

УДК 581.19.(26+28):681.54

Д.В. МИКУЛИЧ

Одесский филиал Ин-та биологии южных морей НАН Украины,
650011 Одесса, ул. Пушкинская, 37, Украина**ИССЛЕДОВАНИЕ УСЛОВИЙ СОВМЕСТИМОСТИ
ПОЛИСАХАРИДОВ *FURCELLARIA LAMOUR.* И *PHYLLOPHORA
GREV. (RHODOPHYTA)***

Исследованы условия совместимости полисахаридов красных водорослей Балтийского моря *Furcellaria lumbricalis* (Huds.) Lamour. и *Phyllophora truncata* (Pall.) Newroth et Taylor (*Rhodophyta*). Показано сходство оптических свойств растворов полисахаридов. Высокие значения спин-спиновой релаксации характерны для полисахаридных цепей фуцелларана и полисахарида филлофоры, что свидетельствует об отсутствии кристаллических областей в системах этих биополимеров. Полисахариды *F. lumbricalis* и *Ph. truncata* способны формировать однородные устойчивые композиции с высокой студнеобразующей способностью. Их можно использовать в качестве структурообразователей – аналогов агаров и каррагенинов, а смеси фуцеллярии и филлофоры – как сырье для их получения.

Ключевые слова: *Rhodophyta*, полисахариды, спин-спиновая релаксация, совместимость, композиция, студнеобразующая способность.

Введение

В технологиях использования студнеобразователей и загустителей, в т.ч. получаемых из водорослей, большое внимание уделяется изучению процессов студнеобразования систем, содержащих эти продукты. Значительный интерес представляют исследования, связанные с использованием нескольких студнеобразователей, применением различных добавок для получения композиций с заданными физико-химическими свойствами. Студнеобразователи морских красных водорослей, известные как сульфатированные галактаны, широко применяются в композициях с белками, полисахаридами наземных растений и другими соединениями (San Arjum, 1990; Zhang, Rochas, 1990; Knutsen et al., 1994; Lynch, Mulvihill, 1994; Тамова и др., 2002; Bayarri et al., 2002). Интерес к изучению композиций, содержащих эти уникальные продукты, связан также с тем, что существующие способы их выделения предполагают использование в качестве сырья не только водорослей какого-либо одного вида, но и во многих случаях смесей водорослей (Truus et al., 1996; Подкорытова и др., 1998). Известно также, что синтезируемые водорослями полисахариды могут представлять собой молекулярные гибриды, различающиеся предельными химическими структурами (Усов, 2002). Данные по исследованию способов выделения таких полисахаридов, свойств растворов, содержащих смесь полисахаридов, практически отсутствуют.

Цель нашего исследования – изучить оптические и релаксационные характеристики растворов полисахаридов фуцеллярии и филлофоры, охарактеризовать условия совместимости полисахаридов и показать возможность получения на их основе композиций, обладающих высокой студнеобразующей способностью.

© Д.В. Микulich, 2007

Материалы и методы

Объектами исследований служили красные водоросли Балтийского моря (б. Кассари) *Furcellaria lumbricalis* (Huds.) Lamour., *Phyllophora truncata* (Pall.) Newroth et Taylor f. *angustissima*, природные смеси этих водорослей с содержанием фуцелларии от 40 до 60 %;

- полисахариды, выделенные из *F. lumbricalis* (фуцелларан) и *P. truncata*;
- водные и сахарно-водные растворы полисахаридов; растворы, содержащие смесь полисахаридов.

Полисахариды выделяли из обезжиренных водорослей многократной экстракцией с последующим объединением экстрактов и очисткой их от механических примесей центрифугированием (Усов, Иванова, 1990). Оптическую плотность растворов полисахаридов определяли на КФК-56 М при длине волны 400 нм. Концентрация растворов полисахаридов – 0,21-1,5 %, диапазон состава смешанных растворов – 40:60+60:40 по массе полисахаридов *F. lumbricalis* и *P. truncata*, температура измерения 20 °С. Размер агрегатов макромолекул полисахаридов определяли по методу "спектра мутности" (Кленин и др., 1977).

Измерения спин-спиновой релаксации (время T_2 , мкс) проведены методом ядерного магнитного резонанса по методике Кара-Парселла-Мейбума-Гиля (CPMG) на частоте 19,05 МГц (Прудников, 1985). Исследованы 5 %-ные водные растворы полисахаридов *F. lumbricalis* и *P. truncata*, а также растворы, содержащие смесь полисахаридов фуцелларана и филофоры 50:50. T_2 фиксировали при постепенном снижении температуры образца (от 100 до 20 °С), помещенного в датчик релаксометра. Погрешность измерений составила $\pm 2\%$.

По полученным экспериментальным данным построены графики зависимостей оптической плотности и времени спин-спиновой релаксации от исследуемых факторов: состава раствора, его концентрации и температуры.

Студнеобразующую способность определяли для 1,25 %-ных сахарно-водных растворов, содержащих смесь полисахаридов *F. lumbricalis* и *P. truncata* при различном массовом соотношении полисахаридов (ГОСТ, 2002).

Результаты и обсуждение

Свойства композиций полимеров, как правило, усредняются по сравнению со свойствами составляющих их компонентов. В некоторых случаях наблюдается резкое ухудшение свойств, сопровождающееся, например, в прозрачных растворах их помутнением. В этих случаях принято говорить, что полимеры не "совмещаются". Совместимость полимеров – способность формирования однородных, термодинамически устойчивых систем. Наиболее общими условиями совместимости являются близость молекулярных структур, отсутствие самоассоциации компонентов, близкие значения термодинамических характеристик (Краузе, 1981). Для таких полисахаридов, как агар и каррагинин, существенную роль при решении вопроса об их совместимости играют такие

факторы, как конформация макромолекул, расположение в полимерной цепи их отдельных фрагментов (Cairns et al., 1991; Kohyama et al., 1993).

В технологиях получения агаров и каррагенинов при обработке смешанного водорослевого сырья может быть предусмотрено раздельное получение полисахаридов либо их фракций, как это, например, имеет место при получении агара и каррагенина из смеси водорослей хондрус *Chondrus armatus* и анфельсии *Ahnfeltia tobuchiensis* (Подкорытова и др., 1998). Как указано, получение спектра каррагенинов может осуществляться и из смеси различных каррагенофитов, таких, например, как фуццеллярия и кокотилус (*Coccolitus truncatus*) либо фуццеллярия и филлофора, образующих промысловые скопления на некоторых участках Балтийского моря (Truus et al., 1996). В этом случае уже на первоначальных стадиях обработки водорослей, в частности в процессе экстрагирования, происходит совместное выделение полисахаридов, и получаемые промежуточные продукты представляют собой растворы смесей полисахаридов. Эти растворы должны быть устойчивыми и однородными в процессе дальнейшей обработки.

Ранее установлено сходство мономерного состава и структурных особенностей полисахаридов фуццеллярии и филлофоры (Микулич, Копытов, 2002). Полисахариды обеих водорослей содержат значительное количество 3,6-ангидрогалактозы, основного структурного компонента, являющегося носителем студнеобразующих свойств полисахаридов красных водорослей. Однако студнеобразующая способность полисахарида филлофоры намного ниже, чем фуццелларана. Было предположено, что причиной низкой студнеобразующей способности этого полисахарида является значительное содержание в его составе сульфатных групп и их специфическое пространственное расположение в углеводной цепочке. При этом очевидно, что различия в студнеобразующей способности полисахаридов фуццеллярии и филлофоры можно объяснить не только структурными различиями, но и возникающими в процессе студнеобразования межмолекулярными взаимодействиями, а также конформационными превращениями макромолекул, сопровождающими этот процесс (Усов, 1985). Эти изменения в поведении макромолекул существенно отражаются на физических свойствах растворов.

При изучении оптических и релаксационных характеристик растворов полисахаридов и их смесей исследовано влияние концентрации растворов, температуры и состава раствора как факторов, от которых зависит процесс студнеобразования полимерных систем (Charlesby, 1990).

Зависимость оптической плотности растворов полисахаридов от их концентрации и состава представлена на рис. 1. Анализ результатов исследований свидетельствует о том, что оптическая плотность всех исследуемых растворов возрастает с увеличением концентрации, при этом наибольшей оптической плотностью характеризуются растворы фуццелларана. Так, оптическая плотность 1,35 %-ных растворов этого полисахарида почти вдвое больше таковой полисахарида филлофоры. Растворы, содержащие 60 % фуццелларана, по

оптической плотности приближаются к растворам чистого фуцелларана, в то время как растворы, содержащие 40 % этого полисахарида, по оптической плотности ближе к таковым полисахарида филофоры. Практически одинаковая форма кривых, отражающих исследуемые зависимости, свидетельствует о том, что все растворы, в т. ч. содержащие смесь полисахаридов, представляют собой однородные, оптически статичные системы. Совместное растворение полисахаридов в исследуемом диапазоне состава и концентраций растворов не приводит к изменению их прозрачности. Растворы не расслаиваются, сохраняют устойчивость и гомогенность, что является типичным для термообратимых студней водорослевых галактанов.

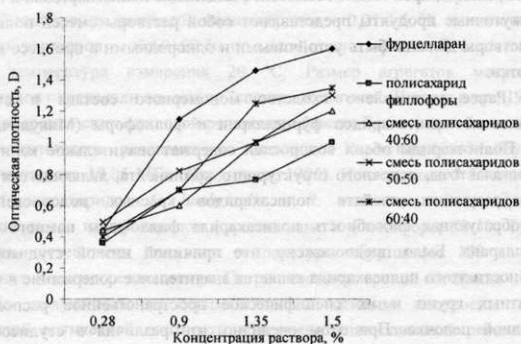


Рис. 1. Зависимость оптической плотности полисахаридов от их концентрации.

Агрегаты макромолекул в растворах полисахаридов и их смесей также близки по размерам: 10612, 11146 и 10987 Å соответственно для агрегированных частиц макромолекул фуцелларана, полисахарида филофоры и смесей этих полисахаридов.

В результате изучения релаксационных свойств полисахаридов *F. lumbricalis* и *P. truncata* установлено, что существенное влияние на эти свойства оказывает температура: для всех исследуемых растворов полисахаридов, включая смеси, время спин-спиновой релаксации T_2 снижается с уменьшением температуры (рис. 2). Максимальные значения времени спин-спиновой релаксации для систем полисахаридов *F. lumbricalis* и *P. truncata* и их смесей отмечаются в интервале температур 80-100 °С, при этом T_2 для фуцелларана заметно выше. Так, при температуре 100 °С оно составляет $137 \cdot 10^3$ мкс, для полисахарида филофоры и смеси полисахаридов – $85 \cdot 10^3$ и $81 \cdot 10^3$ мкс соответственно. Относительно высокие значения времени спин-спиновой релаксации сохраняются и при

понижении температуры систем до 58-60 °С, хотя T_2 в данном интервале температур значительно меньше для всех полисахаридных систем, от $45 \cdot 10^3$ до $67 \cdot 10^3$ мкс, что может свидетельствовать о конформационных превращениях, сопровождающих процесс студнеобразования в данном интервале температур в растворах чистых полисахаридов и их смесей. Высокие значения T_2 свидетельствуют о том, что в исследуемом интервале температур все растворы чистых полисахаридов и их смесей не имеют кристаллических областей, а представляют собой типично аморфные полимерные системы, что является характерным для природных полимеров.

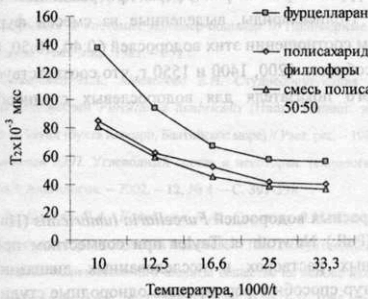


Рис. 2. Зависимость времени спин-спиновой релаксации (T_2) от температуры раствора.

Итак, кроме сходства углеводного состава, структурных компонентов полисахариды *F. lumbricalis* и *P. truncata* имеют и сходные физические свойства. Поведение макромолекул фуцелларана и полисахарида филлофоры в растворах имеет много общего: оптические характеристики свойства их идентичны, отсутствие резких изменений релаксационных характеристик для всех полисахаридных систем свидетельствует об их однородности в широком диапазоне исследуемых температур. На основании полученных данных было предположено, что образование надмолекулярных структур в растворах полисахаридов фуцелларина и филлофоры, в т.ч. при совместном их присутствии, протекает по одинаковому механизму, что обеспечивает последующее образование студня с высокой прочностью. Представление о формировании возможной структуры студня при совместном присутствии в растворе фуцелларана и полисахарида филлофоры отражено в приведенной ранее модели сегмента цепи (Микулич и др., 1988). Эта модель может быть представлена следующим образом. Макромолекулярные цепи фуцелларана, мало блокированные сульфатными группами, включаются в систему с макромолекулами полисахарида филлофоры. Частичное снятие стерических

напряжений, связанных с высоким содержанием сульфатов в полисахариде филлофоры, способствует сближению агрегатов макромолекул, их выгодной ориентации. Цепи макромолекул полисахаридов образуют ассоциаты высокой плотности, что приводит к уменьшению подвижности локальных участков цепей, увеличению их жесткости и формированию структуры студня. Было предположено, что, регулируя концентрации исходных полисахаридов как компонентов смеси, можно изменять частоту расположения цепей и таким образом получать студни с необходимыми физико-химическими характеристиками. Подтвердить существование предложенной модели позволили результаты исследований студнеобразующей способности полисахаридов, выделенных из смесей фуцеллярии и филлофоры при различном их массовом соотношении в смесях. Полисахариды, выделенные из смесей фуцеллярии и филлофоры при массовом соотношении этих водорослей 60:40, 50:50, 80:20, имели студнеобразующую способность 1200, 1400 и 1550 г, что соответствует регламентируемой величине этого показателя для водорослевых студнеобразователей (ГОСТ, 2002).

Выводы

Полисахариды красных водорослей *Furcellaria lumbricalis* (Huds.) Lamour. и *Phyllophora truncata* (Pall.) Newroth et Taylor при совместном присутствии в водных и сахарно-водных растворах в исследованных диапазонах состава, концентрации и температур способны формировать однородные студни с высокой студнеобразующей способностью.

Различия в структурах этих полисахаридов не являются препятствием для их совместности. Поведение макромолекул полисахаридов в растворах, а именно: характер динамики изменения оптических свойств, релаксационных характеристик макромолекул как чистых полисахаридов, так и композиций, имеет значительные сходства. В растворах фуцелларана и полисахарида филлофоры и их смесей отсутствуют кристаллические области, эти системы являются типично аморфными, что является характерным признаком большинства природных полимеров.

Установлена возможность использования композиций полисахаридов *F. lumbricalis* и *Ph. truncata* в качестве студнеобразователей, а смесей балтийских водорослей фуцеллярии и филлофоры – в качестве сырья для их получения.

D.V. Mikulich

Institute of Biology of Southern Seas, Odessa Branch, National Academy of Sciences of Ukraine,
37, Pushkinskaya St., 65011 Odessa, Ukraine

THE STUDY OF THE CONDITIONS OF COMPATIBILITY FOR THE POLYSACCHARIDES FROM *FURCELLARIA* LAMOUR. AND *PHYLLOPHORA* GREV. (*RHODOPHYTA*)

The conditions of compatibility for the polysaccharides from Baltic algae *Furcellaria lumbricalis* (Huds.) Lamour. and *Phyllophora truncata* (Pall.) Newroth et Taylor. (*Rhodophyta*) were investigated. The resemblance of optical properties of the solutions of furcellaran and *Phyllophora* Grev. polysaccharides are

shown. High values of spin-spin relaxation are characteristic for polysaccharide chains of furcellaran and *Phyllophora* polysaccharides, giving evidence of the lack of crystalline domains in the systems of these biopolymers. The polysaccharides of *F. lumbicalis* and *Ph. truncata* are able to form homogeneous and stable compositions with high gelling capacity. They may be used as structure-forming substances, agar and carrageenan analogues, and the mixture of *Furcellaria* and *Phyllophora* is a suitable raw material for their production.

Key words: Rhodophyta, polysaccharides, spin-spin relaxation, compatibility, composition, gel-forming ability.

ГОСТ 16280-2002. Агар пищевой. Технические условия. – Минск, 2002. – 16 с.

Клеин В.И., Щеголев С.Ю., Лаврушин В.И. Характеристические функции свторасселения дисперсных систем. – Саратов: СГУ, 1977. – 177 с.

Краузе С. Совместимость в системах полимер-полимер // Полимерные смеси / Под ред. Д. Пола, С. Ньюмена. – М.: Мир, 1981. – 551 с.

Микулич Д.В., Волощенко И.А., Медведева Е.И. Студнеобразующая способность полисахаридов красных водорослей *Furcellaria lumbicalis* (Huds.) Lamour. и *Phyllophora truncata* (Pall.) Newroth et Taylor (бухта Кассари, Балтийское море) // Раст. рес. – 1988. – Вып. 3. – С. 456-460.

Микулич Д.В., Котылов Ю.П. Углеводный состав и некоторые технологические свойства *Rhodophyta* Балтики // Альгология. – 2002. – 12, № 4. – С. 391-398.

Подкорытова А.В., Кушева О.А., Кадникова И.А., Соколова В.М. Способ получения студнеобразователей из смеси морских красных водорослей / Пат. 2109461 (RU). 6 A23L1/0532. 04.27.1998.

Прудников С.М. Способ количественного анализа вещества на основе явления ЯМР и устройства для его осуществления // А.с. 1173279 РФ. 4G 01 24/08. Б.И. 1985, № 30.

Тамова М.Ю., Барашкина Е.В., Бугаец Н.А. Регулирование реологических свойств пищевых систем посредством использования композиционных структурообразователей // Мат. междунар. конф. "Научные основы процессов, аппаратов и машин пищевых производств", Краснодар, 24-26 сент. 2002 г. – Краснодар: Изд-во КубГУ. – 2002. – С. 261-263.

Усов А.И. Полисахариды красных морских водорослей // Прогресс химии углеводов / Под ред. И.В. Торгова. – М.: Наука, 1985. – С. 77-96.

Усов А.И., Иванова Е.Г. Полисахариды водорослей. Состав и свойства агаров из черноморских красных водорослей *Gracilaria verrucosa* (Huds.) Papenf. f. *procerrima* и *Gracilaria dura* (Ag). J. Ag. // Биоорган. химия. – 1990. – 16, № 11. – С. 1545-1551.

Усов А.И. Полисахариды красных водорослей: взаимосвязь между строением полисахаридов и таксономическим положением водорослей // Мат. Первой междунар. науч.-практ. конф. "Морские прибрежные экосистемы: водоросли, беспозвоночные и продукты их переработки", Москва, Голицыно, 6-30 авг. 2002 г. – М.: ВНИРО, 2002. – С. 34-46.

Bayarri S., Costell E., Duran L. Influence of low sucrose concentrations on the compression resistance of gellan gum gels // Food Hydrocol. – 2002. – 16, N 6. – P. 593-597.

Cairns P., Atkins E.D.T., Miles M.J., Morris V.J. Molecular transforms of kappa-carrageenan and furcellaran from mixed gel syste // Intern. J. Biol. Macromol. – 1991. – 13, N 2. – P. 65-68.

Charlesby A. Characterization of macromolecular morphology by NMR // Amer. Chem. Soc. – 1990. – 31, N 2. – P. 384.

- Knutsen S.H., Myslábodski D.E., Larsen B., Usov A.I. A modified system of nomenclature for red algae galactans // *Bot. Mar.* – 1994. – **37**, N 2. – P.163-169.
- Kohyama K., Iida H., Nishinari K. A mixed system composed of different molecular weights Konjac glucomannan and kappa-carrageenan: large deformation and dynamic viscoelastic study // *Food Hydrocoll.* – 1993. – **7**, N 3. – P. 213-226.
- Sam Arjum C. Self-crosslinkable silylated polysaccharides // *Amer. Chem. Soc.* – 1990. – **31**, N 1. – P. 636-637.
- Truus K., Vaher M., Kukk H., Pehk T., Kollist A. Gelling galactans of red algae from the Baltic Sea // *Proc. est. acad. sci. chem.* – 1996. – **45**, N 1-2. – P. 15-29.
- Lynch M.G., Mulvihill D.M. The influence of caseins on the rheology of iota-carrageenan gels // *Food Hydrocoll.* – 1994. – **8**, N 3-4. – P. 317-329.
- Zhang J., Rochas C. Interaction between agarose and κ -carrageenans in aqueous solution // *Carbohydr. Polym.* – 1990. – **13**, N 3. – P. 257-271.

Получена 10.04.06

Подписала в печать Е.И. Шнюкова