

Действие неэлектролита на структуру воды в сахарном растворе

Е.В. ПОДОБИЙ, О.Н. МИРОШНИКОВ, Л.Д. БОБРОВНИК
Украинский государственный университет пищевых технологий
В.А. МИХАЙЛИК
Институт технической теплофизики НАН Украины

Свойства водных растворов сахарозы имеют не только фундаментальный, но и значительный прикладной интерес с точки зрения повышения эффективности технологии получения сахара.

В водно-сахарозной системе возникают водородные связи между молекулами воды, молекулами сахарозы, молекулами воды и сахарозы.

Механизм гидратации неэлектролитов и структура соединений, образованных ими, основаны на представлениях о водородных связях, которые образуются между гидрофильными полярными группами молекул растворенного вещества и молекулами воды, а также донорно-акцепторными взаимодействиями.

Действие небольших добавок неэлектролитов на структуру воды всегда складывается из стабилизации и разрушения. В первом случае молекулы неэлектролита, попадая в пустоты ажурной структуры, затрудняют трансляционное движение молекул воды и возникает эффект препятствия [1, 2]. Разрушение структуры воды обусловлено несоответствием формы и размеров посторонних молекул ее пустотам, а также различием взаимодействий молекул воды с молекулами добавки и молекулами воды между собой. Разрушение структуры ведет к разупорядочиванию.

По мнению исследователей [3] упорядочивание воды при добавлении неэлектролитов осуществляется не только за счет гидрофильных взаимодействий в ней, но и за счет гидрофобной гидратации неполярных групп молекул неэлектролитов. Считается, что один из самых сильных гидрофобных стабилизаторов структуры воды — трет-бутанол. Структурирующая и деструктурирующая воду активность добавок различных неэлектролитов будет определяться соотношением их гидрофобных и гидрофильных свойств.

Влияние молекул растворенного вещества на структуру воды складывается из изменений, отвечающих процессу образования в растворах гидратов («эффект ближней гидратации»), и изменений, обусловленных смещением структурного равновесия в свободной воде («эффект дальней гидратации») [3].

Учитывая, что многие исследователи указывали на преобладающее действие воды в процессах мелассообразования [4, 5], а также факты дей-

ствия малых количеств добавок на структуру воды [2], мы изучали влияние трет-бутанола на состояние гидратной воды.

Использование в качестве добавки трет-бутанола обусловлено предварительными спектроскопическими исследованиями растворов сахарозы с добавками спирта [6], подтверждающими структурирующее действие спирта.

Для обоснования действия трет-бутанола были проведены калориметрические исследования влияния спирта на состояние гидратационной воды в сахарных растворах. Также определяли плотность растворов сахарозы с добавкой различного количества трет-бутанола, чтобы установить влияние спирта на структуру сахарного раствора.

В качестве модели выбрали трехкомпонентную систему (сахароза—вода—трет-бутанол). Использовали сахарозу марки х.ч., бидистиллят, а также трет-бутанол (ТУ6-09-1566-64). С помощью метода низкотемпературной сканирующей калориметрии (ДСК) мы определяли в системах свободную и связанную воды. Принцип метода заключается в том, что вода, связанная с активными центрами субстрата, не претерпевает фазового перехода первого рода ниже 273 К из-за отличия ее физико-химических свойств в связанном состоянии.

Методика измерений следующая. Готовили 50% растворы сахарозы и добавляли трет-бутанол в количестве 0,1—2% к общей массе раствора. Отбирали небольшое количество раствора, герметически закрывали в специальном алюминиевом контейнере, устанавливали его в измерительный блок калориметра ДСК-2М и с помощью жидкого азота охлаждали со скоростью 32 К/мин до 173 К. С помощью самописца записывали ДСК-кривые (рис. 1). Площадь, заключенная между кривой плавления и базовой линией, пропорциональна тепловому эффекту наблюдаемого фазового перехода. Его значение определяли на основании градуировочных данных, полученных при использовании в качестве эталонного вещества дистиллированной воды двойной перегонки, и измерения соответствующей площади методом взвешивания. Полученную информацию обрабатывали согласно методике [7].

Массу связанной воды вычисляли как разность между общим содержанием воды в образце и мас-

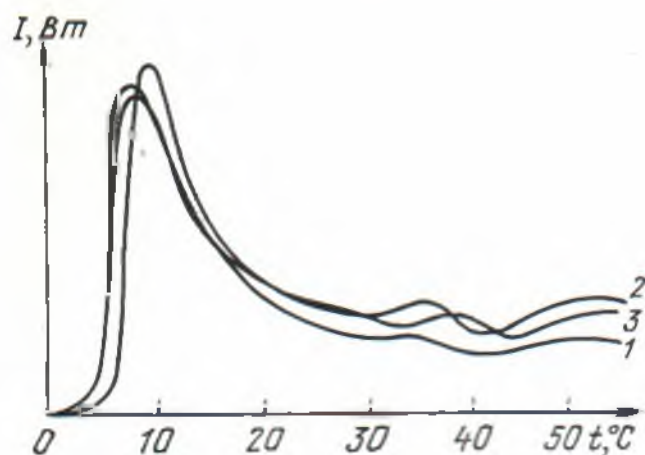


Рис. 1. ДСК-кривые нагревания 50% водных растворов сахарозы: 1 — чистый раствор сахарозы; 2 и 3 — с добавкой трет-бутанола в количестве 0,2 и 2% к массе раствора

сой замерзающей воды. Общее количество воды в исследуемом растворе определяли после окончания калориметрических измерений методом высушивания в вакуумном шкафу до постоянной массы, предварительно разгерметизировав контейнер с образцом.

Плотность измеряли пикнометрически, поскольку этот метод самый точный. Использовали пикнометры для густых продуктов. Модельные растворы были приготовлены как и для калориметрических исследований. Плотность определяли по методике [8], используя формулу Кольрауша в виде уравнения:

$$d_4' = m/W(Q - \lambda) + \lambda,$$

где d_4' — плотность раствора, отнесена к плотности воды при температуре 4 °C в вакууме; m — масса ра-

створа па воздухе; W — масса воды в том же объеме и при той же температуре, при которой проводили исследования; Q — плотность воды при температуре взвешивания; λ — плотность воздуха (0,0012).

Плотность воды брали из таблицы [8]. Результаты исследований плотности растворов представлены на рисунке 2.

Полученные ДСК — кривые (см. рис. 1) представляют сложные физико-химические изменения, происходящие в исследуемой системе под действием низких температур. Только плавление кристаллов льда можно отнести к равновесным фазовым переходам. Другие наблюдаемые явления отображают метастабильное состояние растворов.

Анализ ДСК-кривых показывает, что максимумы пиков плавления воды в растворах с разным количеством трет-бутанола смещаются в сторону низких температур с увеличением концентрации спирта. А это свидетельствует о послаблении водородных связей в системе сахароза—вода—трет-бутанол, что в свою очередь ведет к разрыхлению структуры раствора.

Как свидетельствуют результаты калориметрических исследований (табл.), с увеличением концентрации трет-бутанола в исследуемых системах на отрезке до 0,2% наблюдается уменьшение доли связанной воды по отношению к общему ее количеству, а при дальнейшем повышении концентрации спирта доля незамерзающей воды увеличивается. Такой характер зависимости отображает сложные физико-химические взаимодействия между компонентами раствора, которые приводят к изменению количества, и, наверное, и качества водородных связей в системе сахароза—вода—трет-бутанол.

Пикнометрические исследования показывают (см. рис. 2), что при добавке трет-бутанола в количестве 0,1–0,2% плотность сахарного раствора уменьшается, а при повышении концентрации стабилизатора — увеличивается. Это свидетельствует о структурных изменениях в системе. При не-

Результаты калориметрических исследований гидратационной воды

Концентрация трет-бутанола, % к массе раствора	Масса, мг				Среднее содержание незамерзающей воды, % массы общей воды
	раствора в контейнере	сухих веществ	замерзающей воды	незамерзающей воды	
0	17,32	8,86	4,32	4,14	48,9
0,1	11,41	5,89	3,05	2,68	48,6
	16,11	8,23	4,04	3,84	
0,2	16,67	8,45	3,95	3,70	47,8
	16,16	8,20	4,22	3,74	
0,5	13,63	6,94	3,43	3,92	50,1
	16,54	8,43	4,14	3,91	
1,0	14,66	7,38	3,57	3,65	50,7
	17,20	8,63	4,24	4,33	
2,0	16,17	8,06	3,91	4,31	53,1
	16,34	8,13	4,00	4,21	

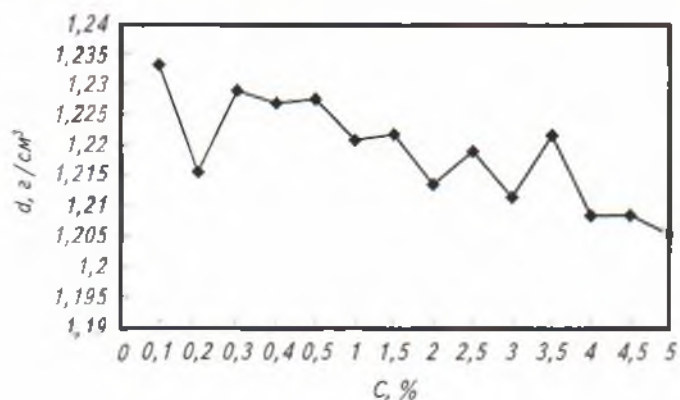


Рис. 2. Зависимость плотности сахарного раствора от концентрации спирта

большом количестве (до 0,2%) добавки трет-бутанола плотность раствора уменьшается, что говорит о разрушении структуры воды. Увеличение плотности при повышении концентрации спирта указывает на стабилизацию структуры воды.

Таким образом, исследования влияния трет-бутанола на структуру сахарного раствора позволяют сделать следующие выводы. Во-первых, небольшие добавки трет-бутанола (до 0,2%) разрушают структуру воды. Во-вторых, увеличение концентрации спирта ведет к стабилизации структуры воды. Исследования подтверждают высаливающее действие трет-бутанола при малых концентрациях, которое принято объяснять гидратацией, благодаря чему уменьшается количество «свободной» воды, способной к растворению сахарозы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Рязанов М.А. К молекулярной теории влияния растворенных молекул на структуру воды в области дальней гидратации//Журнал физ. хим., 1979, т. LIII, № 2.
2. Самойлов О.Я., Ястремский П.С., Гончаров В.С. К исследованию действия малых добавок неэлектролита на структуру воды//Журнал структ. химии, 1976, т. 17, № 5.
3. Билобров В.М. Водородная связь. Межмолекулярные взаимодействия. — Киев: Наукова думка, 1993.
4. Силина Н.П. Роль воды в мелассообразовании//Сахарная промышленность, 1967, № 1.
5. Хвалковский Т.П. Вода — основной мелассообразователь//Сахарная свекла: производство и переработка, 1988, № 4.
6. Bobrivnyk L.D., Klimovich V.M., Myrshnikov O.M. and Podohiy O.V. Spectroscopical study of some inorganic and organic substances on the character of hydration in sucrose solution//Proceeding of 25-th General Assembly C.I.T.S. — Antwerp., Belgium, 24—29 May 1999.
7. Михайлик В.А., Давыдова Е.О., Манк В.В. Исследование гидратации сахарозы методом низкотемпературной сканирующей калориметрии//Термодинамика органических соединений. — Горький, 1989.
8. Герасименко О.А., Хвалковский Т.П. Методи аналізу і контролю у виробництві цукру. — Київ: Вища школа, 1992.