

УДК 663.1, 663.5

FEATURES OF TRANSFORMATION OF MATERIAL AND ENERGY FLOWS IN FERMENTATION MEDIA

O. Shevchenko, I. Vinnichenko, O. Stepanets, O. Boiko

National University of Food Technologies

Key words:

*Environment of mass
and energy transfer
Bacteria
Process
Transformation
Anaerobic technology
Entropy
Thermodynamics*

Article history:

Received 17.03.2017
Received in revised form
04.04.2017
Accepted 19.04.2017

Corresponding author:

O. Shevchenko

E-mail:

npnuht@ukr.net

ABSTRACT

The analysis of transformation characteristics of material flows in the environment of fermentation productions has been performed, including the analysis of chemical, biochemical and microbiological processes and their energetic support. The conclusion about changes in the level of disorder in a system of anaerobic processes has been made and their role in the concept of entropy has been determined. Assessing the level of the system, it is proposed to consider the material flows as two subsystem components of the liquid medium and microorganisms as an equivalent of the thermodynamic concept of entropy. It is shown that the coexistence of the first and second subsystem is an incomplete circulation of organic matter.

ОСОБЛИВОСТІ ТРАНСФОРМАЦІЙ МАТЕРІАЛЬНИХ І ЕНЕРГЕТИЧНИХ ПОТОКІВ У БРОДИЛЬНИХ СЕРЕДОВИЩАХ

О.Ю. Шевченко, І.М. Вінніченко, О.І. Степанець, О.О. Бойко

Національний університет харчових технологій

У статті виконано аналіз особливостей трансформацій матеріальних потоків у середовищах бродильних виробництв у сукупності хімічних, біохімічних і мікробіологічних процесів та їх енергетичне супроводження. Зроблено висновок про зміни рівня неупорядкованості системи в анаеробних процесах і можливість використання щодо них поняття ентропії. Запропоновано, оцінюючи рівень системи, у формі аналога термодинамічного поняття ентропії розглядати їх складовими двох підсистем як рідинного середовища і мікроорганізмів. Показано, що співіснування першої і другої підсистем є незавершеним колообігом органічних речовин.

Ключові слова: середовище, масо- і енергообміну, мікроорганізми, процес, трансформація, анаеробна технологія, ентропія, термодинаміка.

Постановка проблеми. Перебіги хімічних, біохімічних та мікробіологічних процесів характеризуються наявністю перехідних і усталених режимів, різними параметрами швидкостей, тисків, температур тощо в умовах ендотермічних або екзотермічних реакцій, змінних концентрацій розчинених речовин і мікроорганізмів. Зміна концентрацій діоксиду вуглецю в зброджуваних середовищах у виробництві пива, спирту, виноградного сусла, шампанського, газованих напоїв, окрім суто фізичних і хімічних проявів, має ознаки енергетичних процесів і змінних термодинамічних параметрів. Процеси бродіння супроводжуються синтезом і накопиченням CO_2 , утворенням диспергованої газової фази, нарощуванням потенціальної енергії газорідних середовищ і збільшенням кінетичної енергії циркуляційних контурів [1; 2]. Випадковим або спеціальним зниженням тиску середовища переводять у нестабільний стан з подальшим перебігом до нового рівноважного стану. Окрім того, планова трансформація бродіння супроводжується цільовими перетвореннями в дифузії й термодинамічних змінах.

Перебіг будь-якого процесу потребує матеріального й енергетичного забезпечення і супроводжується певними рівнями енергетичних витрат. Компенсація останніх здійснюється за рахунок обмеження внутрішнього потенціалу середовищ або за рахунок притоку енергії ззовні. В технологіях аеробного і анаеробного бродіння використовуються потенціали хімічної енергії цукрів. Коефіцієнти корисної дії таких біохімічних перетворень залежать від глибини перетворень вхідних речовин і узагальнюються змінами ентропій.

Мета дослідження: оцінити доцільність і глибину біохімічних перетворень та їх енергетичних наслідків у технологіях аеробного та анаеробного зброджування цукровмісних середовищ.

Методика дослідження передбачає поглиблений аналіз масо- і енергообміну в газорідних культуральних середовищах бродильних технологій і узагальнення з використанням положень термодинаміки.

Виклад основних результатів дослідження. Відомо, що дифузія або пасивний транспорт відбувається за наявності градієнтів концентрації, які протікають самоплинно (без витрат енергії) доти, доки концентрації не зрівняються і сумарний потік не дорівнюватиме нулю [3]. Проте щодо живих клітин таке вирівнювання може і не відбутися, якщо речовини безперервно синтезуються або, навпаки, втрачаються в хімічних реакціях у якійсь частині простору.

Дифузія в культуральних середовищах є кількоступеневою і стосується рідинної та газової фаз, поверхонь їх поділу та поверхонь поділу рідинної фази і клітин мікроорганізмів на рівнях зустрічних потоків. Ще більший рівень складності стосується ендогенних процесів у клітинах. Очевидно, що в таких середовищах має місце суміщення різноспрямованих і, одночасно, одномірних випадків у двокомпонентних системах.

Для біологічних систем характерним є існування зустрічних матеріальних і теплових процесів, в описі яких використовуються положення лінійної нерівноважної термодинаміки.

Відомо, що критеріями здатності системи здійснити те чи інше перетворення термодинамічної системи є знак прирощення термодинамічного по-

тенціалу. Біоенергетичні потенціали, як правило, характеризуються змінами потенціалу Гіббса ΔG . При $\Delta G < 0$ процес відбувається самоплинно з виділенням енергії, оскільки енергія кінцевого стану менша за енергію початкового. Зміни в системі триватимуть доти, доки потенціал Гіббса не досягне мінімального значення [4].

Зміна вільної енергії залежить від умов перебігу процесу (температури, тиску, pH, концентрації реагуючих розчинених речовин тощо), а тому введено поняття зміни стандартної вільної енергії хімічної реакції ΔG° , тобто зміна вільної енергії хімічної системи, кожен з реагентів у якій вступає у хімічну реакцію в концентрації 1 моль/л у стандартних умовах ($p = 101,325$ кПа, $pH = 7,0$, $T = 398$ K). Зміна стандартної вільної енергії пов'язана з константою хімічної рівноваги K :

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K. \quad (1)$$

Для біологічних систем рівноправними є перший закон термодинаміки і закон Гесса і за сталих тисків тепловий ефект біохімічних реакцій визначається зміною ентальпій.

Відповідно до другого закону термодинаміки, зміни ентропії ds більші або дорівнюють сприйнятій системою приведеній елементарній теплоті:

$$ds \geq \frac{\delta Q}{T}. \quad (2)$$

Для ізольованої системи $\delta Q = 0$ другий закон термодинаміки відображується у формі $ds \geq 0$. У рівноважних процесах ентропія залишається незмінною, а у незворотних зростає до максимального значення.

Розвиток біологічних систем відбувається завдяки тому, що вони є відкритими для здійснення енерго- і масообміну із зовнішнім середовищем. Загальні зміни ентропій ds відбуваються як за рахунок виділення теплоти δQ_i за незворотних процесів, так і за рахунок притоку теплоти δQ_e зовні:

$$ds = \frac{\delta Q_e}{T} + \frac{\delta Q_i}{T} = ds_e + ds_i. \quad (3)$$

Диференціювання останньої умови приводить до виду:

$$\frac{ds}{d\tau} = \frac{ds_e}{d\tau} + \frac{ds_i}{d\tau}. \quad (4)$$

За незворотних процесів ентропія зростає і $ds_i/d\tau > 0$, але складова $ds_e/d\tau$ може бути більшою і меншою за нуль. У зв'язку з цим можливі три випадки [3]:

1) $ds/d\tau > 0$, якщо $ds_e/d\tau > 0$, або якщо $ds_e/d\tau < 0$ і

$$\left| \frac{ds_e}{d\tau} \right| < \left| \frac{ds_i}{d\tau} \right|,$$

то цей випадок відповідає патологічному стану речовини;

2) $ds/d\tau < 0$, якщо $ds_e/d\tau < 0$ і $\left| \frac{ds_e}{d\tau} \right| > \left| \frac{ds_i}{d\tau} \right|$ і цей випадок пов'язано з підвищенням рівня організації клітин;

3) $ds/d\tau = 0$, якщо $ds_e/d\tau < 0$ і $\left| \frac{ds_e}{d\tau} \right| = \left| \frac{ds_i}{d\tau} \right|$, то досягається стаціонарний стан системи.

У біологічних і біохімічних процесах синтезу сировини рослинного походження на основі первинних речовин і за рахунок квантів сонячної енергії реалізується ситуація, за якої ентропія народжуваної біологічної системи зменшується з досягненням умови:

$$ds/d\tau < 0. \quad (5)$$

В основу технологій довготривалого зберігання продукції харчових виробництв покладено умови, за яких мікроорганізми, що їх супроводжують, були б знешкоджені або не могли розвиватися, а ферменти були б інактивовані.

При цьому біозу відповідає співвідношення $ds/d\tau > 0$, анабіозу — $ds/d\tau \geq 0$ і абіозу — $ds/d\tau = 0$.

Вказаному переліку принципів біозу, анабіозу і абіозу відповідають швидкості зміни ентропії:

$$ds/d\tau > 0 \text{ або } ds/d\tau = 0. \quad (6)$$

За використання принципів біозу досягається обмеження інтенсивності дихання продукції, випаровування вологи тощо за рахунок режимів складування і зберігання.

Принципу анабіозу відповідає збереження продукції в охолодженому стані за рахунок зменшення швидкостей перебігу процесів обміну і поділу клітин, швидкостей хімічних реакцій, за рахунок збільшення в'язкості цитоплазми клітин та за рахунок утворення льоду і підвищення осмотичного тиску у рідинній фазі.

Таким чином, ознакою процесів синтезу, зберігання і розпаду біологічних систем є термодинамічні перетворення, а знак термодинамічного потенціалу відповідає умовам перебігу процесів. Для характеристики перебігу біоенергетичних процесів застосовується потенціал Гіббса ΔG , оскільки вони в більшості відбуваються за сталих тисків і температур. При цьому

$$dG = dH - Tds, \quad (7)$$

де H — ентальпія і $dH = du + pdv$; u — внутрішня енергія; p — тиск у системі; dv — зміна об'єму системи.

Перехід до сталих температур і об'єму призводить до визначення корисної роботи в системі за рахунок ізохорно-ізотермічного потенціалу або вільної енергії Гельмгольца F :

$$dF = du - Tds. \quad (8)$$

У рівнянні, що стосується потенціалу Гіббса, складова dH визначає зміну потенціальної енергії системи, а складова Tds — ту частину енергії, яка не

може бути використана на здійснення корисної роботи і характеризує незворотність процесу. В реальних незворотних процесах:

$$Tds > \delta Q. \quad (9)$$

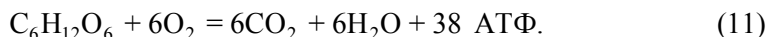
Процеси, що відповідають умовам (7) і (8), завжди спрямовуються на зменшення вільної енергії Гельмгольца і термодинамічного потенціалу Гіббса. Для стану рівноваги досягаються значення:

$$F = F_{\min}; G = G_{\min}. \quad (10)$$

Виконання термодинамічного процесу, за якого $\Delta G > 0$, потребує підведення зовні певної кількості енергії і відповідно до знака ΔG . Розрізняють процеси екзергонічні і ендергонічні.

Звернемося до оцінки енергетичних перетворень у культуральних середовищах бродильних технологій.

Аеробне дихання:



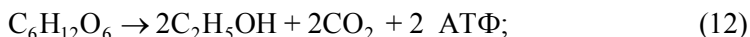
При цьому вільна енергія складає:

$$\Delta G = -2870 \text{ кДж/моль},$$

а ефективність процесу становить:

$$E_{\text{ф.}} = \frac{38 \cdot (-30,5)}{-2870} = 0,4038 = 40,38 \text{ \%}.$$

Анаеробне бродіння:



$$\Delta G = 2870 - 2640 = 230 \text{ кДж/моль}, \quad (13)$$

де 2870 і 2640 кДж/моль — відповідно, енергетичні потенціали глюкози і етилового спирту.

У цьому процесі в розпорядження клітини переходить тільки та енергія, яка збереглася у формі АТФ (за спиртового бродіння — 2 молекули АТФ), а залишок втрачається у вигляді теплової енергії. Це означає, що дріжджові клітини отримують лише $2 \cdot 30,5 = 61$ кДж/моль глюкози, а залишок теплової енергії становить: $230 - 61 = 169$ кДж/моль глюкози.

Ефективність процесу становить:

$$E_{\text{ф.}} = \frac{2 \cdot (-30,5)}{230} = 0,265 = 26,5 \text{ \%}.$$

Молочнокисле бродіння:



$$\Delta G = -150 \text{ кДж/моль}$$

і ефективність процесу складе:

$$E_{\text{ф.}} = \frac{2 \cdot (-30,5)}{-150} = 0,407 = 40,7 \text{ \%}. \quad (15)$$

Кількості енергії, що запасуються у формі АТФ, за аеробного дихання в 19 разів більші, ніж при анаеробному бродінні. Пояснюється це тим, що значна частина енергії залишається «закритою» в етанолі і молочній кислоті. Енергія, що вміщується в етанолі для дріжджів, залишається назавжди недоступною і це означає, що спиртове бродіння із завданням одержання енергії є мало-ефективним і, як мінімум, потребує додаткових надбудов для трансформації низькопотенціальних енергетичних потоків у високопотенціальні. З молочної кислоти значна кількість енергії може бути отримана за наявності кисню в середовищі. За наявності кисню молочна кислота перетворюється в пір-виноградну і повністю окислюється до CO_2 і H_2O з додатковим утворення значної кількості молекул АТФ.

Наведені результати підрахунків ефективності різних процесів і систем не можуть вважатися остаточними, оскільки, по-перше, не враховувалася мета і призначення цих процесів, а отже, з ними безпосередньо не пов'язана і мето-дика оцінки. У зв'язку з цим повернемося до додаткового аналізу розгля-нутих систем.

Так, аеробний процес вирощування біомаси хлібопекарських дріжджів здійснюється на цукровмістких середовищах з відповідним мінеральним забезпеченням і обов'язковою наявністю розчиненого кисню, що в поєднанні із заданими концентраціями цукру та інших сухих речовин забезпечує спрямованість процесу, як аеробного. Це означає можливість забезпечити обмежені і навіть стабілізовані значення осмотичних тисків культуральних середовищ за рахунок безперервного споживання СР і, одночасно, їх притоку. Очевидно, що така стабілізація стосується не лише осмотичного тиску, температури, оптимальних параметрів інших компонентів, а в цілому і всієї первинної системи середовища. наявність безперервної аерації стабілізує не лише наявність розчиненого кисню, а й вилучення компонентів деструкції органічних речовин за життєдіяльності мікроорганізмів. У зв'язку з цим можна стверджувати, що відбулося створення моделі повноцінного колообігу в існу-ванні середовища з показниками $|ds_e/dt| \approx |ds_i/dt|$. Хоча рівняння (11) відо-бражує процес аеробного дихання з відповідними матеріальним і енергетичним балансом, однак воно не відображує змін, які стосуються синтезу біомаси дріжджів. Такому синтезу повинна відповідати умова (5), що дає змогу зробити припущення про можливість окремої оцінки систем культурального середовища і біомаси мікроорганізмів, хоча і загальна їх оцінка є цілком правомірною. Якщо виходити з умови (11), то трансформація кожного моля глюкози з утворенням CO_2 і H_2O супроводжується показником $\Delta G = -2870$ кДж/моль. Оскільки ΔG визначається як зміна вільної енергії, то правомірно записати:

$$\Delta G = Tds, \quad (16)$$

звідси зміна ентропії складе:

$$ds = \frac{\Delta G}{T} = \frac{2870}{303} = 9,47 \frac{\text{кДж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}. \quad (17)$$

Вказана зміна відбувається в межах певного часу, але подавання з відпо-відним балансом глюкози в середовище це зростання ентропії нівелює.

Накопичення біомаси дріжджів у перехідному процесі від його початку зростає і відповідно до цього процесу синхронізується подавання живильних компонентів до розрахункового значення накопичень, від якого розпочинається плановий відбір середовища з мікроорганізмами.

З умови (17) видно, що зростання температури культивування мікроорганізмів обмежує показник зміни ентропії і, навпаки, зниження значення T призводить до зростання ds . В останньому випадку ускладнюється стабілізація температурних режимів.

Існування мікроорганізмів та їх стан у багатьох випадках визначаються не тільки можливим діапазоном термодинамічних параметрів, а й швидкістю їх зміни. Особливий вплив при цьому має швидкість зміни ентропії.

Інформація про цю величину дає змогу оцінити швидкість дисипації різних видів енергії, що можуть бути перетворені в роботу або теплову енергію, за рахунок яких за сталої температури виконання роботи неможливе.

Швидкість зростання ентропії в самоплинних незворотних процесах за сталих температур і тисків прямопропорційна швидкості зменшення термодинамічного потенціалу Гіббса:

$$\frac{ds_i}{dt} = -\frac{1}{T} \cdot \frac{dG}{dt} > 0. \quad (18)$$

В анаеробному процесі бродіння зміна ентропії середовища становить:

$$ds = \frac{230}{303} = 0,759 \frac{\text{кДж}}{\text{моль} \cdot \text{К}},$$

а коефіцієнт незворотних втрат визначаємо відношенням зміни вільної енергії до енергетичного потенціалу глюкози:

$$k_{\text{н.в.}} = \frac{\Delta G}{Q_{\text{гл}}} = \frac{230}{2870} = 0,08 = 8\%.$$

Додатково визначаємо ефективність матеріального і енергетичного балансів у формі відповідних коефіцієнтів:

$$\eta_{\text{мат}} = \frac{m_{\text{сп}}}{m_{\text{гл}}} = \frac{92}{180} = 0,51 = 51\%;$$

$$\eta_{\text{ен}} = \frac{E_{\text{сп}}}{E_{\text{гл}}} = \frac{2640}{2870} = 0,92 = 92\%.$$

Енергетичний баланс анаеробного бродіння можна представити такою схемою:

$$\begin{array}{ccc} \frac{2\text{АТФ}}{61 \frac{\text{кДж}}{\text{моль глюкози}}} & \Leftarrow Q_{\text{гл}} = 2870 \frac{\text{кДж}}{\text{моль глюкози}} & \Rightarrow \frac{\text{Енергія дисипації}}{169 \frac{\text{кДж}}{\text{моль глюкози}}} \\ & \Downarrow & \\ & Q_{\text{сп}} = 2640 \frac{\text{кДж}}{\text{моль спирту}} & \end{array}$$

Висновки

Сукупність названих переваг і недоліків технологій, побудованих на основі процесів анаеробного бродіння, в оцінці перспектив їх удосконалення дають змогу зробити такі висновки:

1. Оцінюючи систему «культуральне середовище–дріжджі» як термодинамічну систему, можна прийти до висновку, що збільшення концентрації спирту в середовищі призводить до зростання міри неупорядкованості в ній зі зростаючим опором подальшого синтезу C_2H_5OH . Це дає підставу провести аналогію такого перебігу процесу і результату до термодинамічного поняття ентропії. Енерговитрати у формі зміни вільної енергії підтверджують таку аналогію і незворотність процесу. Важливо підкреслити, що намічене таким чином зростання аналога ентропії відноситься до середовища, але не до мікроорганізмів. Останнє припущення дає змогу зброджувану систему розглядати як дві підсистеми. Першою з них є рідинна фаза з розчиненими речовинами і зростаючою ентропією, яка має контакт з навколишнім середовищем. Друга підсистема представлена сукупністю мікроорганізмів, в якій за рахунок споживання енергії і матерії з першої реалізується синтез мікроорганізмів зі зменшенням ентропії.

2. Співіснування першої і другої підсистем не є завершеним колообігом органічних речовин, оскільки на виході з першої наявний один кінцевий елемент розпаду (це діоксид вуглецю) і органічна речовина з потужним енергетичним потенціалом — C_2H_5OH , кінцева деструкція якого за межами системи повинна завершитися утворення H_2O і CO_2 .

3. Енергоматеріальним виходом другої підсистеми є синтезована біомаса мікроорганізмів, яка може бути використана в рамках природних колообігів.

4. Прикладом організації інтенсивного аеробного бродіння є технології вирощування хлібопекарських дріжджів. За рахунок безперервного притоку води і компонентів живлення й такого ж рівномасового відбору середовища створюються можливості стабілізації системи з обмеженими значеннями осмотичних тисків. Відсутність за аеробного дихання синтезу C_2H_5OH помітно обмежує осмотичні тиски середовищ, який в таких умовах створюється тільки синтезованим діоксидом вуглецю. До того ж кількість останнього в розчиненій формі суттєво обмежується безперервною аерацією та максимально можливим насиченням відповідно до закону Генрі.

5. Штучним обмеженням осмотичних тиски C_2H_5OH у безперервних технологіях анаеробного бродіння могло б бути поєднання цього процесу з безперервним видаленням спирту. До числа можливих вторинних процесів по обмеженню концентрацій спирту можливо віднести перегонку під вакуумом за рахунок теплового потенціалу вільної енергії. Важливо, що за таких умов обмежуються витрати первинних енергоносіїв на брагоперегонних процесах і одночасно зменшуються витрати на стабілізацію температурних режимів бродіння.

Література

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

2. 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.

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

4. Кунце В. Технология солода и пива / В. Кунце. — Санкт-Петербург : Профессия, 2001. — 912 с.

5. Інтенсифікація тепломасообмінних процесів у харчових технологіях : Монографія / А.І. Соколенко, А.А. Мазаракі, О.Ю. Шевченко та ін.; під ред. д-ра техн. наук, проф. А.І. Соколенка. — Київ : 2011. — 536 с.

ОСОБЕННОСТИ ТРАНСФОРМАЦИЙ МАТЕРИАЛЬНЫХ И ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ПОТОКОВ В БРОДИЛЬНЫХ СРЕДАХ

А.Е. Шевченко, И.Н. Винниченко, О.И. Степанец, А.О. Бойко
Национальный университет пищевых технологий

В статье выполнен анализ особенностей трансформации материальных потоков в средах бродительных производств в совокупности химических, биохимических и микробиологических процессов и их энергетического сопровождения. Сделан вывод об изменениях уровня неупорядоченности системы в анаэробных процессах и возможности использования по ним понятия энтропии. Предложено, оценивая уровень системы, в форме аналога термодинамического понятия энтропии рассматривать их составляющими двух подсистем как жидкостной среды и микроорганизмов. Показано, что сосуществование первой и второй подсистем является незавершенным кругооборотом органических веществ.

Ключевые слова: среда, массо- и энергообмен, микроорганизмы, процесс, трансформация, анаэробная технология, энтропия, термодинамика.