

Stanisław Rudy
Katedra Techniki Ciepłej
Akademia Rolnicza w Lublinie

MATEMATYCZNE MODELOWANIE TERMICZNEJ DEGRADACJI KWASU L-ASKORBINOWEGO W CZASIE KONWEKCYJNEGO SUSZENIA PORA

Streszczenie

W pracy wyznaczono zmiany zawartości kwasu L- askorbinowego w funkcji czasu trwania procesu konwekcyjnego suszenia na czterech poziomach temperatury i dla dwóch prędkości przepływu powietrza suszącego. Na podstawie uzyskanych danych eksperymentalnych opracowano model matematyczny tych zmian w oparciu o równanie Bigielowa. Opracowany model matematyczny zmian zawartości kwasu L- askorbinowego w funkcji czasu konwekcyjnego suszenia pora ($v=0,3$ i $0,5$ m/s) został zweryfikowany, gdyż błędy modelu, praktycznie w całym zakresie pomiarowym przekraczają 4%.

Słowa kluczowe: Zawartość kwasu L- askorbinowego, modelowanie matematyczne, por, suszenie konwekcyjne

Wykaz oznaczeń:

- t – czas [min],
- D – dziesiętna redukcja czasu [min],
- z – współczynnik proporcjonalności [$^{\circ}\text{C}$],
- k – współczynnik szybkości reakcji [1/min],
- a, b – współczynniki dobrane na podstawie badań eksperymentalnych,
- C_0 – początkowa zawartość kwasu L- askorbinowego [$\text{mg}/100\text{g}_{\text{s.s.}}$],
- C – zawartość kwasu L- askorbinowego po czasie t [$\text{mg}/100\text{g}_{\text{s.s.}}$].

Wprowadzenie

Czynnikiem zasadniczo wpływającym na szybkość i przebieg reakcji zachodzących w suszonej żywności jest temperatura. Degradacja termiczna produktu jest zawsze warunkowana wieloma następującymi po sobie reakcjami chemicznymi.

Im większa jest ilość tych reakcji, tym bardziej niekorzystny jest ich wpływ na jakość uzyskanego produktu [Thijssen 1980]. Kwas L- askorbinowy jest jedną z witamin najbardziej podatnych na działanie różnych czynników zewnętrznych, z tego też powodu można uznać ten związek za dobry indykator niekorzystnych zmian, zachodzących podczas suszenia. Proces degradacji kwasu L- askorbinowego w czasie obróbki termicznej i przechowywania jest najczęściej opisywany w literaturze jako reakcja pierwszego rzędu [Banga i Singh 1994]. Przy pomocy równań pierwszego rzędu opisywane są też reakcje degradacji innych substancji chemicznych (β - karotenu, kapsamycyny itp.) a także proces deaktywacji enzymów i mikrobiologiczne zmiany żywności. W tym przypadku stopień przereagowania lub obniżenia jakości jest wprost proporcjonalny do czasu pobytu reagentów w aparacie i wykładniczo zależny od temperatury procesu. Stała szybkości reakcji pierwszego rzędu jest najczęściej obliczana na podstawie równania Arrheniusa i Bigielowa.

Cel i zakres pracy

Za cel pracy przyjęto opracowanie matematycznego modelu zmian zawartości kwasu L- askorbinowego w procesie konwekcyjnego suszenia pora, gdyż zmiany zawartości tej termolabilnej witaminy w czasie suszenia informują o skali degradacji badanego materiału. W procesie konwekcyjnego suszenia pora jako zmienne niezależne przyjęto: temperaturę powietrza pod sitem suszarki 50, 55, 60 i 65°C, przy prędkości przepływu czynnika suszącego 0,3 i 0,5 m/s (mierzone pod sitem suszarki).

Metodyka badań

Surowcem użytym do badań był por odmiany Arkanzas. Przed przystąpieniem do badań, surowiec został pozbawiony części niejadalnych i rozdrobniony na plastry o grubości 2 mm. Suszenie konwekcyjne pora przeprowadzono przy użyciu suszarki z pionowym przepływem powietrza. Temperaturę powierzchni pora mierzono przy pomocy termopary umieszczonej na powierzchni bocznej krążka. Zawartość kwasu L-askorbinowego określono metodą miareczkową- zgodnie z Polską Normą PN-A-04019:1998. Metoda ta polega na utlenianiu w środowisku kwaśnym kwasu L-askorbinowego do dehydroaskorbinowego za pomocą niebieskiego barwnika 2,6-dichloroindofenolu. Barwnik redukuje się do formy bezbarwnej i przy pH 4,2 barwi się na czerwono. W czasie trwania procesu konwekcyjnego suszenia zawartość kwasu L-askorbinowego w suszonym materiale mierzono w 20 minutowych odstępach, aż do uzyskania suszu o wilgotności 12%.

Proponowany model matematyczny

Modelowanie przebiegu zmian zawartości kwasu L- askorbinowego w zależności od czasu (t) procesu suszenia oparto na zależności Bigelowa:

$$\frac{dC}{C} = \frac{10^{\frac{T(t)}{z}}}{D} dt \quad (1)$$

Po scałkowaniu lewej strony równania i przyjęciu założenia, że temperatura powierzchni materiału zmienia się liniowo ($T(t)=at+b$) w czasie, zależność można określić w następujący sposób:

$$\ln \frac{C}{C_0} = - \int_0^t \frac{10^{\frac{at+b}{z}}}{D} dt \quad (2)$$

natomiast po scałkowaniu przy założeniu, że D i z są w danych warunkach stałe i wstawieniu granic całkowania otrzymano:

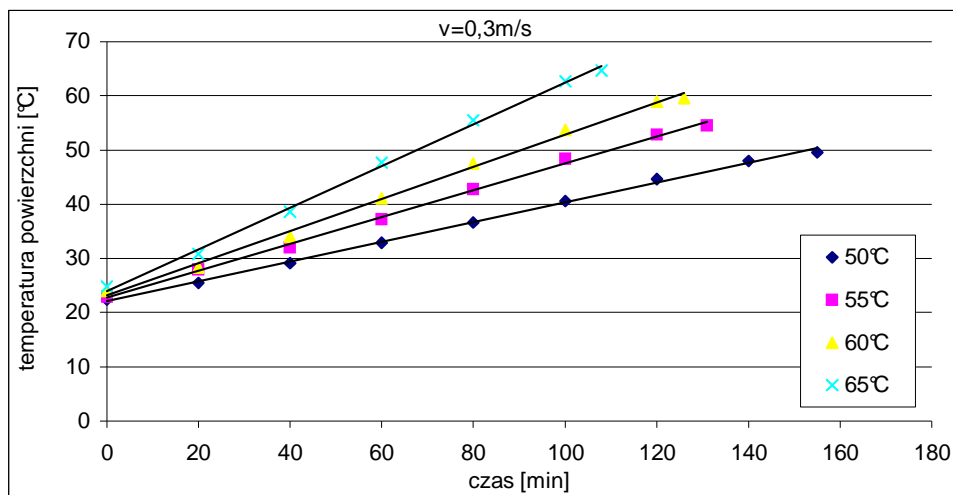
$$\ln \frac{C}{C_0} = - \frac{z}{a \cdot \ln 10} \cdot \frac{10^{\frac{at+b}{z}}}{D} + \frac{z}{a \cdot \ln 10} \cdot \frac{10^{\frac{b}{z}}}{D} = \frac{z}{a \cdot \ln 10} \cdot \frac{10^{\frac{b}{z}}}{D} \cdot \left(1 - 10^{\frac{at}{z}} \right) \quad (3)$$

Po przekształceniach, uzyskano funkcję obrazującą przebieg zmian zawartości kwasu L- askorbinowego w zależności od czasu konwekcyjnego suszenia:

$$C = \exp \left(\frac{z}{a \cdot \ln 10} \cdot \frac{10^{\frac{b}{z}}}{D} \cdot \left(1 - 10^{\frac{at}{z}} \right) \right) \cdot C_0 \quad (4)$$

Wyniki badań

Wartość temperatury powierzchni suszonych konwekcyjnie krążków pora, w zależności od czasu suszenia, służące do wyliczenia stałych a i b w równaniu (4), pokazano na rys. 1. Wielkość a jest współczynnikiem kierunkowym prostej, natomiast b wyrazem wolnym, w przybliżeniu równym temperaturze termometru mokrego. Na rys. 1 dane eksperymentalne oznaczono przy pomocy znaczników, natomiast linie ciągłe obrazują wartości regresyjne, obliczone według odpowiednich równań, zestawionych w tabeli 1.



Rys. 1. Temperatura powierzchni jako funkcja czasu, o różnych współczynnikach zależnych od temperatury powietrza suszącego

Fig. 1. Surface temperature as function of time, with different coefficients depending on the drying air temperature

Tabela 1. Równania regresji opisujące zmiany temperatury powierzchni w zależności od czasu suszenia

Table 1. Regression equations, describing changes in surface temperature in relation to the duration of drying

Temperatura [°C]	Równanie regresji	R ²
50	$T(t) = 0,1822 \cdot t + 22,11$	0,9979
55	$T(t) = 0,2477 \cdot t + 22,76$	0,9978
60	$T(t) = 0,2963 \cdot t + 23,181$	0,9965
65	$T(t) = 0,3837 \cdot t + 24,029$	0,9975

Im wyższa jest temperatura i prędkość przepływu powietrza suszącego, tym większą wartość osiąga współczynnik kierunkowy prostej (a). Oznacza to, iż wzrost temperatury suszonego materiału, w funkcji czasu suszenia, jest najmniejszy w temperaturze 50°C i prędkości przepływu powietrza 0,3, a największy w temperaturze 65°C i przy prędkości przepływu 0,5 m/s. Końcowa temperatura materiału - dla wszystkich kombinacji zmiennych niezależnych - jest około 0,5°C niższa niż temperatura powietrza suszącego w rozważanym przypadku.

Zmiany temperatury powierzchni suszonych surowców nie pozwalają na wyodrębnienie (trwającego co najmniej 20 minut) okresu suszenia, w którym temperatura materiału jest równa temperaturze termometru mokrego. Taki przebieg zmian temperatury wynika zapewne z faktu, iż termopary były umieszczane przy powierzchni bocznej liści oraz z dość dużego stopnia rozdrobnienia materiału.

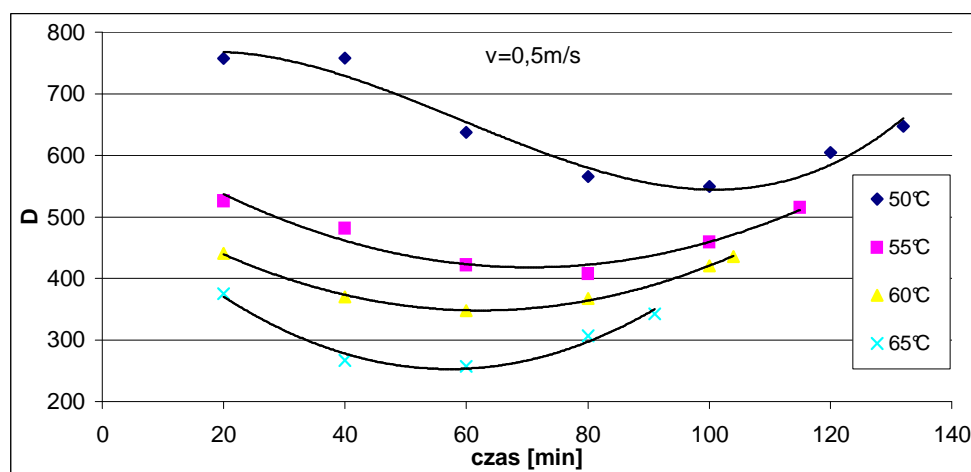
Wielkość D interpretowana jest w równaniu Bigelowa jako dziesiąta redukcja czasu (decimal reduction time at a given temperature) i wyrażana w jednostkach czasu. Wielkość ta przedstawiana jest następującym wzorem:

$$D = \frac{\ln 10}{k}, \quad (5)$$

gdzie

k –współczynnik szybkości reakcji w danych warunkach.

W teoretycznych rozważaniach literaturowych wielkość D przedstawiana jest w funkcji wilgotności materiału [Frias i in. 1998]. Ze względu na fakt, iż wilgotność materiału zmienia się wraz z czasem suszenia, współczynnik D (w celu uproszczenia rozważań) przedstawiono w funkcji czasu trwania konwekcyjnego suszenia. Wielkość tę, dla pora, we wszystkich badanych kombinacjach zmiennych niezależnych ($v=0,5$ m/s), przedstawiono na rys. 2.



Rys. 2. Przebieg zmian współczynnika D w funkcji czasu konwekcyjnego suszenia pora

Fig. 2. Course of changes of coefficient D in function of duration of convection drying of leek

Tabela 2. Równania regresji opisujące wartość współczynnika D w zależności od czasu konwekcyjnego suszenia pora

Table 2. Regression equations describing the coefficient value D in function of the duration of convection drying of leek

Temperatura [°C]	Równanie regresji	R^2
50	$D = 0,0008 \cdot t^3 - 0,1379 \cdot t^2 + 4,1389 \cdot t + 734,39$	0,952
55	$D = 0,0469 \cdot t^2 - 6,6027 \cdot t + 650,29$	0,9352
60	$D = 0,051 \cdot t^2 - 6,3536 \cdot t + 545,76$	0,9966
65	$D = 0,085 \cdot t^2 - 9,7167 \cdot t + 530,43$	0,9687

W tabeli 2 umieszczono równania regresyjne, opisujące wartość współczynnika D w funkcji czasu konwekcyjnego suszenia. Krzywe, określające tę zależność, można opisać za pomocą równań wielomianowych drugiego i trzeciego stopnia, z wysokimi współczynnikami determinacji- większymi niż 0,94.

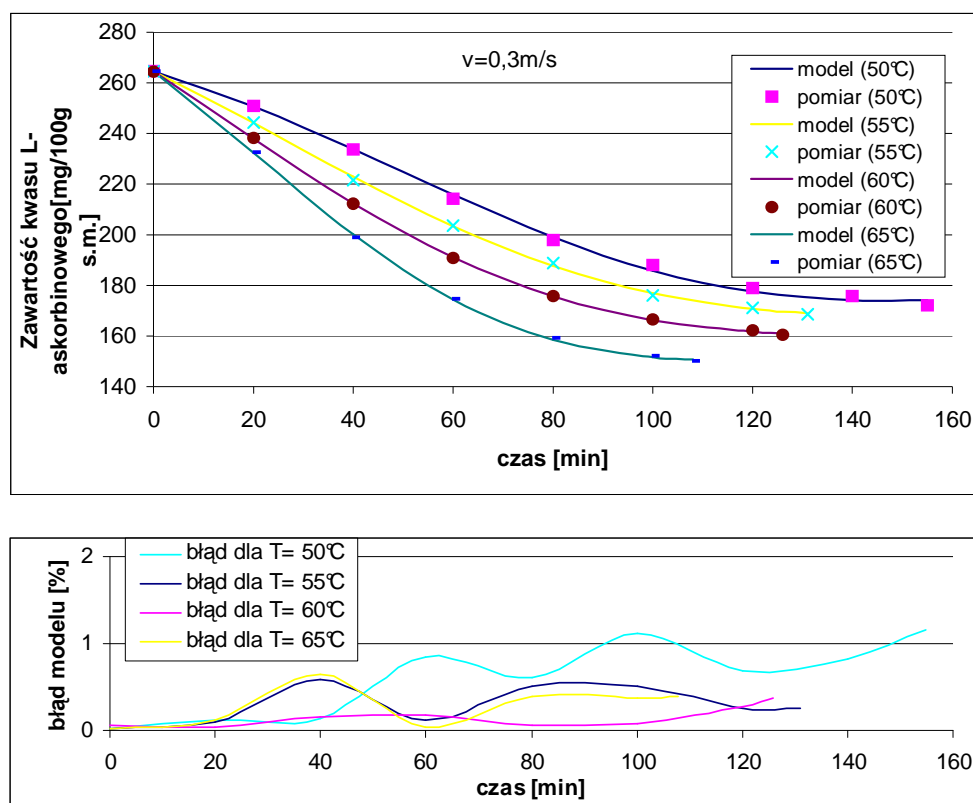
z jest współczynnikiem proporcjonalności wyrażonym w jednostkach temperatury (°C). Jego wartość w zależności od temperatury powietrza suszącego określono na podstawie wyników badań eksperymentalnych, oznaczając go na początku (po 20 minutach) i na końcu procesu suszenia na podstawie równania (4). Zakładając, w oparciu o dane literaturowe (Frias J. i in. 1998), że jest on liniową funkcją czasu suszenia. Zmiany wartości współczynnika z w funkcji czasu konwekcyjnego suszenia zestawiono w tabeli 3.

Tabela 3. Równania określające zmianę wartości współczynnika (z) w funkcji czasu suszenia dla plastrów pora [°C]

Table 3. Equations defining the change of coefficient (z) value in function of duration of drying of slices of leek [°C]

Temperatura [°C]	$v=0,3$ m/s
50	$z = 0,2681 \cdot t + 60,537$
55	$z = 0,364 \cdot t + 62,421$
60	$z = 0,4377 \cdot t + 63,445$
65	$z = 0,5681 \cdot t + 65,736$
Temperatura [°C]	$v=0,5$ m/s
50	$z = 0,3143 \cdot t + 60,614$
55	$z = 0,4179 \cdot t + 61,942$
60	$z = 0,5226 \cdot t + 64,147$
65	$z = 0,6633 \cdot t + 67,632$

Zmiany zawartości kwasu L- askorbinowego w czasie konwekcyjnego suszenia pora, dla obu rozważanych prędkości przepływu powietrza suszącego, według zaproponowanego modelu matematycznego (równanie 4), przedstawiono na rysunkach 3, 4. Dane doświadczalne (zawartość kwasu L-askorbinowego w czasie suszenia pora) przedstawiono przy pomocy znaczników, natomiast zaproponowany model opisują linie ciągłe. Na każdym z rysunków umieszczono błędy modelu w odniesieniu do danych eksperymentalnych.



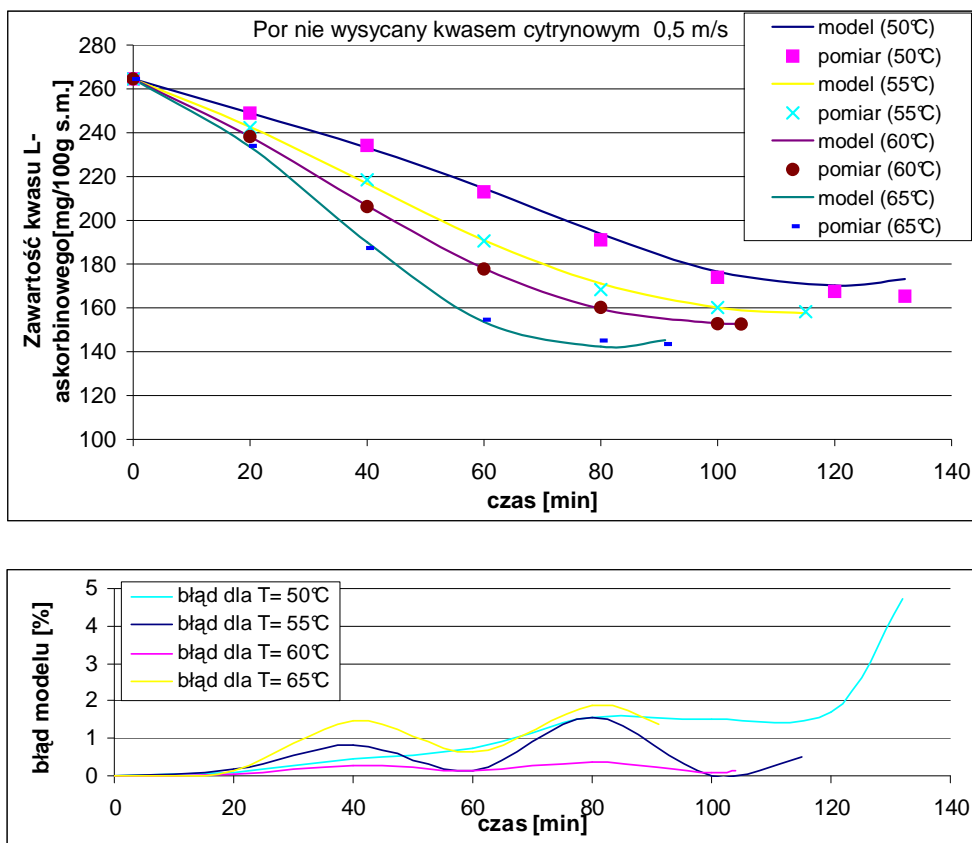
Rys. 3. Weryfikacja modelu zmian zawartości kwasu L-askorbinowego w czasie konwekcyjnego suszenia pora

Fig. 3. Verification of the model of changes of L-ascorbic acid content during the convection drying of leek

Model matematyczny bardzo dobrze opisuje zmiany zawartości kwasu L-askorbinowego w czasie suszenia pora suszonego przy prędkości przepływu powietrza 0,3 m/s, gdyż tylko pod koniec procesu błąd modelu przekracza

nieznacznie 1% - w temperaturze 50°C. Dla pozostałych temperatur powietrza suszącego błędy modelu są jeszcze mniejsze ponieważ wahają się w granicach 0-0,5%.

Przez około $\frac{3}{4}$ czasu trwania procesu (prędkość powietrza- 0,3 m/s) krzywe modelujące zmiany zawartości kwasu L- askorbinowego są zbliżone kształtem do linii prostych, w całym zakresie pomiarowym (50°C-65°C). Stąd wniosek, że dla danej temperatury w kolejnych odstępach czasu straty tej witaminy są takie same. Pod koniec suszenia (około $\frac{1}{4}$ czasu jego trwania) procesy degradacji ulegają znacznemu zahamowaniu. Największą zachowalnością, w kolejnych jednostkach czasu, charakteryzował się materiał suszony w najniższej temperaturze (50°C), natomiast najmniejszą por suszony w temperaturze 65°C.



Rys. 4. Weryfikacja modelu zmian zawartości kwasu L-askorbinowego w czasie konwekcyjnego suszenia pora

Fig. 4. Verification of the model of changes of L-ascorbic acid content during convection drying of leek

Dla prędkości przepływu powietrza suszącego wynoszącej 0,5 m/s błąd modelu nie przekracza 2% w całym zakresie temperatury, z wyjątkiem temperatury 50°C w ostatnich 20 minutach suszenia (rys. 4).

Przy większej prędkości przepływu powietrza suszącego (0,5 m/s), zmiany zawartości kwasu L-askorbinowego w czasie konwekcyjnego suszenia pora, przebiegają w sposób zbliżony do charakterystyk występujących przy prędkości przepływu 0,3 m/s.

Wnioski

1. Opracowany model matematyczny zmian zawartości kwasu L- askorbinowego w funkcji czasu konwekcyjnego suszenia pora ($v=0,3$ i $0,5$ m/s) został zweryfikowany, gdyż błędy modelu, praktycznie w całym zakresie pomiarowym nie przekraczają 4%.
2. Przez około $\frac{3}{4}$ czasu trwania procesu konwekcyjnego suszenia krzywe modelujące zmiany zawartości kwasu L- askorbinowego są zbliżone kształtem do linii prostych, w całym zakresie pomiarowym (50°C-65°C). Pod koniec suszenia (około $\frac{1}{4}$ czasu jego trwania) procesy degradacji ulegają znacznemu zahamowaniu.
3. Głównym czynnikiem determinującym zmiany zawartości kwasu L- askorbinowego (przy określonej prędkości przepływu powietrza suszącego) jest temperatura powietrza suszącego. Wzrost temperatury w zakresie od 50°C do 65°C, powoduje większe straty kwasu L- askorbinowego. Najmniejsze straty tej witaminy (w kolejnych przedziałach czasowych) zaobserwowano w najniższej temperaturze (50°C), przy prędkości przepływu 0,3 m/s, natomiast największymi stratami charakteryzował się susz uzyskany w temperaturze powietrza suszącego 65°C, przy prędkości przepływu 0,5 m/s.

Bibliografia

Banga J., Singh P. 1994. Optimization of drying of foods. *Journal of Food Engineering*, 23, s. 189-211.

Cunha L., Oliveira F. 2000. Optimal experimental design for estimating the kinetic parameters of processes described by the first- order Arrhenius model under linearly increasing temperature profiles. *Journal of Food Engineering* 46, s. 53-60.

Frias J., Oliveira J., Cunha L., Oliveira F. 1998. Application of D-optimal design for determination of the influence of water content on thermal degradation kinetics of ascorbic acid a low water contents. *Journal of Food Engineering* 38, s. 60-85.

Mishkin M., Saguay I., Karel M. 1984. A dynamic test for kinetic models of chemical changes during processing: ascorbic acid degradation in dehydration of potatoes, *Journal of Food Science*, vol. 49, s. 1267-1270.

Thijssen H. (1980). Teoria procesów zagęszczania. Materiały Sympozjum JU-FoST, WNT Warszawa.

Vieira M., Teixeira A., Silva C. (2000). Mathematical modeling of the thermal degradation kinetics of vitamin C in cupuacu (*Theobroma grandiflorum*) nectar *Journal of Food Engineering*, nr 43, s. 1-7.

MATHEMATICAL MODELLING OF THERMAL DEGRADATION OF L-ASCORBIC ACID DURING CONVECTION DRYING OF LEEK

Summary

In the study, the changes L-ascorbic acid content in function of the duration of the convection drying process at four temperature levels and for two drying air flow speed values were determined. Based on the experimental data, a mathematical model of those changes was developed, based on Bigelow equation. The mathematical model of L-ascorbic acid content changes in function of duration of convection drying of leek ($v=0.3$ and 0.5 m/s) was verified, because the error of the model exceed 4% virtually in all the measurement range.

Key words: content of L-ascorbic acid, mathematical modelling, leek, convection drying