

ГІДРАТАЦІЯ МОЛЕКУЛ МОДИФІКАЦІЙНИХ ФОРМ ІНУЛІНУ

*Грушецький Р. І., д.т.н., с.н.с.,**проф. н.с. відділу технологій продуктів бродіння**<https://orcid.org/0000-0002-1513-4015>**Грінченко І. Г., к.т.н., с.н.с.,**проф. н.с., відділу технологій цукру, цукровмісних продуктів і інгредієнтів**<https://orcid.org/0000-0002-7832-7578>**Кузнєцова І. В., д.с.-г.н., с.н.с.,**заст. зав. відділу технології цукру, цукровмісних продуктів і інгредієнтів,**<https://orcid.org/0000-0001-8530-2099>**Зайчук Л. П., проф. фахівець**відділу технології цукру, цукровмісних продуктів і інгредієнтів**<https://orcid.org/0000-0001-9526-0275>**Данілова К. О., к.т.н., с.н.с.,**заст. зав. відділу технології продуктів бродіння**<https://orcid.org/0000-0001-6204-9975>**Інститут продовольчих ресурсів НААН, Київ, Україна**<https://doi.org/10.31073/foodresources2022-19-07>*

Предмет дослідження. Високомолекулярний полісахарид групи фруктанів – інулін та його модифікаційні форми. **Мета.** Дослідження можливостей одержання різних модифікаційних та просторових форм молекул інулінів. Показано методи отримання модифікаційних форм α - та β -инулінів. **Методи.** З використанням хроматографічних досліджень доведено ідентичність якісного складу одержаних форм. За допомогою електронної фотографії підтверджено залежність модифікаційних форм α - і β -инулінів від їх просторової будови та ступеня гідратації молекул і глобул. **Результати.** Відсотковий вміст часток розміром >8 мкм, які утворюються в процесі одержання α -инуліну, практично у два рази більший, ніж у випадку із β -инуліном, тоді як відсотковий вміст часток розміром <8 мкм, у 1,5-2 рази менший. Це можна пояснити наявністю більшої кількості кристалічної вологи у зразку α -инуліну, за рахунок того, що при осадженні із води зразок не зазнає впливу дегідратанта, у згаданому випадку – етанолу, а осаджується спонтанно. Також можна припустити, що енергія поверхневого зв'язку молекула інуліну – вода набагато менша, ніж аналогічна для зв'язку етанол – вода. Методом термогравіметрії встановлено, що зразок α -инуліну після висушування за 90°C мав вагу 9,6 г, після висушування за 120°C 8,7 г, кількість зв'язаної вологи = різниці ваги 1 і ваги 2 = $0,9\text{г}/10\text{г}$, або 9% по масі дослідного зразка, та β -инулін – вага 1-9,8 г, вага 2-9,3 г, кількість зв'язаної вологи 0,5 г, або 5% по масі дослідного зразка. **Сфера застосування результатів.** Диференційований підхід до розширення застосування одержаних форм інулінів в різних галузях харчової, фармацевтичної та інших галузях промисловості. Зокрема, як жирозамінник при виробництві різноманітних молочних продуктів, як структуроутворювач при виробництві кондитерських виробів.

Ключові слова: інуліни, гідратація, модифікаційні форми інулінів, α -инулін, β -инулін

HYDRATION OF MOLECULES OF INULIN MODIFYING FORMS

Roman Grushetskiy, D-r of Sc., Engineering, Senior Researcher,
Head of Fermentation Products Technology Department,
<https://orcid.org/0000-0002-1513-4015>

Irina Grinenko, Ph.D., Engineering, Senior Researcher,
Department of Sugar Technology, Sugar Products and Ingredients
<https://orcid.org/0000-0002-7832-7578>

Inha Kuznietsova, D-r of Sc., Agriculture, Senior Researcher,
Deputy Head Department of Sugar Technology, sugar products and ingredients
<http://orcid.org/0000-0001-8530-2099>

Ludmila Zajchuk, Leading Specialist
Department of Sugar Technology, Sugar Products and Ingredients
<http://orcid.org/0000-0001-9526-0275>

Kateryna Danilova, Ph.D., Engineering, Senior Researcher,
Deputy Head of Fermentation Products Technology Department
<http://orcid.org/0000-0001-6204-9975>
Institute of Food Resources NAAS, Kyiv, Ukraine

<https://doi.org/10.31073/foodresources2022-19-07>

Subject of research. The high-molecular polysaccharide of the fructan group inulin and its modified forms. **Purpose.** Study the possibilities of obtaining different modification and spatial forms of inulin molecules. The article shows the methods of obtaining modified forms of α - and β -inulins. The identity of the qualitative composition of the obtained forms is shown by using chromatographic studies. The dependence of modified forms of α - and β -inulins on their spatial structure and degree of hydration of molecules and globules was confirmed with the help of electronic photography. **Results.** The percentage content of particles with a size $>8 \mu\text{m}$, which are formed in the process of obtaining α -inulin, is almost twice as high as in the case of β -inulin, while the percentage content of particles with a size $<8 \mu\text{m}$, in 1,5-2 times smaller. This can be explained by the presence of a larger amount of crystalline moisture in the α -inulin sample, due to the fact that when precipitated from water, the sample is not affected by the dehydrating agent, in this case – ethanol, but precipitates spontaneously. It can also be assumed that the energy of the surface bond between the inulin molecule and water is much lower than the energy of the bond between ethanol and water. It was determined by the method of thermogravimetric that the sample of α -inulin after drying at 90°C had a weight of 9.6 g, after drying at 120°C 8.7 g, the amount of bound moisture = difference of weight 1 and weight 2 = 0.9 g/10 g, or 9% by weight of the test sample, and β -inulin – weight 1-9.8 g, weight 2-9.3 g, amount of bound moisture 0.5 g, or 5% by weight of the test sample. **Scope of research results.** A differentiated approach to expanding the use of the obtained forms of inulin in various branches of food, pharmaceutical and other industries. In particular, as a fat substitute in the production of various dairy products, as a structure former in the production of confectionery products,

Key words: inulins, hydration, modified forms of inulins, α -inulin, β -inulin

У світовій практиці виробництва харчової продукції значного поширення набуло застосування жирозамінників, структуроутворювачів, емульгаторів тощо. І, звичайно, вимогами сьогодення є той факт, щоб ці компоненти мали природне походження. Відомо, що такими властивостями вирізняється природний полімер фруктози – інулін, але виявляє їх залежно від своєї модифікаційної форми. Існує багато інформації щодо властивостей інулінів, але інформація стосовно α - та β -форм цих полімерів досить обмежена.

Мета – дослідити гранулометричний склад інуліну залежно від технології виділення з маточних розчинів та їх модифікаційної форми.

Постановка проблеми. При дослідженнях фруктанів встановлено, що крім низько- і високомолекулярних інулінів існують також різні їх модифікаційні форми [1-4]. Це пов'язано з різними способами отримання згаданих полімерів фруктози. Зокрема альфа-форму отримують за рахунок охолодження водних розчинів, тоді як бета-форму – при

осадженні етиловим спиртом, ацетоном і т.д. [5, 6]. Причому, ці норми не є стабільними у водних розчинах, а переходять одна в другу, залежно від середовища [7-9].

Варто зауважити, що існують також інші форми інуліну, зокрема, гамма-інулін, проте процес одержання досить тривалий і такі інуліни використовуються в медицині, а для харчової промисловості вони дороговартісні [10].

У процесі одержання різних модифікаційних форм інуліну, було поставлено задачу визначити, від яких характеристик інуліну залежить різниця фізико-хімічних властивостей α - та β -інулінів. Оскільки кількісний та якісний склад цих форм при їх різних властивостях однаковий, зроблено припущення, що їхні фізико-хімічні властивості залежать від їх просторової будови та ступеня гідратації молекул і глобул. Підтвердити це припущення стало можливим за допомогою електронної мікрофотографії.

Матеріали і методи. У роботі використані сучасні як загальноприйняті (стандартні), так і спеціальні або модифіковані методики щодо встановлення просторової структури різних форм інулінів.

Для підготовки проби до фотознімків брали наважку 100 г інуліну із середнім ступенем полімеризації 23, фракційний склад якого наведений (рис.1.), розчиняли у 500 см³ дистильованої води за температури 50°C та охолоджували. Далі пробу розділили на дві рівні частини (проба 1 і проба 2). Пробу 1 (α -інулін) помістили в холодильник за температури 5°C і витримували до повного осадження інуліну. Процес осадження контролювали кожні 20 хв, за зміною вмісту сухих речовин (СР) міжкристального розчину починаючи із 3-ї години витримання і вели до тих пір поки вміст СР не залишався незмінним протягом однієї години. Далі осад відфільтровували на беззольному фільтрі і висушували в сушильній камері за температури 40°C до сталої маси.

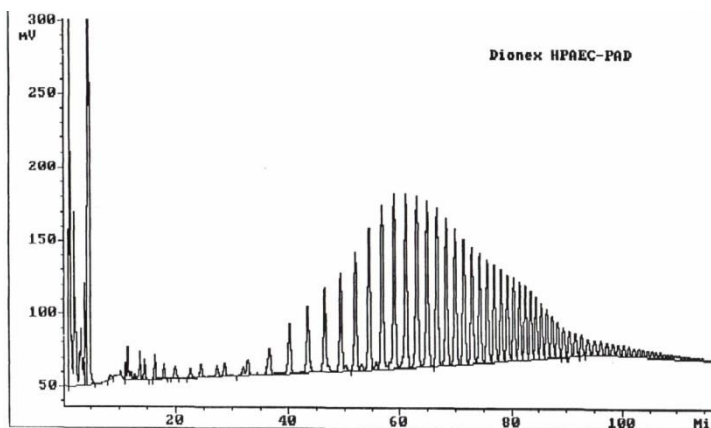


Рис. 1. Рідинна хроматограма досліджуваного зразка інуліну

збільшення у 250 (рис. 2, 3), та 400 (рис. 4, 5) разів. На знімках (рис. 2-5) представлено відмінності у структурі конгломератів різних форм інулінів.

На класифікаційних ситах визначали розміри часток інуліну, а також їх відсоткове співвідношення у пробах (табл.1). Для наглядного порівняння середні результати наведено на рисунку 6.

Результати і обговорення. Як свідчать дані табл. 1. та рис. 6, відсотковий вміст часток розміром >8 мкм, які утворюються в процесі одержання α -інуліну, практично у два рази більший ніж у випадку із β -інуліном, тоді як відсотковий вміст часток розміром <8 мкм, у 1,5-2 рази менший. Це можна пояснити наявністю більшої кількості кристалічної води у зразку α -інуліну, за рахунок того, що при осадженні із води зразок не зазнає впливу дегідратанта, у згаданому випадку – етанолу, а осаджується спонтанно. Також можна припустити, що енергія поверхневого зв'язку молекула інуліну – вода набагато менша, ніж аналогічна для зв'язку етанол – вода.

Пробу 2 (β – інулін) змішували із етиловим спиртом у пропорції 1:1. Витримували протягом однієї години до повного охолодження до 20°C та завершення процесу осадження інуліну, осад відфільтровували на беззольному фільтрі і висушували в сушильній камері за температури 40°C до сталої маси.

Отримані суспензії модифікаційних форм інулінів фільтрували, а отримані коржі інулінів фотографували за



Рис. 2. Мікроснімок поверхні зразка β-інуліну (збільшення 1x250)

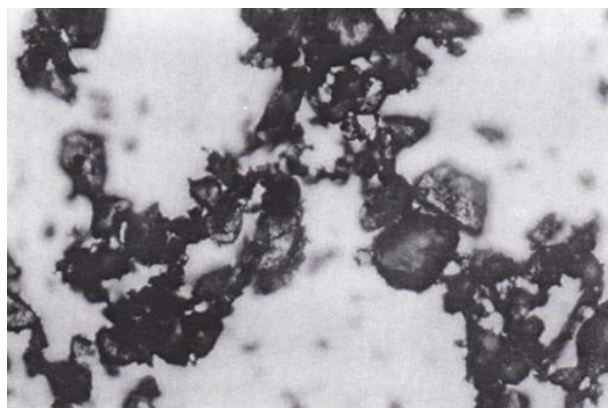


Рис. 3. Мікроснімок поверхні зразка α-інуліну (збільшення 1x250)

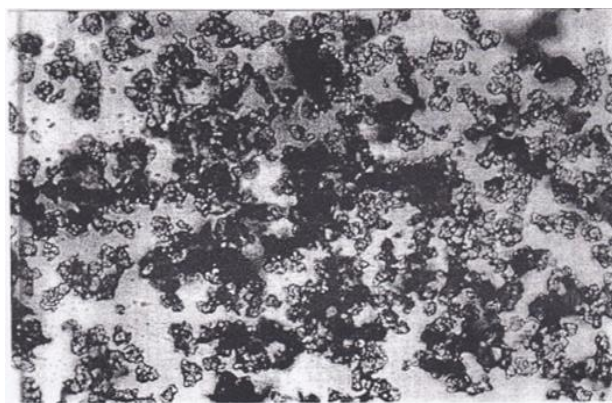


Рис. 4. Мікроснімок поверхні зразка β-інуліну (збільшення 1x400)

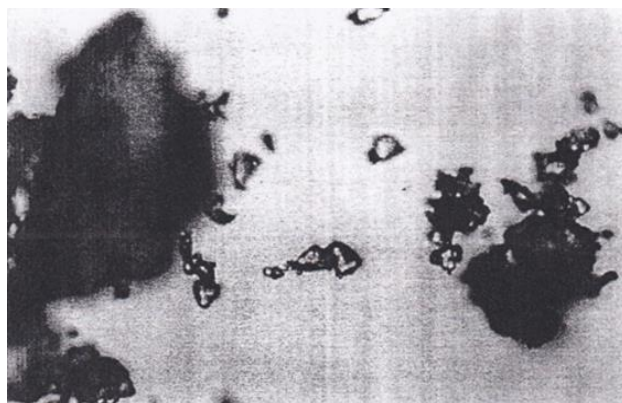


Рис. 5. Мікроснімок поверхні зразка α-інуліну (збільшення 1x400)

Таблиця 1

Розмір часток за осадження α- та β-інуліну

Діаметр отворів сит, мкм	Вміст часток у пробі α-інуліну, %		Середній вміст, %	Вміст часток у пробі β-інуліну, %		Середній вміст, %
	1	2		1	2	
<1	2,5	3,5	3,0	5,5	8,5	7,0
1	9,9	12,1	11,0	19,0	20,8	19,9
3	23,0	16,3	19,65	29,6	37,9	33,75
5	10,0	19,2	14,6	10,3	12,9	11,6
7	10,2	11,4	10,8	12,7	6,6	9,65
9	6,2	5,2	5,7	6,6	3,4	5,0
11	4,6	3,7	4,15	2,7	2,0	2,35
13	3,0	3,2	3,1	2,7	0,3	1,5
15	2,2	1,5	1,85	0,3	1,5	0,9
17	2,1	2,5	2,3	0,6	0,2	0,4
19	1,4	3,1	2,25	1,7	1,0	1,35
>20	24,9	18,3	21,6	8,3	4,9	6,6
Середній діаметр	7,43	6,92	7,175	3,96	3,35	3,655

Для підтвердження різниці у кількості кристалічної води у різних модифікаційних формах інулінів, наважки по 10 г, одержані для мікроскопіювання зразків α- та β-інуліну висушували в сушильній шафі до постійної маси за температури 90°C, оскільки за такої

температури висушування, інулін повністю втрачає “вільну” вологу, не втрачаючи при цьому зв’язану. Зразки зважували (вага 1), після чого в сушильній шафі нарощували температуру до 120°C і знову висушували зразки до постійної маси (вага 2). Різниця ваги 1 і ваги 2 маси, для кожного із зразків, визначала вологість, яка тотожна із кількістю кристалічної, або зв’язаної води. Зразок α -інуліну після висушування при 90°C мав вагу 9,6 г, після висушування за 120 °C 8,7 г, кількість зв’язаної води дорівнює різниці ваги 1 і ваги 2 дорівнює 0,9 г/10г, або 9% по масі дослідного зразка, та β -інулін – вага 1-9,8 г, вага 2-9,3 г, кількість зв’язаної води 0,5 г, або 5% по масі дослідного зразка.

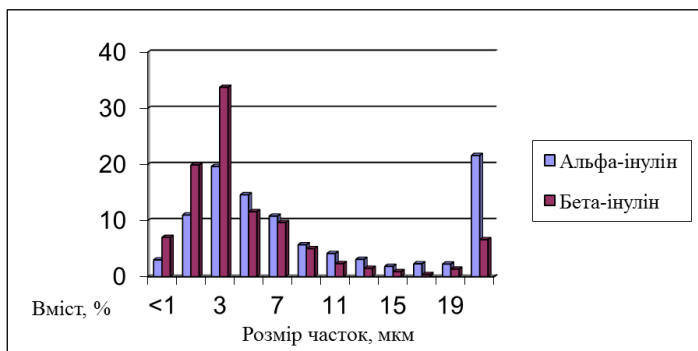


Рис. 6. Співвідношення часток різного розміру у зразках α - та β - інуліну

Висновки. Із проведених авторами досліджень встановлено, що α -інулін містить 9% зв’язаної води по масі дослідного зразка, а β -інулін 5%.

Визначено, що відсотковий вміст часток розміром >8 мкм, які утворюються в процесі одержання α -інуліну, практично у два рази більший, ніж у випадку із β -інуліном, тоді як відсотковий вміст часток з розміром <8 мкм, у 1,5-

2 рази менший. Це можна пояснити наявністю більшої кількості кристалічної води у зразку α -інуліну, за рахунок того, що при осадженні із води зразок не зазнає впливу дегідратанта, у цьому випадку – етанолу, а осаджується спонтанно. Також можна припустити, що енергія поверхневого зв’язку молекула інуліну – вода набагато менша, ніж аналогічна для зв’язку етанол – вода. Дані дослідження можуть слугувати підґрунтям при проектуванні та виробництві харчової продукції з використанням інулінів як емульгаторів, загущувачів, структуро-утворювачів та жирозамінників, оскільки забезпечать диференційований підхід до застосування різних форм цих полімерів фруктози.

Бібліографія

1. Barclay T., Ginic-Markovic M., Cooper P., Petrovsky N. Inulin – a versatile polysaccharide with multiple pharmaceutical and food chemical uses. *J. Excipients and Food Chem.* 2010. № 1 (3). P. 27-45.
2. Ni D., Zhu Y., Xu W., Pang X., Lv J., Mu W. Production and Physicochemical Properties of Food-Grade High-Molecular-Weight Lactobacillus Inulin. *Journal of Agricultural and Food Chemistry.* 2020. № 68 (21). 5854-5862. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.9b07894>.
3. Naskar B., Dan A., Ghosh S., Moulik, S. P. Viscosity and Solubility Behavior of the Polysaccharide Inulin in Water, Water + Dimethyl Sulfoxide, and Water + Isopropanol Media. *Journal of Chemical & Engineering Data.* 2010. 55 (7). 2424-2427. <https://doi.org/10.1021/jc900834c>.
4. Gupta, A, Paudwal G., Dolkar R., Lewis S., Gupta P. N. Recent Advances in the Surfactant and Controlled Release Polymer-based Solid Dispersion. *Current Pharmaceutical Design.* 2022. 28 (20). 1643-1659. <https://doi.org/10.2174/138161282866622023095417>.
5. Baeckmann C., Riva A., Guggenberger P., Kählig H., Han S., Inan D., Favero G., Berry D., Kleitz F. Targeting Gut Bacteria Using Inulin-Conjugated Mesoporous Silica Nanoparticles. *Advanced Materials Interfaces.* 2022. 9 (14). 2102558. <https://doi.org/10.1002/admi.202102558>.
6. Afinjuomo F., Abdella S., Youssef S. H., Song Y., Garg S. Inulin and Its Application in Drug Delivery. *Pharmaceuticals.* 2021. 14 (9). 855. <https://doi.org/10.3390/ph14090855>.
7. Usman Muhammad, Zhang Chengnan, Patil Prasanna Jagannath, Mehmood Arshad, Li Xiuting, Bilal Muhammad, Haider Junaid, Ahmad Shabbir. Potential applications of hydrophobically modified inulin as an active ingredient in functional foods and drugs – A review. *Carbohydrate Polymers.* 2021. 252. 117176. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.117176>.

8. Tripodo Giuseppe, Mandracchia Delia. Inulin as a multifaceted (active) substance and its chemical functionalization: From plant extraction to applications in pharmacy, cosmetics and food. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*. 2019. 141. 21-36. <https://doi.org/10.1016/j.ejpb.2019.05.011>.

9. Ahmed Israr, Bilal Muhammad, Niazi Khan, Jahan Zaib, Naqvi Salman Raza. Effect of drying parameters on the physical, morphological and thermal properties of spray-dried inulin. *Journal of Polymer Engineering*. 2018. 38 (8). 775-783. <https://doi.org/10.1515/polyeng-2017-0064>.

10. Kokubun S., Ratcliffe I., Williams P.A. The interfacial, emulsification and encapsulation properties of hydrophobically modified inulin. *Carbohydrate Polymers*. 2018. 194. 18-23. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.04.018>.

References

1. Barclay, T., Ginic-Markovic, M., Cooper, P., Petrovsky, N. (2010). Inulin – a versatile polysaccharide with multiple pharmaceutical and food chemical uses. *J. Excipients and Food Chem*. № 1 (3). P. 27. 45.

2. Ni, D., Zhu, Y., Xu, W., Pang, X., Lv, J., Mu, Wanmeng. (2020). Production and Physicochemical Properties of Food-Grade High-Molecular-Weight Lactobacillus Inulin. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. № 68 (21). 5854-5862. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.9b07894>.

3. Naskar, B., Dan, A., Ghosh, S., Moulik, S. P. (2010). Viscosity and Solubility Behavior of the Polysaccharide Inulin in Water, Water + Dimethyl Sulfoxide, and Water + Isopropanol Media. *Journal of Chemical & Engineering Data*. 55 (7). 2424-2427. <https://doi.org/10.1021/je900834c>.

4. Gupta, A., Paudwal, G., Dolkar, R., Lewis, S., Gupta, P. N. (2022). Recent Advances in the Surfactant and Controlled Release Polymer-based Solid Dispersion. *Current Pharmaceutical Design*. № 28 (20). 1643-1659. <https://doi.org/10.2174/1381612828666220223095417>.

5. Baeckmann, C., Riva, A., Guggenberger, P., Kählig, H., Han, S., Inan, D., Favero, G., Berry, D., Kleitz, F. (2022). Targeting Gut Bacteria Using Inulin-Conjugated Mesoporous Silica Nanoparticles. *Advanced Materials Interfaces* № 9 (14). 2102558. <https://doi.org/10.1002/admi.202102558>.

6. Afinjuomo, F., Abdella S., Youssef, S. H., Song, Y., Garg, S. (2021). Inulin and Its Application in Drug Delivery. *Pharmaceutics*. № 14 (9). 855. <https://doi.org/10.3390/ph14090855>.

7. Usman, M., Zhang, C., Patil, P. J., Mehmood, A., Li, X., Bilal, M., Haider, J., Ahmad, S. (2021). Potential applications of hydrophobically modified inulin as an active ingredient in functional foods and drugs – A review. *Carbohydrate Polymers*. 252. 117176. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.117176>.

8. Tripodo, G., Mandracchia, D. (2019). Inulin as a multifaceted (active) substance and its chemical functionalization: From plant extraction to applications in pharmacy, cosmetics and food. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*. 141. 21-36. <https://doi.org/10.1016/j.ejpb.2019.05.011>.

9. Ahmed, I., Bilal, M., Niazi, K., Jahan, Z., Naqvi, S. R. (2018). Effect of drying parameters on the physical, morphological and thermal properties of spray-dried inulin. *Journal of Polymer Engineering*. 38 (8). 775-783. <https://doi.org/10.1515/polyeng-2017-0064>.

10. Kokubun, S., Ratcliffe, I., Williams, P. A. (2018). The interfacial, emulsification and encapsulation properties of hydrophobically modified inulin. *Carbohydrate Polymers*. 194. 18-23. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.04.018>.