

СТЕРЕОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ІНУЛІНІВ

Грушецький Р. І., д.т.н., с.н.с.,

зав. відділу технологій продуктів бродіння,

Інститут продовольчих ресурсів НААН, м.Київ, Україна

ORCID ID: 0000-0002-7832-7578

Грінченко І. Г., к.т.н., с.н.с.,

п.н.с., відділу технологій цукру, цукровмісних продуктів і інгредієнтів,

Інститут продовольчих ресурсів НААН, м.Київ, Україна

ORCID ID: 0000-0002-1513-4015

Хомічак Л. М., д.т.н., проф.,

зав. відділу технологій цукру, цукровмісних продуктів і інгредієнтів,

Інститут продовольчих ресурсів НААН, м.Київ, Україна

ORCID ID: 0000-0001-9003-0315

<https://doi.org/10.31073/foodresources2020-14-06>

В статті приведені дані по розчинності різних видів інулінів, їх здатності до набухання, утворення гелів та просторових структур у вигляді плівок. Визначені розчинності інулінів з різною молекулярною масою у воді. Відзначено той факт, що в холодній воді високомолекулярний інулін практично не розчиняється, проте при взаємодії інуліну з холодною водою відбувається процес набухання полімеру. Встановлено, що різниця міцності гелів зумовлена різницею в молекулярній масі інулінів. Дослідження показали, що для утворення гелів на основі низькомолекулярних інулінів краще підходить «холодний» метод, тоді як для утворення гелів на основі високомолекулярних інулінів потрібно використовувати «гарячий» метод приготування систем інулін-вода. Проведені експерименти показали, що на структуру та міцність гелю впливають: вид фруктану, інтенсивність перемішування, час перемішування, температура та концентрація інуліну. Встановлено, що утворення гелів фруктанів відбувається за першим типом, тобто за рахунок біфілярних спіралей. Цим і пояснюється той факт, що високомолекулярні інуліни мають вищу здатність до утворення гелів ніж низькомолекулярні. На основі проведених досліджень було одержано плівки із рослинних полісахаридів із різним співвідношенням інуліну, пектину і агару. Стосовно технологічних властивостей вищезгаданих плівок встановлено, що вони є пластичними, з низькою гігроскопічністю, але для покращення їх здатності тримати форму і товарного вигляду доцільно застосовувати інші добавки природного походження, такі як віск, яєчний білок, натуральні барвники та інші.

Ключові слова: інулін, високомолекулярний інулін, набухання, полімер, рослинні полісахариди, міцність гелю, просторова будова

STEREOCHEMICAL PROPERTIES OF INULINS

Grushetskiy Roman, D-r of Science,
Senior Reasercher, Head of Fermentation Products Technology Department,
Institute of Food Resources NAAS, Kyiv, Ukraine
ORCID 0000-0002-7832-7578

Grinenko Iryna, Ph D-r., senior scientist,
Department of Sugar Technology, Sugar Products and Ingredients,
Institute of Food Resources NAAS Ukraine, Kyiv, Ukraine
ORCID 0000-0002-1513-4015

Khomichak Liubomyr, D-r of Science,
Head of Department of Sugar Technology, Sugar Products and Ingredients,
Institute of Food Resources NAAS Ukraine, Kyiv, Ukraine
ORCID 0000-0001-9003-0315

<https://doi.org/10.31073/foodresources2020-14-06>

The article presents data on the solubility of different types of inulin, their ability to swell, to form gels and spatial structures in the form of films. The solubility of inulin with different molecular weights in water was determined. It is noted that in cold water, high molecular weight inulin is practically insoluble, then in the interaction of inulin with cold water there is a process of swelling of the polymer. It is established that the difference in the strength of the gels is due to the difference in the molecular weight of the inulin. Studies have shown that the cold method is better suited for the formation of gels based on low molecular weight inulin, whereas the hot method of preparation of inulin-water systems should be used for the formation of gels based on high molecular weight inulin. The experiments have shown that the structure and strength of the gel are influenced by: the type of fructan, the intensity of mixing, the time of mixing, the temperature and concentration of inulin. It has been established that the formation of fructan gels occurs by the first type, that is, due to bifilar spirals. This is explained by the fact that high molecular weight inulin has a higher ability to form gels than low molecular weight. Based on the research, films were obtained from vegetable polysaccharides with different ratios of inulin, pectin and agar. With regard to the technological properties of the above films, it is found that they are plastic, with low hygroscopicity, but to improve their ability to keep shape and appearance it is advisable to use other additives of natural origin, such as wax, egg white, natural dyes and others.

Keywords: inulin, high molecular weight inulin, swelling, polymer, vegetable polysaccharides, gel strength, spatial structure

Для успішного вирішення проблеми застосування інулінів у харчовій продукції, необхідно дослідити їх поведінку у водних розчинах, особливо за умов надлишку та дефіциту розчинника у системі полімер-розчинник. Полімери мають здатність розчинятися в низькомолекулярних речовинах. В розчинах, що утворилися, по досягненню термодинамічної рівноваги макромолекули полімеру перемішані з молекулами розчинника так як і в звичайних низькомолекулярних розчинах. Однак великі розміри молекул вносять ряд особливостей у властивості розчинів і видозмінюють процес розчинення. Це пов'язане з тим, що взаємодія макромолекул і різних розчинників може викликати руйнування окремих міжмолекулярних когезійних сил, що призводить до структурних перегрупувань.

Розчинність визначається певним гідрофільно-ліпофільним балансом між присутніми в полімері полярними групами і гідрофобними ділянками – у багатьох випадках – гідрофобним головним ланцюгом.

Взаємне перемішування молекул полімеру і розчинника завжди протікає із зменшенням вільної енергії і термодинамічно не відрізняється від процесу розчинення будь-якої

низькомолекулярної речовини. Необхідно лише приймати до уваги, що ентропія змішування довгих гнучких молекул полімеру з малими молекулами розчинника відрізняється від ідеальної ентропії змішування і тим більше, чим більш гнучкою є молекула полімеру. Причина цієї відмінності в тому, що, внаслідок гнучкості, окремі частини ланцюгових молекул рухаються в розчині з відомою незалежністю і тому кожна довга макромолекула еквівалентна декільком коротким.

Оскільки рухливість молекул розчинника набагато перевищує рухливість довгих макромолекул, то на першій стадії розчинення відбувається проникнення розчинника в глибину полімеру, що супроводжується значним збільшенням його об'єму. Однак полімер, не дивлячись на багатократну зміну об'єму, зберігає свою форму. Це явище носить назву набухання і є першою стадією розчинення. Якщо низькомолекулярна речовина, в якій набухає полімер, лише обмежено розчинна в полімері, то такий набухлий стан може бути термодинамічно рівноважним, тобто набухлий полімер виявиться через деякий час в рівновазі із розчином полімеру, причому цей розчин звичайно має достатню рухомість. Якщо ж розчинність низькомолекулярної речовини в полімері необмежена, то після набухання поступово відбувається подальше розтягнення ланцюгових молекул і їх дифузія в розчинник з утворенням однорідного істинного розчину полімеру.

Приймаючи до уваги той факт, що в холодній воді високомолекулярний інулін практично не розчиняється, то допускаємо, що при взаємодії інуліну з холодною водою відбувається процес набухання полімеру.

Процес набухання та гель утворююча здатність має досить велике значення для технологій створення нових продуктів на основі інуліну. Він в значній мірі визначає ємкість сировини по розчиннику (сік, що утримується) і тривалість процесу.

Ступінь набухання визначається взаємодією між полімером та розчинником, яка залежить від потенціалу набухання і потенціалу пружності. Рівновага досягається, коли ці два потенціали, які діють у протилежних напрямках, стають рівними один з одним (збільшення пружної енергії ланцюга полімеру урівноважує зменшення вільної енергії при змішуванні сегментів з молекулами розчинника).

Висока здатність високомолекулярного інуліну утримувати вологу, утворюючи пластичні гелі, підштовхнула нас на думку, а чи не можливо використовувати його у виробництві харчових плівок і зокрема замінити желатин.

Одним із основних пакувальних матеріалів для дієтичних добавок та продуктів функціонального харчування на даний час є желатинові капсули. Однак останнім часом є багато сумнівів щодо доцільності їх використання в даній якості. В першу чергу це пов'язано з різким збільшенням захворювань великої рогатої худоби в Європі, рогові нарости якої є основною сировиною для отримання желатину. Крім того, желатин містить велику кількість кальцію, який не дивлячись на те, що він є необхідним компонентом життєдіяльності кожного живого організму, за певних обставин може приносити шкоду. А саме: надмірна кількість кальцію підвищує згортання крові, що є передумовою виникнення тромбів, тромбозів і підвищує ризик виникнення інсультів та інфарктів.

Тому пошук нових видів замінників желатину на сьогоднішній день є актуальним питанням.

Полісахариди вигідно відрізняються від желатину, так як вони не лише не мають токсичного чи шкідливого впливу на організм людини, але й є корисними інгредієнтами харчування.

Мета. Дослідити поведінку інулінів із різною молекулярною масою у водних розчинах та їх здатність до утворення різних просторових структур.

Матеріали та методи. При виконанні даної роботи використовували високомолекулярний та низькомолекулярний інуліни за ТУ У 19116716.001-97. Експериментальні дослідження виконувалися за такими методиками: відбір і підготовка проб для визначення фізико-хімічних показників згідно з ГОСТ 5904; масову частку вологи

методом сушіння згідно з ГОСТ 5900; вміст сухих речовин рефрактометричним методом згідно з ГОСТ 28562; рН і окисно-відновний потенціал визначали стандартними методами.

Результати та обговорення. Величина рівноважного набухання пов'язана з природою системи полімер – розчинник і дає інформацію про стереохімічну природу полімеру.

Здатність до набухання вимірювали за наступною методикою.

Один грам полімеру заливали надлишком дистильованої води, так щоб пройшло повне набухання і потім вимірювали об'єм гелю. Результати досліджень приведені на рис.1

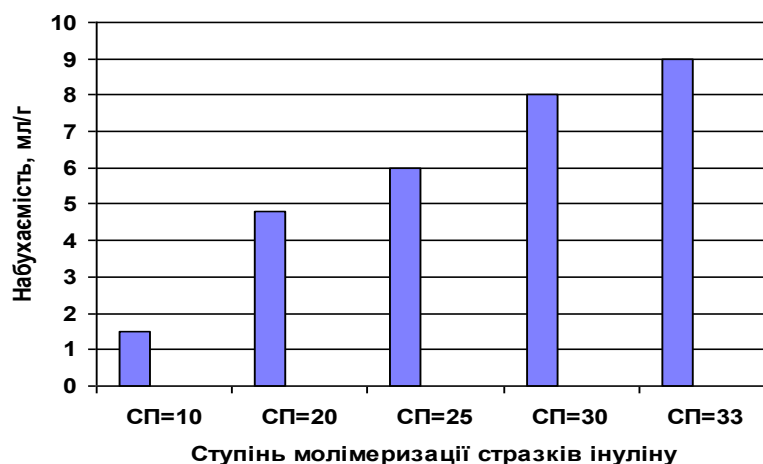


Рис.1. Залежність набухання різних зразків інуліну від ступеню полімеризації

Динаміку набухання вивчають шляхом виміру маси речовини, що набухає, в різні моменти часу.

Вихідними кількісними характеристиками набухання є коефіцієнт поглинання:

$$K = m/m_o \quad (1)$$

та ступінь набухання

$$\alpha = \frac{m - m_o}{m_o} \quad (2)$$

Де m_o і m – відповідно маси тіл до та після набухання.

Так як набухання відбувається в часі, то воно може характеризуватися часовими залежностями $m \sim f(t)$ або $\alpha \sim f(t)$.

На рис.1. приведені графіки зміни об'єму в часі в процесі набухання різних фруктанів у воді.

Для успішного застосування фруктанів у різних галузях харчової промисловості необхідно знати такі важливі властивості як розчинність та здатність до утворення гелів.

Варто зазначити, що процес набухання проходить при надлишку розчинника у системі розчинник – полімер. За надлишку полімера у системі іде процес желювання.

Відомо, що при розчиненні інулінів із концентрацією сухих речовин вище 20 вони мають здатність утворювати желеподібні структури.

В наших дослідженнях фруктанів ми мали справу із фруктанами групи інуліну, тобто полімерами фруктози із глюкозидним зв'язком між першим і другим вуглецьми сусідніх фруктозних залишків.

Фруктани являють собою суміш великої кількості полісахаридів, що мають однакову будову, але відрізняються молекулярною масою і розчинністю у воді.

Проведені дослідження показали, що фруктани з різним ступенем полімеризації (СП) мають різну розчинність у воді (рис. 2-3).

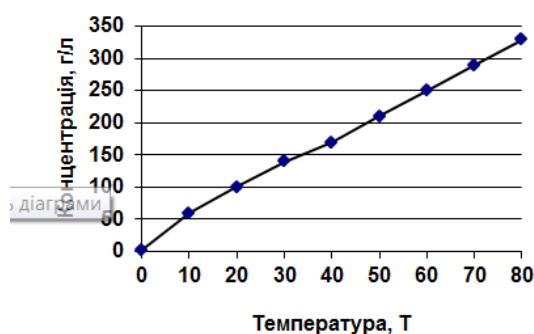


Рис. 2. Крива розчинності низькомолекулярного інуліну (СП 10)

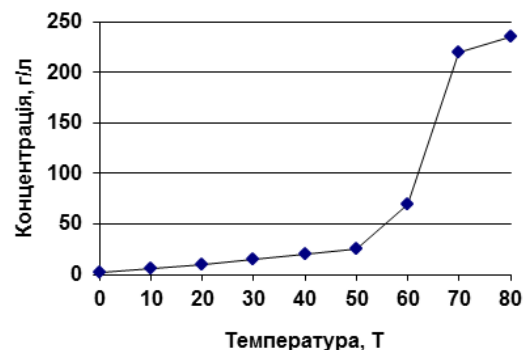


Рис. 3. Крива розчинності високомолекулярного фруктану (СП 25)

Для пояснення відмінностей в розчинності спробуємо застосувати термодинамічний підхід до розчинності. Термодинаміка приводить наступний опис змішування полімера з розчинником:

а) для аморфного полімера:

$$G_m = H_m - N S_m \quad (3)$$

б) для кристалічного полімера:

$$G_m = H_m - N S_m + H_f \quad (4)$$

де G_m – зміна вільної енергії системи при змішуванні, Дж/моль;

H_m – зміна ентальпії системи при змішуванні, Дж/моль;

S_m – зміна ентропії системи при змішуванні, Дж/моль К;

H_f – теплота плавлення ділянок полімера, що повторюються, Дж/моль;

T – термодинамічна температура (К).

Приймаючи до уваги, що перші дві складові формули однакові і для аморфних і для кристалічних полімерів, то можна припустити, що саме величина теплоти плавлення ділянок полімера, що повторюються, відіграє вирішальну роль у зміні вільної енергії системи при розчиненні для кристалічних речовин.

Процес буде протікати, якщо він супроводжується негативною зміною вільної енергії, а так як температура плавлення із збільшенням кристалічності зразку збільшується, то буде збільшуватися і вільна енергія системи полімер - розчинник, а це приводить до зниження розчинності зразку.

Із цього можна припустити, що різна розчинність у воді фруктанів, отриманих різними методами визначається їх різною кристалічністю.

Коротко зупинимося на механізмах гелеутворення за участю полісахаридів. У відповідності з природою контактних зон, які утримують разом полімери в трьохмірній просторовій структурі, ідентифіковано три типи механізму студнеутворення для випадку незворотнього утворення полісахаридних гелів:

1) існує клас полісахаридів, які утворюють гелі при охолодженні гарячих розчинів з біфілярними (подвійними) спіралями. До полісахаридів з таким механізмом гелеутворення відносяться агарі і ірландські мохи.

2) деякі полісахариди при застудіванні утворюють слоїсті структури. Так, наприклад, альгінати і низькомолекулярні метоксипектини утворюють гелі при додаванні у розчин іонів кальцію.

3) третій механізм можна класифікувати як механізм утворення міцелярних структур (метилцелюлоза, гідроксіпропілцелюлоза).

Існує два методи утворення гелів: «холодний» і «гарячий».

«Холодний» метод передбачає натупні операції приготування:

Диспергування олігофруктози в воді при температурі 20°C – ретельне перемішування (міксер) на протязі 15-20 хвилин – гелеутворення (витримання при температурі холодильника).

«Гарячий» метод:

Диспергування інуліну в воді при 20°C – нагрівання розчину до 80°C при перемішуванні – перемішування на протязі 5 хвилин – охолодження – витримання на протязі 10 годин при температурі холодильника.

Дослідження показали, що для утворення гелів на основі низькомолекулярних інулінів краще підходить «холодний» метод, тоді як для утворення гелів на основі високомолекулярних інулінів потрібно використовувати «гарячий» метод (рис.4,5).

Проведені експерименти показали, що на структуру та міцність гелю впливають:

- вид фруктану;
- інтенсивність перемішування;
- час перемішування;
- температура;
- концентрація інуліну.

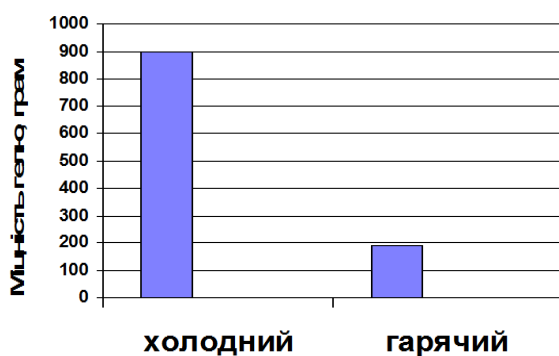


Рис.4. Порівняльна характеристика міцності гелів на основі низькомолекулярних інулінів, одержаних різними методами

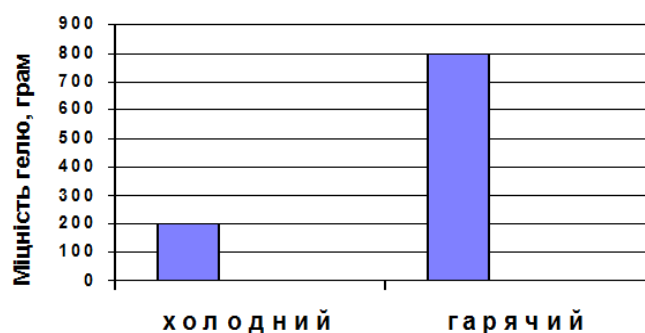


Рис.5. Порівняльна характеристика міцності гелів на основі високомолекулярних інулінів, одержаних різними методами

Залежність міцності гелю від інтенсивності перемішування та температури показана у табл. 1. Ця залежність має місце лише у випадку одержання гелю із низькомолекулярних фруктанів, так як у випадку високомолекулярних інулінів варто застосовувати «гарячий» метод, де на першому етапі відбувається розчинення полімеру, а тому інтенсивність перемішування не має суттєвого значення.

Таблиця 1

Вплив тиску і температури на міцність гелю

Умови	Міцність гелю, г
200 бар(Ti:25°C/To:30°C)	215-225
500 бар(Ti:25°C/To:35°C)	240-250
900 бар(Ti:25°C/To:45°C)	225-235
200 бар(Ti:60°C/To:55°C)	155-165
500 бар(Ti:60°C/To:62°C)	160-175
900 бар(Ti:60°C/To:70°C)	140-155
200 бар(Ti:95°C/To:51°C)	25-35
500 бар(Ti:95°C/To:60°C)	50-60
900 бар(Ti:95°C/To:77°C)	35-50

Досліджувати вплив температури на утворення гелю доцільно лише для олігофруктанів (розчинних інулів). Це пов'язано з тим, що для високомолекулярних інулів вибір температури процесу визначений температурою розчинення – 75-80°C.

Вплив температури на міцність гелів олігофруктанів показаний на рис. 6.

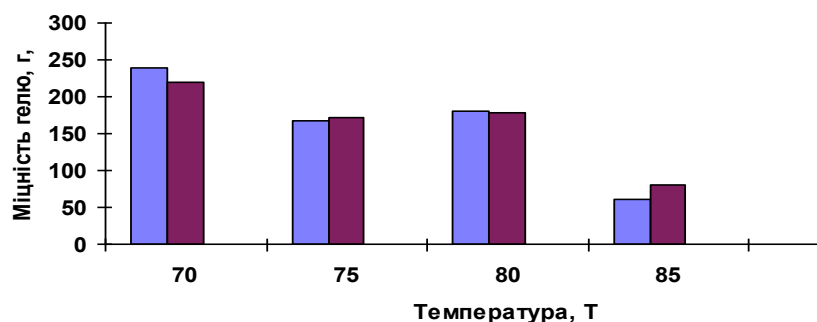


Рис. 6. Залежність міцності гелю від температури

Залежність міцності гелю від ступеню полімеризації фруктану показана на рис. 7.



Рис. 7. Залежність міцності гелю від ступеню полімеризації

Очевидно, що така велика різниця міцності гелю зумовлена різницею в молекулярній масі фруктанів.

Вплив концентрації інуліну на міцність гелів різних інулів, показаний на рис. 8.

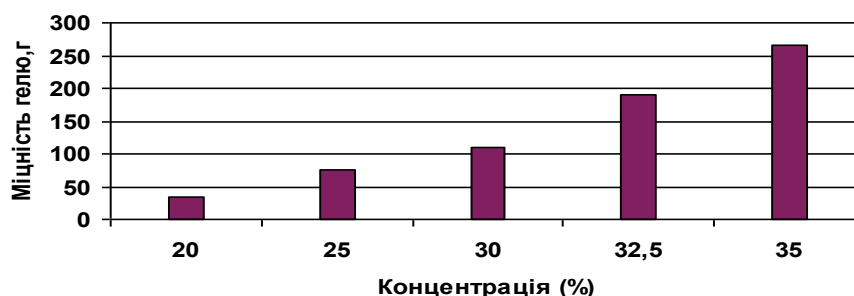


Рис.8. Вплив концентрації фруктанів на міцність гелю

Утворення гелів фруктанів відбувається за першим типом, тобто за рахунок біфілярних спіралей. Це і пояснює той факт, що високомолекулярні інуліни мають більш вищу здатність до желювання ніж низькомолекулярні. Так як молекули фруктанів з низькою СП мають лінійну структуру, утворена трьохмірна структура менш розвинута, ніж у фруктанів з високою ступінню полімеризації, які мають молекулу, закручену в спіраль.

Отже із наведених вище даних очевидно, що всі фруктани за певних умов мають здатність утворювати гелі.

Досліджували можливість одержання пластичних плівок, придатних для пакування харчової продукції, які були б належними замінниками желатину в технологічному відношенні, а в питаннях гігієни харчування та оздоровчому впливі на організм людини, на відміну від желатину, корисність якого для організму викликає протиріччя, самі б підсилювали та пролонгували дію продуктів функціонального та оздоровчого харчування.

Були підібрані суміші полісахаридів рослинного походження з певними пропорціями. За основу дослідження було взято полісахариди інулін, пектин та агар. Пектин і агар є речовинами, що широко застосовується в харчовій промисловості як гель утворюючі агенти. В результаті проведених досліджень встановлено, що суміші таких полісахаридів як інулін-агар у пропорціях 20:0,5-1 та інулін-пектин 20: 2-4 за м'яких умов проведення процесів одержання утворюють пластичні плівки. Причому найбільш доцільними в технологічному відношенні є високомолекулярні інуліни з середнім ступенем полімеризації не менше 35 і пектини, одержані з цитрусових.

Дослідження впливу методів висушування на технологічні якості кінцевого продукту показало, що для одержання полімерних плівок на основі одержаних продуктів найбільш ефективною є конвекційна сушка.

Технологічні параметри: товщина шару суміші до висушування не більше 1 мм, сухі речовини суміші не менше 20, температура не більше 60°C, висушування проводиться до вологості плівки не менше 10-12%.

На основі проведених досліджень було одержано плівки із рослинних полісахаридів із різним співвідношенням інуліну, пектину і агару. Що стосується технологічних властивостей вищезгаданих плівок, то встановлено, що вони є пластичними, з низькою гігроскопічністю, але для покращення їх здатності тримати форму і товарного вигляду доцільно застосовувати інші добавки природного походження, такі як віск, яєчний білок, натуральні барвники та інші.

Висновки.

Таким чином доведена можливість утворення пластичних плівок сумішшю високомолекулярних полісахаридів до складу якої входять інулін, пектин і агар, що дає можливість її використання в якості сировини для упаковки продуктів харчування.

Встановлено, що технологічні властивості полісахаридних плівок залежать від режиму ведення технологічного процесу, зокрема умов висушування.

Встановлено, що високомолекулярні інуліни здатні утримувати більшу кількість кристалічної вологи ніж низькомолекулярні і за рахунок цієї властивості змінювати свою просторову будову від спіральної до лінійної.

Бібліографія

1. Jeroen van Arkel et., Tailor-made fructan synthesis in plants: a review. Carbohydrate polymers, 93(1), undefined (2013-3-8). <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sigma/i2255?lang=en®ion=UA>.
2. Kurdler, S., Ramezan, Y., Noqabi, M. Investigation of inulin extraction from roots of chicory (*Cichorium intybus* L.). Journal of Innovation in Food Science and Technology 2017. Vol. 9. No.3.
3. Marcel Florkin. Comparative Biochemistry V3: A Comprehensive Treatise p.424.
4. Phelps C. The physico-chemical properties of inulin solutions. Biochem. J. 1965; 95 41-7.
5. Гриненко И. Г. Физико-химические свойства инулина и получение его модифицированных производных. Диссертация на соискание ученой степени канд. техн. Наук. Киев, 1993 г.
6. Cooper P., Petrovsky N. Delta inulin: a novel, immunologically active, stable packing structure comprising β -D-[2 $\rightarrow$ 1] poly(fructo-furanosyl) α -D-glucose polymers. Glycobiology. 2011 May; 21(5):595-606.

7. Cooper P, Barclay T, Ginic-Markovic M, Petrovsky N. The polysaccharide inulin is characterized by an extensive series of periodic isoforms with varying biological actions. *Glycobiology*. 2013.

8. Walz M., Hirth T., Weber A.. Investigation of chemically modified inulin as encapsulation material for pharmaceutical substances by spray-drying, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 5 January 2018, pp. 47-52. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0927775717307306>.

9. Nikolic G., Cakic M.. Physical investigation of the colloidal iron-inulin complex. *Colloid Journal*. 2007. vol. 69, pp. 464–473. <https://link.springer.com/article/10.1134/S1061933X07040084>.

10. Грушецький Р. І. Наукове обґрунтування та розроблення комплексної технології фруктанів і дієтичних добавок на основі рослинної сировини. Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук. Київ-Харків. 2018 р.

References

1. Jeroen van Arkel et., (2013). Tailor-made fructan synthesis in plants: a review. *Carbohydrate polymers*, 93(1), undefined (2013-3-8). <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sigma/i2255?lang=en®ion=UA>

2. Kurdler, S., Ramezan, Y., Noqabi, M. (2017). Investigation of inulin extraction from roots of chicory (*Cichorium intybus* L.). *Journal of Innovation in Food Science and Technology* 2017 Vol.9 No.3

3. Marcel Florkin. *Comparative Biochemistry V3: A Comprehensive Treatise* p.424.

4. Phelps C. (1965). The physico-chemical properties of inulin solutions. *Biochem. J.* 1965; 95 41-7.

5. Grinenko I. (1993). *Fiziko-himicheskie svoystva inulina i poluchenie ego modifitsirovannykh proizvodnykh*. [Physico-chemical properties of inulin and obtaining its modified derivatives] *Dissertatsiya na soiskanie uchenoy stepeni kand. techn. nauk.*[Thesis for the degree of PhD]. Kyiv.

6. Cooper P., Petrovsky N. (2011). Delta inulin: a novel, immunologically active, stable packing structure comprising β -D-[2 $\rightarrow$ 1] poly(fructo-furanosyl) α -D-glucose polymers. *Glycobiology*. 2011 May; 21(5):595-606

7. Cooper PD, Barclay TG, Ginic-Markovic M, Petrovsky N. (2013). The polysaccharide inulin is characterized by an extensive series of periodic isoforms with varying biological actions. *Glycobiology*.

8. Walz M, Hirth T, Weber A. (2018). Investigation of chemically modified inulin as encapsulation material for pharmaceutical substances by spray-drying, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 5 January 2018., pp. 47-52. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0927775717307306>.

9. Nikolic G., Cakic M.. (2007). Physical investigation of the colloidal iron-inulin complex. *Colloid Journal* volume 69, pages464–473. <https://link.springer.com/article/10.1134/S1061933X07040084>.

10. Grushetskiy R. (2018). *Naukove obgruntuvannya ta rozroblennya kompleksnoyi tekhnolohiyi fruktaniv i diyetychnykh dobavok na osnovi roslynnoyi syrovyny*. [Scientific substantiation and development of complex technology of fructans and dietary supplements on the basis of vegetable raw materials] *Dysertatsiya na zdobuttya naukovooho stupenya doktora tekhnichnykh nauk* [The dissertation on competition of a scientific degree of the doctor of technical sciences]. Kyiv-Kharkiv.