

УДК 664.8: 573.6.086.83:664.022.3

Доцент А.М. Гаджиева

(Дагестанский государственный технический университет)

E-mail: gadzhieva_aida@mail.ru

профессор Г.И. Касьянов

(Кубанский государственный технологический университет)

тел. (861) 255-99-07

E-mail: kasyanov@kybstu.ru

к.т.н. О.И. Квасенков

(Всероссийский научно-исследовательский институт технологии консервирования (ВНИИТеК))

тел. (499) 976-90-47

E-mail: okvasenkov@yandex.ru

Associate professor A.M. Gadzhieva

(Daghestan State Technical University)

E-mail: gadzhieva_aida@mail.ru

professor G.I. Kasianov

(Kuban State Technological University)

phone (861) 255-99-07

E-mail: kasyanov@kybstu.ru

PhD O.I. Kvasenkov

(All-Russian Research Institute of Technology preservation)

phone (499) 976-90-47

E-mail: okvasenkov@yandex.ru

Сорбция CO₂-экстрактов пряностей на томатной пасте

Sorption of CO₂-extracts of spices to the tomato paste

Реферат. Одним из важнейших преимуществ технологий, основанных на использовании CO₂-экстракции является возможность производства продуктов без консервантов, наполнителей, химических, нежелательных ароматических веществ и других добавок. Большой теоретический и практический интерес представляет изучение сорбции CO₂-экстрактов на томатных носителях при изготовлении кетчупов. Рассмотрены принципы оптимизации процесса сорбции CO₂-экстрактов аниса, имбиря и амаранта на томатной пасте при изготовлении кетчупов. На томатную пасту наносится мисцелла экстрактов пряностей. Это достигается отбором CO₂-мисцеллы из экстрактора под давлением до 6 МПа. Затем из полученного материала мгновенно удаляется растворитель за счет снижения давления в аппарате до атмосферного. Определены степени сорбции CO₂-экстрактов аниса, имбиря, амаранта и облепихи. Расчеты проводились по программе, составленной в среде математического пакета «MathCAD 14». В результате проведенных исследований получены уравнения регрессии для сорбции аниса, амаранта и имбиря на томатной пасте в зависимости от концентрации индивидуальных экстрактов в мисцелле. Показаны возможности метода полного факторного эксперимента. В используемом методе математического планирования эксперимента применяются безразмерные кодированные композиционные факторы x_1 и x_2 . Для перехода от концентрации мисцеллы к соответствующим кодированным величинам применялись следующие формулы:

$$x_1 = \frac{c_1 - c_{01}}{\Delta c_1}; x_2 = \frac{c_2 - c_{02}}{\Delta c_2}; x_3 = \frac{c_3 - c_{03}}{\Delta c_3},$$

В эксперименте реализован план 2³. Использовался центральный композиционный план, отвечающий требованию ротатабельности, т.е. план, позволяющий получать модель, способную предсказать значение параметра оптимизации с одинаковой точностью, независимо от направления на равных расстояниях от центра плана. В таких условиях можно установить эмпирические уравнения регрессии, включающие линейные и нелинейные члены.

Summary. The possibility of the production of products without the preservatives, the fillers, the chemical, undesirable aromatic substances and other additives is one of the prime advantages of technologies, based on the use of CO₂- extraction. There is great theoretical and practical interest in the study of the absorption of CO₂- extracts on the tomato carriers with the production of ketchup. There are examined the principles of the optimization of the process of absorbing the CO₂- extracts of anise, ginger and amaranth on the tomato paste with the production of ketchup. There are examined the principles of the optimization of the process of absorbing the CO₂- extracts of anise, ginger and amaranth on the tomato paste with the production of ketchup. The miscella of the extracts of spices is brought to the tomato paste. This was reached by the selection of CO₂- miscella from the extractor under the pressure to 6 MPa. Then solvent due to a pressure decrease in the apparatus to the atmospheric instantly was moved away from the obtained material. The degrees of the absorption of the CO₂- extracts of anise, ginger, amaranth and sea buckthorn are determined. Calculations were performed through the program of that composed in medium of the mathematical packet "Of mathCAD 14". As a result conducted investigations are obtained the equations of regression for absorbing of anise, amaranth and ginger on the tomato paste depending on the concentration of individual extracts in the miscella. The possibilities of the method of complete factor experiment are shown. In the utilized method of the mathematical planning of experiment adapt the dimensionless coded composition factors x₁ and x₂. To the appropriate coded values the following formulas adapted for the passage from miscella concentration:

$$x_1 = \frac{c_1 - c_{01}}{\Delta c_1}; x_2 = \frac{c_2 - c_{02}}{\Delta c_2}; x_3 = \frac{c_3 - c_{03}}{\Delta c_3},$$

In the experiment is realized plan 2³. Was used the central composition plan, which corresponds to the requirement of rotatable, i.e., the plan, which makes it possible to obtain the model, capable of predicting the value of the parameter of optimization with the identical accuracy, independent of direction at the equal distances from the center of plan. Under such conditions it is possible to establish the empirical equations of regression, which include linear and nonlinear terms.

Ключевые слова: сорбция, томатная паста, CO₂-экстракты

Keywords: sorption, tomato paste, CO₂- extracts

Трудами ученых и специалистов Краснодарской научно-педагогической школы по обработке сельскохозяйственного сырья сжиженными и сжатыми газами установлено, что CO₂-экстракты из пряно-ароматического сырья обладают повышенной сорбцией и десорбцией.

Специалисты Воронежского государственного университета инженерных технологий изучили условия сорбции эфиромасличной фракции CO₂-экстрактов пряностей на животных белках с помощью инструментальных методов профильного анализа, кластерного метода и метода основного компонента [1]. В качестве носителя аромата использовались животные белки Промил-С95, Промил-Г95 и Пробелкон 140. М.М. Данылиев исследовал закономерности сорбции CO₂-экстрактов аниса, тмина, кардамона, перца черного, белого и красного на белковом носителе [2].

На кафедре физической и аналитической химии Воронежского государственного университета инженерных технологий проводились исследования по особенностям сорбции паров альдегидов, кетонов, лактонов, органических кислот и углеводов на пьезоэлектрических пленках [3, 4].

Установлено, что аромат пищевым продуктам придает множество индивидуальных химических соединений, которые сорбируются на белковых и липидных компонентах и создают индивидуальный образ продукта. Некоторые ароматические вещества образуются в ходе технологического процесса, а другие вносятся в продукт в виде пищевых добавок [5]. С помощью метода пьезокварцевого микро-взвешивания изучено формирование легколетучей фракции аромата полупродуктов при добавлении пищевых ароматизаторов.

Наиболее изучен способ сорбции CO₂-экстрактов пряностей на сухих носителях – сахаре, соли, крахмале. Независимо от метода получения CO₂-экстрактов для обеспечения высоких сорбционных свойств носители должны иметь определенную пространственную структуру. Наличие структурных микродефектов, химических неоднородностей значительно ухудшает электронные и магнитные свойства носителей, поэтому попытка подбора таких материалов должна быть направлена на устранение указанных недостатков.

Большой теоретический и практический интерес представляет изучение сорбции CO₂-экстрактов на томатных носителях при изготовлении кетчупов.

В настоящей работе рассматривается оптимизация процесса сорбции CO₂-экстрактов на томатной пасте. В данном случае на томатную пасту наносилась мисцелла экстрактов пряностей. Это достигалось отбором CO₂-мисцеллы из экстрактора под давлением до 6 МПа. Затем из полученного материала мгновенно удалялся растворитель за счет снижения давления в аппарате до атмосферного.

Целью работы являлось определения степени сорбции CO₂-экстрактов аниса, имбиря, амаранта и облепихи. Расчеты проводились по программе составленной в среде математического пакета «MathCAD 14»

Для получения смеси аниса с имбирем с заданным соотношением в качестве основных факторов были выбраны концентрации аниса (c₁), концентрация имбиря (c₂) и концентрация амаранта (c₃). Параметром оптимизации или функцией отклика было значение сорбируемости. Значения базисных уровней: c₀₁ = 0,03 ;

$c_{02} = 0,08$; $c_{03} = 0,07$; интервал варьирования $\Delta c_1 = 0,01$; $\Delta c_2 = 0,04$; $\Delta c_3 = 0,02$.

В используемом методе математического планирования эксперимента применяются безразмерные кодированные композиционные факторы x_1 и x_2 . Для перехода от концентрации мисцеллы к соответствующим кодированным величинам применялись следующие формулы:

$$x_1 = \frac{c_1 - c_{01}}{\Delta c_1}; x_2 = \frac{c_2 - c_{02}}{\Delta c_2}; x_3 = \frac{c_3 - c_{03}}{\Delta c_3}, \quad (1)$$

В эксперименте реализован план 2^3 . Использовался центральный композиционный план, отвечающий требованию ротатабельности, т.е. план, позволяющий получать модель, способную предсказать значение параметра оптимизации с одинаковой точностью, независимо от направления, на равных расстояниях от центра плана. В таких условиях можно установить эмпирические уравнения регрессии, включающие линейные и нелинейные члены:

$$y = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_3 x_3 + b_{12} x_1 x_2 + b_{13} x_1 x_3 + b_{23} x_2 x_3 + b_{11} x_1^2 + b_{22} x_2^2 + b_{33} x_3^2 \quad (2)$$

Условия опытов, матрица планирования и результаты о совместной сорбции аниса, имбиря и амаранта представлены в таблице 1.

Коэффициенты регрессии b_i были вычислены с помощью уравнения (2). С применением критерия Стьюдента была проверена значимость этих коэффициентов с доверительной вероятностью 95%. Приведенные ниже сокращенные уравнения выражают зависимость параметров оптимизации от значений основных факторов:

$$\begin{aligned} y(Y) &= 0,457 + 0,072x_1 - 0,03x_2 - 0,07x_3 + \\ &+ 0,035x_1x_2 + 0,027x_1x_3 - 0,02x_2^2; \\ y(Ba) &= 0,205 + 0,004x_1 + 0,079x_2 - 0,04x_3 + \\ &+ 0,091x_1x_3 - 0,15x_2x_3 + 0,12x_2^2; \\ y(Cc) &= 1,178 - 0,24x_1 + 0,22x_3; \end{aligned} \quad (3)$$

Чтобы проверить адекватность этих уравнений, были проведены 6 дополнительных опытов в центре плана. С помощью критерия Фишера была проверена адекватность полученных уравнений. Установлено, что на 5% в процентном уровне значимости уравнения адекватно описывают экспериментальные данные.

Для получения совместной сорбции двух экстрактов на носителе необходимо, чтобы в результате сорбции аниса, имбиря и амаранта на гидролизате коллагена выполнялось мольное соотношение анис: имбирь: амарант = 1:2:3. Анализ уравнений делает очевидным, что для увеличения параметра оптимизации необходимо перемещение в факторное пространство от центра плана по направлению, которое соответствует одновременному увеличению всех основных факторов. После применения метода крутого восхождения были получены оптимальные значения факторов для аниса, имбиря и амаранта $x_1 = 0,2$, $x_2 = 1,825$, $x_3 = 0,3$.

На основании анализа уравнений можно заключить: зависимости сорбции аниса и имбиря от основных факторов имеют экстремальный характер, поскольку квадратичные эффекты (b_{12} , b_{13} , b_{23}) отличаются от нуля. Следовательно, поверхности отклика имеют так называемые «особые точки» (s), что указывает на существенное искривление поверхностей.

Отличие от нуля b_{12} и b_{13} для сорбции аниса и b_{13} и b_{23} для сорбции имбиря говорит о значительном взаимодействии основных факторов. Это указывает на то, что влияние концентрации аниса на его сорбцию существенно зависит от концентрации имбиря и амаранта, а влияние концентрации амаранта на сорбцию имбиря зависит от концентраций аниса и имбиря. Положительное значение этих факторов говорит о том, что их взаимодействие усиливает сорбцию аниса, а взаимодействие имбиря и амаранта приводит к снижению сорбции имбиря.

Т а б л и ц а 1

Матрица планирования и результаты опытов по совместной сорбции аниса, имбиря и амаранта коллагеновым гидролизатом

Условия опытов	x ₁	x ₂	x ₃	y ₁	y ₂	y ₃
	Концентрация,			Г, моль Ме ⁿ⁺ /г		
	анис	имбирь	амарант	анис	имбирь	амарант
1	2	3	4	5	6	7
Основной уровень (x _i = 0)	0,03	0,08	0,07			
Интервал варьирования (Δx _i)	0,01	0,04	0,02			
Верхний уровень (x _i =+1)	0,04	0,04	0,05			
нижний уровень (x _i = -1)	0,02	0,12	0,09			
верхнее звездное плечо α=1,682	0,047	0,147	0,104			
нижнее звездное плечо α=-1,682	0,013	0,013	0,036			
№						
1	+	+	+	0,467	0,2	1,175
2	-	+	+	0,2	0,275	1,625

1	2	3	4	5	6	7
3	+	-	+	0,4	0,6	1,2
4	+	+	-	0,533	0,5	0,7
5	-	-	-	0,5	0,25	1,2
6	+	-	-	0,517	0,15	0,725
7	-	+	-	0,417	0,775	1,25
8	-	-	+	0,317	0,175	1,625
9	A	0	0	0,617	0,325	0,8
10	-α	0	0	0,317	0,275	1,6
11	0	α	0	0,35	0,65	1,125
12	0	-α	0	0,517	0,425	1,2
13	0	0	α	0,4	0,3	1,55
14	0	0	-α	0,65	0,35	0,8
15	0	0	0	0,433	0,25	1,2
16	0	0	0	0,483	0,1	1,275
17	0	0	0	0,45	0,175	1,175
18	0	0	0	0,45	0,2	1,15
19	0	0	0	0,467	0,175	1,15
20	0	0	0	0,483	0,225	1,125

Для сорбции амаранта коэффициенты b_{12} , b_{13} , b_{23} равны нулю. Это говорит о том, что поверхность отклика не имеет центра, оптимум будет лежать на границе области определения факторов.

Анализируя коэффициенты b_1 , b_2 , b_3 , можно сказать, что сорбцию имбиря можно увеличить, увеличив концентрацию аниса и уменьшив концентрации имбиря и амаранта. Сорбцию имбиря можно увеличить, увеличив концентрации аниса и имбиря и уменьшив концентрацию амаранта. Сорбцию амаранта можно усилить, уменьшив концентрацию аниса и увеличив концентрацию амаранта.

Коэффициенты b_0 , равные средним значениям факторов сорбции экстрактов в центре плана, возрастают в ряду амарант>анис>имбирь, что согласуется с размерами гидратированных радиусов коллагена.

Уравнения регрессии второго порядка, адекватно описывающие почти стационарную область, несут в себе обширную информацию о влиянии основных факторов на отклик. Однако для получения целостной картины зависимости сорбции от концентрации мисцеллы представляет интерес изучение свойств поверхностей откликов (рисунок 1).

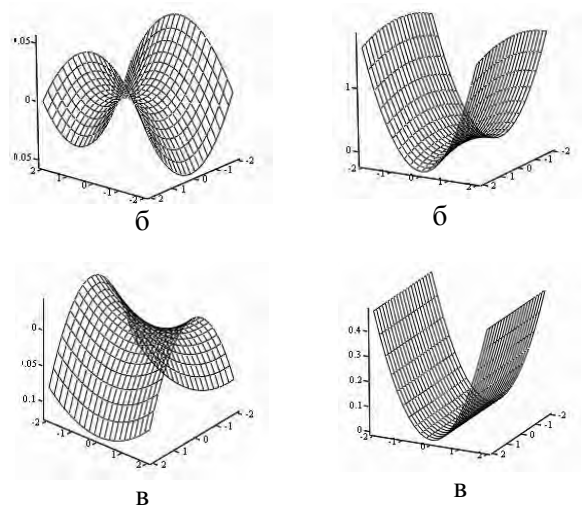
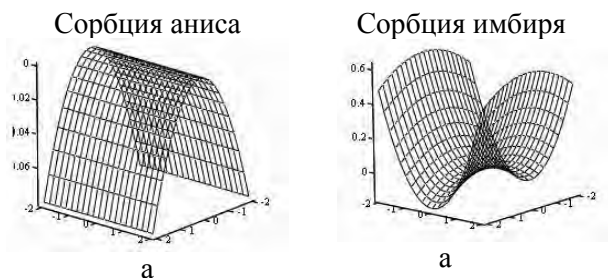


Рисунок 1. Геометрический образ поверхности отклика $y_1 = f(X_1, X_2)$, уравнением (4):

а) $x_1=0,2$, б) $x_2=1,825$, в) $x_3=0,3$

При этом полезно перейти от полинома второго порядка, полученного по результатам опыта, к стандартному каноническому уравнению:

$$\hat{y} - y_s = \lambda_{11}X_1^2 + \lambda_{22}X_2^2, \quad (4)$$

где y_s - значение выхода в центре поверхности; X_1 и X_2 - канонические переменные, являющиеся линейными функциями факторов x_1 и x_2 ; λ_{11} и λ_{22} - коэффициенты канонической формы.

Параметры λ_{11} и λ_{22} в уравнении (4) определяют вид поверхностей откликов, которые классифицируются по их каноническим формам.

Для исключения линейных членов (b_0) в уравнениях регрессии начала координат в факторном пространстве были перенесены в «особые точки», затем координатные оси повернуты таким образом, чтобы в уравнениях исключить члены двойного взаимодействия (b_{12} , b_{13} , b_{23}).

Так как в уравнения регрессии описываются при помощи трех факторов, приходится решать компромиссную задачу – определять экстремальные значения функции отклика при

ограничениях, принимая попеременно оптимальные значения факторов. Полученные значения представлены в таблице 2.

Т а б л и ц а 2

Значения канонических коэффициентов, рассчитанных для сорбции аниса и имбиря

Сорбция иттрия	Ион, значения которого приняты постоянными	λ_{11}	λ_{22}	Сорбция имбиря	λ_{11}	λ_{22}
	$x_1 = 0,2$, анис	-0,02	0		-0,036	0,156
	$x_2 = 1,825$ имбирь	-0,0135	0,0135		-0,0455	0,0455
	$x_3 = 0,3$ амарант	-0,03	0,01		0	0,12

Для сорбции аниса при постоянной его концентрации и сорбции имбиря при постоянной концентрации амаранта коэффициент $\lambda_{11}=0$. Это говорит том, что центр лежит далеко за областью экспериментирования. Поверхности такого типа называются «возрастающим возвышением».

В остальных исследуемых системах коэффициенты λ_{11} и λ_{22} имеют разные знаки, это означает, что поверхность отклика – гиперболоид.

лический параболоид. В центре поверхности – мини-макс. Поскольку $\lambda_{11} < \lambda_{22}$, то влияние основных факторов на сорбцию характеризуется неаддитивностью действия.

В результате проведенных исследований получены уравнения регрессии для сорбции аниса, амаранта и имбиря на томатной пасте в зависимости от концентрации индивидуальных экстрактов в мисцелле. Показаны возможности метода полного факторного эксперимента.

ЛИТЕРАТУРА

1 Антипова Л.В., Данылиев М.М., Поленов И.В., Лустина Е.Н. и др. Изучение условий сорбции летучих веществ CO_2 -экстрактов на препаратах животных белков // Мясная индустрия. 2010. № 1. С. 36-39.

2 Данылиев М.М. Получение и применение ароматизированных белков в технологии мясных продуктов из биомодифицированного сырья: автореф. дис. ... канд. тех. наук. Воронеж: ВГТА, 2005. 24 с.

3 Кучменко Т.А., Лисицкая Р.П., Хоперская М.А., Стрельникова Ю.И. и др. Контроль содержания пищевых ароматизаторов в кондитерских массах с применением сорбционных сенсоров газов // Аналитика и контроль. 2012. Т. 16. №4. С. 399-405.

4 Кучменко Т.А., Лисицкая Р.П. Сорбция легколетучих соединений винограда на тонких пленках сорбентов различной природы // Сорбционные и хроматографические процессы. 2009. Т. 9. № 4.

5 Кучменко Т.А. Применение метода пьезокварцевого микровзвешивания в аналитической химии. Воронеж: Изд-во ВГТА, 2001. 280 с.

REFERENCES

1 Antipova L.V., Danyliv M.M., Polenov I.V., Lustina E.N. et al. Study of the conditions of sorption CO_2 -extracts volatiles in preparations of animal protein. *Miasnaia industriia*. [Meat Industry], 2010, no. 1, pp. 36-39. (In Russ.).

2 Danyliv M.M. Poluchenie i primeneniye aromatizirovannykh belkov v tekhnologii miasnykh produktov iz biomodifitsirovannogo syr'ia. Avtoref. diss. kand. tekhn. nauk [Preparation and use of flavored proteins in meat products technology from biomodified raw materials. Dr. tech. sci. dis. abstr.]. Voronezh, 2005. 24 p. (In Russ.).

3 Kuchmenko T.A., Lisitskaia R.P., Khoperskaia M.A., Strel'nikova Yu.I. et al. Food flavorings content control in confectionery masses using sorption gas sensors. *Analitika i kontrol'*. [Analytics and Control], 2012, vol. 16, no. 4, pp. 399-405. (In Russ.).

4 Kuchmenko T.A., Lisitskaia R.P. Sorption of volatile grapes compounds on thin films of different nature sorbents. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. [Sorption and chromatographic processes], 2009, vol. 9, no. 4. (In Russ.).

5 Kuchmenko T.A. Primeniye metoda p'ezokvartseвого mikrovzveshivaniia v analiticheskoi khimii [Application of the piezoelectric quartz crystal microbalance in analytical chemistry]. Voronezh, Izd-vo VGTA, 2001. 280 p. (In Russ.).