УДК 637.358

Перцевой Ф.В.
Сумський національний аграрний університет

Бідюк Д.О.
Сумський національний аграрний університет

Душенок Д.К.
Харківський державний університет харчування та торгівлі

Маренкова Т.І.
Сумський національний аграрний університет

ОПТИМІЗАЦІЯ СПІВВІДНОШЕННЯ ПОЛІСАХАРИДІВ У СИНЕРГЕТИЧНИХ КОМБІНАЦІЯХ «СУЛЬФАТОВАНИЙ ПОЛІСАХАРИД – КОНЖАКОВИЙ ГЛЮКОМАННАН»

У статті наведено дані щодо встановлення раціональних співвідношень гелеутворювачів у модельних системах «фурцелларан – конжаковий глюкоманнан» та «напівочищений каппа-каррагенан – конжаковий глюкоманнан» шляхом оптимізації результатів експериментальних досліджень за допомогою пакета MathCAD.

Ключові слова: *фурцелларан, напівочищений каппа-каррагенан, конжаковий глюкоманнан, синергетична комбінація, оптимізація.*

Постановка проблеми. Полісахариди харчових волокон мають фізіологічне значення. Вони впливають на перетравлюваність їжі взагалі та на зменшення потреб інсуліну в людей, які хворіють на цукровий діабет, зокрема. Ці полісахариди також впливають на метаболізм жовчних кислот, змінюють процес перетравлювання ліпідів, поглинання холестерину та захищають від раку кишківника [1]. Згадані полісахариди можуть протидіяти алергії на пшеничні білки. Такий ефект мають усі полісахариди та пов'язані з ними лігніни у харчовому раціоні, які не перетравлюються ендогенними секретами травного тракту людини [2]. Наявні дані, що дозволяють припустити можливість захисту чутливих людей від шкідливих алергічних реакцій, зокрема на пшеничні, соєві та молочні білки, за рахунок реакцій взаємодії полісахаридів із харчовими білками [3].

Каррагенан – загальна назва сімейства водорозчинних, лінійних, аніонних, сульфатованих полісахаридів, що набули широкого розповсюдження в технологіях багатьох харчових продуктів як загусники, гелеутворювачі, стабілізатори тощо [4–8; 9, с. 73].

Каррагенан – це лінійний полісахарид із високою молекулярною масою, що містить дисахаридні фрагменти галактози та 3,6-ангідрогалактози, які повторюються. Ці фрагменти можуть мати як сульфатовану, так і несульфатовану форму і з'єднані α-(1-3) та β-(1-4) глікозидними зв'язками [10, с. 126]. Авторами [11; 12] виділено хімічні властивості трьох типів каррагенанів: лямбда-, йота- та каппа-. Вміст 3,6-ангідрогалактози та етерифікованих сульфатних груп, а також їх варіації впливають на гідратацію, міцність гелів, текстуру, температури плавлення та гелеутворення, синерезис і синергізм [10, с. 128]. Вміст етерифікованих сульфатних груп та 3,6-ангідрогалактози становить: в каппа-каррагенані – 24 та 34%, йота-каррагенані – 32 та 30%, лямбда-каррагенані – 35% та сліди 3,6-ангідрогалактози.

Фурцелларан є аніонним частково сульфатованим полісахаридом. Принципова різниця між фурцелларaном та каппа-каррагенаном полягає у тому, що останній має один сульфатний залишок складного ефіру на два залишки цукрів, а фурцелларан – один сульфатний залишок складного ефіру на три або чотири залишки цукрів [9].

Конжаковий глюкоманнан (далі – КГМ) – високомолекулярний, добре розчинний, нейтральний полісахарид рослинного походження, отриманий із конжакового борошна. Цей полісахарид здатний до гелеутворення як самостійно, так і в поєднанні з іншими полісахаридами із проявом синергетичних властивостей [9, с. 198].

Використання гелеутворювачів полісахаридної природи є дуже розповсюдженим у харчовій про-

Таблиця 1

Матриця планування експерименту в дослідженні системи полісахаридів

Фактори	Номер досліду										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Ф1	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
Ф2	1,0	0,9	0,8	0,7	0,6	0,5	0,4	0,3	0,2	0,1	0,0

мисловості та має позитивний вплив як на якість готової продукції, так і на здоров'я споживачів, але висока вартість цієї сировини є лімітувальним фактором для операторів ринку. З огляду на це, вважаємо доцільним провести оптимізацію співвідношення гелеутворювачів у синергетичних комбінаціях «напівочищений каппа-каррагенан – КГМ» та «фурцелларан – КГМ».

Для досягнення максимального ефекту у разі використання полісахаридів слід знати їх можливі синергетичні комбінації та застосовувати їх за оптимальних співвідношень. У розробці нових харчових систем або вдосконаленні наявних із використанням структуроутворювачів необхідно спиратись на властивості полісахаридів та характер їх взаємодії один з одним. Детальне вивчення властивостей сульфатованих полісахаридів у взаємодії з іншими добавками дозволить підвищити ефективність їх використання.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Науковцями [14] визначено технологічні параметри отримання змішаних гелів каппа-каррагенану та КГМ, що включають гідратацію суміші полісахаридів за співвідношення каппа-каррагенану та КГМ 5,5:4,5 і масової концентрації суміші 1,0% у дистильованій воді за температури 25°С, нагрівання отриманого розчину до температури 70°С протягом 30 хвилин до повного розчинення.

Ученими [9, с. 205; 15, с. 145] доведено можливість утворення високосинергетичних гелів між каппа-каррагенаном та глюкоманнанами, наприклад, камеддю ріжкового дерева та камеддю конжаку. Крім підвищення міцності гелю, такі камеді роблять структуру гелю більш еластичною і зменшують синерезис.

На сьогодні відсутні системні дослідження стосовно визначення раціональних співвідношень фурцелларану та напівочищеного каппа-каррагенану з КГМ.

Постановка завдання. Метою дослідження є оптимізація співвідношення гелеутворювачів у модельних системах «фурцелларан – КГМ» та «напівочищений каппа-каррагенан – КГМ» за допомогою пакета MathCAD, базуючись на результатах попередніх досліджень та для отримання гелеподібних систем за максимальною міцністю.

Виклад основного матеріалу дослідження. У процесі аналізу результатів попередніх експериментальних досліджень [16] встановлено, що міцність модельних систем збільшується в разі сумісного використання фурцелларану або напівочищеного каппа-каррагенану та КГМ.

Згідно із завданням дослідження, нами було оптимізовано співвідношення фурцелларану і КГМ та напівочищеного каппа-каррагенану і КГМ. Основним показником якості було обрано міцність модельних систем із використанням полісахаридів.

Відтак були сплановані та проведені повні факторні експерименти за методикою [17–20] типу 11^2, де 2 – кількість компонентів гелів. Нижні та верхні рівні варіювання факторів були обрані від 0 до 1 з інтервалом 0,1. Матриця планування експериментів наведена в Таблиці 1. Апроксимацію експериментальних даних про зміну міцності структури модельних систем проводили поліномами другого ступеня за допомогою пакета MathCAD. Поліноми другого ступеня були обрані у зв'язку з тим, що, як свідчать попередні дані експериментів, залежності міцності структури гелів фурцелларану і КГМ та напівочищеного каппа-каррагенану і КГМ від співвідношення компонентів мають нелінійний характер.

Адекватність розроблених математичних моделей перевіряли за допомогою критерію Фішера за 5% рівня значимості, а значимість коефіцієнтів перевірялась за допомогою визначення довірчого інтервалу [21].

Після спрощення рівнянь за рахунок незначимих коефіцієнтів були отримані такі рівності, що характеризують міцність гелів модельних систем залежно від вмісту інгредієнтів у гелях:

– модельна система «фурцелларан + КГМ»:

$$Y = 268,236 \cdot X_1 \cdot X_2 - 268,236 \cdot X_2^2 + \\ +101,554 \cdot X_2 + 160,175 + \\ +166,682 \cdot X_1 - 268,236 \cdot X_1^2 \quad (4.1)$$

– модельна система «напівочищений каппа-каррагенан + КГМ»:

$$Y = 538,152 \cdot X_3 \cdot X_2 - 538,152 \cdot X_2^2 + \\ +221,098 \cdot X_2 + 249,310 + \\ +317,054 \cdot X_3 - 538,152 \cdot X_3^2 \quad (4.2)$$

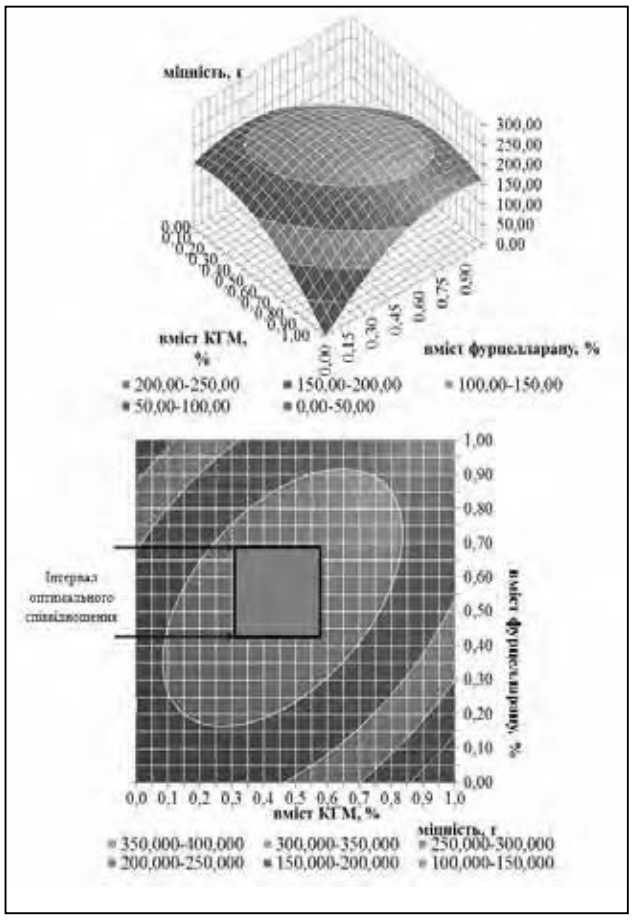

Рис. 1. Залежність міцності гелів модельної системи «фурцелларан + КГМ» від співвідношення полісахаридів

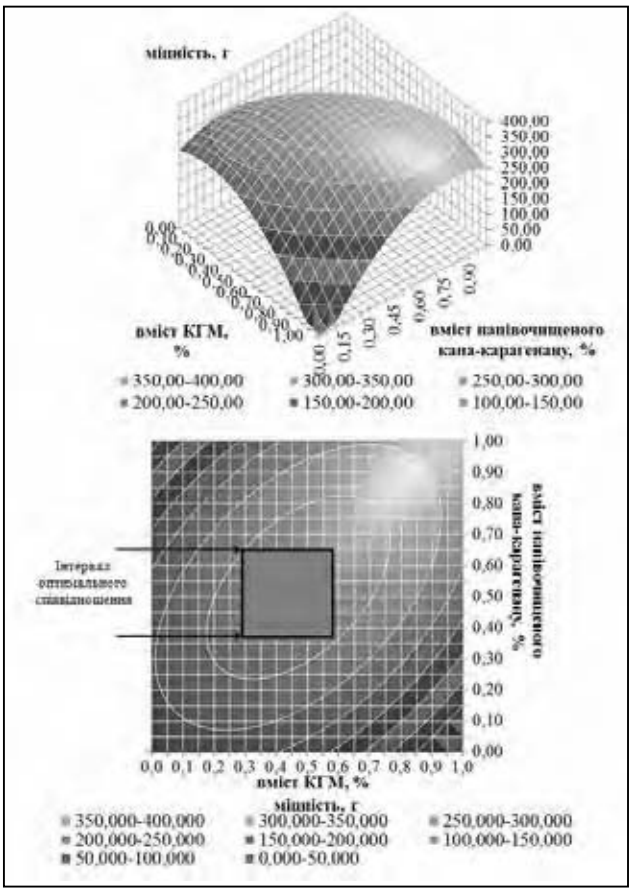

Рис. 2. Залежність міцності структури гелів модельної системи «напівочищений каппа-каррагенан + КГМ» від співвідношення полісахаридів

де X_1 – масова частка фурцелларану;

X_2 – масова частка КГМ;

X_3 – масова частка напівочищеного каппа-каррагенану;

Y – показник міцності, г.

На основі отриманих даних нами побудовано графіки залежності міцності модельних систем від співвідношення полісахаридів у системі (Рис. 1, 2) та визначено ділянки оптимального співвідношення компонентів.

$$Mxy := \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0.1 & 0.9 \\ 0.2 & 0.8 \\ 0.3 & 0.7 \\ 0.4 & 0.6 \\ 0.5 & 0.5 \\ 0.6 & 0.4 \\ 0.7 & 0.3 \\ 0.8 & 0.2 \\ 0.9 & 0.1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad Vz := \begin{pmatrix} 0 \\ 88.7 \\ 127.3 \\ 168.3 \\ 186.2 \\ 209.4 \\ 234.4 \\ 244.8 \\ 220.3 \\ 84.0. \\ 51.0 \end{pmatrix}$$

Створення векторів *X, Y, Z* експериментальних даних:

$$X := Mxy^{\langle 0 \rangle} \; Y := Mxy^{\langle 1 \rangle} \; Z := Vz^{\langle 0 \rangle} \; n := rows(Vz) \text{ , n = 11,}$$

$$Vs := regress(Mxy, Vz, k) \text{ ,}$$

$fit(X) := \text{int}\, erp(Vs, Mxy, Vz, X)$ coeffs: = submatrix (Vs, 3, довжина (Vs) – 1, 0, 0)

(coeffs)T = (268.236 -268.236 101.554 160.175 166.682 -268.236)

$$R^2 : \frac{\sum \overline{(fit(X) - mean(Z))^2}}{\sum \overline{(Z - mean(Z))^2}} = 0,9996$$

РІВНЯННЯ РЕГРЕСІЇ:

f(X, Y): = coeffs0·X·Y + coeffs1·Y2 + coeffs2·Y + +coeffs3 + coeffs4·X + coeffs5·X2

Оптимізація модельної системи «фурцелларан – КГМ». Двовимірна поліноміальна регресія, ступінь поліному k = 2.

Оптимізація модельної системи «напівочищений каппа-каррагенан – КГМ». Двовимірна поліноміальна регресія, ступінь поліному k = 2.

$$Mxy := \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0.1 & 0.9 \\ 0.2 & 0.8 \\ 0.3 & 0.7 \\ 0.4 & 0.6 \\ 0.5 & 0.5 \\ 0.6 & 0.4 \\ 0.7 & 0.3 \\ 0.8 & 0.2 \\ 0.9 & 0.1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad Vz := \begin{pmatrix} 0 \\ 86.0 \\ 144.0 \\ 230.8 \\ 300.0 \\ 410.0 \\ 484.6 \\ 438.6 \\ 222.4 \\ 86.0 \\ 44.0 \end{pmatrix}$$

Створення векторів X, Y, Z експериментальних даних:

$X := Mxy^{\langle 0 \rangle}$ $Y := Mxy^{\langle 1 \rangle}$ $Z := Vz^{\langle 0 \rangle}$ $n := rows(Vz)$, n = 11,

$Vs := regress(Mxy, Vz, k)$,

$fit(X) :=$ int $erp(Vs, Mxy, Vz, X)$ coeffs := submatrix (Vs, 3, длина (Vs) – 1, 0, 0)

(coeffs)T = (538.152 -538.152 221.098 249.31 317.054 -538.152)

$$R^2 : \frac{\sum \overline{(fit(X) - mean(Z))^2}}{\sum \overline{(Z - mean(Z))^2}} = 0,9996$$

РІВНЯННЯ РЕГРЕСІЇ:

f(X, Y) := coeffs0·X·Y + coeffs1·Y2 + coeffs2·Y + +coeffs3 + coeffs4·X + coeffs5·X2

Висновки. Отже, за результатами математичної обробки результатів попередніх експериментальних досліджень було встановлено раціональні співвідношення для системи «сульфатований полісахарид – КГМ», що лежать у діапазоні: для модельної системи «напівочищений каппа-каррагенан – КГМ» – від 43:57 до 65:35 з оптимумом 60±3 : 40±3; для модельної системи «фурцелларан – КГМ» – від 33:67 до 73:27 з оптимумом 70±3 : 30±3. Оптимальні значення міцності модельних систем лежать у межах експериментальної похибки.

Список літератури:

1. Marsh M. N. Gluten, major histocompatibility complex, and the small intestine. Gastroenterology. 1992. № 1. P. 330–354.
2. Trowell H., Southgate D.A., Wolever T.M. [et al.] Dietary fiber redefined. British medical journal. 1976. № 6029. P. 236.
3. Yamauchi F., Suetsuna K. Immunological effects of dietary peptide derived from soybean protein. The Journal of Nutritional Biochemistry. 1993. № 8. P. 450–457.
4. Prajapati V.D., Maheriya P.M., Jani G.K., Solanki H.K. Carrageenan: a natural seaweed polysaccharide and its applications. Carbohydrate Polymers. 2014. № 105. P. 97–112.
5. Van De Velde F., Knutsen S.H., Usov A.I. [et al.] 1H and 13c high resolution nmr spectroscopy of carrageenans: application in research and industry. Trends in Food Science and Technology. 2002. № 3. P. 73–92.
6. Van De Velde F., Lourenço N.D., Pinheiro H.M., Bakker M. Carrageenan: a food-grade and biocompatible support for immobilization techniques. Advanced Synthesis and Catalysis. 2002. № 8. P. 815–835.
7. Campo V.L., Kawano D.F., da Silva D.B., Carvalho I. Carrageenans: biological properties, chemical modifications and structural analysis – a review. Carbohydrate Polymers. 2009. № 2. P. 167–180.
8. Van De Velde F., Antipova A.S., Rollema H.S. [et al.] The structure of κ/ι-hybrid carrageenans ii. Coil-helix transition as a function of chain composition. Carbohydrate Research. 2005. № 6. P. 1113–1129.
9. Imeson A. Food stabilizers, thickeners, and gelling agents / edited by A. Imeson. Ames, 2010. 373 p.
10. Handbook of hydrocolloids / edited by J.G. Phillips, P.A. Williams. Cambridge, 2009. 948 p.
11. Rees D.A. The carrageenan system of polysaccharides. Part 1. the relation between the κ- and λ-components. Journal of the Chemical Society. 1963. № 10. P. 1821–1832.
12. Anderson N.S., Dolan T.C.S., Rees D.A. Evidence for a common structural pattern in the polysaccharide sulphates of the rhodophyceae. Nature. 1965. № 205. P. 1060–1062.
13. «ScanPro» at Essentia protein solutions. URL: https://essentiaproteins.com/en/products/functional/scanpro (дата звернення: 15.11.2018).
14. Wei Y., Wang Y.L. The rheological properties of κ-carrageenan-konjac gum mixed gel. Advanced Materials Research. 2013. № 781–784. P. 1652–1655.
15. Industrial gums: polysaccharides and their derivatives / edited by R.L. Whistler, J.N. BeMiller. New York, 1993. 807 p.
16. Бідюк Д.О., Душенок Д.К., Перцевой Ф.В., Маренкова Т.І. Обгрунтування технологічних параметрів отримання гелів на основі полісахаридів різного походження. Вісник НТУ «ХПІ». Серія «Нові рішення в сучасних технологіях». 2018. № 42(1214). С. 172–178.
17. Кононюк А.Е. Основы научных исследований (общая теория эксперимента). Киев, 2011. Т. 1. 508 с.
18. Dean A., Voss D., Draguljić D. Design and analysis of experiments. New York, 2017. 847 p.
19. Montgomery D.C. Diseño y análisis de experimentos. México: Universidad Estatal de Arizona, 2004. 692 p.

20. Anderson M.J., Whitcomb P.J. RSM simplified: optimizing processes using response surface methods for design of experiments. New York: Productivity Press, 2016. 311 p.

21. Поршнев С.В. Компьютерное моделирование физических процессов с использованием пакета mathcad. Москва, 2002. 458 p.

ОПТИМИЗАЦИЯ СООТНОШЕНИЯ ПОЛИСАХАРИДОВ В СИНЕРГЕТИЧЕСКИХ КОМБИНАЦИЯХ «СУЛЬФАТИРОВАННЫЙ ПОЛИСАХАРИД – КОНЖАКОВЫЙ ГЛЮКОМАННАН»

В статье приведены данные по установлению рациональных соотношений гелеобразователей в модельных системах «фурцелларан – конжаковый глюкоманнан» и «полуочищенный каппа-каррагенан – конжаковый глюкоманнан» путем оптимизации результатов экспериментальных исследований с помощью пакета MathCAD.

Ключевые слова: *фурцелларан, полуочищенный каппа-каррагенан, конжаковый глюкоманнан, синергетическая комбинация, оптимизация.*

OPTIMIZATION OF GELLING AGENT RATIOS IN SYNERGETIC COMBINATION “SULPHATED POLYSACCHARIDE – KONJACK GLUCOMMANNAN”

The article presents data on the establishment of improving gelling agents’ ratios in the “Furcellaran – konjack glucommannan” and “Partially purred kappa-carrageenan – konjack glucommannan” model systems by optimizing the results of experimental studies using the MathCAD.

Key words: *furcelllaran, partially pured kappa-carrageenan, konjac glucomannan, synergistic combination, optimization.*