

УДК 665.931.7:532.135

О.С. Белоусова, А.С. Дышлаук, А.Н. Австриевских, М.П. Щетинин**ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ И РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПРИРОДНЫХ ПОЛИМЕРОВ, ПЕРСПЕКТИВНЫХ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КАПСУЛ ФАРМАЦЕВТИЧЕСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ**

Анализ рынка капсулированных лекарственных препаратов и биологически активных добавок к пище (БАД) свидетельствует о пристальном внимании компаний – производителей капсул к поиску альтернатив традиционно применяемому в данной области желатину. Эта тенденция основана на закономерностях развития мирового потребительского рынка: экономической целесообразности вследствие удешевления сырья, спросе потребителей на капсулированные лекарственные препараты и БАДы с новыми и разнообразными характеристиками, удовлетворяющими широкий круг потребителей, в том числе не употребляющих продукты животноводства по религиозным и(или) поведенческим (вегетарианцы) мотивам. Все вышеперечисленные факторы обуславливают актуальность разработки технологии получения капсул на основе нетрадиционного сырья, в качестве которого могут выступать композиции из гидроколлоидов растительного происхождения. Исследование термодинамических характеристик процесса методом дифференциальной сканирующей калориметрии желатинизации сырья и компонентов для получения растворов растительных аналогов фармацевтического желатина выявило наиболее подходящие образцы для создания новых функциональных гелевых систем для получения капсул. Доказано, что водные аналоги из растительных компонентов ведут себя подобно растворам низкомолекулярных соединений. Повышение температуры приводит к неконвертируемому разламыванию молекул растительных аналогов фармацевтического желатина. Определено, что водные растворы растительных аналогов фармацевтического желатина готовы образовывать гель в комнатных условиях при средних температурах и рекомендованы к использованию в качестве гелеобразователей при производстве капсул. Доказано, что параметры технологических процессов, используемых при изготовлении капсул в фармакологических целях, также могут влиять на реологические свойства смесей. Таким образом, при включении в состав смесей значительного количества растительного аналога желатина нужно будет обратить особое внимание на выбор времени в процессе исполнения основных технологических операций.

Капсулы, фармацевтический желатин, растительные аналоги, карбоксиметилцеллюлоза, альгинат натрия, коллаген, термодинамические характеристики, реологические свойства.

Введение

Для получения оболочек капсул применяют пленкообразующие высокомолекулярные вещества, способные давать эластичные пленки, характеризующиеся определенной механической прочностью [1]. Такими материалами могут являться казеин, зеин, простые и сложные эфиры целлюлозы и некоторые синтетические полимеры (например, сополимер метакриламида и метакриловой кислоты и др.). Однако широкого практического применения для фармацевтических капсул эти вещества не нашли, и поэтому до настоящего времени фармацевтическая промышленность пользуется преимущественно желатиновыми капсулами [2].

Анализ мировой литературы свидетельствует, что в качестве альтернативы желатину для получения капсул могут применяться различные растительные и животные аналоги: альгинат натрия, коллаген, производные целлюлозы – гидроксипропилметилцеллюлоза и карбоксиметилцеллюлоза. Следует отметить, что Российская Федерация располагает как достаточными посевными площадями, так и производственной базой для получения большинства вышеперечисленных компонентов. Кроме того, кризис в животноводческой сфере,

связанный с распространением инфекционных заболеваний (свиной грипп, губчатый энцефалит крупного рогатого скота) среди продуктивных животных, побочные продукты переработки которых применяются в качестве сырья для получения желатина, является дополнительным фактором, обуславливающим актуальность исследований по созданию композиций природных полимеров, что является альтернативой желатину при производстве капсул [3].

Готовую продукцию, в состав которой входят биополимеры и их смеси (в том числе стенки капсул), в первом приближении можно рассматривать как гелеобразную систему со сложным распределением молекул воды. Согласно одному из известных определений, гель – это структурированная система «полимер-растворитель» с устойчивой системой связей, которая не течет под собственным весом. Гели представляют собой сложные многокомпонентные системы, содержащие высокомолекулярные вещества и низкомолекулярную жидкость (воду). Растворы для получения капсул обычно содержат от 80 до 90 % воды, гелеобразователями являются в основном белки, полисахариды или их смеси. Упругие свойства гелей обусловлены обра-

зованием пространственной сетки взаимодействующих макромолекул-гелеобразователей или их агрегатов [4, 5].

Исследование отдельных компонентов в составе реальных многокомпонентных гелевых систем является сложной задачей. Функциональные свойства суспензий полимеров зависят от величины pH, температуры, размеров частиц, характера их поверхности, а также содержания солей, липидов и других компонентов. Таким образом, практическое применение биополимеров в реальных многокомпонентных системах требует оценки широкого комплекса их физико-химических и функциональных свойств [6, 7].

Различают три основных типа процесса гелеобразования: термотропное, ионотропное и лиотропное. Термотропные гели образуются при нагревании или охлаждении раствора, содержащего один или несколько гелеобразователей (образование гелей желатина, крахмальных гелей). Ионотропные гели возникают при изменении ионного состава системы, обычно в результате изменения pH системы или взаимодействия гелеобразователей с ионами металлов. Лиотропные гели образуются в результате концентрирования жидких растворов или дисперсных систем, содержащих гелеобразователь [8, 9].

Большое значение для применения фармацевтического желатина и его животных и растительных аналогов как гелеобразователей имеют условия перевода жидкой системы в гелеобразное состояние. Эти условия должны обеспечивать достаточно быстрое протекание процесса гелеобразования с регулируемой скоростью. Для получения объемных продуктов (трехмерная сетка геля) наиболее удобны методы термотропного гелеобразования. Ввиду относительно низких скоростей диффузии ионов металлов в растворы биополимеров процессы ионотропного гелеобразования наиболее эффективны при получении одно- и двухмерных гелей-волокон и пленок [10].

Важным понятием, характеризующим свойства полимерных растворов, является вязкость (внутреннее трение) – одно из явлений переноса, свойство текучих тел (жидкостей и газов) оказывать сопротивление перемещению одной их части относительно другой. В результате происходит рассеяние в виде тепла работы, затрачиваемой на это перемещение [11].

Чтобы получить капсулы со стенками равномерной толщины, необходимо приготовить раствор с определенной (заданной) вязкостью. Вязкость растворов в общем случае зависит от многих условий, таких как состав раствора, концентрации компонентов, температура раствора, pH среды, наличие электролитов в растворе, а также от условий приготовления. Для того чтобы составить рецепт приготовления раствора с оптимальными характеристиками, необходимо изучить реологические свойства водных растворов индивидуальных компонентов.

С учетом вышеизложенного целью настоящего исследования стало изучение термодинамических и

реологических свойств природных полимеров, перспективных для получения капсул фармацевтического назначения.

Объект и методы исследования

В качестве основных объектов исследования использовали коммерческие образцы желатина, карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ), альгината натрия и коллагена, которые представлены в табл. 1.

Таблица 1

Список используемых в работе компонентов для получения капсул

Образец	Название	Страна-производитель
G1	Желатин	Россия
G2	Желатин	Франция
G3	Желатин	Южная Африка
G4	Желатин	США
C1	КМЦ	Россия
C2	КМЦ	Татарстан
C3	КМЦ	Украина
C4	КМЦ	Белоруссия
A1	Альгина	Россия
K1	Коллаген	Великобритания
K2	Коллаген	Россия

Образцы растительных аналогов желатина растворяли в деионизованной воде при температуре от 25 до 30 °С и выдерживались при постоянном перемешивании в течение нескольких часов перед проведением экспериментов. Желатиновые и коллагеновые дисперсии готовили непосредственно перед проведением эксперимента.

Термодинамические характеристики растворов желатина и его животных и растительных аналогов определяли с использованием дифференциального сканирующего микрокалориметра ДАСМ-4 (Пушино, Россия) в интервале температур от 10 до 120 °С при скорости нагрева 2 °С/мин и избыточном давлении 2,5 бар. Образцом сравнения служила деионизованная вода (Milli-Q Academic Millipore, Франция). Шкалу избыточной теплоемкости для каждого эксперимента калибровали с помощью эффекта Джоуля-Ленца.

Средние значения термодинамических параметров определяли с использованием трех измерений. Расчет энтальпии перехода проводили на грамм сухого вещества. Экспериментальная ошибка определения температуры фазового перехода T_m составляла $\pm 0,1$ К, для теплоты фазового перехода ΔH_m и теплоемкости фазового перехода ΔC_p экспериментальная ошибка составляла ± 5 % от определяемой величины.

Для анализа реологических свойств растворы образцов КМЦ разной концентрации (0,5 %-ный, 1 %-ный, 1,5 %-ный) готовили в деионизованной воде. Растворы оставляли на ночь при температуре 4 °С.

На следующий день образцы перемешивали при комнатной температуре до полного растворения КМЦ.

Затем от растворов отбирали пробы по 20 мл, которые нагревали до температуры 100 °С и перемешивали в течение 5 мин. Затем охлаждали до температуры 25 °С.

Для исследования зависимости динамической вязкости растворов от концентрации соли (NaCl) готовили 1,5 %-ные растворы КМЦ в 1 %-ном и 5 %-ном растворах NaCl в деионизованной воде. Растворы оставляли на ночь при температуре 4 °С. На следующий день образцы перемешивали при комнатной температуре до полного растворения КМЦ.

Затем от растворов отбирали пробы по 20 мл, которые нагревали до температуры 100 °С и перемешивали в течение 5 мин. Затем охлаждали до температуры 25 °С.

Растворы образцов желатина разной концентрации (1 %, 3 %, 5 %) готовили в деионизованной воде.

Все растворы желатина готовили следующим образом: перемешивали при температуре 75 °С в течение 20 мин, затем ставили на водяную баню (100 °С) на 20 мин, после чего еще раз перемешивали 5 мин при температуре 75 °С. Затем охлаждали до температуры 25 °С.

Растворы образцов альгинатов и коллагенов разной концентрации (0,5, 1, 1,5 %) готовили в деионизованной воде.

Для установления зависимости вязкости растворов альгинатов и коллагенов от концентрации соли (NaCl) готовили 1,5 %-ные растворы альгинатов и коллагенов в 1 %-ном и 5 %-ном растворах NaCl в деионизованной воде.

Эти растворы готовили следующим образом: перемешивали навеску компонента для получения растительного аналога желатина с рассчитанным количеством воды при температуре 75 °С в течение 5 мин, затем ставили на водяную баню (100 °С) на 20 мин. После этого ставили на постоянное перемешивание при температуре 70 °С.

В рамках данного исследования вязкость измеряли на вискозиметре ротационного типа Brookfield LVDV-II+Pro (шпиндели 00, 18, 34), в основе работы которого лежит метод коаксиальных цилиндров (метод Куэтта). Все измерения проводили в термостатируемых стаканах, прилегающих к вискозиметру. Для термостатирования использовали криотермостат LOIP FT-211-25 (Россия). Объем образцов составлял 10 мл (16 мл в случае использования шпинделя 00). Градиент скорости сдвига в ходе измерения динамической вязкости определяли исходя из геометрии шпинделя и стакана, в котором проводили измерения.

Измерение вязкости растворов желатина и КМЦ проводили при температуре 25 °С. Для 1,5 %-ного раствора КМЦ также была измерена вязкость при 40 и 60 °С. Измерение вязкости альгинатов и коллагенов проводили при 50 или 70 °С в зависимости от температуры образования гелей.

Результаты и их обсуждение

Одним из основных способов переработки желатина является его нагревание в присутствии воды. Этот процесс, сопровождающийся разрушением желатиновых гранул, известен как желатинизация. Нагревание гранул в условиях избытка воды (>90 % воды) выше определенной температуры (температура желатинизации) приводит к неограниченному набуханию, разрушению упорядоченных структур гранул, плавлению кристаллических структур и растворению молекул желатина и его животных и растительных аналогов. При температурах ниже 90 °С и при отсутствии механических напряжений гранулы более или менее сохраняют свою целостность, дальнейшее увеличение температуры приводит к полному разрушению желатиновых гранул.

При изучении сырья и компонентов для получения животных и растительных аналогов фармацевтического желатина были определены их некоторые термодинамические характеристики, которые представлены в табл. 2–4.

Таблица 2

Термодинамические характеристики плавления водных дисперсий образцов желатина

Образец	T_m , °С	ΔH_m , Дж/г
G1	63,4	21,0
G2	64,4	22,9
G3	67,1	21,3
G4	57,8	13,0

Примечание. T_m – температуры фазового перехода; ΔH_m – теплоты фазового перехода.

Установлено, что для четырех образцов (G1–G4) наблюдается симметричный эндотермический переход в области от 50 до 70 °С. Этот переход соответствует разрушению (плавлению) упорядоченных кристаллических структур желатиновых гранул. Для образца G3 характерно наличие второго эндотермического перехода в области температур от 80 до 100 °С, который относится к диссоциации комплексов.

Гели образцов желатина G1, G2 и G4 являются более стабильными по сравнению с гелем желатина G3. Таким образом, образцы желатина G1, G2 и G4 больше подходят для создания фармацевтических капсул на основе гелевых систем по сравнению с желатином G3.

В табл. 3 представлены результаты исследования термодинамических характеристик водных растворов образцов КМЦ. На термограммах не наблюдалось кооперативных эндотермических переходов, вместо этого наблюдались широкие несимметричные калориметрические пики. Такие переходы характерны для систем со слабым взаимодействием между полимерными цепочками. Суммарная энтальпия перехода для исследуемых

образцов КМЦ оказалась ниже по сравнению с другими исследованными компонентами для приготовления капсул. Столь низкие значения энтальпии характерны для растворов полужесткоцепных полимеров, не способных к конформационным превращениям в условиях гелеобразования. Формирование узлов сетки в таких системах не сопровождается значительными потерями конформационной энтропии, и такой тип гелеобразования может быть назван некооперативным.

Таблица 3

Термодинамические характеристики водных растворов КМЦ

Образец	$T_m, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_m, \text{Дж/г}$
С1	–	7,5
С2	–	8,5
С3	–	6,6
С4	–	4,7

Анализ термодинамических характеристик водных растворов КМЦ позволяет сделать вывод, что для формирования гелей необходимо добавлять в растворы КМЦ гелеобразующие агенты.

Термодинамические характеристики водных дисперсий альгинатов и коллагенов представлены в табл.4. Из табл. 4 следует, что альгинат характеризуется широким эндотермическим переходом в области температур от 40 до 95 °С, характерным для переходов из конформации двойной спирали к конформации статистического клубка. Значение температуры перехода для альгината составило 81,2 °С, что является наибольшим для всех исследованных растительных аналогов желатина. Таким образом, благодаря высокой температуре конформационного перехода, гель из альгината характеризуется высокой температурой плавления (>80 °С) и способностью выдерживать повышенные температуры. Повторное сканирование альгината показывает, что конформационный переход является обратимым. Таким образом, гели альгината являются термообратимыми, то есть при нагревании снова становятся жидкими, а при последующем охлаждении загустевают. Микроскопическая структура таких гелей не зависит (в некоторых пределах) от термической истории образца. Это свойство является важным при создании стабильных гелевых систем, подвергающихся изменяемым условиям окружающей среды.

Таблица 4

Термодинамические характеристики водных дисперсий альгинатов и коллагенов

Образец	$T_m, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_m, \text{Дж/г}$
А1	81,8	26,7 (рескан – 27,2)

Образец	$T_m, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_m, \text{Дж/г}$
К1	42,0	32,2 (рескан – 33,8)
К2	31,2	5,3 (рескан – 5,5)

Анализ термодинамических характеристик водных дисперсий альгината позволяет выделить следующие преимущества гелей на основе этого растительного аналога желатина:

- является сильным желирующим веществом с низкой концентрацией гелеобразования;
- образует термообратимый гель;
- плавление геля альгината происходит при температуре >80 °С, то есть гель способен выдерживать повышенные температуры.

Термодинамические характеристики водных растворов коллагенов показывают, что коллаген К1 образует более стабильный гель, который плавится при более высокой температуре. Также необходимо отметить, что температура эндотермического перехода увеличивается с увеличением концентрации ионов калия в системе. Так, при концентрации калия 1 М температура перехода составляет более 80 °С. Это позволяет в широких пределах регулировать температуру плавления гелей коллагена К1 путем добавления ионов калия.

Известно, что механизмы загущения и гелеобразования у различных типов коллагенов неодинаковы [12]. Например, коллаген К1 хорошо связывает воду и образует прочный гель в присутствии даже незначительного количества ионов калия. Тот факт, что исследованный образец коллагена К1 хорошо растворяется при температуре от 25 до 30 °С и образует достаточно плотный гель, говорит о том, что в образце могут присутствовать примеси ионов калия (остаток от процесса получения коллагена).

Образцы коллагена К2 практически не растворяются в воде при комнатной температуре. Большая плотность отрицательных зарядов, связанная с наличием двух сульфатных групп в блоках коллагенов К2, не позволяет полимерным цепочкам успешно агрегировать. Для получения геля в растворе коллагена К2 необходимо присутствие ионов калия, частично экранирующих отрицательные заряды сульфатных групп и способствующих образованию связей между отдельными молекулами биополимера с формированием двойной спирали.

Суммируя данные, касающиеся термодинамических характеристик коллагенов, можно заключить, что наиболее подходящими образцами для создания новых функциональных гелевых систем на основе природных полимеров является коллаген К1, так как он образует гель при комнатной температуре и этот гель является термообратимым. Более того, силу гелей коллагена К1 и их температуру плавления можно регулировать путем изменения концентрации хлористого калия, что особенно важно при разработке новых функциональных продуктов для пищевой и фармацевтической промышленности.

На основании анализа термодинамических свойств растворов и дисперсий исследованных образцов желатина и его аналогов можно заключить, что наиболее подходящими образцами для создания новых функциональных гелевых систем на основе природных полимеров являются коллаген К1 и альгинат, так как они образуют термообратимые гели при комнатной температуре. Более того, гель из альгината характеризуется высокой температурой плавления ($>80^{\circ}\text{C}$), а для коллагена К1 имеется возможность регуляции температуры плавления геля путем изменения концентрации ионов калия в системе.

Исследования реологических характеристик показали, что для большинства исследуемых растворов КМЦ значение характеристической вязкости изменялось не более чем на 5 % в зависимости от условий измерения. Это свидетельствует о том, что данные растворы ведут себя аналогично растворам низкомолекулярных соединений. Исключение составляют 1,5 %-ные водные растворы образца С4, для которых в зависимости от условий измерения вязкость изменяется более чем на 10 %. Также стоит отметить, что для образца С4 значения характеристической вязкости выше от 3 до 4 раз по сравнению с аналогичными величинами для образцов С1–С3.

Аналогичные результаты были получены для водных растворов альгинатов и коллагенов. В большинстве случаев значение характеристической вязкости изменялось не более чем на 10 % в зависимости от условий измерения. Исключение составляет 1,5 %-ный водный раствор коллагена К1, для которого в зависимости от условий измерения наблюдаемое значение вязкости изменяется почти на 40 %. В еще большей степени отклонения от закона Ньютона проявляют водные растворы желатина.

Таким образом, по степени отклонения от уравнения Ньютона исследуемые водные растворы компонентов для получения капсул можно ранжировать согласно табл. 5.

Выводы

Из представленных результатов следует, что наблюдаемое значение вязкости для водных растворов желатина и его аналогов при прочих равных условиях может зависеть от процедуры измерения. Это означает, что параметры технологических процессов, используемых при производстве капсул фармакологического назначения, также могут влиять на проявляемые смесями реологические свой-

ства. Так, при включении в состав смесей значительного количества желатина необходимо будет особое внимание уделить подбору продолжительности проведения основных технологических операций.

Таблица 5

Характеристика реологических свойств водных растворов КМЦ, альгинатов, коллагенов и желатина по степени отклонения от уравнения Ньютона

Вещество	Характеристика
КМЦ	Отклонения от закона Ньютона незначительны. В зависимости от условий измерения наблюдаемая вязкость изменяется от 5 до 10 %
Альгинаты	Отклонения от закона Ньютона незначительны. В зависимости от условий измерения наблюдаемая вязкость изменяется от 10 до 15 %
Коллагены	Наблюдаются отклонения от закона Ньютона. В зависимости от условий измерения наблюдаемая вязкость изменяется от 10 до 40 %
Желатин	Значительные отклонения от закона Ньютона. В зависимости от условий измерения наблюдаемая вязкость может различаться в несколько раз (в 3 раза). Отмечено понижение вязкости от времени в ходе измерения при неизменном значении градиента скорости сдвига.

По результатам изучения термодинамических свойств и реологических характеристик природных полимеров, перспективных для получения капсул фармацевтического назначения, можно сделать следующие выводы: наиболее подходящими образцами для создания новых функциональных гелевых систем на основе природных полимеров являются коллаген К1 и альгинат, так как они образуют термообратимые гели при комнатной температуре; наблюдаемое значение вязкости для водных растворов желатина и его аналогов при прочих равных условиях может зависеть от процедуры измерения.

Список литературы

1. Using AFM and force spectroscopy to determine pectin structure and (bio) functionality / V.J. Morris, A. Gromer, A.R. Kirby et al. // Food hydrocolloids. – 2011. – Vol. 25. – P. 230–327.
2. Технологии и оборудование для производства мягких желатиновых капсул. – Режим доступа: <http://www.lisyz.ru/tehnologii-proizvodstva/tehnologii-i-oborudovanie-dlya-proizvodstva-myagkih-zhelatinovyh-kapsul.html>, свободный.
3. Козлова, О.В. Изучение химической стойкости пленок и капсул на основе растительных аналогов фармацевтического желатина / О.В. Козлова и др. – Режим доступа: <http://www.science-education.ru/pdf/2014/5/111.pdf>.
4. Никитюк, В.Г. Некоторые особенности технологии получения капсул, подбора композиций желатиновых масс и наполнителей / В.Г. Никитюк, Н.А. Шемет. – 1999. – № 4 – Режим доступа: <http://www.provisor.com.ua/archive/1999/N4/nikituk.php>.
5. Булдаков, А.С. Пищевые добавки / А.С. Булдаков. – М.: ДеЛи принт, 2003. – 436 с.

6. Справочник по гидроколлоидам / С.О. Филлипс, П.А. Вильямс и др. – СПб.: ГИОРД, 2006. – 536 с.
7. Parker, R. Aspects of the Physical Chemistry of Starch / R. Parker, S.G. Ring // *Journal of Cereal Science*. – 2001. – Vol. 34 – P. 1–17.
8. Разработка микрокапсулированных и гелеобразных продуктов и материалов для различных отраслей промышленности / М.С. Вилесова, Н.И. Айзенштадт, М.С. Босенко и др. // *Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева)*. – 2001. – Т. 45. – № 5–6. – С.1.
9. Luzio, G.A. Determination of galacturonic acid content of pectin using a microtiter plate assay / G.A. Luzio // *Proc. Fla. State Hort. Soc.* – 2004. – Vol. 117. – P. 416–421.
10. Thermodynamics of Conformational Ordering of κ -Carrageenan in KCl Solutions Using High-Sensitivity Differential Scanning Calorimetry / V. Ya. Grinberg, N.V. Grinberg, A.I. Usov et al. // *Biomacromolecules*. – 2001. – Vol. 2 – P. 864–873.
11. Косой, В.Д. Инженерная реология биотехнологических сред / В.Д. Косой, Я.И. Виноградов, А.Д. Малышев. – СПб.: ГИОРД, 2005. – 648 с.
12. Механизм – гелеобразование. – Режим доступа: <http://www.ngpedia.ru/id154517p1.html>.

ФГБОУ ВПО «Кемеровский технологический институт
пищевой промышленности»,
650056, Россия, г. Кемерово, б-р Строителей, 47.
Тел/факс: (3842) 73-40-40,
e-mail: office@kemtipp.ru

SUMMARY

O.S. Belousova, L.S. Dyshlyuk, A.N. Avstrieviskih, M.P. Schetinina

INVESTIGATION OF THERMODYNAMIC AND RHEOLOGICAL PROPERTIES OF NATURAL POLYMERS FIT FOR PHARMACEUTICAL CAPSULES PRODUCTION

The market analysis of encapsulated drugs and biologically active additives (BAA) indicates close attention of companies - manufacturers of capsules to find alternatives to gelatin, a substance traditionally used in this sphere. This tendency is based on the laws of the global consumer market development: economic viability due to cheaper raw materials, consumer demand for encapsulated drugs and BAA having new and diverse characteristics satisfying a wide range of consumers, including those who do not use animal products for religious and / or behavioral (vegetarians) reasons. All the above factors lead to the urgency of developing the technology of the capsules based on non-conventional raw materials; these may be compositions of hydrocolloids of plant origin. Studies of the thermodynamic characteristics of the process using the method of differential scanning calorimetry of gelatinization of raw materials and components for the production of solutions of vegetable analogues of pharmaceutical gelatin, enabled to identify the most suitable model for the creation of new functional gel systems for capsule production. It is proved that aqueous analogues from plant components behave themselves like solutions of low-molecular weight compounds. Higher temperatures lead to non-convertible breaking of molecules of vegetable analogues of pharmaceutical gelatin. It is defined that aqueous vegetable analogues of pharmaceutical gelatin are ready to form gel under ambient conditions at moderate temperatures, and are recommended for use as gelling agents in the manufacture of capsules. It is proved that the process parameters used in the manufacture of capsules for pharmacological purposes, can also affect the rheological properties of the mixtures. Thus, incorporating a great amount of vegetable analogues into the composition of mixtures it will be necessary to pay particular attention to the production time of basic technological operations.

Capsules pharmaceutical gelatin, vegetable analogues, carboxymethyl cellulose, sodium alginate, collagen, thermodynamic properties, rheological properties.

References

1. Morris V.J., Gromer A., Kirby A.R., Bongaerts J.M., Gunning A.P. Using AFM and force spectroscopy to determine pectin structure and (bio) functionality. *Food hydrocolloids*, 2011, Vol. 25, pp. 230-327.
2. *Tekhnologii i oborudovanie dlia proizvodstva miagkikh zhelatinovykh kapsul* (Technologies and equipment for the production of soft gelatin capsules). Available at: <http://www.lisyz.ru/tehnologii-proizvodstva/tehnologii-i-oborudovanie-dlya-proizvodstva-miyagkih-zhelatinovykh-kapsul.html>, free. (accessed 2 February 2014).
3. Kozlova O.V. *Izuchenie khimicheskoi stoikosti plenok i kapsul na osnove rastitel'nykh analogov farmatsevticheskogo zhelatina* (The study of the chemical resistance of the films and capsules plant-based analogues of pharmaceutical gelatin). Available at: <http://www.science-education.ru/pdf/2014/5/111.pdf>. (accessed 7 February 2014).
4. Nikitiuk V.G., Shemet N.A. Nekotorye osobennosti tekhnologii polucheniia kapsul, podbora kompozitsii zhelatinovykh mass i napolnitelei [Some features of the technology of capsules, gelatin mass selection of tracks and vehicles]. *Pharmacist*, 1999, no. 4. Available at: <http://www.provisor.com.ua/archive/1999/N4/nikituk.php>. (accessed 7 February 2014).
5. Buldakov A.S. *Pishchevye dobavki* [Food Additives]. Moscow, DeLee print, 2003. 436 p.
6. Phillips S.O., Williams P.A. and other. *Spravochnik po gidrokolloidam* [Handbook of hydrocolloids]. St. Petersburg, GIORД, 2006. 536 p.
7. Parker R., Ring S.G. Aspects of the Physical Chemistry of Starch. *Journal of Cereal Science*, 2001, Vol. 34, pp. 1-17.

8. Vilesova M.S., Eisenstadt N.I., Bosenko M.S., et al. Razrabotka mikrokapsulirovannykh i geleobraznykh produktov i materialov dlia razlichnykh otraslei promyshlennosti [The development of micro-encapsulated and gelled products and materials for various industries]. *Russian Journal of General Chemistry*, 2001, vol. 45, no. 5-6, pp.1.
9. Luzio G.A. Determination of galacturonic acid content of pectin using a microtiter plate assay. *Proc. Fla. State Hort. Soc.*, 2004, Vol. 117, pp. 416-421.
10. Grinberg V.Ya., Grinberg N.V., Usov A.I., Shusharina N.P., Khokhlov A.R., de Kruif K.G. Thermodynamics of Conformational Ordering of t-Carrageenan in KCl Solutions Using High-Sensitivity Differential Scanning Calorimetry. *Biomacromolecules*, 2001, Vol. 2, pp. 864-873.
11. Kosoi V.D., Vinogradov Ia.I., Malyshev A.D. *Inzhenernaia reologiya biotekhnologicheskikh sred* [Engineering rheology biotechnological media]. St Petersburg, GIOR D, 2005. 648 p.
12. *Mekhanizm – geleobrazovanie* [Mekhanizm– gelation] Available at: <http://www.ngpedia.ru/id154517p1.html>. (accessed 7 February 2014).

Kemerovo Institute of Food Science and Technology,
47, Boulevard Stroiteley, Kemerovo, 650056, Russia.
Phone/fax: +7 (3842) 73-40-40,
e-mail: office@kemptip.ru

Дата поступления: 10.10.2014



УДК 664:637.1

Д.М. Бородулин, М.Т. Шульбаева, О.Н. Мусина, В.Н. Иванец

ЯЧМЕНЬ КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЙ КОМПОНЕНТ МОЛОЧНО-ЗЛАКОВЫХ ПРОДУКТОВ

Ячмень произрастает практически повсеместно на земном шаре, в России объемы производства ячменя – самые большие в мире, а традиции его употребления в пищу уходят в глубокую древность, белки ячменя способны образовывать клейковину, что дало основание выдвинуть гипотезу о высоких функционально-технологических свойствах ячменя и перспективности применения его в комбинированных молочно-злаковых продуктах. Показана возможность использования в рецептуре молочно-злаковых продуктов ячменя с минимальной подготовкой и максимальным сохранением всех частей исходного зерна. Технология термомеханической обработки ячменя базируется на традиционной технологии талгана: зерна ячменя очищают от посторонних примесей и оболочек, очищенный ячмень обжаривают при температуре 130–150 °С в течение 5–10 мин, обжаренный ячмень охлаждают до комнатной температуры и измельчают до размера частиц 0,25–0,9 мм. Изучен химический, в том числе аминокислотный, минеральный и витаминный, состав ячменя после такой обработки, показана его высокая пищевая и биологическая ценность. Доказано, что подготовленный по такой технологии ячмень обладает высокими функционально-технологическими свойствами (водоудерживающая, жирудерживающая, жирозмульгирующая способности). Изучены закономерности проявления функционально-технологических свойств обработанного ячменя в молочно-злаковом продукте и доказано, что ячмень сохраняет эти свойства при внесении в молочно-белковую основу. Предложено использовать подготовленный ячмень в рецептуре молочно-злаковых продуктов с относительно высоким содержанием влаги и жира, таких как пасты, плавленые сыры, творожные продукты, молочно-белковые десерты. Положение проиллюстрировано конкретной технологией комбинированного молочно-злакового продукта с обработанным ячменем, где в качестве основы использован копреципитат.

Молочно-злаковые продукты, ячмень, термомеханическая обработка ячменя, функционально-технологические свойства.

Введение

Использование региональных сырьевых ресурсов для производства пищевых продуктов позволяет решить актуальный на данный момент вопрос импортозамещения, не зависеть от колебаний цен на мировом рынке, работать с местными сельхозпроизводителями, выпускать востребованную продукцию.

Мировой опыт развития современной пищевой индустрии свидетельствует, что исследования в области технологии поликомпонентных белковых продуктов актуальны в силу особой значимости белка в жизнедеятельности человека, уникальной

возможности регулирования его функционально-технологических свойств, широте сфер применения продуктов различной направленности. Теоретической основой для этого направления служат фундаментальные исследования, выполненные В.Л. Кретовичем, А.Б. Вакаром, В.Б. Толстогузовым, И.А. Роговым, А.П. Нечаевым, Е.Е. Браудо по изучению физико-химических свойств, структурных особенностей растительных белков и их взаимодействии с липидами, углеводами, белками животного происхождения и ферментами [1].

Действительно, одной из характерных особенностей рецептур современных пищевых продуктов