

COLLIGATIVE PROPERTIES OF A CULTURE MEDIUM

O. Shevchenko, A. Sokolenko, K. Vasylykivskyi, I. Vinnichenko

National University of Food Technologies

Key words:

*Water activity
Osmotic pressure
Temperature depressions
Colligative properties
Solution
Laws*

Article history:

Received 21.01.2017
Received in revised form
05.02.2017
Accepted 23.02.2017

Corresponding author:

O. Shevchenko

E-mail:

npnuht@ukr.net

ABSTRACT

The article presents the results of analytical studies on the properties of colligative solutions that combine the characteristic values of water activity, osmotic pressure and temperature depressions. The research was performed to broaden the information on the technologies of sugar media fermentation and the accumulation of ethanol. The analytical links between colligative properties of the solutions are shown based on generalized experimental data and calculations in accordance with the Raoult's and Vant-Hoff's laws and the unity of their physical background. On this base, the irreversibility of the osmotic pressure increase in the solutions of biochemical transformations has been substantiated, in which there were transformations of organic matter with a decrease in their molecular weight.

КОЛІГАТИВНІ ВЛАСТИВОСТІ КУЛЬТУРАЛЬНИХ СЕРЕДОВИЩ

О.Ю. Шевченко, А.І. Соколенко, К.В. Васильківський, І.М. Вінніченко

Національний університет харчових технологій

У статті наведено результати аналітичних досліджень, що стосуються колігативних властивостей розчинів, які поєднують в собі показники активності води, осмотичних тисків і температурних депресій. Дослідження виконані з метою поглиблення інформації про технології збродження цукровмісних середовищ і накопичення в них етилового спирту. Показано аналітичні зв'язки між колігативними властивостями розчинів на основі узагальнення експериментальних даних і розрахунків відповідно до законів Рауля і Вант-Гоффа та єдності їх фізичного підґрунтя. На цій основі ґрунтується висновок про незворотність зростання осмотичних тисків у розчинах з біохімічними перетвореннями, в яких відбуваються трансформації органічних речовин зі зменшенням їх молекулярних мас.

Ключові слова: активність води, осмотичні тиски, температурні депресії, колігативні властивості, розчин, закони.

Постановка проблеми. Відомо, що розчинення різних речовин у воді супроводжується взаємодією їх молекул і молекул води, зменшуючи кіль-

кість «вільних» (непов'язаних) молекул останньої. Таке обмеження стосується життєдіяльності мікроорганізмів і вважається основним чинником впливу на них і на перебіг гідролітичних хімічних реакцій. Урахування цих особливостей взаємодій компонентів розчинів будується на кількісному параметрі, який відповідає терміну «активність води» (a_w).

У фізичному розумінні поняттю активності води відповідає відношення парціального тиску P пари води над середовищем до парціального тиску P_0 пари розчинника за стабілізованої температури [1—4].

Вказівка щодо стабілізованої температури відповідає положенням термодинаміки, оскільки парціальні тиски водяної пари залежать від температур і

$$a_w = P/P_0. \quad (1)$$

Наявність зв'язаної вологи частіше пов'язується з формами її зв'язку з матеріалом та компонентами середовища (розрізняються як хімічні, фізико-хімічні та фізико-механічні).

Аналіз впливів активності води у вологонасичених середовищах і осмотичних тисків $\pi_{\text{осм}}$ у рідинних середовищах призводить до висновку про їх тотожність у впливах на мікроорганізми, що відображується залежністю стосовно антимікробних властивостей:

$$A = f(a_w \equiv \pi_{\text{осм}}). \quad (2)$$

Мета дослідження: пошук математичних формалізацій між колігативними властивостями розчинів і можливостей їх прикладного використання.

Виклад основних результатів дослідження. Вивчення характеристик розчинів культуральних середовищ потребує підвищеної уваги до їх складу. Особливо це стосується випадків, у яких за зовнішньою подібністю приховуються значні розбіжності окремих характеристик. Наприклад, хімічні формули глюкози і фруктози однакові за формою $C_6H_{12}O_6$. Важливо, що кожен з названих моноцукрів у розчині існує у вигляді п'яти форм: два фуранозні аномери, два піранозні і у формі відкритого ланцюга. Більшість моно- і дицукрів є добре розчинними у воді сполуками і рівень їх розчинності визначає здатність зменшувати активність води. Це положення підтверджують дані, наведені у табл. 1 [5].

Таблиця 1. Мінімальна активність води деяких розчинів за температури 293 К

Розчин	Концентрація, % мас.	Активність води	$(1 - a_w)/(\% \text{ мас.})$
Фруктоза	77,0	0,600	0,005200
Сорбітол	73,0	0,725	0,003767
Цукроза	67,4	0,844	0,002310
Інвертний сироп	63,0	0,820	0,002860
Глюкоза	47,0	0,910	0,001914
Лактоза	18,7	0,931	0,003690
Манітол	18,0	0,977	0,001280
NaCl	27,0	0,740	0,009630

Оскільки розчинність моно- і діцукрів збільшується за зростання температури, то це означає підвищення осмотичних тисків. Разом з тим, варто зауважити, що осмотичні тиски пропорційні абсолютним температурам середовищ відповідно до закону Вант-Гоффа.

Дані табл. 1 наведені для різних розчинів, що мають різні концентрації за стабілізованої температури $T = 293$ К. Зростання концентрацій розчинених речовин показано безпосередньо у значеннях активності води, а також у формі відношення $(1 - a_w) / (\% \text{ мас.})$. Очевидно, що таким чином намагалися визначити роль концентрації розчинених речовин. Проте відсутність певної закономірності у формі $a_w = a_w(1 - a_w) / (\% \text{ мас.})$ вказує на те, що не лише показник концентрації має визначальну роль. Такий висновок відповідає закону Вант-Гоффа, за яким вплив концентрації розчиненої речовини пропорційний числу молей у розчині. У дослідженні [5] відмічається, що високомолекулярні розчинені інгредієнти (такі як білки, гідроколоїди, камеді) відносно мало впливають на активність води, а нерозчинні компоненти жирів, емульсовані жири, дисперговані кристали, крохмаль на показник a_w безпосередньо не впливають.

Різні розчинності моно- і діцукрів пов'язані з їх здатністю зв'язувати воду і з їхньою гігроскопічністю. В експериментальних дослідженнях кількість молекул зв'язаної води або числа гідратації визначаються методами інфрачервоної спектроскопії (ІЧС), ядерного магнітного (ЯМР) й електронного парамагнітного (ЕПР) резонансів, методом молекулярної динаміки (МД) та методами диференціальної скануючої калориметрії (ДСК). Проте при визначенні чисел гідратації спостерігаються розходження. Це пояснюється тим, що враховується лише моношар адсорбату води або перший гідратний шар тощо. Ці складності обмежують точність визначення термодинамічних параметрів утворення гідратів простих вуглеводів та чисел гідратації, тому найбільш перспективним вважаються методи «спінового зонда» і ЕПР спектроскопії.

Кількість молекул води в складі гідрату вуглеводу зростає в ряду глюкоза–фруктоза–цукроза.

Разом з тим, здатність названих цукрів до самоасоціації зростає в ряду фруктоза–цукроза–глюкоза.

Стабільність гідратів фруктози зумовлює її високу розчинність і вологоутримувальну здатність, а наявність останнього ряду підтверджуються даними табл. 1. Перехід до питомого показника впливу % масових розчинених речовин на активність води стосується різних граничних концентрацій цукрів та інших речовин. Це дало змогу сформулювати інший ряд послідовностей від max до min:

NaCl → 0,00963	Фруктоза → 0,0052	Сорбітол → 0,003767	Лактоза → 0,00369
→ Інвертний сироп → 0,00286	Цукроза → 0,00231	Глюкоза → 0,001914	Манітол 0,00128.

Наведені результати надають можливість оцінити загальну характеристику суміші цукрів у розчині на основі принципу суперпозиції. Оскільки в результаті гідролізу цукрози утворюється суміш глюкози і фруктози у співвідношенні 1:1, то маємо:

$$\frac{1 - a_w}{\% \text{ мас.}} = \frac{0,0052 + 0,001914}{2} = 0,003557.$$

Порівняння з відповідним показником цукрози 0,00231 підтверджує доцільність використання глюкозно-фруктозних сиропів, тому що сумарний показник для суміші зростає на 54%. Одержаний результат підтверджує доцільність подальших пошуків для пояснення розходжень із законом Вант-Гоффа, за яким перехід до інвертної цукрози має збільшити осмотичний тиск у 2 рази.

Пошуки спільних характеристик і наслідків у поняттях «активність води» і «осмотичні тиски» приводять до факторів, що їх характеризують і визначені об'єднуючим терміном «колігативні властивості». На рис. 1 відображено структуру колігативних властивостей і встановлених закономірностей.

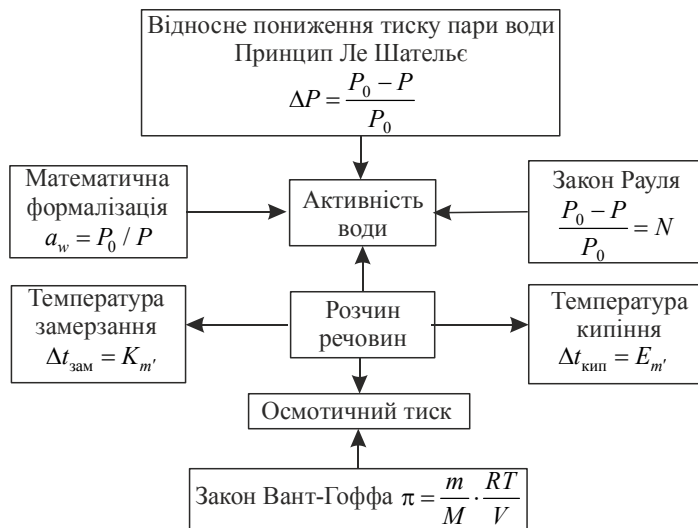


Рис. 1. Структурна схема колігативних властивостей і їх математичне підґрунтя:
 P_0 — тиск над розчинником; P — тиск над розчином; m' — мольна масова концентрація розчиненої речовини; m — кількість розчиненої речовини; K — криоскопічна стала; E — ебуліоскопічна стала

З наведеного переліку факторів впливу випливає, що визначення активності води у рідинних розчинах потребує експериментальних вимірів парціальних тисків водяної пари розчинника і розчину, хоча для окремих випадків можливо скористатися довідковими даними. У своїй більшості вони стосуються не розчинів, а вологовмісних матеріалів з посиланням на визначення термодинамічних параметрів, оскільки a_w є таким параметром:

$$a_w = \phi/100, \quad (3)$$

де ϕ — рівноважна відносна вологість.

Разом з тим, наявність даних стосовно парціальних тисків водяної пари над розчинами деяких речовин і над розчинником дає змогу прогнозувати доцільність пошуків безпосередніх зв'язків між a_w і осмотичним тиском.

Порівняння даних показує, що тиски пари помітно залежать від концентрації розчиненої солі і температури розчину. Проте очевидно, що температура впливає і на розчин, і на розчинник. У зв'язку з цим розраховано значення показників a_w (табл. 2).

Таблиця 2. Значення показників активності води a_w залежно від концентрації NaCl і температури розчину

Температура, °C	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	a_w
Концентрація $CP = 5\%$	0,949	0,952	0,956	0,959	0,956	0,960	0,957	0,958	0,955	0,957	0,968	0,957
Концентрація $CP = 10\%$	0,920	0,920	0,922	0,925	0,922	0,924	0,924	0,923	0,921	0,923	0,934	0,923
Концентрація $CP = 15\%$	0,884	0,877	0,883	0,885	0,883	0,886	0,884	0,883	0,883	0,886	0,895	0,884
Концентрація $CP = 20\%$	0,820	0,824	0,832	0,831	0,831	0,870	0,833	0,835	0,834	0,837	0,846	0,834
Концентрація $CP = 25\%$	0,755	0,759	0,765	0,766	0,766	0,772	0,772	0,775	0,774	0,778	0,788	0,767

З аналізу табл. 2 випливає, що залежність виду $a_w = a_w(CP)$ має чітке відображення, але вплив температури на показник активності води практично нівельований. Оскільки з фізико-хімічної і термодинамічної точок зору температура середовища має потужний вплив на швидкість хімічних, ферментних і біохімічних реакцій, то висновок про відсутність впливу температури на показник a_w з фізичної точки зору є нелогічним. Це означає, показник a_w слід застосовувати за певними застереженнями, а щодо структурної схеми колігативних властивостей сформулювати їх у формі:

- величина параметра a_w від температури середовища не залежить;
- осмотичні тиски середовищ є функціями температури.

На підтвердження останнього положення наведено розрахунки для оцінки осмотичних тисків розчинів NaCl (табл. 3).

Таблиця 3. Значення осмотичних тисків розчинів NaCl, МПа

Температура, °C	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Концентрація $CP = 5\%$	1,94	2,01	2,08	2,15	2,22	2,30	2,37	2,44	2,51	2,58	2,65
Концентрація $CP = 10\%$	3,88	4,02	4,16	4,31	4,45	4,59	4,73	4,87	5,02	5,16	5,30
Концентрація $CP = 15\%$	5,82	6,03	6,25	6,46	6,67	6,89	7,10	7,31	7,53	7,74	7,95
Концентрація $CP = 20\%$	7,77	8,06	8,34	8,62	8,91	9,19	9,48	9,76	10,05	10,33	10,62
Концентрація $CP = 25\%$	9,71	10,07	10,42	10,78	11,13	11,49	11,84	12,20	12,56	12,91	13,27

У подальших пошуках фізико-хімічної єдності між осмотичними тисками розчинів і величинами a_w виключимо вплив на перші параметра температури застосуванням комплексу $\pi_{осм}/T$. Результати розрахунків наведені в табл. 4.

Таблиця 4. Результати розрахунків параметрів розчинів NaCl

Концентрація NaCl, %	5	10	15	20	25
a_w	0,957	0,923	0,884	0,834	0,767
Комплекс $\pi_{осм}/T$, МПа/К	0,007106	0,01421	0,02132	0,02846	0,03551

Математична формалізація одержаної залежності приводиться до такого вигляду:

$$\pi_{осм} = T(0,04797 - 0,0518 a_w^{5,38}), \text{ МПа.} \quad (4)$$

У першому наближенні одержані залежності дають змогу зробити висновок про можливість визначення осмотичних тисків розчинів за наявності приладів для вимірювання a_w . Підвищена складність стосується випадків з наявністю в розчинах компонентів органічних і неорганічних речовин.

При цьому принцип суперпозиції залишає можливим теоретичне визначення осмотичних тисків, однак виникає проблема високоточного аналізу складу і концентрації компонентів, тому виникає необхідність одержання математичних формалізацій для випадків з різним складом компонентів. Наведена раніше залежність стосується розчинів NaCl, а тому немає підстав вважати її універсальною. Проте за формою і напрямком досліджень обрана методика може вважатися перспективною і на підтвердження цієї думки у табл. 5 наведено показники активності води і комплексу $\pi_{осм}/T$.

Таблиця 5. Результати розрахунків параметрів розчинів цукрози

Концентрація $C_{12}H_{22}O_{11}$, ваг.%	10	20	30	40	50	60	70	80	90
a_w	0,99421	0,9882	0,97896	0,97069	0,95802	0,94172	0,92242	0,89156	0,8512
Комплекс $\pi_{осм}/T$, МПа/К	0,0243	0,00484	0,00729	0,00972	0,01216	0,01459	0,0170	0,01195	0,02188

Аналітична формалізація цих залежностей має такий вигляд:

$$\pi_{осм} = T(0,02317 - 0,0224 a_w^{16,34}), \text{ МПа.} \quad (5)$$

Порівняння результатів дослідження для розчинів речовин із суттєво відмінними молекулярними масами

$$\frac{M_{C_{12}H_{22}O_{11}}}{M_{NaCl}} = \frac{342}{58,45} = 5,85$$

дає змогу стверджувати, що збіг закономірностей у загальній формі має під собою фізичне підґрунтя, а розшукуваний зв'язок між a_w і $\pi_{осм}$ має визначатися з урахуванням молярних концентрацій сухих речовин у розчинах. На підтвердження цього висновку на рис. 2 наведено суміщення двох останніх графічних залежностей $\pi_{осм}/T = \pi_{осм}/T(a_w)$.

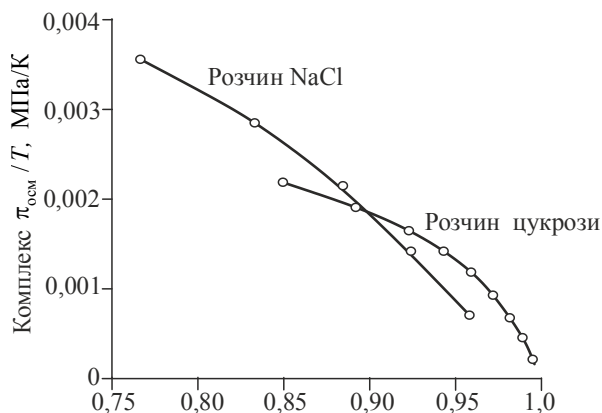


Рис. 2. Суміщення графічних залежностей комплексів $\pi_{осм}/T = \pi_{осм}/T(a_w)$ для розчинів NaCl (концентрація CP від 5 до 25% мас.) і цукрози (концентрація CP від 10 до 90% мас.)

На основі порівнянь параметрів розбавлених розчинів приходимо до положення, що стосується існування відповідності між законами Вант-Гоффа і Рауля. Це означає зворотну можливість технічного експрес-аналізу середовищ щодо осмотичного і парціального тисків води як для рідинних розчинів, так і стосовно вологості продукції. До ряду колігативних властивостей розчинів також відносяться температурні депресії, які стосуються підвищення температури кипіння $\Delta t_{кип}$ і зниження температур замерзання розчинів $\Delta t_{зам}$:

$$\Delta t_{кип} = t'_{кип} - t_{кип}; \quad \Delta t_{зам} = t'_{зам} - t_{зам} . \quad (5)$$

Інформація щодо зниження температур замерзання водних розчинів тростинного цукру й етилового спирту відображена на рис. 3.

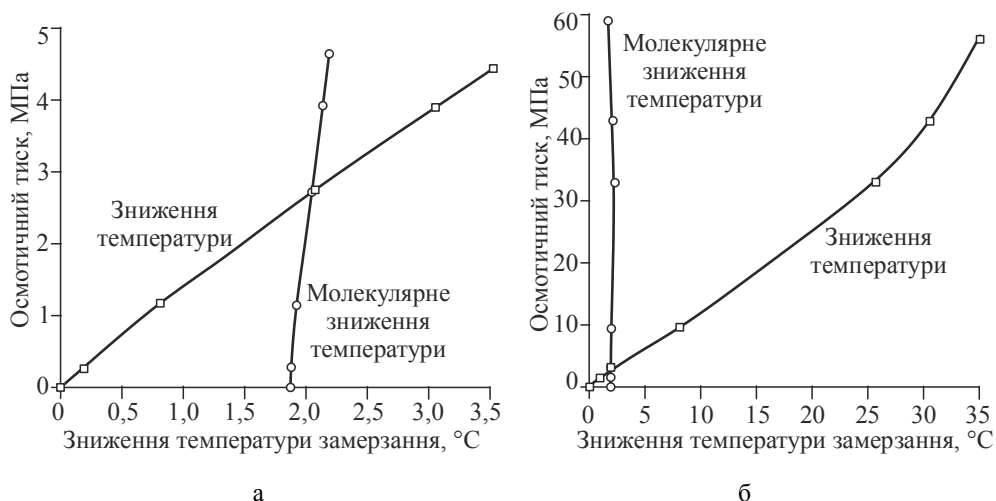


Рис. 3. Графічні залежності колігативних зв'язків між осмотичними тисками і зниженням температури замерзання розчинів: а) тростинного цукру; б) етилового спирту

Висновки

Виконані аналітичні дослідження, що стосуються фізико-хімічних характеристик розчинів речовин, надають можливість стверджувати, що:

1. Закони Рауля і Вант-Гоффа відносяться до закономірностей зі спільним фізико-хімічним підґрунтям з різними формами відображення й умовним поділом об'єктів досліджень на вологі середовища і, власне, розчини.

2. Спільність фізико-хімічного підґрунтя названих законів поєднує їх у можливостях застосування щодо розчинів неорганічних і органічних речовин на рівні поняття їхніх колігативних властивостей.

3. Колігативні властивості розчинів визначаються їх моляльними концентраціями. Це означає, що показники активності води, осмотичних тисків і температурних депресій залежать від концентрацій розчинених речовин і їх молекулярних мас, а також те, що в процесах деструкції складних хімічних і органічних речовин в розчинах і при утворенні речовин меншої молекулярної маси осмотичні тиски розчинів зростають.

4. Збільшення осмотичних тисків у процесах зброджування цукровмістких середовищ в кінцевому результаті призводить до бактеріостатичних ефектів і припинення біохімічних перетворень, що вважається важливим недоліком бродильних технологій. Можливість безперервного контролю за динамікою зміни осмотичних тисків і розширення меж їх допустимих значень є актуальним завданням їх реалізації. Визначені закономірності щодо взаємозв'язків між колігативними властивостями розчинів вказують на перспективи їх прикладного застосування.

Література

1. *Buera P., Charle G.* Water activity, glass transition and microbial stability in concentrated/cemimoist food systems // *G. Food Sci.* — 1994. — № 59. — Р. 921—927.

2. *Персианова Н.П.* Микробиологія консервування пищевих продуктів / Н.П. Персианова, Л.Н. Герасименко, Л.А. Стоянова. — Одеса : Внешрекламсервис, 2009. — 310 с.

3. *Шевченко О.Ю.* Наукові основи і апаратурне оформлення процесів довгострокового зберігання продукції: автореф. дис. ... д-ра техн. наук: спец. 05.18.12 «Процеси та обладнання харчових, мікробіологічних та фармацевтичних виробництв» / Шевченко Олександр Юхимович; НУХТ. — Київ, 2006. — 43 с.

4. *Шиян П.Л.* Інноваційні технології спиртової промисловості. Теорія і практика / П.Л. Шиян, В.В. Сосницький, С.Т. Олійничук. — Київ : «Асканія», 2009. — 424 с.

5. *Леус Р.М.* Удосконалення процесів стабілізації продукції харчових виробництв: автореф. дис. ... к-та техн. наук: спец. 05.18.12 «Процеси та обладнання харчових, мікробіологічних та фармацевтичних виробництв» / Леус Руслан Миколайович; НУХТ. — Київ, 2013. — 22 с.

КОЛЛИГАТИВНЫЕ СВОЙСТВА КУЛЬТУРАЛЬНЫХ СРЕД

А.Е. Шевченко, А.И. Соколенко, К.В. Васильковский, И.Н. Винниченко
Национальный университет пищевых технологий

В статье приведены результаты аналитических исследований коллигативных свойств растворов, которые сочетают в себе показатели активности воды, осмотических давлений и температурных депрессий. Исследования выполнены

в интересах углубления информации относительно технологий сбраживания сахаросодержащих сред и накопления в них этилового спирта. Показаны аналитические связи между коллигативными свойствами растворов на основе обобщения экспериментальных данных и расчетов в соответствии с законами Рауля и Вант-Гоффа и единство их физической основы. На этом основании делается вывод о необратимости роста осмотического давления в растворах с биохимическими превращениями, в которых имеют место трансформации органических веществ с уменьшением их молекулярных масс.

Ключевые слова: *активность воды, осмотические давления, температурные депрессии, коллигативные свойства, раствор, законы.*