

УДК 547.458.61

А. Ш. Закирова, Т. Н. Манахова, А. В. Канарский,
З. А. Канарская

ВЛИЯНИЕ ФЕРМЕНТАТИВНОЙ ОБРАБОТКИ КРАХМАЛА КАРТОФЕЛЬНОГО НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БИОПЛЕНОК

Ключевые слова: крахмал картофельный, ферментативная обработка, механические и реологические свойства биопленок.

Получены закономерности изменения физико-механических свойств биопленок на основе картофельного крахмала, обработанного ферментным препаратом пуллулазой. Установлена возможность образования из амилопектина картофельного крахмала линейных полимеров, которые способствуют улучшению механических и реологических свойств биопленок.

Keywords: potato starch, enzyme treatment, mechanical and rheological properties of biofilms.

Getting the regularities of the physical and mechanical properties of biofilms based on potato starch treated with pullulanase enzyme preparation. The possibility of the formation of amylopectin potato starch linear polymers, which help to improve the mechanical and rheological properties of biofilms.

Актуальность. Объем синтетических полимерных упаковок составляет 10 % от общего объема твердых бытовых отходов (ТБО). На протяжении десятилетий в промышленных масштабах синтетические полимерные материалы создаются на основе углеводородного сырья. Широко используются синтетические полимеры для упаковочных целей: полиэтилен, полипропилен, поливинилхлорид, полистирол, полиэтилентерефталат. Высокие эксплуатационные характеристики являются неотъемлемым преимуществом синтетических полимеров, что делает их конкурентоспособными по сравнению с целлюлозными материалами, стеклом и металлом [1]. Однако синтетические упаковочные материалы имеют существенные недостатки. В частности, для их производства используется углеводородное сырье, запасы которого являются ограниченными в природе и не возобновляются. Производство мономеров и получение самих синтетических полимеров относятся к энергоемким технологиям. Более того, синтетические полимеры при контакте с пищевыми продуктами склонны загрязнять их остаточными мономерами, которые не вступили в реакцию при синтезе полимеров [2].

С увеличением производства синтетических полимерных материалов создалась проблема их утилизации. Используются различные пути решения этой проблемы. К основным способам утилизация полимерных упаковок относятся: пиролиз, вторичная переработка и захоронение на полигонах. В процессе пиролиза в атмосферу выбрасывается опасные и вредные газообразные вещества [3]. Вторичной переработке подвергаются не все полимерные материалы, кроме того, затруднен их сбор и сортировка. Захоронение на полигонах не является эффективным способом утилизации, так как период разложения полимеров составляет десятки лет. Это ведет к отводу больших площадей земли для захоронения и к экологическому кризису.

Поэтому на сегодня взоры ученых, инженеров и промышленников во всем мире обращены на создание и применение в качестве упаковочных материалов, в том числе и для пищевых продуктов биополимерных упаковочных материалов.

В настоящее время наблюдается два основных направления в создание биоразлагаемых материалов. По одному из них предусматривается применение в качестве компонентов синтетических полимеров и биополимеров, по другому - предусматривается изготовление материалов на основе только биополимеров. Последнее направление является наиболее предпочтительным при получении материалов для упаковки пищевых продуктов [4, 5].

Биополимеры изготавливаются из растительного сырья, которое является возобновляемым. Их производство менее энергоемко по сравнению с синтетическими полимерами. Биополимеры биологически безопасны для продуктов питания и, соответственно, для человека [6]. Биополимерные материалы на основе растительного сырья уменьшают антропогенную нагрузку на окружающую среду, являются биodeградируемыми в естественных условиях и, что очень важно, возможна их вторичная переработка с незначительными энергетическими затратами [7]. Однако в настоящее время производство биополимерных материалов в общем объеме упаковочных материалов не превышает 1 %, что обусловлено несовершенством технологии [8].

Среди биополимеров возобновляемым ресурсом является крахмал, в состав которого входит амилопектин и амилоза [9, 10, 11, 12, 13]. Показано, что на физико-механические свойства пленочных материалов влияет линейность биополимера и, в частности, для улучшения этих свойств биопленок рекомендуется вводить альгинат натрия [14]. Известно, что амилоза является преимущественно линейным полимером и используется для получения пленочных материалов методом термопрессования. Амилопектин - разветвленный биополимер и

био пленочные материалы на его основе уступают по физико-механическим свойствам материалам из амилозы.

В этой связи перспективны технологии, предусматривающие модификацию амилопектина с превращением его в линейные полимеры. В частности, для модификации амилопектина, возможно применение пуллулазазы, которая гидролизует α - 1,6- связи в амилопектине с образованием линейных биополимеров [9, 10, 11, 12, 13].

Цель настоящей работы – изучение влияния ферментативной и тепловой обработки картофельного крахмала на физикомеханические свойства биопленок.

Материалы и методы исследований

Характеристика используемых материалов. В исследованиях использовался крахмал картофельный [15] и альгинат натрия, полученный из бурых водорослей [16]; В качестве пластификатора применяли глицерин, концентрации - 85 %, молекулярной массы - 92, 09 г/моль [17].

Ферментный препарат пуллулазаза OPTI-MAX L-1000 (Genencor International, США) продуцент щелочной протеазы – *Bacillus licheniformis*; активность 1000 ASPU/g; внешний вид – жидкость; цвет – светло-коричневый; pH – 4.0 - 4.5 [18].

Биопленки изготавливали из крахмала, обработанного двумя способами: тепловым и ферментативным.

Тепловая обработка крахмала. Суспензию картофельного крахмала концентрацией СВ 5 % клейстеризовали и выдерживали в термостате в течение 30 мин. при температуре 90°C и 120°C. Затем вносили альгинат натрия и глицерин в количестве 0,6 г на 1 г СВ. Гомогенизацию суспензии проводили на механической мешалки в течение 30 мин. После гомогенизации проводили деаэрацию смеси компонентов в течение 1 часа.

Ферментативная обработка крахмала. Суспензию картофельного крахмала концентрацией СВ 5 % клейстеризовали и выдерживали в термостате в течение 30 мин. при температуре 90°C.

Затем раствор крахмала охлаждали до температуры 60 °C и корректировали pH до 4,0 - 4,5. Количество фермента 5,9 мкл на 1 г крахмала. После добавления фермента, выдерживали в термостате при 60 °C в течение 2 часов при перемешивании. Затем добавляли альгинат натрия и глицерин в количестве 0,6 г на 1г СВ и гомогенизировали суспензию перемешиванием в течение получаса. После гомогенизации проводили деаэрацию смеси компонентов в течение 1 часа.

Формование биопленок. Из смеси компонентов формовали биопленки методом полива на пластинах из органического стекла размером 14 × 14 см. Биопленки сушили конвективным способом при температуре окружающей среды 22 - 25 °C.

Физико-механические испытания биопленок. Прочностные характеристики биополимерных пленок определяли по ГОСТ [19] на лабораторном испытательном комплексе, включающем раз-

рывную машину ТС 101 – 0,5 (г. Иваново) и ПЭВМ. Определение деформационных свойств материалов проводили по методикам, разработанным на кафедре технологии ЦБП САФУ, с получением индикаторной диаграммы «нагрузка – удлинение» (« $F - \Delta l$ ») и графики зависимости «напряжение-деформация» (« $\sigma - \varepsilon$ »). Математическую обработку результатов проводили по методике [20] с применением программы [21].

Результаты и обсуждение

Анализ полученных результатов показывает, что на физико-механические свойства биопленок влияет способ обработки картофельного крахмала и их состав. В общем случае введение в состав биопленок линейного полимера альгината натрия способствует увеличению механической прочности биопленок. Однако, повышение температуры обработки картофельного крахмала с 90 °C до 120 °C приводит к снижению прочностных характеристик биопленок (табл. 1 и 2).

Таблица 1 – Физико-механические свойства биопленок на основе картофельного крахмала, обработанного при 90°C

Биополимеры	Содержание биополимеров, %				
Картофельный крахмал	80	60	50	40	100
Альгинат натрия	20	40	50	60	-
Свойства биопленок					
Толщина, мкм	107	95	110	109	118
Масса, г/м ²	142,7	130,5	141,4	144,4	157,8
Разрушающее усилие, Н	8,5	8,6	12,7	12,0	3,5
Прочность при растяжении, МПа	5	6	8	7	2
Удлинение при разрушении, мм	14,5	8,7	6,3	9,3	6,7
Модуль упругости, МПа	238,8	241,5	417	377,2	116,2
Работа разрушения, мДж	105,1	62,4	70,2	86,1	22,2
Жесткость при изгибе мН·см	0,1	0,1	0,3	0,3	0,2
Нулевая разрывная длина, м	1950	2213	2609	3091	909

Такие показатели, как разрушающее усилие и прочность при растяжении биопленок снижаются. Работа, прилагаемая для разрушения биопленок, соответственно, снижается, о чем можно судить по диаграммам напряжение-деформация на рис. 1 и 2.

В тоже время эти биопленки имеют выше значение показателя удлинение при разрушении, ниже значения показателей модуль упругости и жесткости при изгибе, а также пониженные значения показателя нулевая разрывная длина. По значениям последних показателей и характеру разрушения биопленок, можно сделать вывод о том, что повышение температуры обработки картофельного крах-

мала приводит к получению биопленок вязких по реологическим свойствам.

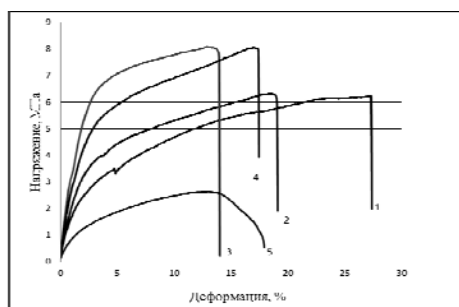


Рис. 1 - Диаграмма напряжение-деформация биопленок на основе картофельного крахмала, обработанного при 90°C

Таблица 2 - Физико-механические свойства биопленок на основе картофельного крахмала, обработанного при 120°C

Биополимеры	Содержание биополимеров, %				
	80	60	50	40	100
Картофельный крахмал	80	60	50	40	100
Альгинат натрия	20	40	50	60	-
Свойства биопленок					
Толщина, мкм	100	82	98	94	96
Масса, г/м ²	141	120	147	144	136
Разрушающее усилие, Н	5,4	3,4	6,5	8,4	4,2
Прочность при растяжении, МПа	4	3	4	6	3
Удлинение при разрушении, мм	14,6	15,0	14,5	10,1	14,0
Модуль упругости, МПа	132	57,7	134,7	136,8	631
Работа разрушения, мДж	58,3	35,9	71,2	51,8	43,5
Жесткость при изгибе мН·см	0,07	0,03	0,12	0,19	0,16
Нулевая разрывная длина, м	1308	1063	1551	1943	999

Физико-механические свойства биопленок, в состав которых входит картофельный крахмал, обработанный ферментом пуллулазой, представлены в таблице 3 и на рисунке 3.

По сравнению с тепловой обработкой, обработка картофельного крахмала ферментным препаратом пуллулазой способствует увеличению механической прочности биопленок. Это подтверждается затраченной работой на разрушение этих пленок.

Несколько пониженное значение показателя нулевая разрывная длина у биопленок на основе картофельного крахмала, обработанного ферментным препаратом пуллулазой, сочетается высоки-

ми значениями показателей: удлинение при разрушении, модуль упругости и жесткость при изгибе. По значениям этих показателей и характеру разрушения биопленок, представленного на рисунке 3 «напряжение-деформация», можно сказать, что обработка картофельного крахмала ферментным препаратом пуллулазы позволяет получать биопленки с лучшими реологическими свойствами по сравнению с биопленками, в состав которых входит картофельный крахмал прошедший тепловую обработку.

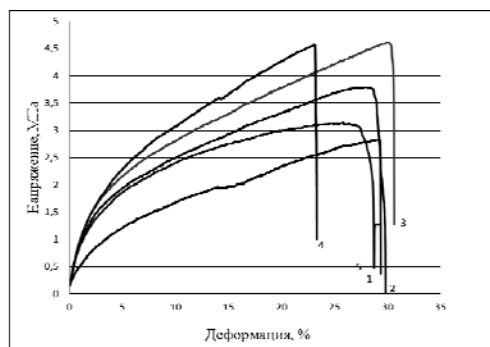


Рис. 2 - Диаграмма напряжение-деформация биопленок на основе картофельного крахмала, обработанного при 120°C

Таблица 3 – Физико-механические свойства биопленок на основе картофельного крахмала, обработанного пуллулазой

Биополимеры	Содержание биополимеров, %			
	80	60	50	40
Картофельный крахмал	80	60	50	40
Альгинат натрия	20	40	50	60
Свойства биопленок				
Толщина, мкм	93	91	94	96
Масса, г/м ²	131	145	136	152
Разрушающее усилие, Н	10	12	10	17
Прочность при растяжении, МПа	7	9	7	12
Удлинение при разрушении, мм	25	22	16	24
Модуль упругости, МПа	129	171	84	138
Работа разрушения, мДж	173	165	98	279
Жесткость при изгибе мН·см	0,15	0,17	0,17	0,41
Нулевая разрывная длина, м	1455	1554	1874	1896

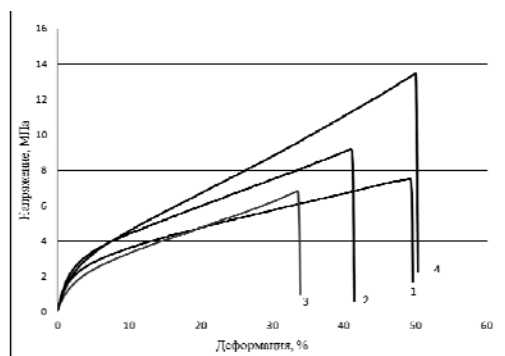


Рис. 3 - Диаграмма напряжение-деформация биопленок на основе картофельного крахмала, обработанного пуллулазой

Выводы

Полученные закономерности изменения физико-механических свойств биопленок на основе картофельного крахмала, обработанного ферментным препаратом пуллулазой, можно объяснить образованием из амилопектина картофельного крахмала линейных полимеров, которые способствуют улучшению механических и реологических свойств биопленок.

Литература

1. Специальный выпуск «Все о пленках» М.: Унипак. Ру, 2004. – Декабрь. – 56 с.
2. А.С. Кликов, П.С. Беляев, М.В. Соколов, Утилизация и вторична переработка полимерных материалов: учеб. пособие. Тамбов: Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2005. 80с.
3. В.А. Фомин, В.В. Гузев, Пластические массы.. № 2. С. 42 – 48 (2001).
4. Л.А. Максанова, О.Ж. Аюрова Полимерные соединения и их применение: учеб. пособие. Улан-Удэ: изд. ВСГТУ, 2004. 356 с.
5. S. E. Harding, S. E. Hill, J. R. Mitchell. Trowbridge, Wiltshire.: Redwood Books, 499 p. (1995).
6. О.А. Легонькова, Л.А. Сухарева. Тысяча и один полимер от биостойких до биоразлагаемых. М.: РадиоСофт, 272 с. (2004).
7. М.С.Тесекеев, Л.М. Еремеева Производство биополимеров как один из путей решения проблем экологии и АПК: Аналит. обзор. Алматы: НЦ НТИ, 200 с. (2009).
8. Обзор рынка биопластиков: мировой опыт и перспективы российского рынка: отчет по маркетинговому исследованию, подготовлен компанией «Пульсар Венчур», 90с. (2011).
9. Karlsson, M., Starch in Processed Potatoes. Influence of the tuber structure, Thermal treatments an Amylose/Amylopectin ratio, doctoral thesis, Media – Tryck, Lund University, Lund, (2005).
10. Д.Ш. Ягофаров, А.В. Канарский, Ю.Д. Сидоров, С.В. Василенко, Вестник Казанского технологического университета. Т.15. № 10. с. 210 - 214 (2012).
11. Ягофаров Д.Ш., Канарский А.В., Сидоров Ю.Д. Вестник Казанского технологического университета. Т.11. № 4. с. 193 - 201 (2011).
12. Ягофаров Д.Ш., Закирова А.Ш., Канарский А.В., Сидоров Ю.Д. Вестник Казанского технологического университета. Т.11. № 8. с. 193 - 198 (2011).
13. Закирова А.Ш., Ягофаров Д.Ш., Канарский А.В., Сидоров Ю.Д. Вестник Казанского технологического университета. Т.11. № 10. с. 195 - 199 (2011).
14. А.Ш. Закирова, А.В. Канарский, Ю.Д. Сидоров, Пищевая промышленность № 10. Москва, с. 18 - 19 (2012).
15. ТУ 9187-032-17910261-09 Крахмал фасованный. Технические условия.
16. Sigma Aldrich Chemical Co.// <http://www.sigmaaldrich.com>
17. ГОСТ 6259-75 Реактивы. Глицерин. Технические условия. - М.: Из-во стандартов, 2001.
18. Официальный сайт производителя и продажи энзимов// <http://www.genencor.com>
19. ГОСТ 13525.1-79 Полуфабрикаты волокнистые, бумага и картон. Методы определения прочности на разрыв и удлинения при растяжении. – М.: Стандартинформ, 2007.
20. В.И. Комаров, Я.В. Казаков, Лесной вестник МГУЛ. № 3 (12), С.52 - 62. (2000)
21. Авт. свид. № 2001610526, Я.В. Казаков, В.И. Комаров. Российская Федерация. Свидетельство об официальной регистрации программы для ЭВМ. (2001).

© А. Ш. Закирова – асп. каф. ПИМП КНИТУ, aygulzakirova@mail.ru; Т. Н. Манахова – асп. каф. технологии целлюлозно-бумажного производства Северный (Арктический) фед. ун-т, j.kazakov@narfu.ru; А. В. Канарский – д-р техн. наук, профессор каф. пищевой биотехнологии КНИТУ, alb46@mail.ru; З. А. Канарская – канд. тех. наук, доц. той же кафедры, zosya_kanarskaya@mail.ru.