

УДК 664.857.3

Исследование процесса замораживания и размораживания плодовых соков

Канд. техн. наук В. Ю. ОВСЯННИКОВ¹, Я. И. КОНДРАТЬЕВА²,
Н. И. БОСТЫНЕЦ, А. Н. ДЕНЕЖНАЯ

¹ows2003@mail.ru, ²yanchyk_@mail.ru

Воронежский государственный университет инженерных технологий
394036, г. Воронеж, пр. Революции, 19

Исследован процесс замораживания и размораживания плодовых соков. Показано, что кристаллизация влаги в жидких пищевых средах, являющихся сложными многокомпонентными растворами, обуславливается наличием большого количества эвтектических смесей, возникающих при снижении температуры пищевой среды и выделении растворителя в виде чистого льда. Отмечено, что минимальная температура плавления отличается от максимальной температуры полного затвердевания и значительно выше ее, что обусловлено тем, что в процессе замораживания промежуточные эвтектические смеси переохлаждаются, задерживая дальнейшую кристаллизацию; поэтому плодовой сок нужно охладить до более низкой температуры. Проведено экспериментальное определение эвтектических температурных зон для яблочного, вишневого и черешневого сока методом дифференциального термического анализа, основанного на принципе сравнительного наблюдения за ходом изменения температур при равномерном охлаждении и нагревании одинаковых количеств исследуемого сока и вещества, индифферентного к фазовым превращениям в рабочем диапазоне температур. Установлено, что для процесса замораживания плодовых соков характерно наличие нескольких резких изломов на дифференциальной кривой, соответствующих температурам фазовых переходов, обозначенных участками простой записи: переохлаждение, образование зародышей кристаллов льда и начало кристаллизации и дальнейшая интенсивная кристаллизация влаги. Показано, что процесс плавления плодовых соков в зависимости от вида его, содержания сухих веществ и химического состава происходит при различной температуре и с различной интенсивностью. Для процесса плавления характерно плавное начало процесса, плавный переход к зоне интенсивного плавления и зона интенсивного плавления льда. Объяснены особенности механизма замораживания и плавления льда в исследуемых плодовых соках с позиции молекулярно-кинетической теории движения молекул. Проведенные исследования позволили определить энергию активации процессов кристаллизации и плавления влаги в исследуемых соках.

Ключевые слова: замораживание, плавление, дифференциально-термический анализ, плодовые соки.

Study of the process of freezing and thawing out of the fruit juices

Ph. D. V. YU. OVSYANNICOV¹, I. I. KONDRATEVA²,

N. I. BOSTYNETS, A. N. DENEZHNAJA

¹ows2003@mail.ru, ²yanchyk_@mail.ru

Voronezh State University of Engineering Technologies
394036 Voronezh, Russia

The process of freezing and thawing out of the fruit juices is investigated. It is shown that the crystallization of moisture in the liquid food media, which are been complex multicomponent solutions, depends on the presence of a large quantity of eutectic mixtures, which appear with reduction in the temperature of food medium and isolation of the solvent in the form of clean ice. It is noted, that the minimum temperature of melting is differed from the maximum temperature of complete solidification and it is considerably higher than it, which is caused by the fact that in the process of freezing the intermediate eutectic mixtures are super cooled, detaining further crystallization; therefore fruit juice must be cooled to the lower temperature. Is carried out the experimental determination of eutectic temperature zones for the apple, cherry and cherry juice by the method of the differential thermal analysis, based on the principle of comparative observation of the motion of changing temperatures during the uniform cooling and heating of identical quantities of the juice being investigated and substance, indifferent to the phase transformations in the working temperature range. It is established that the presence of several sharp fractures in the differential curve, of corresponding to temperatures phase transitions, designated by the sections of the simple record, is characteristic for the process of freezing fruit juices: super cooling, the formation of the crystal seeds of ice and the beginning of crystallization and further intensive crystallization of moisture. It is shown that the process of melting the fruit juices depending on its form, contents of dry matter and chemical composition occurs at a different temperature and with different intensity. For the process of melting the characteristically smooth beginning of process, smooth passage to the zone of intensive melting and the zone of the intensive melting of ice. Are explained the special features of the mechanism of freezing and melting ice in fruit the juices from the position of the molecular-kinetic theory of the motion of molecules being investigated. The conducted investigations made it possible to determine the energy of the activation of the processes of crystallization and melting the moisture in the juices being investigated.

Keywords: freezing, melting, differential-thermal analysis, fruit juices.

Выбор рациональной температуры охлаждения и морозильной обработки плодовых соков является одной из важнейших задач при реализации технологии их низкотемпературного концентрирования методом вымораживания влаги [1–6].

Кристаллизация влаги в жидких пищевых средах, являющихся сложными многокомпонентными растворами, обуславливается наличием большого количества эвтектических смесей, возникающих при снижении температуры пищевой среды и выделении растворителя в виде чистого льда.

Известно, что об эвтектических точках сложных растворов нельзя судить по имеющимся данным об эвтектических точках отдельных компонентов раство-

ра [7, 8]. Для таких растворов имеется эвтектическая температурная зона, в пределах которой и происходит кристаллизация влаги.

Проведено экспериментальное определение эвтектических температурных зон для яблочного, вишневого и черешневого сока (рис. 1–4). Для определения был применен метод дифференциального термического анализа. Эвтектические температурные зоны определялись для исследуемых соков термографическим методом при их замораживании и размораживании.

В исследуемых соках определяли содержание сухих веществ с помощью рефрактометра ИРФ-22, которые составили: в яблочном соке торговой марки «Фруктовый сад» — 11,9%, в свежесобранном соке из яблок сорта

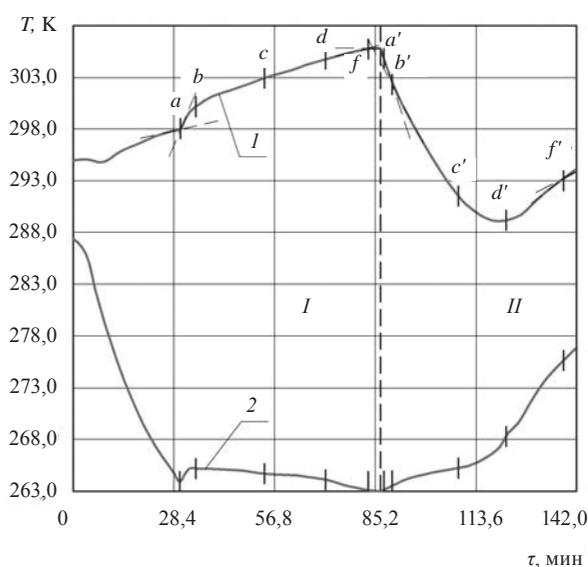


Рис. 1. Термограмма замораживания и плавления яблочного сока торговой марки «Фруктовый сад»: I — период замораживания; II — период плавления; 1 — показания дифференциальной термопары; 2 — показания термопары

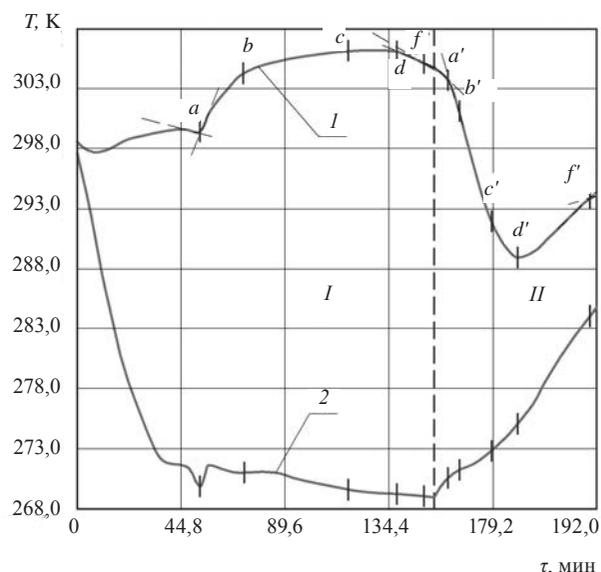


Рис. 2. Термограмма замораживания и плавления свежесобранного яблочного сока сорта «Лиголь»: I — период замораживания; II — период плавления; 1 — показания дифференциальной термопары; 2 — показания термопары

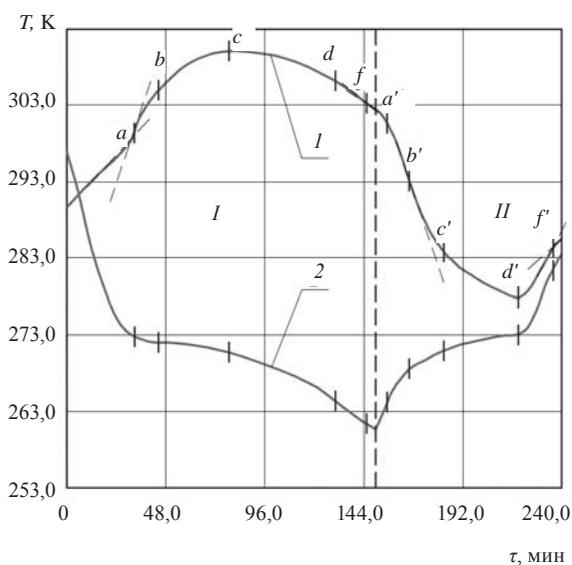


Рис. 3. Термограмма замораживания и плавления вишневого сока торговой марки «Я»: I — период замораживания; II — период плавления; 1 — показания дифференциальной термопары; 2 — показания термопары

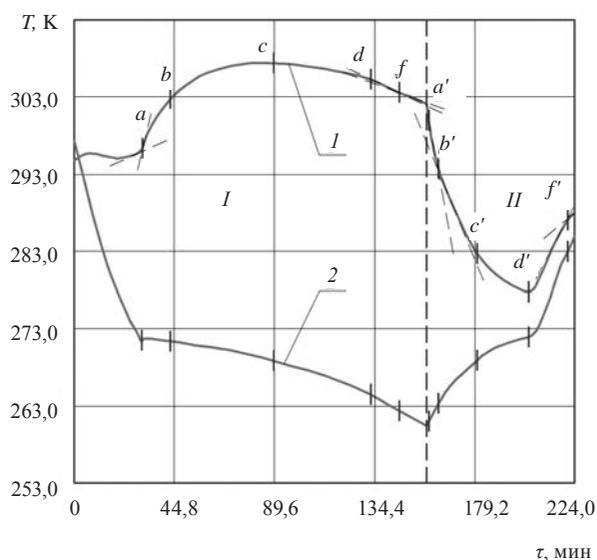


Рис. 4. Термограмма замораживания и плавления свежесобранного черешневого сока: I — период замораживания; II — период плавления; 1 — показания дифференциальной термопары; 2 — показания термопары

«Лиголь» — 12,0%, в вишневом соке торговой марки «Я» — 15,0% и в свежавыжатом черешневом соке — 18,0%.

Исследование тепловых эффектов при замораживании и оттаивании плодовых соков проводили в интервале температур от 293 до 258 К. Для регистрации температур применялся измеритель-регулятор универсальный двухканальный микропроцессорный марки ТРМ 202 с набором хромель-копелевых термопар (диаметр смя 0,5 мм).

Исследование плавления замороженных соков проводилось на воздухе при температуре окружающей среды 293 К.

Полученные значения температур представлены в графической форме на рис. 1–4.

Термический анализ проводили следующим образом. В морозильную камеру холодильной установки, имеющую температуру 258 К помещали бюксы с исследуемым соком и эталоном — обезвоженным глицерином, теплофизические характеристики которого близки к характеристикам исследуемых соков в данном диапазоне температур.

Для процесса замораживания характерно наличие нескольких резких изломов на дифференциальной кривой, соответствующих температурам фазовых переходов, обозначенных участками: a — переохлаждение; $a-b$ — образование зародышей кристаллов льда и начало кристаллизации; $b-c-d$ — дальнейшая интенсивная кристаллизация влаги.

Для процесса плавления характерно более плавное начало процесса, отмеченное на дифференциальной кривой прямолинейным участком $a'-b'$; далее участок $b'-c'$, отражающий плавный переход к зоне интенсивного плавления; участок $c'-d'$ — зона интенсивного плавления.

Значения температур, соответствующие началу и окончанию выделенных интервалов на дифференциальной кривой представлены в табл. 1.

Анализ и сравнение полученных термограмм процессов замораживания и плавления плодовых соков позволил установить, что термограмма процесса плавления позволяет выявить наличие нескольких температурных зон, соответствующих исследуемым фазовым переходам [9, 10]. Термограмма процесса замораживания позволила отметить только одну неизвестную зону — зону интенсивной кристаллизации при температуре точки c до температуры точки d .

При этом процесс кристаллизации влаги в исследуемых соках не завершается при температуре точки d , так как при этой температуре вода кристаллизуется не полностью. Термограмма плавления позволила установить, что при температуре, соответствующей температуре точки d происходит интенсивное плавление, а начало процесса наблюдается при температуре точки a' . Следовательно, полная кристаллизация свободной влаги в плодовых соках происходит в зоне температур ниже точки a' , соответствующих их эвтектической концентрации.

При замораживании, в связи с явлением переохлаждения продукта, полная кристаллизация влаги в нем достигается при температуре значительно более низкой, чем температура плавления эвтектической концентрации. Кривые охлаждения не очень точно совпадают и отличаются одна от другой в разных опытах. Поэтому только температура плавления эвтектической концентрации, обнаруживаемая при нагревании плодового сока, соответствует его эвтектической точке [10].

Характерным для термограмм яблочных соков, сока вишни и черешни является сглаженное начало процесса плавления. Характер температурных кривых аналогичен для всех видов соков, а температурные зоны, на которые разбиты эти кривые, незначительно отличаются одна от другой, кроме температур, соответствующих температуре точки a' на термограммах нагревания яблочного сока торговой марки «Фруктовый сад» и яблочного сока, полученного из яблок сорта «Лиголь», для которых расхождение температур составляет 6,5 К. Размораживание начинается примерно с одинаковой интенсивностью и при близких значениях температур в диапазоне от 268,9 до 273,0 К. Заканчивается размораживание при температуре, близкой к начальной криоскопической, для каждого из этих соков. Наиболее интенсивно плавление происходит в диапазоне температур от 270,2 до 275,6 К.

Для соков яблок, вишни и черешни начало процесса плавления отражается прямолинейным участком $a'-b'$ на дифференциальной кривой. Для зоны интенсивного плавления не отмечено наличие промежуточных точек перегиба дифференциальной кривой, что свидетельствует об отсутствии плавления промежуточных эвтектик. Полное расплавление плодовых соков происходит при температуре от 275,0 до 280,0 К.

Анализ термограмм плавления замороженных соков позволил установить температурные зоны начала

Таблица 1

Значения температур, соответствующие характерным точкам на дифференциальной кривой, К

Точка	Яблочный сок торговой марки «Фруктовый сад»	Сок из яблок сорта «Лиголь»	Вишневый сок торговой марки «Я»	Сок черешни
a	263,9	269,9	272,8	271,5
b	265,1	271,0	272,0	271,4
c	264,7	269,6	270,8	268,9
d	264,1	269,2	264,4	264,5
f	263,1	269,0	261,4	262,4
a'	263,1	270,5	264,1	261,0
b'	263,5	271,2	268,5	263,5
c'	265,2	272,8	271,0	268,9
d'	268,3	275,1	273,1	272,0
f'	275,6	283,9	281,7	283,1

Таблица 2

Значения энергии активации при кристаллизации и плавлении влаги в плодовых соках E , Дж/моль

Продукт	Процесс	
	Кристаллизация	Плавление
Яблочный сок торговой марки «Фруктовый сад»	288537,53	107714,65
Сок из яблок сорта «Лиголь»	480895,88	112773,63
Вишневый сок торговой марки «Я»	80538,44	86403,79
Сок черешни	59602,45	43045,86

плавления, переходной и интенсивного плавления. Используя полученные термографические кривые для всех исследуемых плодовых соков, была найдена энергия активации процессов кристаллизации и плавления влаги по уравнениям:

— для процесса кристаллизации:

$$E = \frac{R(\ln(T_c - T_a) - \ln(T_f - T_c))}{\frac{1}{T_f} - \frac{1}{T_a}},$$

где R — универсальная газовая постоянная, $R = 8,326$ Дж/(моль·К); T_a , T_c и T_f — значения температур, соответствующие характерным точкам на кривой простой записи температуры при кристаллизации плодового сока, К;

— для процесса плавления:

$$E = \frac{R(\ln(T_b - T_c) - \ln(T_f - T_c))}{\frac{1}{T_f} - \frac{1}{T_c}},$$

где T_b , T_c и T_f — значения температур, соответствующие характерным точкам на кривой простой записи температуры при плавлении плодового сока, К.

Абсолютные значения величин энергии активации процессов кристаллизации и плавления влаги в плодовых соках яблок, вишни и черешни, представлены в табл. 2.

При этом характерные точки начала и окончания процессов кристаллизации и плавления определялись как точки пересечения нулевых линий термограммы с продолжением прямолинейных участков эндо- и экзо-термических пиков.

Некоторое отклонение значений величин энергии активации процессов кристаллизации и плавления влаги в плодовых соках настоях возникло в результате смещения характеристических точек термограммы ввиду неодинаковости условий отвода и подвода теплоты.

Список литературы

1. Антипов С. Т. и др. Термодинамические особенности процесса концентрирования жидких сред вымораживанием // Современные наукоемкие технологии. 2014. № 5–1. С. 159.
2. Овсянников В. Ю., Кондратьева Я. И., Бостынец Н. И. Концентрирование яблочного сока в барабанной вымораживающей установке // Хранение и переработка сельхозсырья. 2014. № 4. С. 41–44.
3. Овсянников В. Ю. Определение режимов концентрирования яблочного сока вымораживанием // Хранение и переработка сельхозсырья. 2012. № 7. С. 16–18.
4. Патент 2221202 (Российская Федерация), МКИ 7 F 25 C 1/14, 1/00 Кристаллизатор для непрерывного вымора-

живания и поучения чешуйчатого льда. / С. Т. Антипов, В. Ю. Овсянников, А. Н. Рязанов. — Заявл. 30.10.2002, № 2002129080/12, опубл. в Б. И., 2004, № 1.

5. Патент 2206839 (Российская Федерация), МКИ 7 F 25 C 1/14 Установка для вымораживания и получения чешуйчатого льда. / С. Т. Антипов, В. Ю. Овсянников, А. Н. Рязанов. — Заявл. 01.11.2001, № 2001129629/13, опубл. в Б. И., 2003, № 17.
6. Патент 2220385 (Российская Федерация), МКИ 7 F 25 C 1/14 Установка для получения чешуйчатого льда. / С. Т. Антипов, В. Ю. Овсянников, А. Н. Рязанов. — Заявл. 05.04.2002, № 200210877/3, опубл. в Б. И., 2003, № 36.
7. Антипов С. Т., Рязанов А. Н., Овсянников В. Ю., Яценко С. М. Разработка модели анализа и прогноза основных характеристик процесса криоконцентрирования. // Хранение и переработка сельхозсырья, 2001. № 4. С. 36–38.
8. Антипов С. Т., Овсянников В. Ю., Кондратьева Я. И. Кинетика процесса концентрирования вымораживанием вишневого сока // Вестник Воронежского государственного университета инженерных технологий. № 4. 2014. С. 44–48
9. Овсянников В. Ю., Кондратьева Я. И., Бостынец Н. И., Денежная А. Н. Исследование процесса циклического концентрирования вишневого сока вымораживанием. // Вестник Международной академии холода. 2015. № 1.
10. Демьянов В. Д. Эксергетический анализ технологической линии производства фруктовых цукатов // Вестник Воронежского государственного университета инженерных технологий. 2014. № 4 (62). С. 38–43.
11. Антипов С. Т., Добромиров В. Е., Овсянников В. Ю. Тепло- и массообмен при концентрировании жидких сред вымораживанием. — Воронеж, 2004. 208 с.

References

1. Antipov S. T., Ovsyannikov V. Yu., Kondratye Ya. I., Bostynets N. I. Thermodynamic special features of the process of the concentration of liquid media by freezing. *Sovremennye naukoemkie tehnologii* [Contemporary science-intensive technologies]. 2014. No 5–1. 159 p. (in Russian)
2. Ovsyannikov V. Yu., Kondratyeva Ya. I., Bostynets N. I. Concentration of apple juice in the drum freezing out installation. *Khranenie i pererabotka sel'hozsyra* [Storage and processing agricultural] 2014. No 4. pp. 41–44. (in Russian)
3. Ovsyannikov V. Yu. Determination of the concentration regimes of apple juice freeze. *Khranenie i pererabotka sel'hozsyra* [Storage and processing agricultural]. 2012. No 7. pp. 16–18. (In Russian)
4. Patent 2221202 (Russian Federation), MКИ 7 F 25 C 1/14 *Crystallizer for continuous freezing and teachings of flake ice.* / S. T. Antipov, V. Yu. Ovsyannikov, A. N. Ryazanov. — Zayavl. 30.10.2002, № 2002129080/12, opubl. v B. I., 2004, No 1.

5. Patent 2206839 (Russian Federation), MKI 7 F 25 C 1/14 *Apparatus for freezing and getting flake ice.* / S. T. Antipov, V. Yu. Ovsyannikov, A. N. Ryazanov. — Zayavl. 01.11.2001, № 2001129629/13, opubl. v B. I., 2003, No 17.
6. Patent 2220385 (Russian Federation), MKI 7 F 25 C 1/14 *Apparatus for producing flake ice.* / S. T. Antipov, V. Yu. Ovsyannikov, A. N. Ryazanov. — Zayavl. 05.04.2002, № 200210877/3, opubl. v B. I., 2003, No 36.
7. Antipov S. T., Ovsyannikov V. Yu., Ryazanov A. N., Yashhenko S. M. Development of the model of analysis and forecast of the fundamental characteristics of the process of cryo-concentration. *Khranenie i pererabotka sel'hozsy'r'ja* [Storage and processing agricultural]. 2001. No 4. pp. 36–38. (in Russian)
8. Antipov S. T., Ovsyannikov V. Yu., Kondratyev YA.I. Kinetics of the process of concentration by freezing the cherry juice. *Vestnik Voronezhskogo gosudarstvennogo universiteta inzhenernykh tekhnologij* [Herald of the Voronezh state university of the engineering technologies]. 2014, No 4 pp. 44–48. (in Russian)
9. Ovsyannikov V. Yu., Kondrateva I. I., Bostynets N. I., Denezhnaja A. N. Batch-wise process of cherry juice freeze concentration. *Vestnik Mezhdunarodnoi Akademii Kholoda.* 2015. No 1. p. 4–8. (in Russian)
10. Demjanov V. D. Exergy analysis of production line candied fruit. *Vestnik VGUIT.* 2014. No 4 (62). p. 38–43. (in Russian)
11. Antipov S. T., Dobromirov V. E., Ovsyannikov V. Yu. Heat- and mass exchange with the concentration of liquid media by freezing. — Voronezh, 2004. 208 p. (in Russian)

Статья поступила в редакцию 02.02.2015

К 85-летию ВГУИТ



В Воронеже института пищевой промышленности (первое название университета) перевело Центрально-Черноземный регион на принципиально более высокий уровень развития.

Все специальности, получаемые в ВГУИТ, связаны с производством продукции, ежедневно необходимой человеку, наиболее перспективны в плане востребованности и престижности специалисты пищевой и химической промышленности. У студентов-выпускников университета, несмотря на экономический кризис, высоки шансы трудоустройства. Для обеспечения конкурентоспособности выпускников, приближения образовательных услуг к потребителям и работодателям ведется большая работа по созданию базовых кафедр совместно с крупнейшими предприятиями и компаниями СИБУР-Холдинг, Минудобрения, фабрикой «Славянка», компанией «Проимпекс», предприятиями агропромышленного комплекса Липецкой области.

85-летие университета — это исторический путь, пройденный не одним поколением большого коллектива профессоров, преподавателей, студентов, аспирантов, сотрудников ВГУИТ. Юбилеи — это ступеньки памяти, которые содержат смысл и значение прошедшего, деяние тех, кто своим трудом укреплял связь с новым временем, с новыми поколениями.

Президиум Международной академии холода и редакция журнала «Вестник МАХ» сердечно поздравляют коллектив преподавателей, сотрудников и студентов Воронежского государственного университета инженерных технологий с 85-летием со дня основания!

Желаем успехов в научных исканиях, новых профессиональных побед и свершений, доброго здоровья, благополучия вам и вашим близким!