

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ЭКСТРАКЦИИ АНТОЦИАНОВ ИЗ ВЫЖИМКИ КРАСНОСТОПА ЗОЛОТОВСКОГО

Егян М.А.

Донской государственный технический университет, г. Ростов-на-Дону, Российская Федерация

Аннотация. В статье показаны исследования, характеризующие качество выжимки: определен механический состав выжимки, определена структурная влажность каждого компонента, рефрактометрически определено содержание сахаров в образовавшемся процессе отстаивания сока и его кислотность. Определена кинетика экстракции антоцианов двумя способами, рассчитано содержание сухих веществ в экстракте, рассчитаны константы скорости реакции процесса экстракции и коэффициента эффективности ультразвукового усиления скорости процесса экстракции.

Ключевые слова. Экстракция, антоцианы, виноградная выжимка, кинетика, оптическая плотность, концентрация, экстракт, константа скорости, ультразвуковое воздействие.

STUDYING THE KINETIC CHARACTERISTICS OF THE EXTRACTION OF ANTHOCYANINS FROM THE SQUEEZE OF KRASNOSTOP ZOLOTOVSKY

Egyan M.A.

Don State Technical University, Rostov-on-Don, Russian Federation

Abstract. The article shows studies characterizing the quality of the squeeze: the mechanical composition of the squeeze is determined, the structural moisture of each component is determined, the sugar content in the formed process of sedimentation of the juice and its acidity are determined refractometrically. The kinetics of anthocyanins extraction was determined in two ways, the solids content in the extract was calculated, and the reaction rate constants of the extraction process and the efficiency coefficient of ultrasonic amplification of the extraction process speed were calculated.

Keywords. Extraction, anthocyanins, grape squeeze, kinetics, optical density, concentration, extract, rate constant, ultrasonic effect.

Введение. 27.12.2019 г президент подписал закон о виноградарстве и виноделии. Он должен вступить в силу с 01.07.2020 г. Одной из основных идей данного закона является приоритет винодельческой продукции, произведенной из российского винограда. В настоящий момент на рынке наблюдается дефицит производства технических сортов винограда, что не позволяет одновременно перейти с низкокачественного импортного винного материала на качественное российское сырье. Поставленная задача может быть решена только путем кардинального увеличения площади виноградников. Ростовская область с ее благоприятными геоклиматическими условиями должна стать локомотивом данного процесса. С этой целью был создан территориальный кластер «Долина Дона».

Увеличение площади насаждений, а, следовательно, и объемов производства вина неминуемо приведет к увеличению объемов производства вторичных ресурсов виноградарства, в том числе виноградной выжимки, как наиболее объемного продукта. Для того чтобы не создавать дополнительную нагрузку на экологическую систему нашего региона необходимо организовать максимально полную переработку отходов. Для того чтобы сделать это максимально эффективно, мной был изучен кинетический процесс экстракции винограда Красностоп Золотовский, как сорт с высоким потенциалом производства и переработки.

Основная часть. Определение механического состава виноградной выжимки Красностопа Золотовского. Механический состав выжимки определяли путем ее разделения на отдельные компоненты с последующим взвешиванием.

Определение влажности. Высушиваем отдельные компоненты во влагомере при t 130 С.

Влажность гребней - 65,43 %, косточек - 39,43 %, кожуры - 80,28 %, сока - 83,17 %.

Содержание сахара в соке - 16 %.

Кислотность сока на рНметре - 3,08.

Определение кинетики экстракции. Экстрагируем выжимку двумя способами при температурах 20 и 30 С: на магнитной мешалке и ультразвуковой.

Экстракция выжимки при t 20 на магнитной мешалке. Взвешиваем 1 гр замороженной кожицы, заливаем кожицу 100 мл 95 % спирта и 0,1 % раствором HCl. Температура получившегося раствора 20 С. Ставим раствор на мешалку и засекаем 1 минуту, по истечению времени отбираем автоматической пробиркой пробу и заливаем в кювету. Кювету помещаем в фотометр, в котором для сравнения в кювете налит чистый спирт и измеряем оптическую плотность нашего раствора. Повторяем тоже самое при 3,5,8,10 минутах, а далее через каждые 5 минут в течение часа.

Экстракция выжимки при t 30 С на магнитной мешалке.

Технология приготовления раствора повторяется. Нагреваем раствор на печке до 30 С.

Полученные данные вписываем в таблицу 1.

Концентрацию растворов рассчитываем по формуле 1 [1].

$$C = \frac{A}{26900} * 484,8 * 2, \quad (1)$$

где А – оптическая плотность растворов; 26900 л*моль⁻¹*см⁻¹ - коэффициент экстинкции в случае пересчета на цианидин-3- глюкозид хлорид [80]; 484,8 г/моль – молярная масса хлорида цианидин-3- глюкозид;

Таблица 1 - Оптическая плотность растворов и концентрация антоцианов

Температура, Т мин	Оптическая плотность при 20 С, А	Концентрация при 20 С, С мг/л	Оптическая плотность при 30 С, А	Концентрация при 30 С, С мг/л
1	0,177	0,63	0,259	0,93
3	0,272	0,98	0,348	1,25
5	0,324	1,16	0,419	1,51
8	0,401	1,44	0,513	1,84
10	0,462	1,66	0,579	2,08
15	0,553	1,99	0,665	2,39
20	0,606	2,18	0,750	2,70
25	0,669	2,41	0,805	2,90
30	0,708	2,55	0,845	3,04
35	0,745	2,68	0,877	3,16
40	0,773	2,78	0,902	3,25
45	0,810	2,91	0,933	3,36

Для увеличения скорости экстракции воспользуемся ультразвуковым экстрактором.

Технология извлечения суммы красящих веществ точно такая же, как и при экстракции на магнитной мешалке.

Полученные данные записываем в таблицу 2.

Таблица 2 - Оптическая плотность раствора и концентрация антоцианов

Температура, Т мин	Оптическая плотность при 20 С, А	Концентрация при 20 С, С мг/л	Оптическая плотность при 30 С, А	Концентрация при 30 С, С мг/л	Оптическая плотность при 50 С, А	Концентрация при 50 С, С мг/л
1	0,192	0,69	0,239	0,86	0,256	0,92
3	0,309	1,11	0,336	1,21	0,472	1,70
5	0,411	1,48	0,492	1,77	0,690	2,48
8	0,589	2,12	0,676	2,43	0,969	3,49
10	0,693	2,49	0,757	2,72	1,065	3,83
15	0,858	3,09	0,933	3,36	1,247	4,49
20	0,977	3,52	1,049	3,78	1,353	4,87
25	1,054	3,79	1,153	4,15	1,412	5,08
30	1,179	4,24	1,236	4,45	1,468	5,29
35	1,237	4,45	1,302	4,69	1,541	5,55
40	1,298	4,67	1,356	4,88	1,574	5,67

На основании полученных данных строим кинетические графики зависимости оптической плотности от времени для каждой температуры и вида мешалки (рис. 1).

Учитывая, что антоцианы являются не стойкими соединениями и легко подвергаются подкислению и деструкции, мною была выбрана t проведения экстракции 50 С. Что с одной стороны обеспечивает максимальную скорость проведения экстракции, улучшая экономические показатели

производства, а с другой обеспечивает максимальное сохранность антоцианов с сохранением высокой антиоксидантной активности.

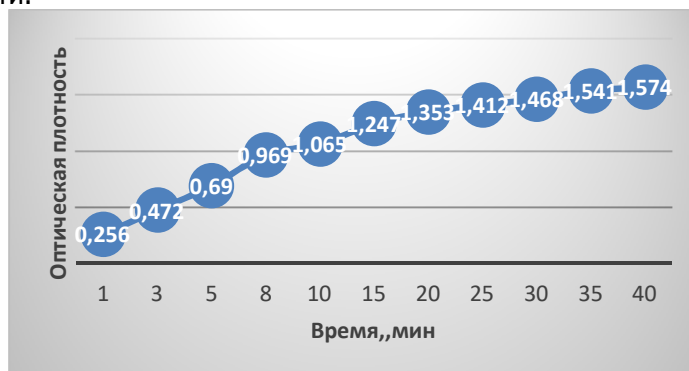


Рисунок 1- График зависимости оптической плотности при t 50 C от времени в ультразвуковой ванне

Анализ кинетических кривых, характеризующий экстракцию из виноградной кожицы показывает, что на кривых имеются перегибы, в которых скорость реакций значительно снижается. Это свидетельствует о том, что скорость процесса экстракции зависит от перехода антоцианов из поверхностного слоя в раствор (начальный этап, а на стационарном этапе скорость лимитируется миграцией антоцианов из более глубоких слоев к поверхностным).

Определение содержания сухих веществ в экстракте. Экстракт t 30 C на механической мешалке. В 10 мл экстракта содержится 99,84 % водно-спиртовой смеси и 0,16 % сухих веществ, что соответствует 16 мг на 100 см³ экстракта, учитывая, что расчетное количество антоцианов составляет 3,36 мг/л. Полученный экстракт представляет собой сложную смесь растворимых в экстракте продуктов: антоцианы, органические кислоты, полифенольные соединения и тд.. Для того что бы определить фактическое содержание антоцианов в данном продукте необходимо разделить массу антоцианов, которую получили исходя из оптической плотности на общую массу экстракта, которую получили методом взвешивания (формула 2).

$$\frac{m}{M} * 100 \% , \quad (2)$$

где m - масса антоцианов мг/л; M- масса экстракта мг*100 см³
 $3,36/16*100\% = 21 \%$

Экстракт t 30 C на ультразвуковой бане

В 10 мл экстракта содержится 99,80 % водно-спиртовой смеси и 0,2 % сухих веществ, что соответствует 20 мг на 100 см³ экстракта, учитывая, что расчетное количество антоцианов составляет 4,67 мг/л.

$$4,67/20*100\% = 23,35 \%$$

Экстракт t 50 C на ультразвуковой бане

В 10 мл экстракта содержится 99,78 % водно-спиртовой смеси и 0,22 % сухих веществ, что соответствует 22 мг на 100 см³ экстракта, учитывая, что расчетное количество антоцианов составляет 4,88 мг/л.

$$4,88/22*100\% = 22,18 \%$$

Расчет константы скорости реакции процесса экстракции. Константа характеризует зависимость концентрации в растворе от времени. Графическим решением для нахождения константы скорости экстракции будет значение \tan угла наклона, либо значение углового коэффициента в уравнении прямой.

При t 20 C на механической мешалке

1 уравнение реакции $0,0016x + 0,6466$

$$K = 0,0016 \text{ мг*сек}^{-1}$$

2 уравнение реакции $0,028x + 1,677$

$$K = 0,028 \text{ мг*сек}^{-1}$$

При t 20 C в ультразвуковой ванне

1 уравнение реакции $0,0029x + 0,6039$

$$K = 0,0029 \text{ мг*сек}^{-1}$$

2 уравнение реакции $0,001x + 2,358$

$$K = 0,001 \text{ мг*сек}^{-1}$$

При t 50 C в ультразвуковой ванне

1 уравнение реакции $0,0061x + 0,5853$

$$K = 0,0061 \text{ мг*сек}^{-1}$$

При t 30 C на механической мешалке

1 уравнение реакции $0,0021x + 0,8464$

$$K = 0,0021 \text{ мг*сек}^{-1}$$

2 уравнение реакции $0,001x + 2,056$

$$K = 0,001 \text{ мг*сек}^{-1}$$

При t 30 C в ультразвуковой ванне

1 уравнение реакции $0,0036x + 0,6374$

$$K = 0,0036 \text{ мг*сек}^{-1}$$

2 уравнение реакции $0,001x + 2,548$

$$K = 0,001 \text{ мг*сек}^{-1}$$

2 уравнение реакции $0,001x+3,525$

$K = 0,001 \text{ мг}^* \text{сек}^{-1}$

Расчет коэффициента Вант-Гоффа. Правило: При повышении температуры на каждые 10 С скорость реакции увеличивается в 2-4 раза. (формула 3)

$$V_2 = V_1 \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}}, \quad (3)$$

где V_2 – скорость протекания реакции при температуре t_2 ; V_1 - скорость протекания реакции при температуре t_1 ; γ – температурный коэффициент скорости реакции.

Скорости реакции можно заменить на угловые коэффициенты прямой. Продифференцировав левую и правую части получаем формулу 4.

$$\gamma = \frac{t_2 - t_1}{10} \sqrt{\frac{k_2}{k_1}}, \quad (4)$$

При 30 С на механической мешалке

$$\gamma = \frac{30 - 20}{10} \sqrt{\frac{0,0021}{0,0016}} = 1,31$$

$$\gamma = \frac{30 - 20}{10} \sqrt{\frac{0,001}{0,028}} = 0,04$$

При 30 С в ультразвуковой ванне

$$\gamma = \frac{30 - 20}{10} \sqrt{\frac{0,0036}{0,0029}} = 1,24$$

$$\gamma = \frac{30 - 20}{10} \sqrt{\frac{0,001}{0,001}} = 1$$

При 50 С в ультразвуковой ванне

$$\gamma = \frac{50 - 20}{10} \sqrt{\frac{0,0061}{0,0029}} = 1,28$$

$$\gamma = \frac{50 - 20}{10} \sqrt{\frac{0,001}{0,001}} = 1$$

Если мы будем увеличивать процесс скорости температуры экстракции на 10 С, то ее скорость возрастет в 1,28 раза, соответственно на эту величину уменьшится время проведения процесса.

Расчет коэффициента эффективности ультразвукового усиления скорости процесса экстракции. Коэффициент эффективности рассчитывается по формуле 5.

$$K_{\text{эф}} = \frac{K_{\text{ул}}}{K_{\text{мех}}}, \quad (5)$$

При t 20 С

$$K_{\text{эф}} = \frac{0,0029}{0,0016} = 1,81$$

При t 30 С

$$K_{\text{эф}} = \frac{0,0036}{0,0021} = 1,71$$

Использование ультразвукового воздействия увеличивает скорость экстракции антоцианов на 70-80 %, следовательно, ускоряет сам процесс проведения данной операции.

Вывод. В результате научного исследования были определены оптимальные параметры процесса экстракции с наиболее щадящими условиями, позволяющие получать продукцию с высокой биологической активностью, расходуя при этом минимальное количество энергоносителей, также мною был показан высокий потенциал использования ультразвуковых технологий при проведении данного процесса.

Список использованных источников

1. Determination of total monomeric anthocyanin pigment content of fruit juices, beverages, natural colorants, and wines by the pH differential method: collaborative study / J. Lee // Journal of AOAC International. – 2005. – Vol. 88 - № 5. - P. 1235-1241.

2. Colour and stability of the six common anthocyanidin 3-glucosides in aqueous solutions / L. Cabrita [et. al.] // Food Chemistry. - 2000. – Vol. 68. - P. 101- 107.

Работа выполнена в рамках инициативной НИР.