

3. Садыгов, К. Д. Научное обоснование и разработка способа выделения семян из тыквенных плодов [Текст] : дисс. ... канд. техн. наук : защищена 05.18.12 / К. Д. Садыгов. – Одесса, 1998. – 148 с.

4. ГОСТ 3898-56. Мука соевая дезодорированная. Технические условия [Текст]. – Львов : Леонорм, 2000. – С. 151–155. – (Борошно та хлібобулочні вироби. Нормативні документи).

5. ГОСТ 27560-87. Мука и отруби. Метод определения крупности [Текст]. – Львов : Леонорм, 2000. – С. 201–202. – (Борошно та хлібобулочні вироби. Нормативні документи).

6. ГОСТ 10857-64. Семена масличные. Метод определения масляности [Текст]. – М. : Госстандарт, 1991. – 9 с.

7. Масла растительные и маргариновая продукция. Метод обнаружения фальсификации [Текст] : ГОСТ 30623-98. – К. : Госстандарт Украины, 2001. – 15 с.

8. Столярчук, В. М. Технологія виробів із пісочного тіста з використанням гарбузового голонасінного борошна [Текст] : дис. ... канд. техн. наук : захищена 15.18.16 / В. М. Столярчук. – Х., 2008. – 147 с.

Отримано 30.03.2011. ХДУХТ, Харків.

© В.М. Столярчук, О.О. Педань, К.М. Остапенко, 2011.

УДК 664.022.3:57.016:664.29:577.15

**Н.К. Черно**, д-р техн. наук, проф. (ОДАХТ, Одеса)

**С.О. Озоліна**, канд. хім. наук, доц. (ОДАХТ, Одеса)

**А.І. Капустян**, асп. (ОДАХТ, Одеса)

## **ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПЛЕКСІВ ХІТОЗАНУ З АНІОННИМИ ПОЛІСАХАРИДАМИ**

*Показано, що поєднання хітозану з природними поліаніонними полісахаридами супроводжується утворенням ШЕК. Доведено, що в формуванні комплексів провідна роль належить електростатичній взаємодії між біополімерами.*

*Показано, что сочетание хитозана с природными полианионными полисахаридами сопровождается образованием ШЕК. Доказано, что в формировании комплексов ведущая роль принадлежит электростатическому взаимодействию между биополимерами.*

*Shown that the combination of chitosan with natural polyanionic polysaccharides is accompanied by ШЕК. Proved that the formation of complexes leading role belongs to the electrostatic interaction between the biopolymers.*

**Постановка проблеми у загальному вигляді.** Проблеми ферментативної та кислотної деградації біологічно активних речовин у

процесі транспортування в шлунково-кишковому тракті визначають інтенсивний розвиток досліджень, спрямованих на пошук шляхів їх вирішення.

Матеріали, які використовуються як носії при іммобілізації біологічно активних речовин (БАР), надзвичайно різноманітні. Це можуть бути частинки на основі силікагелю, гідроксиду титану, цирконію, заліза, полімерні синтетичні та природні матеріали, зокрема поліелектроліти і поліелектролітні пари полікатион-поліаніон. Хімічна природа, молекулярна маса і структура поліелектролітів, що формують склад оболонки речовини, яку іммобілізують, визначають такі властивості поліелектролітних частинок як структура, розмір, проникність, міцність та ін. [1; 2].

Під час розробки полімерних лікарських засобів і біологічно активних добавок використовують такі методи іммобілізації: насичення полімерного матеріалу БАР на основі сорбційних процесів; ковалентне зв'язування або комплексоутворення полімеру з БАР [3].

Однією з найважливіших проблем, які визначають ефективність використання полімерних матеріалів, є пролонгування швидкості переходу БАР у навколишнє середовище. Регулювання швидкості виділення БАР можливе при використанні інтерполіелектролітних комплексів (ШПЕК). Пролонговане вивільнення БАР з ШПЕК (у випадку відсутності ковалентного зв'язку з полімерною оболонкою) відбувається за рахунок дифузії в навколишнє середовище з набряклої полімерної системи [3].

Таким чином, перспективним є використання ШПЕК на основі біосумісних і біодеградованих полімерів у технології мікрокапсулювання та для створення дозуючих систем.

Інтерполіелектролітні комплекси (подвійні, потрійні) являють собою продукти взаємодії хімічно комплементарних макромолекул – поліаніонів та полікатионів. ШПЕК ділять на дві групи – стехіометричні ШПЕК (СПЕК), в яких хімічно комплементарні ланки включені в еквімолярному (1:1) співвідношенні, і нестехіометричні ШПЕК (НШПЕК), що містять надлишок одного з компонентів [4; 5]. Стехіометрія виступає як одна з найважливіших характеристик ШПЕК, що визначає заряд, структуру, розчинність й інші властивості, які необхідно враховувати, застосовуючи ШПЕК у технології лікувально-профілактичних препаратів, зокрема пролонгованої дії.

**Мета та завдання статті.** Метою даної роботи було дослідження фізико-хімічних характеристик поліелектролітних систем, отриманих під час взаємодії аніонних та катионних полісахаридів, як перспективних матриць для іммобілізації БАР.

**Виклад основного матеріалу дослідження.** У роботі використовували хітозан із молекулярною масою 245 кДа і ступенем деацетилювання 67,2%, яблучний пектин з молекулярною масою 12 кДа і ступенем деметоксилювання 66,4%, κ-карагінан 2800 кДа та кількістю кислотних груп 2,5 моль/г. Молекулярну масу хітозану, пектину та κ-карагіану визначали на основі даних віскозиметрії [6].

ШПЕК отримували шляхом поєднання розчинів різнойменно заряджених полісахаридів. Масову частку біополімерів у розчині варіювали в інтервалі від 0,5 до 2% та масове співвідношення хітозан-пектин від 1:3 до 3:1. Процес взаємодії хітозану з пектином відбувався миттєво і супроводжувався утворенням клубка гелеподібної структури, у той час як кожен із полімерів окремо в даних умовах не здатен до гелеутворення. Визначення в'язкісних характеристик утвореного ШПЕК було неможливим унаслідок забивання віскозиметра. Отриманий комплекс мав особливість: під час розведення не спостерігалось розчинення згустків асоціатів, навіть під час збільшення іонної сили розчину до 4 система залишається гетерофазною. На рис. 1 зображено мікрофотографію ШПЕК хітозан-пектин, на якій спостерігаються ниткоподібні структури, не характерні для хітозану та пектину окремо.



**Рисунок 1 – Мікрофотографія ШПЕК хітозан-пектин зі співвідношенням компонентів 1:1**

Результати досліджень показали, що можливе практично повне включення хітозану та пектину у склад ШПЕК за умов еквімолярного співвідношення катіоно- та аніоногенних функціональних груп складових комплексу, тобто співвідношення хітозан:пектин 1:1, що відповідає отриманню ШПЕК.

У разі поєднання розчинів хітозану з κ-карагіаном збільшувалась в'язкість системи та показник світлопропускання, але система залишалась гомогенною. Така зміна в показниках комплексоутворення хітозану з κ-карагіаном порівняно з ШПЕК хітозан-пектин пояснюється утворенням НШПЕК. Це зумовлено

наявністю надлишку однотожних ланок к-карагінану у складі ШЕК, оскільки його молекулярна маса в 10 разів більша, ніж у хітозану.

Для детальнішого дослідження фізико-хімічних характеристик ШЕК хітозан-пектин та хітозан-к-карагінан проводили аналіз ІЧ-спектрів комплексів та даних дериватогам.

В ІЧ-спектрах механічних сумішей вихідних полісахаридів виявлено смуги поглинання, характерні для певних груп даних вуглеводів: гідроксильних ( $3280\text{см}^{-1}$ ), метильних ( $2900\text{--}2800\text{ см}^{-1}$ ), амідних ( $3460\text{ см}^{-1}$ ), карбоксильних груп ( $1736$  і  $1712\text{ см}^{-1}$ ), аміногруп ( $1622\text{ см}^{-1}$ ) тощо.

В ІЧ-спектрі стехіометричного комплексу хітозан-пектин в області  $2600\text{--}3700\text{ см}^{-1}$  відбувається значне розширення смуг поглинання, які зливаються, утворюючи спільну зону. У цьому інтервалі довжин хвиль проявляються характеристичні смуги протонуваних аміногруп, а також водневих зв'язків. Слід зазначити, що поглинання при  $3070\text{--}3100\text{ см}^{-1}$ , яке притаманне, зокрема, аміногрупам цвіттер-іонів, у спектрі суміші пектин-хітозан взагалі відсутнє (рис. 2). Смуги поглинання, які спостерігаються в ІЧ-спектрі комплексу при  $1300\text{--}1420\text{ см}^{-1}$ , а також збільшення інтенсивності смуг поглинання при  $1747$  та  $1655\text{ см}^{-1}$  свідчать про те, що карбоксильні групи пектину трансформуються в карбоксилат-аніони. Зазначені вище зміни в області  $2600\text{--}3700\text{ см}^{-1}$  властиві обом комплексам: як пектин-хітозан, так і к-карагінан-хітозан. Оскільки це спостерігається у випадку використання різних аніонних полісахаридів, можна вважати це притаманним для досліджуваних ШЕК.

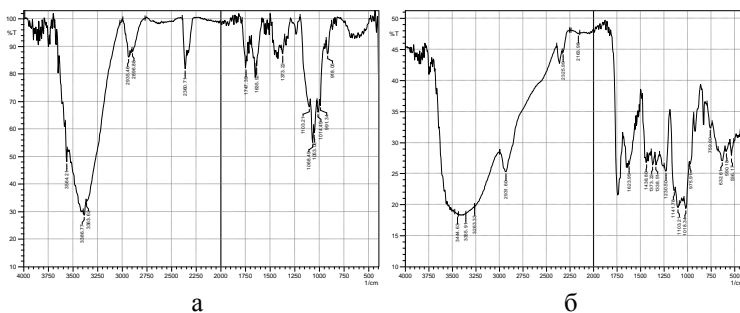


Рисунок 2 – ІЧ-спектри зразків: а – механічна суміш хітозану з пектином 1:1; б – ШЕК хітозан-пектин 1:1

Таким чином, підтверджено утворення полііонних а також водневих зв'язків при формуванні поліелектролітних комплексів хітозан-пектин та хітозан-карагінан.

Термічну стабільність досліджуваних зразків оцінювали за втратою маси та тепловими ефектами. На рис. 3 зображено дериватограми зразків ШЕК хітозан-пектин і механічної суміші хітозан-пектин у відповідній пропорції. Досліджено кінетичні закономірності процесів зміни маси (TG), різниці площі ентальпії (DTA) комплексу та механічної суміші хітозан-пектин в інтервалі температур від 20 до 900° С.

На початковій стадії відбувається зменшення маси зразків за рахунок видалення вологи, що супроводжується ендотермічним ефектом, який, зокрема, для суміші пектин-хітозан сягає максимуму при 95° С.

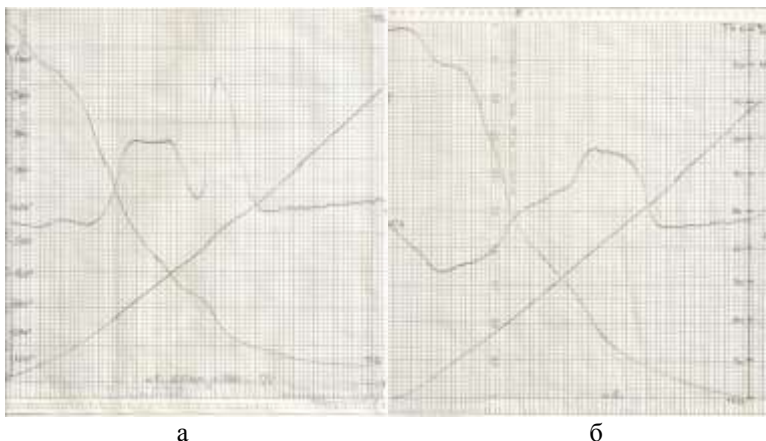


Рисунок 3 – Дериватограми зразків: а – ШЕК хітозан-пектин; б – механічна суміш хітозану з пектином

Таблиця – Термoeфекти і втрата маси при термогравіметрії досліджуваних зразків

Зразок	Інтервал температур, ° С	Максимум, ° С	Термо-ефект	Втрата маси, %
ШЕК хітозан-пектин	200-440	360	екзо	60%
	480-560	525	екзо	92%
Механічна суміш хітозан-пектин	440-650	525	екзо	98%

У разі подальшого підвищення температури має місце різке зниження маси препаратів, яке супроводжується екзотермічними ефектами, зокрема на дериватограмах обох досліджуваних препаратів спостерігається екзотермічний ефект, максимум якого відповідає температурі 525° С. Логічно припустити, що саме він відповідає процесу деструкції біополімерів. Для ШПЕК спостерігається чітко визначений додатковий екзоефект в інтервалі більш низьких температур, який може бути зумовлений руйнацією додаткових зв'язків, які формуються при утворенні комплексу з полісахаридних складових. Мова може йти, зокрема, про іонні зв'язки між карбоксилат-іонами пектину і протонованими аміногрупами хітозану. Це корелює з результатами дослідження зразків методом ІЧ-спектроскопії.

Для кількісної оцінки внеску окремих нековалентних міжмолекулярних взаємодій досліджували розчинність стехіометричного ШПЕК хітозан-пектин у системах, дія яких спрямована на руйнування сил взаємодії різної природи. Установлено, що основну роль у нековалентній міжмолекулярній взаємодії хітозану та пектину відіграють іонні зв'язки, частка яких складає 86%, внесок гідрофобних взаємодій 6% і водневих – 8%.

Таким чином, показано, що поєднання хітозану з природними поліаніонними полісахаридами супроводжується утворенням стехіометричних та нестехіометричних ШПЕК. У формуванні комплексів провідна роль належить електростатичній взаємодії між біополімерами, що підтверджено результатами їх досліджень методами ІЧ-спектроскопії та термогравиметрії. Отримані ШПЕК можуть викликати інтерес як можливі носії для біологічно активних речовин із пролонгованою дією.

#### *Список літератури*

1. Трехкомпонентные интерполимерные комплексы с низкомолекулярным посредником – некоторые особенности надмолекулярной структуры [Текст] / О. В. Праздничная [и др.] // Высокомолекулярные соединения. – 1994. – Т. 36, № 8.
2. Высокомолекулярные соединения. [Текст] – Сер. А. – 1994. – Т. 36, № 8. – С. 1316–1321.
3. Кабанов, В. А. Физико-химические основы и перспективы применения растворимых интерполиэлектролитных комплексов (обзор) [Текст] / В. А. Кабанов // Высокомолекулярные соединения. – 1994. – Т. 36, № 2. – С. 183–197.
4. Зезин, А. Б. Новый класс комплексных водорастворимых полиэлектролитов [Текст] / А. Б. Зезин, В. А. Кабанов // Успехи химии. – 1982. – Т. 51, № 9. – С. 1447–1483.

5. Зезин, А. Б. Образование амидных связей в полиэлектролитных комплексах [Текст] / А. Б. Зезин [и др.] // Высокомолекулярные соединения. Сер. А. – 1975. – Т. 17, № 12. – С. 2637–2643.

6. Молекулярная биология [Текст]. – 2002. – Т. 36, № 4. – С. 706–714.

Отримано 30.03.2011. ХДУХТ, Харків.

© Н.К. Черно, С.О. Озоліна, А.І. Капустян, 2011.

УДК 576.852.22/22

**К.В. Свідло**, канд. техн. наук, доц. (*ХТЕІ КНТЕУ, Харків*)

**Т.А. Лазарсва**, канд. пед. наук, доц. (*УПА, Харків*)

### **ХЛІБОБУЛОЧНІ ФУНКЦІОНАЛЬНІ ВИРОБИ ДЛЯ ГЕРОДІЄТИЧНОГО ХАРЧУВАННЯ**

*Розглянуто проблему розширення асортименту хлібобулочної продукції для геродієтичного харчування. Проведено аналіз підвищення харчової та біологічної цінності батонів пшеничного та житньо-пшеничного за рахунок збагачення клітковиною ядер волоського горіха та насіння гарбуза, визначено оптимальну концентрацію добавок.*

*Рассмотрена проблема расширения ассортимента продукции для геродиетического питания. Проведен анализ повышения пищевой и биологической ценности пшеничного и ржано-пшеничного хлеба за счет использования клетчатки ядер грецкого ореха и семян тыквы, определена оптимальная концентрация добавок.*

*In the article the problem of expansion of assortment of bakery products is examined for a gerontology feed. The analysis of increase of food and biological value of long loaves is conducted wheat and житньо-пшеничного due to enriching of kernels of walachian nut and seed of pumpkin a cellulose, the optimum concentration of additions is certain.*

**Постановка проблеми у загальному вигляді.** В індустріально розвинених країнах експерти спостерігають зміни вікової структури населення. Результати їх аналізу свідчать, що середня тривалість життя сучасної людини перейшла межу 70-річчя. За даними Організації Об'єднаних Націй, «демографічно старою» вважається 31 держава, серед яких виділяють і Україну. У людей похилого віку відбуваються порушення обміну речовин, послаблення процесів асиміляції та переважання процесів дисиміляції, зниження функції нейрогуморальної системи, біосинтезу та активності харчотравних ферментів, послаблення процесу всмоктування корисних речовин.

Вчені вважають, що пошкодження, викликані вільними радикалами, є основою для процесів старіння. Продукти