

Є. П. ПИВОВАРОВ, канд. техн. наук, доц., ХДУХТ, Харків;

Н. В. КОНДРАТЮК, канд. техн. наук, ст. викл., Дніпропетровський національний університет ім. Олеся Гончара

ВИВЧЕННЯ ПРОЦЕСУ ГЕЛЕУТВОРЕННЯ В ОБОЛОНКАХ КАПСУЛЬОВАНИХ ПРОДУКТІВ З ПОЗИЦІЇ КВАНТОВО-ХІМІЧНОГО МОДЕЛЮВАННЯ

Проведено квантово-хімічне дослідження системи «AlgNa-Ca²⁺». Вивчено вплив кінцевих продуктів реакцій комплексоутворення і факторів, що зумовлюють їх синтез, на технологічні характеристики оболонок капсульованих продуктів.

Ключові слова: альгінат натрію, капсульований продукт, гелеутворення, квантово-хімічне моделювання

Вступ. Капсульовані продукти – це результат хімічних взаємодій та фізико-хімічних перетворень у системі «AlgNa-Ca²⁺». Вони мають вигляд кульки (капсули), яка складається з внутрішнього умісту – інкапсулянту, поміщеного у оболонку [1]. І, якщо формування капсули є результатом екструзії речовин і має суто фізичну природу, то утворення шарів оболонки відбувається в процесі хімічних взаємодій між складовою інкапсулянта, що містить вільні іони кальцію (Ca²⁺) та формуючим оболонку середовищем (розчин AlgNa). Стає очевидним, що розміри капсули залежать від об'єму інкапсулянту в одній дозі-краплі, а товщина оболонки – від таких технологічних параметрів, як концентрація активних центрів зв'язування (комплексоутворення), час взаємодії формуючого середовища з кальційвміщуючою складовою інкапсулянта, інтенсивність масообміну, повнота реалізації хімічного потенціалу.

Один з компонентів досліджуваної системи – альгінат натрію – є сумішшю лінійних гомополімерних блоків D-мануроната (M) і L-гулуроната (G) та ділянками, у яких ці два вуглеводні фрагменти чергуються (MG та GM) [2]. У полімерному ланцюжку можна спостерігати 3 типи направленості зв'язку: дієкваторіальний (MM), діаксіальний (GG), екваторіально-аксіальний (MG, GM) [3]. Активними центрами комплексоутворення у системі «AlgNa-Ca²⁺» є карбоксильні групи (1).



Наведена реакція наочно враховує гетерополімерний склад альгінату натрію і є основою створення капсульованих продуктів. Тому важливим стало детальне вивчення умов її протікання із встановленням кількості центрів комплексоутворення між залишками альгінових кислот та іоном кальцію. Дана інформація стане корисною при наданні технологічних властивостей капсульованим продуктам і дозволить зробити технологічний процес їх виготовлення максимально керованим. Прогнозування перебігу взаємодій стає доцільним через аналіз моделей, створених за результатами квантово-хімічних розрахунків із подальшою побудовою контурних мап поверхонь потенційної енергії (ППЕ) [4].

Мета роботи. Метою роботи стало дослідження реакцій комплексоутворення у системі «AlgNa-Ca²⁺» за допомогою методів квантово-хімічного моделювання та вивчення впливу утворених систем на процес гелеутворення та технологічні характеристики оболонок капсульованих харчових продуктів.

Методика експериментів. Розрахунки було проведено за допомогою методів молекулярної механіки ММХ та ММЗ у програмах PCMODEL та MORAC 2009 [5]. Оптимізацію геометрії здійснено без обмежень за симетрією для усіх локалізованих структур. Для доказу характеру останніх, проведено розрахунок коливальних спектрів, згідно якого перехідні стани характеризувалися наявністю одного коливання з уявною частотою. В точках мінімумів коливання з уявними частотами вважалися відсутніми.

Для підтвердження термодимічної переваги комплексу «Ca-Gul₄», було застосовано квантово-хімічний метод РМ6 з повною оптимізацією геометрії з урахуванням впливу розчинника (води) у макроскопічному приближенні за методикою COSMO [6].

Обговорення результатів. Досить точним підходом до опису динаміки хімічної реакції є обчислення поверхонь потенційної енергії, що дозволяє визначити геометричну будову та енергії молекул на основі моделі, у якій електрони системи розглядаються у явному вигляді. Для побудови ППЕ необхідно розрахувати значення енергії для систематичної низки обраних фіксованих наборів координат q , побудувати відповідні графіки для функції $E(q)$, знайти близькі аналітичні вирази [7].

Розрахунки, проведені за методом молекулярної механіки, полягають у мінімізації кожного з енергетичних внесків у систему, що дає можливість отримати оптимальні енергії (E) молекули у цілому і дозволяє визначити теплоту утворення, енергію напруги, енергію окремих конформерів та висоту бар'єрів для конформаційних перетворень, частоти коливань, дипольні моменти, швидкості конформаційних переходів [8].

Принциповість пошуку конформерів системи «AlgNa-Ca²⁺» полягає у вивченні глікозидного зв'язку, який описується торсійними кутами, що відображають обертання навколо зв'язків C₁-O_x та C_x-O_x, де x – розташування глікозилування. Ці кути позначаються символами ϕ та ψ відповідно (рис. 1).

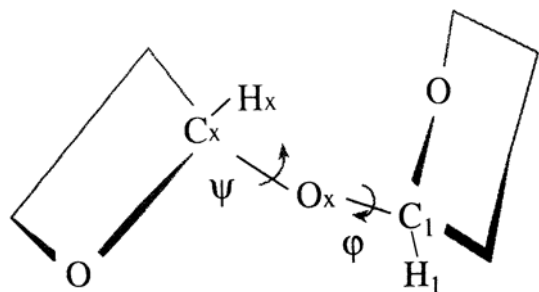


Рис. 1 – Кути ϕ та ψ за глікозидного зв'язку

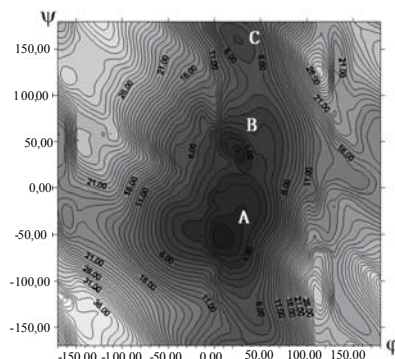


Рис. 2 – Контурна мапа ППЕ для молекули дисахариду GG

За існуючою інформацією про переважну реакційну здатність гулуруонатних залишків з іонами кальцію [4] було проведено моделювання сегментів гулуруонатних блоків альгінової кислоти.

Конформаційні перетворення у молекулі дисахариду GG можуть бути пов'язані зі зміною взаємної орієнтації моносахаридних сегментів, яка відбувається шляхом їх обертання навколо глікозидних зв'язків. периферійних гідроксильних та карбоксильних груп. На першому етапі, методами ММХ та ММЗ, проведено розрахунки, що визначають залежність енергії системи від величин торсійних кутів (ϕ) та (ψ) (рис. 2).

Як видно з рис. 2, на поверхні ППЕ чітко виділені три ділянки (А, В, С), що відповідають стійким конформерам дисахариду GG. Шляхом обертання гідроксильних та карбоксильних груп у структурах, що відповідають знайденим на ППЕ ділянкам мінімумів, локалізовані найбільш стабільні конформери (рис. 3). При цьому у конформерах GG_A та GG_B карбоксильні групи розташовано транс-орієнтацією, цис-орієнтація притаманна тільки конформеру GG_C. На рис. 3 також позначені величини довжин водневих зв'язків (Å) з R_{O-H} < 2.2 Å.

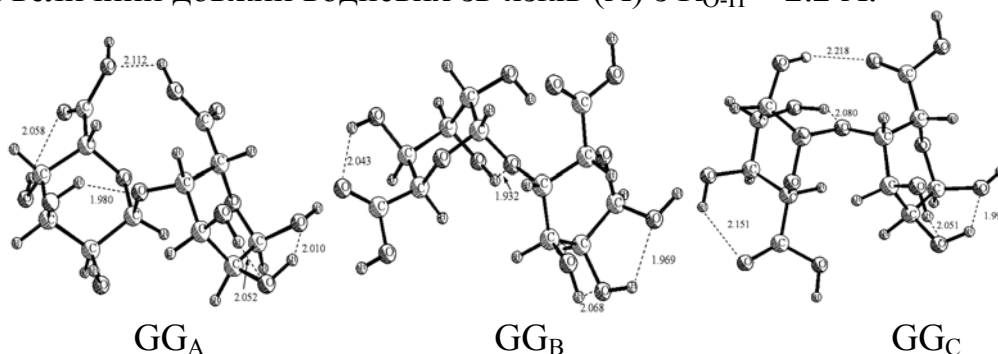


Рис. 3 – Структури найбільш стійких конформерів молекули дисахариду GG

Як видно з рис. 3, усі конформери характеризуються наявністю водневих зв'язків H₂' – O₁', H₃' – O₂', H₃ – O₁. Крім того, для транс-конформерів (GG_A, GG_B) характерно утворення водневих зв'язків між гідроксильними та карбоксильними групами, у випадку цис-ізомеру GG_C утворюються зв'язки між відповідними атомами карбоксильних груп [9].

Відповідно до розрахунку, серед транс-конформерів (GG_A, GG_B) встановлено, що у деякій мірі, більш стійким є конформер GG_A. Цис-конформер GG_C у даному ряді має найменшу стійкість. Для повної уяви про принцип комплексної взаємодії між іонами кальцію та гулуронатними залишками необхідно розглянути аналогічні системи із мануронат-мануронатними сегментами (ММ) та вивчити їх поведінку за присутності іонів металів (Ca²⁺ та Na⁺) з урахуванням поля розчинника.

Проведено відповідні розрахунки торсійних кутів глікозидного зв'язку та теплот утворення ММ-блоків. За результатами конформаційного аналізу складено мапу поверхні потенційної енергії дисахариду ММ, на якій наочно представлено ділянки, що відповідають наявності трьох стійких конформерів (ММ_A, ММ_B, ММ_C) (рис. 4).

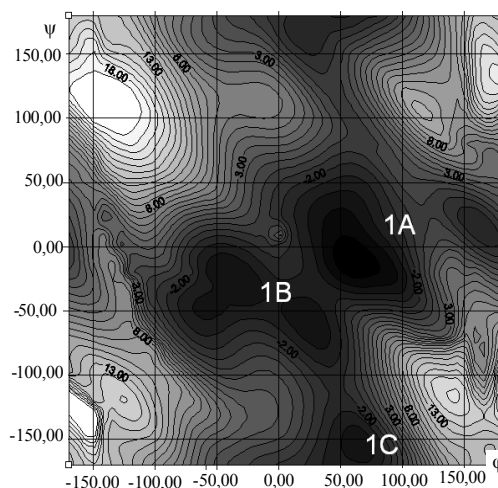


Рис. 4 – Контурна мапа ППЕ для молекули дисахариду ММ

Під час розгляду моделей GM та MG-дисахаридів також стало відомо про існування трьох стійких конформерів у обох моделях. Однак, величини їх потенційної енергії займають проміжне положення між енергетичними параметрами GG та MM-дисахаридів. Величини торсійних кутів та теплоти утворення стійких конформерів дисахаридів наведені у табл. 1.

З табл. 1 видно, що найбільші значення належать дисахаридам з діаксиальним типом зв'язку. Таке розташування COO⁻-груп дає можливість спрогнозувати їх взаємодію з іоном Ca²⁺ у разі симетричного просторового розташування. Виходячи з результатів моделювання, хімічний зміст реакцій комплексоутворення у системі «AlgNa-Ca²⁺» можна зобразити схемами, наведеними на рис. 5.

Таблиця 1 – Величини торсійних кутів (град.) та теплот утворення (кДж/моль) найбільш стійких конформерів дисахаридів

Кон-формер	PM6			MM3		
	φ	ψ	ΔE	φ	ψ	ΔE
GG _A	29,32	-55,85	0,00	18,28	-51,06	0,00
GG _B	27,08	24,35	11,42	43,32	31,25	17,54
GG _C	7,24	163,21	15,06	15,50	160,49	38,41
MM _A	65,00	7,00	6,80	64,86	-5,98	0,00
MM _B	26,00	-78,00	4,58	30,19	-61,08	7,86
MM _C	75,00	-154,00	0,00	67,88	-159,50	8,23
GM _A	26,38	-80,73	10,83	29,45	-50,76	0,00
GM _B	169,58	-1,16	0,00	161,91	8,66	7,54
GM _C	32,23	-169,69	5,68	8,65	176,03	1,38
MG _A	45,09	-23,43	12,99	33,91	-56,09	0,00
MG _B	49,47	8,66	5,16	75,99	62,81	2,55
MG _C	169,28	-16,33	0,00	155,59	16,27	8,28

За результатами, наведеними у табл. 1, було визначено, що тепловий ефект екзотермічної реакції 2 перевищує ΔH реакції 3 і це свідчить про найбільшу вірогідність протікання реакції 2 з утворенням гелеподібної структури. Але з аналізу даних табл. 1 наочно видно, що протікання реакцій 4 та 5 є цілком можливим за умов попереднього

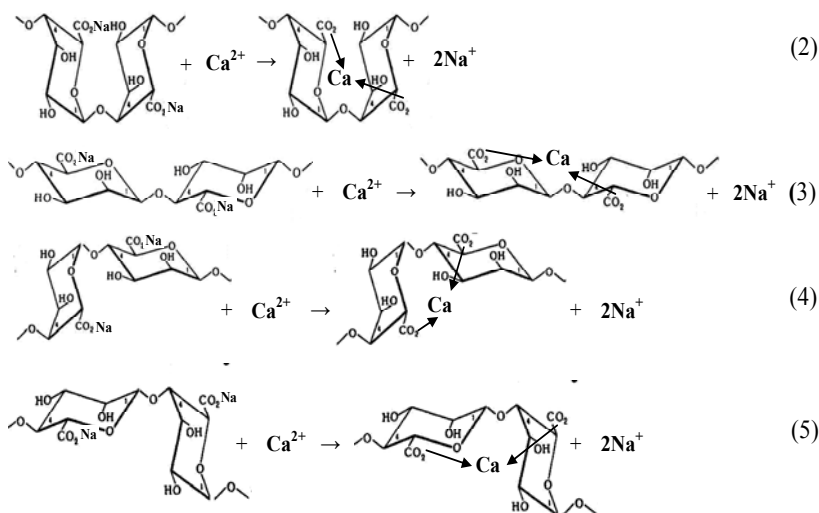


Рис. 5 – Реакції іонного обміну у GG (2); MM (3); GM (4); MG (5) дисахаридах

повного заміщення іонів натрію на іони кальцію у GG-дисахаридах.

Слід відмітити, що полімолекула альгінату натрію, просторово розгортаючись

під дією сил розчинника, здатна до адитивності. Ланцюги при цьому утримуються за рахунок сил міжмолекулярної взаємодії і утворені зв'язки між кальцієм і залишками уронових кислот у тетрамерах мають вже зовсім інший характер (рис. 6).

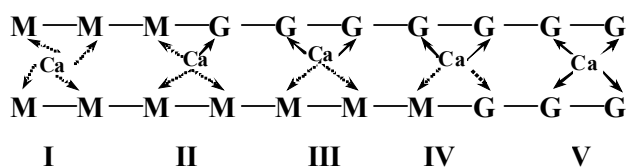


Рис. 6 – Схема розташування іонів кальцію у поліланцюгах альгінату натрію

З рис. 6 видно, що кількість міцних зв'язків (суцільна стрілка) іону кальцію збільшується у бік накопичення гулуранатних залишків за рахунок утворення комплексних зв'язків, які відрізняються від іонних довжиною, порядком та направленістю. На представлених фрагментах I-V (рис. 6) видно, що з мануронатними залишками утворюються зв'язки неміцні та неупорядковані (пунктирна стрілка), оскільки просторове розташування орбіталей валентних електронів у іоні кальцію не співпадає з геометрією розміщення карбоксильних груп у залишках мануронової кислоти.

З появою та збільшенням кількості гулуранатних залишків, у яких карбоксильні групи знаходяться у найбільш зручному розташуванні для утворення іонних зв'язків, іон кальцію намагається, у першу чергу, зайняти позицію у G-скупченні, а при потраплянні на ділянку між чотирма G-залишками, навіть утворює хелатний комплекс з симетрично розташованими силами, які мають однакові довжини та кути зв'язування (рис. 7) [6].

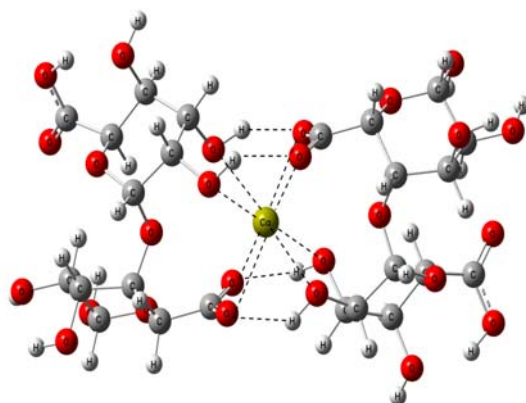


Рис. 7 – Модель стійкого хелатного комплексу кальцій гулуранату (горизонтальна проекція)

У даній структурі гулуранатні залишки мають транс-орієнтацією, що зумовлює утворення восьми координаційних зв'язків іону кальцію з кисневими атомами та чотирьох водневих зв'язків $\text{OH}\cdots\text{O}$ і дозволяє вважати дану структуру найбільш стійкою у системі «AlgNa-Ca²⁺».

Тепловий ефект реакції утворення наведеного на рис. 7 комплексу розраховано за методом B3LYP/6-31G* і дорівнює 57,84 кДж, що добре співпадає з величиною теплового ефекту вищезначеної реакції заміщення, одержаною шляхом прямої калориметрії – 62,2 кДж. Утворення декількох наведених структур деформує ланцюг альгінату і, досягаючи стану рівноваги, замикається у коло, переводячи дозу-краплю інкапсулянту у стан внутрішнього вмісту капсули.

За таким механізмом утворюється перший шар оболонки капсули. Далі процес нашарування продовжується завдяки дифузійному проникненню Ca^{2+} поміж поліланцюгів альгінату натрію з утворенням нових хелатних комплексів у матриці гелю.

Висновки. Результати квантово-хімічного моделювання надають можливість не тільки отримати повну ілюстративну інформацію про гелеутворення в системі «AlgNa-Ca²⁺», а також дозволяють обґрунтувати стехіометричне співвідношення Ca^{2+} до карбоксильних залишків AlgNa для виготовлення оболонок капсульованих продуктів з керованими технологічними властивостями.

За наведеними результатами моделювання були створені оболонки, які при переважному вмісті G-мономерних ланок мали форму твердих і пружних гелів, у той час як збільшена кількість M-блоків дозволяла отримати капсули м'які та еластичні.

Теплові ефекти реакцій, отримані в ході квантово-хімічного моделювання досить добре корелюються із значеннями паралельно проведеної калориметрії, що дозволяє використовувати апробовані методи молекулярної механіки та квантової хімії для подальшого вивчення систем на основі інших полісахаридів, але тільки за умов протікання цих реакцій у розчинах (гелях).

Список літератури: 1. Пивоваров Є. П. Перспективи використання капсульних структурованих продуктів у харчуванні [Текст] / Є. П. Пивоваров, Н. В. Кондратюк // Наук. праці Одеської націон. академії харчових технологій : зб. наук. пр. – Одеса : ОНАХТ, 2009. – Вип. 36. – Т. 2. – С. 194–199. 2. Moe S. T. Alginates / S. T. Moe, K. I. Draget, G. Skjåk-Bræk, O. Smidsrod [Text] // Food polysaccharides and their applications. – New York : Marcel Dekker, 1995. – P. 245–286. 3. Rees D. A. Secondary and tertiary structure of polysaccharides in solutions and gels [Text] / D. A. Rees, E. J. Welsh // Angew. Chem., Int. Ed. Engl. – 1997. – Vol. 16. – P. 214–224. 4. Оковитий С. И. Квантово-химическое моделирование димера гулурановой кислоты [Текст] / [С. И. Оковитий, П. П. Пивоваров, Е. П. Пивоваров, Н. В. Кондратюк и др.] // Вісник ДНУ. Хімія. – Дніпропетровськ : ДНУ, 2010. – Вип. 16, т. 18. – С. 200–204. 5. Пивоваров П. П. Прогнозування умов досягнення конформаційної рівноваги і термодинамічної стійкості в системах «AlgNa-Ca²⁺» [Текст] / [П. П. Пивоваров, С. І. Оковитий, Є. П. Пивоваров, Н. В. Кондратюк та ін.] // Наукові праці Одеської нац. акад. харч. технологій. Сер. Технічні науки. – Одеса, 2010. – Вип. 38, т. 2. – С. 148–152. 6. Okovytyy S. I. A DFT Study of the Complexation of Alginic Acid with Ca²⁺ Ions [Text] / [S. I. Okovytyy, P. P. Pivovarov, E. P. Pivovarov, N. V. Kondratyuk, K. I. Kalashnikova] // 10th Southern School on Material Science and Computational Chemistry. – Jackson, 2010. – P. 62 – 63. 7. Гербст А. Г. Расчетные методы конформационного анализа углеводов [Текст] / [А. Г. Гербст, А. А. Грачев, А. С. Шапков и др.] // Биоорганическая химия. – 2007. – Т. 33, № 1. – С. 28–43. 8. Оковитий С. И. Методичні вказівки до вивчення курсу «Квантово-хімічні методи дослідження механізмів хім. реакцій» [Текст] / [укл.: С.І. Оковитий, Л.І. Кас'ян, М.Ф. Сеферова]. – Дніпропетровськ : ДДУ, 1999. – 32 с. 9. Визуализация результатов расчетных программ [Электронный ресурс]. – Режим доступа : http://www.ivtn.ru/2008/pdf/d08_01.pdf.

Bibliography (transliterated): 1. Pivovarov, E. P., Kondratjuk N.V. (2009). Perspectives of capsular structured products in the food. Scientific works compilation, Vol. 2, №36, 194-199. 2. Moe, S. T., Draget, K. I., Skjåk-Bræk, G., Smidsrod, O. (1995). Alginates. Food polysaccharides and their applications. New York: Marcel Dekker, 245–286. 3. Rees, D. A., Welsh, E. J. (1997). Secondary and tertiary structure of polysaccharides in solutions and gels. Angew. Chem., Int. Ed. Engl, Vol. 16, 214–224. 4. Okovytyy, S. I., Pivovarov, P. P., Pivovarov, E. P., Kondratjuk N. V. (2010). Quantum chemical modeling of guluronatic acid dimmers. Vesnik DNU. Chemistry. Dnipropetrovs'k: DNU, Vol. 18, Issue 16, 200–204. 5. Pivovarov, P. P., Okovytyy, S. I., Pivovarov, E. P., Kondratjuk N. V. (2010). Prediction for achieving a conformational equilibria and thermodynamic stability in systems of «AlgNa-Ca²⁺» Proceedings of the Odessa National Academy of Food Technologies, Vol. 2, № 38, 148-152. 6. Okovytyy, S. I., Pivovarov, P. P., Pivovarov, E. P., Kondratjuk, N. V., Kalashnikova, K.I. (2010). A DFT Study of the Complexation of Alginic Acid with Ca²⁺ Ions. 10th Southern School on Material Science and Computational Chemistry. – Jackson,. – P. 62 –63. 7. Gerbst, A. G., Grachev, A. A., Shashkov, A. S. (2007). Calculation methods of conformational analysis of carbohydrates. Bioorganic chemistry. – Vol. 33, № 1, 28–43. 8. Okovytyy, S. I., Kasijan, L.I., Seferova, M.F. (1999). Methodological guidelines for the study course "Quantum-chemical methods of study of the chemical reactions mechanisms" – Dnipropetrovsk: DDU, 32. 9. Visualization of the results of calculation programs, http://www.ivtn.ru/2008/pdf/d08_01.pdf.

Поступила (received) 12.03.2014

УДК 541.124:547

Вивчення процесу гелеутворення в оболонках капсульованих продуктів з позиції квантово-хімічного моделювання / Пивоваров Є. П., Кондратюк Н. В. // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Нові рішення в сучасних технологіях. – Х: НТУ «ХПІ», – 2014. - № 17 (1060).– С.169-175. – Бібліогр.: 9 назв. ISSN 2079-5459

Проведено квантово-хімічне дослідження системи «AlgNa-Ca²⁺». Вивчено вплив кінцевих продуктів реакцій комплексоутворення і факторів, що зумовлюють їх синтез, на технологічні характеристики оболонок капсульованих продуктів.

Ключові слова: альгінат натрію, капсульований продукт, гелеутворення, квантово-хімічне моделювання

Проведено квантово-химическое исследование системы «AlgNa-Ca²⁺». Изучено влияние конечных продуктов реакций комплексообразования и факторов, обуславливающих их синтез, на технологические характеристики оболочек капсулированных продуктов.

Ключевые слова: альгинат натрия, капсулированный продукт, гелеобразование, квантово-химическое моделирование.

The study of gelation process in shells of the capsulated products from the quantum-chemical modeling standpoint / Pivovarov E. P., Kondratyuk N. V. //Bulletin of NTU “KhPI”. Series: New desicions of modern technologies. – Kharkov: NTU “KhPI”, 2014.-№ 17 (1060).- P.169-175. Bibliogr.:9. ISSN 2079-5459

Conducted the quantum-chemical research of the system «AlgNa-Ca²⁺». Studied the influence of the final products complexformation and factors determining their synthesis, on the technological characteristics of the encapsulated products shells.

Keywords: natrium alginate, encapsulated product, gelling, quantum-chemical modeling.

УДК 641.51:637.48:66.022.36:547.458

Є. П. ПИВОВАРОВ, канд. техн. наук, доц., ХГУПТ, Харків;

Н. В. КОНДРАТЮК, канд. техн. наук, ст. препод., Днепропетровский национальный университет им. Олеса Гончара

Т. М. СТЕПАНОВА, ст. препод., СНАУ, Сумы

ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ЯИЧНОЙ СКОРЛУПЫ В ТЕХНОЛОГИИ СЛАДКИХ БЛЮД НА ОСНОВЕ ПЕКТИНА

Рассмотрена реакция комплексообразования между Ca²⁺ и остатками галактуроновых кислот низкоэтерифицированного пектина с последующим образованием термообратимого геля. Разработаны схемы получения полуфабрикатов «Порошок яичной скорлупы» и «Пектиновый гель с порошком яичной скорлупы». Проведен сравнительный органолептический анализ систем на основе желатина и кальцийсодержащего пектина.

Ключевые слова: органический кальций, яичная скорлупа, низкоэтерифицированный пектин, дисмембратор, гелеобразование.

Введение. В основу современного рационального питания положен принцип потребления минимального количества калорий и максимального количества витаминов и минеральных веществ. Важно отметить, что на сегодняшний день в новых технологических разработках, реализация данного принципа происходит только в одном направлении. При попытках совмещения, полученный продукт по органолептическим признакам становится мало узнаваемым для потребителя,

© Е. П. ПИВОВАРОВ, Н. В. КОНДРАТЮК, Т. М. СТЕПАНОВА, 2014