

ВЯЗКОСТЬ ФРУКТОЗОСОДЕРЖАЩИХ РАСТВОРОВ

В. В. Котов, К. К. Полянский, Е. С. Гасанова

Воронежский государственный аграрный университет им. К. Д. Глинки

Поступила в редакцию 10.07.08 г.

Аннотация. Исследовано влияние концентрации и температуры на вязкость фруктозо-глюкозных сиропов, полученных из топинамбура. Выявлены повышенные значения вязкости сиропов по сравнению с модельными растворами при варьировании концентраций от 2,5 до 40% и температуры от 293 до 323 К. С использованием уравнения Андраде и Эйринга рассчитаны значения энтальпии, свободной энергии и энтропии активации вязкого течения модельных растворов. Выявлен минимум на концентрационной зависимости вязкости растворов, связанный с таутомерными превращениями фруктозы.

Ключевые слова: вязкость, фруктозо-глюкозный сироп, топинамбур, фруктоза, свободная энергия, энтальпия.

Abstract. The research on influence of concentration and temperature on the viscosity of fructose-glucose syrups of topinambur has been carried out. The increased syrup viscosity marks in comparison with standardized test solution under the conditions of the variation of concentrations from 2.5 % to 40 % and the temperature from 293 to 323 K have been found out. The values of enthalpy, available energy and entropy of the activation of standardized test solutions' viscous flow had been calculated using the Andrade-Airing equation. The minimum on concentration dependence of the solutions' viscosity connected with tautomeric transformation of fructose has been brought out.

Keywords: viscosity, fructose-glucose syrup, topinambur, fructose, available energy, enthalpy.

В последнее время в пищевой промышленности широкое применение находят различные подсластители, выделяемые из нетрадиционного растительного сырья — стевии, цикория, топинамбура и др. [1]. Одним из таких веществ является фруктоза, образующаяся при кислотном гидролизе содержащегося в сырье полимера — инулина, количество остатков фруктофуранозы в котором составляет более 90%. Преимущества фруктозы перед традиционным подсластителем — сахарозой, заключаются, во-первых, в повышенном индексе сладости 1,7 (у сахарозы 1,0), а во-вторых, в безвредности для организма человека, что позволяет использовать ее в рецептуре продуктов лечебно-профилактического питания [2].

Использование фруктозосодержащих растворов в пищевой технологии требует знания их качественного и количественного состава, а также коллоидно-химических свойств, важнейшим из которых является вязкость. Информация о концентрационных и температурных зависимостях вязкости фруктозосодержащих растворов позволяет определять оптимальные условия их смешения с основой пищевого продукта.

Следует сказать, что вязкость воды и водных растворов электролитов достаточно хорошо ис-

следована [3], однако аналогичных данных для растворов неэлектролитов, в частности углеводов, явно недостаточно. Поэтому целью данной работы было выявление влияния различных факторов на вязкость модельных, а также полученных из топинамбура фруктозосодержащих растворов. Кроме того, нами поставлена задача выявления физико-химических особенностей вязкого течения этих растворов.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектами исследования были модельные растворы, содержащие фруктозу и глюкозу в мольном соотношении 20 : 1 (ФГ), а также полученный из топинамбура лимоннокислым гидролизом инулина при 343 К в течение 2 часов фруктозо-глюкозный сироп (ФГС ТПБ) с концентрацией сухих веществ 70%.

При проведении вискозиметрических исследований использовались растворы с концентрацией сухого вещества от 2,5 до 40%. Вязкость растворов определялась методом падающего шарика на вискозиметре Геплера, снабженном рубашкой, через которую для создания изотермических условий циркулировала вода, подаваемая из ультратермостата. Измерения проводились в интервале температур 293—323 К. Параллельно при заданной температуре ареометром определялась плотность

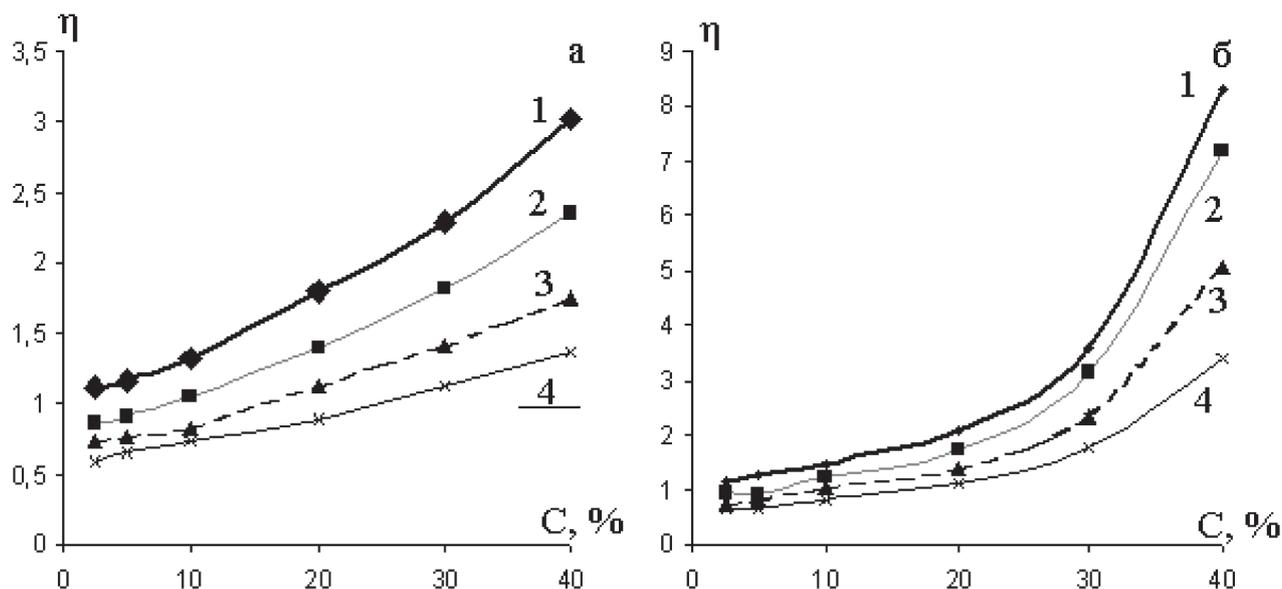


Рис. 1. Зависимость динамической вязкости растворов (η) от концентрации (C): а — ФГ; б — ФГС ТПБ; 1 — 20 °С; 2 — 30 °С; 3 — 40 °С; 4 — 50 °С

растворов. Расчет динамической вязкости η растворов проводился по уравнению:

$$\eta = \eta_0 \frac{\tau \rho_0}{\tau_0 \rho} \quad (1),$$

где — соответственно τ и τ_0 — время падения шарика в растворе и воде, ρ и ρ_0 — плотность раствора и воды, η_0 — динамическая вязкость воды при температуре опыта. Физические константы брались из [4].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показаны концентрационные зависимости динамической вязкости фруктозо-глюкозных сиропов и модельных растворов при различной

температуре. С повышением концентрации растворов их вязкость возрастает, причем большие ее абсолютные значения характерны для ФГС ТПБ. Это, по-видимому, связано с тем, что при получении сиропа гидролиз инулина проходит не полностью и в гидролизате содержится некоторое количество фруктозанов. Кроме того, в исходном сырье присутствуют сопутствующие высокомолекулярные соединения, в частности, белки, также способствующие повышению вязкости.

Математическая обработка полученных данных показала, что концентрационные зависимости динамической вязкости достаточно достоверно описываются экспоненциальными уравнениями (табл. 1).

Таблица 1

Корреляция связи динамической вязкости (η) с концентрацией раствора (C)

Раствор	Температура, К	Корреляционное уравнение	Коэффициент корреляции
ФГС ТПБ	293	$\ln \eta = -0,0756 + 0,0500C$	0,98
	303	$\ln \eta = -0,3459 + 0,0537C$	0,98
	313	$\ln \eta = -0,4830 + 0,0486C$	0,99
	323	$\ln \eta = -0,6476 + 0,0435C$	0,99
ФГ	293	$\ln \eta = +0,0273 + 0,0270C$	1,00
	303	$\ln \eta = -0,2184 + 0,0271C$	1,00
	313	$\ln \eta = -0,3857 + 0,0240C$	1,00
	323	$\ln \eta = -0,5452 + 0,0218C$	1,00

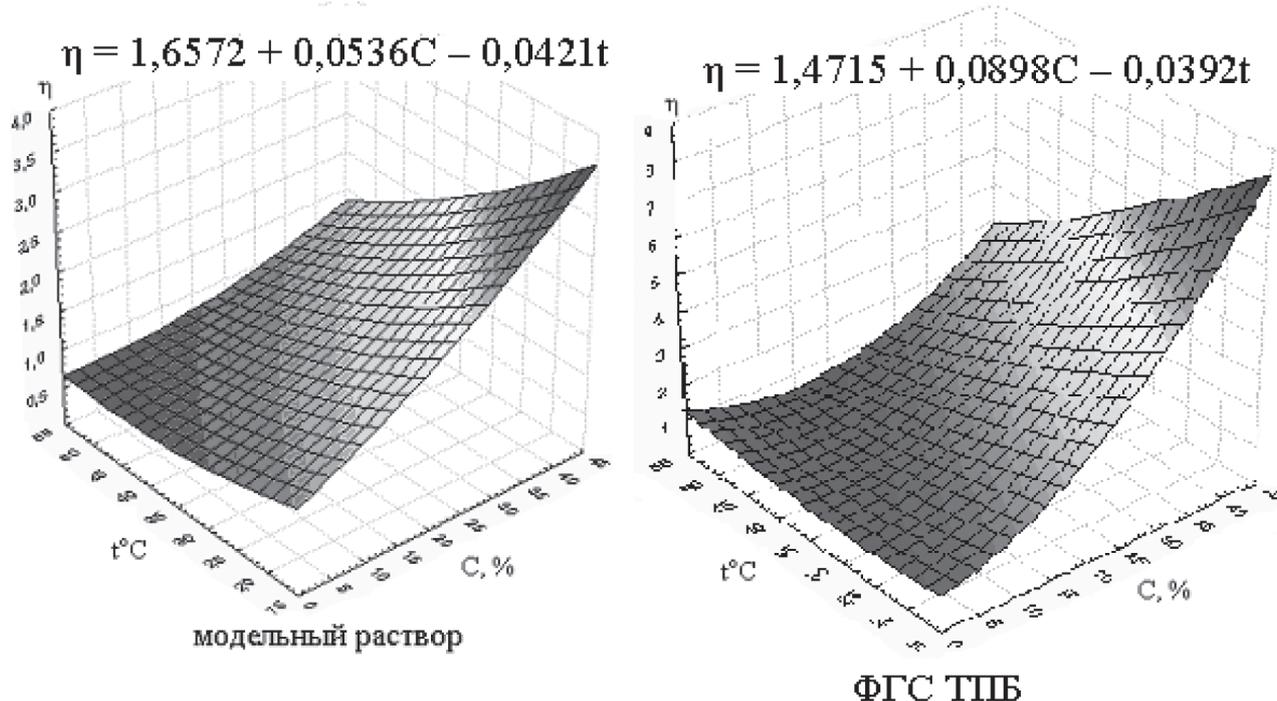


Рис. 2. Зависимость динамической вязкости растворов от концентрации и температуры

Полученные результаты могут быть использованы для расчета динамической вязкости растворов в достаточно широком интервале концентраций и температур. При этом представляет интерес выявить степень влияния каждого из этих факторов на вязкость. Обработкой полученных данных в среде STATISTICA 6.0 были получены уравнения регрессии, коэффициенты которых отражают вклад каждого из факторов в величину вязкости. Уравнения и графические зависимости приведены на рис. 2.

Из уравнений регрессии следует, что положительные значения коэффициентов при концентрации растворов способствуют увеличению вязкости, а отрицательные при температуре ее снижению. При этом более значимым фактором является концентрация растворов.

Результаты влияния на вязкость температуры использованы для расчета кинетических характеристик процесса вязкого течения растворов. Известно, что температурная зависимость вязкости может быть описана уравнением Андраде [3], аналогичным уравнению Аррениуса:

$$\ln \eta = A + \frac{\Delta H^\ddagger}{RT} \quad (2)$$

где ΔH^\ddagger — энтальпия активации вязкого течения, A — постоянная, R — универсальная газовая постоянная, T — абсолютная температура.

На рис. 3 показаны зависимости вязкости растворов от величины, обратной температуре. Зависимости имеют линейный вид с высокими коэффициентами корреляции (0,97—1,00). Аналогичные зависимости для других концентраций были также линейными. Рассчитанные из полученных данных значения ΔH^\ddagger показаны в табл. 2.

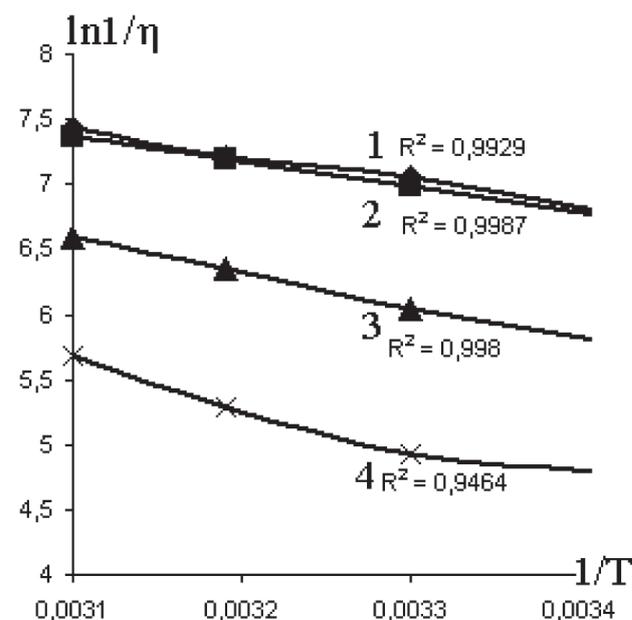


Рис. 3. Зависимости вязкости растворов (η) от величины, обратной температуре ($1/T$): 1 — ФГ, $C = 2,5\%$; 2 — ФГС, $C = 2,5\%$; 3 — ФГС ТПБ, $C = 40\%$; 4 — ФГ, $C = 40\%$

Энтальпии активации (ΔH^\ddagger , кДж/моль) вязкого течения растворов

Раствор	ΔH^\ddagger при концентрации, %					
	2,5	5,0	10,0	20,0	30,0	40,0
ФГС ТПБ	16,2	16,7	16,1	16,9	19,6	24,1
ФГ	16,3	15,1	16,3	18,4	19,0	21,3

Значения энтальпий активации вязкого течения при низких концентрациях растворов близки к известным [3], однако с повышением концентрации они увеличиваются, причем сильнее для ФГС ТПБ по сравнению с модельными растворами. Это указывает на возможные изменения механизма вязкого течения в растворах высоких концентраций.

По общепринятым представлениям элементарный процесс вязкого течения заключается в образовании в жидкости вакансии и перескока молекулы жидкости в эту вакансию. Эйринг [3] предположил, что этот акт требует преодоления энергетического барьера между двумя соседними положениями аналогично тому, как это проявляется в химических реакциях. На основании этого вязкость можно рассматривать на основе теории абсолютных скоростей реакций с соответствующими изменениями. Согласно теории Эйринга вязкость жидкостей описывается уравнением:

$$\eta = \frac{hN}{V} \cdot \exp\left(\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}\right) \quad (3)$$

где h — постоянная Планка, N — число Авогадро, V — мольный объем жидкости, ΔG^\ddagger — свободная энергия активации вязкого течения.

Величина ΔG^\ddagger для чистой воды может быть рассчитана из экспериментальных и табличных данных. Однако в случае растворов достаточно неопределенной является величина мольного объема. В разбавленных растворах он мало отличается от мольного объема растворителя, но в концентрированных эти различия достаточно существенны. Имея в виду, что образование вакансий и перескок молекул проходит в массе растворителя, нами величина мольного объема была скорректирована вычитанием из общего объема раствора объема, занимаемого молекулами растворенного вещества. Следует сказать, что подобное допущение возможно только для модельных растворов, а для растворов ФГС ТПБ не корректно из-за неопределенности их состава. По экспериментальным значениям вязкости с учетом корректировки моль-

ных объемов по уравнению (5) были рассчитаны величины ΔG^\ddagger . Далее из уравнения

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger \quad (4)$$

была рассчитана энтропия активации ΔS^\ddagger , а затем отношение числа состояний активированного комплекса W^\ddagger к числу состояний до активации W по формуле

$$\exp\left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right) = \frac{W^\ddagger}{W} \quad (5)$$

Это отношение определяет вероятность перераспределения энергии по степеням свободы, при котором может быть преодолен активационный барьер. Данные расчета показаны в табл. 3.

Из данных таблицы 3 следует, что энтропия активации вязкого течения растворов положительна, возрастает с повышением концентрации и практически не зависит от температуры. При этом отношение W^\ddagger/W возрастает, начиная с 20%-ной и особенно резко при 40%-ной концентрации раствора.

Для образования активированного комплекса необходим разрыв некоторого числа водородных связей, что должно приводить к меньшей упорядоченности системы, а энтропия активированного состояния должна быть существенно выше исходного. Если в разбавленных растворах такой процесс проходит в массе растворителя, то в более концентрированных активированный комплекс, возможно, образуется и с участием водородных связей между молекулами фруктозы и воды. Большие значения энтальпии активации (табл. 3) частично компенсируются большим изменением энтропийного фактора, в результате чего свободные энергии активации изменяются не очень сильно, что соответствует известным данным [3] и характерно для ассоциированных жидкостей. Следует, однако, отметить, что ΔG^\ddagger с повышением температуры несколько снижается при всех концентрациях, что указывает на сдвиг процесса в сторону самопроизвольного его протекания. Следует отметить также аномальные, относительно низкие, величины энтальпии (табл. 2) и энтропии активации (табл. 3)

при 5%-ной концентрации раствора. Известно, что в сильно разбавленных растворах молекулы фруктозы находятся в открытой форме, а в более концентрированных переходят в циклическую, которая согласно данным [5] преобладает, начиная с концентрации в несколько процентов. По-видимому, присутствие в растворе цепной формы фруктозы вызывает энергетические затруднения при образовании вакансии, а следовательно, относительное более высокую величину и меньшую упорядоченность системы. Минимумы ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger , W^\ddagger/W при 5% связаны с образованием более компактных циклических форм фруктозы, а повышение ее концентрации снова приводит к росту этих величин.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Подпоронова Г.К. Подсластители и сахарозаменители: технология получения стевииол-гликозидов / Г. К. Подпоронова, Н.Д. Верзилина, К.К. Полянский. — Воронеж: ФГОУ ВПО ВГАУ, 2006. — 155 с.
2. Полянский К.К. Топинамбур: перспективы использования в молочной промышленности / К.К. Полянский, Н.С. Родионова, Л.Э. Глаголева. — Воронеж: Изд-во ВГУ, 1999. — 104 с.
3. Эрдеи-Груз Т. Явления переноса в вязких растворах. — М., Мир. — 1976. — 596 с.
4. Перельман В.И. Краткий справочник химика. — М., Колос. — 1964. — 622 с.
5. Грандберг И.И. Органическая химия. — М., Высшая школа. — 1987. — 480 с.

Таблица 3

Характеристики процесса вязкого течения фруктозо-глюкозных растворов

Температура, К	Концентрация, %	ΔG^\ddagger , кДж/моль	ΔS^\ddagger , кДж/моль	W^\ddagger/W
293	2,5	9,5	23,2	16
	5,0	9,6	18,8	10
	10,0	9,8	22,2	14
	20,0	10,3	27,6	28
	30,0	10,7	28,3	30
	40,0	11,2	34,5	63
303	2,5	9,2	23,4	17
	5,0	9,3	19,1	10
	10,0	9,6	22,1	14
	20,0	10,1	27,4	27
	30,0	10,5	28,1	29
	40,0	11,0	34,0	60
313	2,5	9,0	23,3	16
	5,0	9,1	19,2	10
	10,0	9,1	23,0	16
	20,0	9,7	27,8	28
	30,0	10,0	28,8	32
	40,0	10,3	35,1	68
323	2,5	8,8	23,2	16
	5,0	9,0	18,9	10
	10,0	9,1	22,3	15
	20,0	9,4	27,9	29
	30,0	9,7	28,8	32
	40,0	10,0	35,0	67

Котов Владимир Васильевич — доктор химических наук, профессор кафедры химии ВГАУ; тел.: (4732) 537678

Полянский Константин Константинович — доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Процессы и аппараты пищевых производств» ВГАУ; тел.: (4732) 537678

Гасанова Елена Сергеевна — кандидат сельскохозяйственных наук, старший преподаватель кафедры химии ВГАУ; тел.: (4732) 537678, e-mail: upravlenieopm@mail.ru

Kotov Vladimir V. — doctor of Chemistry, Professor of the Chair of Chemistry of VSAU; tel.: (4732) 537678

Polyanskiy Konstantin K. — doctor of Engineering Science, Professor, Chairman of the Chair of “Processes and Machines of Food Production” of VSAU; tel.: (4732) 537678

Gasanova Elena S. — Candidate of Agricultural Science, Senior lecturer of the Chair of Chemistry of VSAU; tel.: (4732) 537678, e-mail: upravlenieopm@mail.ru