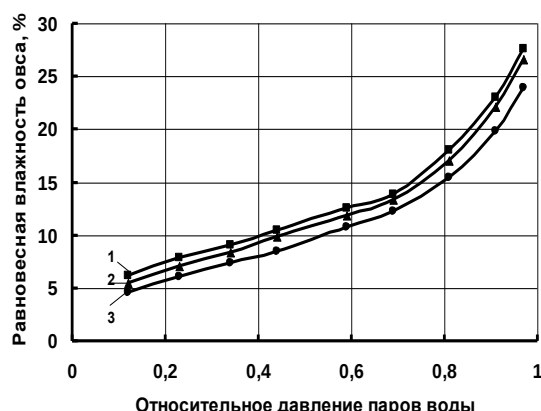


Рисунок 1

Изотерма сорбции паров воды целым зерном овса занимает промежуточное положение, так как гигроскопичность зерна определяется свойствами составляющих его анатомических частей.

Таким образом, для зерна овса характерно неравномерное распределение влаги по различным частям в равновесном состоянии.

При получении математической модели процесса сорбции паров воды зерном овса и его анатомическими частями была использована предпосылка, как и в работах [1-3], о сложном характере данного процесса, обусловленном комплексом явлений, имеющих различную природу и механизмы (моно- и

полимолекулярная адсорбция, капиллярная конденсация и др.). В этом случае для математического описания процесса сорбции подходит полиномиальная зависимость.

Расчет коэффициентов уравнения проводили на ЭВМ по экспериментальным точкам с включением дополнительной теоретической точки "0", считая, что при относительном давлении паров воды $p/p_0 = 0$ равновесная влажность материала $W_p = 0$ %.

Обработка результатов исследования гигроскопических свойств зерна овса и его частей показала, что экспериментальные данные с достаточной степенью точности ($r^2 = 0,986 - 0,999$) описываются полиномом третьей степени вида

$$W_p = a_0 + a_1(p/p_0) + a_2(p/p_0)^2 + a_3(p/p_0)^3, \quad (1)$$

где W_p – равновесная влажность продукта (на общую массу), %; p/p_0 – относительное давление паров воды; a_0, a_1, a_2, a_3 – экспериментальные коэффициенты, зависящие от продукта и температуры.

Значения экспериментальных коэффициентов уравнения для зерна овса и его анатомических частей при температуре 20, 30 и 40 °С приведены в таблице 1.

Таблица 1

Продукт	Коэффициенты уравнения (1)			
	a_0	a_1	a_2	a_3
Температура 20 °С				
Зерно	0,4	47,9	-92,4	72,8
Ядро	0,5	52,2	-102,4	79,3
Цветковые пленки	0,3	40,0	-74,1	59,3
Температура 30 °С				
Зерно	0,3	44,8	-86,4	69,4
Ядро	0,5	49,6	-96,9	75,9
Цветковые пленки	0,2	36,7	-68,9	57,0
Температура 40 °С				
Зерно	0,3	41,7	-77,6	62,2
Ядро	0,4	46,7	-89,6	70,2
Цветковые пленки	0,3	29,9	-51,7	45,0

В целях отыскания критических значений влажности зерна овса и его частей было проведено исследование полученной математической модели процесса с помощью методов дифференциального исчисления. Кроме того, изотермы сорбции паров воды построили в полулогарифмических координатах в соответствии с уравнением Г.А. Егорова [1]

$$W_p = m + n [\lg 1/(1 - p/p_0)]^{1/2}, \quad (2)$$

где W_p – равновесная влажность продукта, %; p/p_0 – относительное давление паров воды; m, n – постоянные, зависящие от условий сорбционного взаимодействия.

Построенные в координатах $[\lg 1/(1-p/p_0)]^{1/2} - W_p$ изотермы сорбции паров воды распадаются на три прямолинейных участка, при этом выявляются две критические точки по равновесной влажности зерна и его частей и относительному давлению паров воды.

Анализ математической модели процесса сорбции с помощью методов дифференциального исчисления позволил обнаружить на изотермах третью (промежуточную) критическую точку – точку перегиба.

Значения равновесной влажности и относительного давления паров воды в выявленных критических точках для зерна овса и его анатомических частей при различной температуре приведены в таблице 2.

Таблица 2

Продукт	Критические точки по уравнению (2)				Точка перегиба по уравнению (1)	
	первая		вторая		промежуточная	
	$W_p, \%$	p/p_0	$W_p, \%$	p/p_0	$W_p, \%$	p/p_0
Температура 20 °С						
Зерно	5,4	0,12	13,3	0,69	9,6	0,42
Ядро	6,1	0,12	14,0	0,70	10,4	0,43
Цветковые пленки	4,4	0,12	12,1	0,69	8,4	0,42
Температура 30 °С						
Зерно	4,9	0,12	12,3	0,67	9,0	0,42
Ядро	5,7	0,12	13,4	0,68	9,9	0,43
Цветковые пленки	3,9	0,12	10,8	0,66	7,5	0,40
Температура 40 °С						
Зерно	4,5	0,11	11,7	0,66	8,7	0,42
Ядро	5,4	0,12	12,4	0,67	9,5	0,43
Цветковые пленки	3,3	0,11	9,6	0,63	6,7	0,38

Первая критическая точка, как отмечается в литературе [1], соответствует емкости мономолекулярного слоя воды на активных центрах макромолекул биополимеров зерна. Очевидно, к этому моменту заполняются только доступные для молекул воды активные центры биополимеров. Следует отметить, что минимальную емкость мономолекулярного слоя имеют цветковые пленки. Объяснение, скорее всего, нужно искать в особенностях их химического состава: цветковые пленки содержат большое количество клет-

чатки, обладающей пониженной по сравнению с белком и крахмалом гидрофильностью.

Второй участок изотерм сорбции (между первой и второй критическими точками) связывают с явлением полимолекулярной адсорбции. Однако на этом же участке начинает проявлять себя и процесс капиллярной конденсации, что подтверждается существованием точки перегиба. Появление слабо связанной влаги, в свою очередь, способствует началу конформационных преобразований макромолекул биополимеров. Начиная со второй критической точки, интенсифицируется процесс капиллярной конденсации, сопровождающийся развитием структурных преобразований в зерне.

Наиболее резкий подъем на последнем участке изотерм сорбции наблюдается для ядра. Такое развитие процесса можно объяснить высоким содержанием в нем гидрофильных биополимеров (белка, крахмала и др.). Гидрофильность же биополимеров, особенно белка, при высоких значениях p/p_0 быстро возрастает, что вызвано деформацией макромолекул, улучшающей доступ молекул воды к экранированным ранее активным центрам. Кроме того, зародыш, который входит и в состав ядра, активизирует свою жизнедеятельность при повышенной влажности.

Именно со второй критической точкой можно связать понятие критической влажности, т.е. влажности, при достижении которой резко усиливается интенсивность дыхания зерна. В работах В.Л. Кретовича, Ч. Бейли и др. [4], показано, что для зерна пшеницы, ржи, ячменя, овса, гречихи и семян злаковых трав уровень критической влажности составляет (14,5-15,5) %. Приведенные значения критической влажности зерна находятся на уровне влажности зерна овса во второй критической точке изотерм сорбции. Наблюдающаяся интенсификация процесса дыхания зерна объясняется появлением в нем при влажности, соответствующей критической, достаточного количества слабо связанной (свободной [3]) влаги, которая может участвовать в реакциях обмена веществ.

Для более полного изучения процесса взаимодействия зерна овса с водой был произведен расчет энергии связи влаги с его анатомическими частями. Известно, что энергия связи влаги с материалом выступает в качестве термодинамического потенциала влагопереноса [1, 2]. Сопоставляя величину энергии связи влаги с различными анатомическими частями зерна, можно судить о направлении внутреннего влагопереноса.

СОРБЦИОННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЗЕРНА ОВСА С ВОДОЙ

Величину энергии связи влаги с материалом E , кДж/моль, находили по формуле

$$E = -R \cdot T \cdot \ln(p/p_0), \quad (3)$$

где R – универсальная газовая постоянная, кДж/(моль·К); T – термодинамическая температура, К; p/p_0 – относительное давление паров воды.

Зависимость энергии связи влаги с материалом от равновесной влажности ядра, зерна и цветковых пленок овса (кривые 1, 2 и 3 соответственно) при температуре 20 °С приведена на рисунке 2.



Рисунок 2

Из графика видно, что характер изменения энергии связи влаги с материалом для зерна овса и его анатомических частей одинаков: с увеличением равновесной влажности продукта величина E сначала резко, затем плавно снижается, приближаясь к нулевой отметке. Вместе с тем, в области гигроскопической влажности энергия связи влаги с зерном и анатомическими частями овса имеет положительную величину. Это значит, что вся поглощенная сорбционным путем влага находится в связанном состоянии.

Следует отметить, что при любых исследованных значениях влажности энергия

связи влаги с ядром выше энергии ее связи с цветковыми пленками. Следовательно, внутренний влагоперенос в зерне овса направлен от цветковых пленок к ядру, что обеспечивает более высокую влажность ядра в равновесном состоянии. Это может играть положительную роль при определенных способах гидротермической обработки при переработке зерна в крупу.

Таким образом, обработка экспериментальных данных по гигроскопическим свойствам зерна овса и его частей позволила выявить критические точки на изотермах сорбции паров воды. Причем во второй критической точке отмечена существенная интенсификация физико-химических и биологических процессов в зерне. Очевидно, в области второй критической точки следует ожидать улучшения и технологических свойств зерна.

Кроме того, установленный факт неравномерного распределения влаги по анатомическим частям зерна овса в равновесном состоянии можно использовать при выборе способов и режимов гидротермической обработки при переработке его в крупу.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Егоров Г.А. Управление технологическими свойствами зерна / Г.А. Егоров. – Воронеж: ВГУ, 2000. – 348 с.
2. Гинзбург А.С. Массообменные характеристики пищевых продуктов / А.С. Гинзбург, И.М. Савина. – М.: Легкая и пищевая пром-сть, 1982. – 280 с.
3. Казаков Е.Д. Вода, ее функции в зерне / Е.Д. Казаков: Обзорн. информ., Сер. Элеваторная пром-сть. – М.: ЦНИИТЭИхлебопродуктов, 1994. – 51 с.
4. Трисвятский Л.А. Хранение зерна / Л.А. Трисвятский. – М.: Агропромиздат, 1986. 351 с.