

Актуальность. В настоящее время наблюдается тенденция получения упаковочных материалов для пищевых продуктов на основе только биополимеров, выделенных из растительного сырья [1, 2, 3]. Среди биополимеров возобновляемым ресурсом является крахмал, в состав которого входит амилопектин и амилоза [4, 5, 6, 7, 8]. Два главных компонента крахмала амилоза и амилопектин, содержат  $\alpha$ -D-глюкозу, соединенные в линейные цепи  $\alpha$ -1,4 - D - глюкозидными связями с точками отщепления через  $\alpha$ -1,6 - D глюкозидные связи. Молекулы амилозы, будучи линейными, легче выстраиваются в ряд, образуя больше водородных связей. Следовательно, требуется больше энергии для разрыва этих связей и желатинизации такого крахмала. Обычно, чем больше содержание амилозы, тем выше температура желатинизации крахмала. Амилоза вносит основной вклад в прочность гелей крахмала, тогда как от содержания амилопектина зависит вязкость крахмала. Таким образом, крахмал с высоким содержанием амилозы проявляет желеобразующие свойства, а крахмал, состоящий в основном из амилопектина, демонстрирует высокую вязкость. Линейные молекулы амилозы в растворе располагаются одна вдоль другой, образуя множество водородных связей и давая прочные гели крахмала. Разветвленные молекулы амилопектина неспособны выстраиваться подобным образом, водородные связи значительно слабее, поэтому гели крахмала, содержащие преимущественно амилопектин, гораздо менее прочны. С другой стороны, вязкость крахмала исключительно функция молекулярной массы молекул. Амилопектин с разветвленной структурой имеет больший размер молекул, чем амилоза. Следовательно, амилопектин вносит больший вклад в увеличение вязкости крахмала, чем амилоза. Кроме того, линейные молекулы амилозы склонны к образованию упорядоченных структур (рекристаллизация или ретроградация), при этом происходит уплотнение и расслоение первоначально однородного геля крахмала. Разветвленные молекулы амилопектина образуют пространственные затруднения, препятствующие ретроградации крахмала. Более длинные молекулы амилозы придают крахмальным продуктам тягучую текстуру за счет их взаимодействия. Молекулярная масса амилозы влияет также на эластичность геля крахмала. Более длинные молекулы имеют тенденцию крепче связываться и образуют более прочные хрупкие гели крахмала. Чем длиннее молекулы амилозы, тем сильнее склонность гелей крахмала к ретроградации. Этот эффект наблюдается и при удлинении боковых цепей в молекулах амилопектина [9, 10, 11, 12, 13, 14]. Известно, что амилоза используется для получения достаточно прочных пленочных материалов методом термопрессования. Амилопектин - разветвленный биополимер и биопленочные материалы на основе амилопектина уступают по физико-механическим свойствам материалам из амилозы. В этой связи перспективны технологии, предусматривающие модификацию амилопектина с превращением его в линейные полимеры и последующее

изготовление на их основе биопленочных материалов. В частности, для модификации амилопектина, возможно применение пуллулаказы, которая гидролизует  $\alpha$  - 1,6 - связи в амилопектине с образованием линейных биополимеров [13]. Цель настоящей работы – изучение влияния ферментативной и тепловой обработки амилопектина кукурузного крахмала на физико-механические свойства биопленок. Материалы и методы исследований

#### Характеристика используемых материалов.

В исследованиях использовался амилопектин кукурузного крахмала и альгинат натрия, полученный из бурых водорослей. В качестве пластификатора применяли глицерин, концентрации - 85 %, молекулярной массы - 92,09 г/моль. Ферментный препарат пуллулаказы OPTIMAX 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 [15]. Биопленки изготавливали из амилопектина, обработанного двумя способами: тепловым и ферментативным.

#### Тепловая обработка амилопектина.

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

#### Суспензию амилопектина концентрацией СВ 5 %

клейстеризовали и выдерживали в термостате в течение 30 мин. при температуре 90 °С. Затем раствор амилопектина охлаждали до температуры 60 °С 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 °С 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 x 14 см. Биопленки сушили конвективно при температуре окружающей среды 22 - 25 °С. Физико-механические испытания биопленок.. Прочностные характеристики биополимерных пленок определяли по ГОСТ [15] на лабораторном испытательном комплексе, включающем разрывную 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» и графики зависимости «напряжение-деформация». Математическую обработку результатов проводили по методике [16].

Результаты и обсуждение Анализ полученных результатов показывает, что на физико-механические свойства биопленок влияет способ обработки амилопектина кукурузного крахмала и их

состав. В общем случае введение в состав биопленок содержащих амилопектин кукурузного крахмала, обработанного тепловым способом, линейного полимера альгината натрия способствует увеличению значений всех показателей, характеризующих физико-механические свойства биопленок (таблица 1 и 2).

Таблица 1 – Физико-механические свойства биопленок на основе амилопектина кукурузного крахмала, обработанного при 90 °С Биополимеры Содержание биополимеров, % Амилопектин 80 60 50 40 100 Альгинат натрия 20 40 50 60 - Свойства биопленок Толщина, мкм 102 95 95 89 101 Масса, г/м<sup>2</sup> 146,2 142,0 140,2 133,1 146,1 Разрушающее усилие, Н 3,51 9,91 13,02 14,54 7,52 Прочность при растяжении, МПа 2 7 9 11 5 Удлинение при разрушении, мм 11,4 17,69 16,95 16,43 13,67 Модуль упругости, МПа 79,4 26,88 138,7 - 358,2 Работа разрушения, мДж 33,62 151,65 170,57 197,51 77,85 Жесткость при изгибе мНхсм 0,10 0,11 0,12 0,18 0,10 Нулевая разрывная длина, м 1063 1956 2396 2942 835

Таблица 2 - Состав и характеристика биопленок на основе амилопектина кукурузного крахмала, обработанного при 120 °С Биополимеры Содержание биополимеров, % Амилопектин 80 60 50 40 100 Альгинат натрия 20 40 50 60 - Свойства биопленок Толщина, мкм 118 117 108 102 116 Масса, г/м<sup>2</sup> 160 158 152 144 152

Разрушающее усилие, Н 3,00 4,12 5,80 13,73 6,19 Прочность при растяжении, МПа 2 2 4 9 4 Удлинение при разрушении, мм 9,74 7,54 12,66 10,26 7,46 Модуль упругости, МПа 60,8 143,4 74,4 444,4 100,5 Работа разрушения, мДж 18,55 29,92 47,66 109,33 39,2 Жесткость при изгибе мНхсм 0,11 0,23 0,41 1,09 0,24 Нулевая разрывная длина, м 739 861 1087 2097 924

Однако, повышение температуры обработки амилопектина кукурузного крахмала с 90 °С до 120 °С приводит к снижению прочностных характеристик биопленок. Такие показатели, как разрушающее усилие и прочность при растяжении снижаются. Также снижаются показатели удлинение при разрушении и работа, прилагаемая для разрушения биопленок, о чем можно судить по диаграммам напряжение-деформация на рисунках 1 и 2. Рис. 1 - Диаграмма напряжение-деформация биопленок на основе амилопектина кукурузного крахмала, обработанного при 90 °С В тоже время эти биопленки имеют выше значение показателя значения показателей модуль упругости и жесткости при изгибе, а также пониженные значения показателя нулевая разрывная длина. По значениям последних показателей и характеру разрушения биопленок, представленных на рисунках 1 и 3, можно сделать вывод о том, что повышение температуры обработки амилопектина кукурузного крахмала приводит к получению биопленок с различными по реологическими свойствами. Рис. 2 - Диаграмма напряжение-деформация биопленок на основе амилопектина кукурузного крахмала, обработанного при 120 °С Из таблицы 1 видно, толщина биопленок из чистого амилопектина 101 мкм. С добавлением в состав биопленки альгината натрия показатель толщины и масса биопленки уменьшаются. На рисунке 2 четко изображена разница между показателями прочности при разрыве биопленки из амилопектина и с добавлением альгината

натрия. Прочность при разрыве биопленок увеличилась в 2 раза – 11 МПа. Физико-механические свойства биопленок, в состав которых входит амилопектин кукурузного крахмала, обработанного ферментом пуллулазой, представлены в таблице 3 и на рисунке 3. По сравнению с тепловой обработкой амилопектина, обработка амилопектина кукурузного крахмала ферментным препаратом пуллулазой способствует увеличению механической прочности биопленок. Показатели разрушающее усилие и прочность при разрыве возрастают. Биопленки имеют более низкое значение показателя жесткость при изгибе и достаточно высокое значение показателей модуля упругости и нулевая разрывная длина. Таблица 3 - Состав и характеристика биопленок на основе амилопектина кукурузного крахмала, обработанного пуллулазой

Биополимеры	Содержание биополимеров, %	Амилопектин	80	60	50	40	Альгинат натрия	20	40
Свойства биопленок	Толщина, мкм	102	92	92	83	Масса, г/м <sup>2</sup>	148	137	138
	Разрушающее усилие, Н	9	15	13	14	Прочность при растяжении, МПа	6	11	10
	Удлинение при разрушении, мм	25	10	15	10	Модуль упругости, МПа	75	404	216
	Работа разрушения, мДж	150	146	126	101	Жесткость при изгибе мНхсм	0,08	0,12	0,08
	Нулевая разрывная длина, м	1149	2423	2103	2673	Следует отметить, что изменение показателя, отражающего работу при разрушении биопленок, имеет другую тенденцию. С увеличением содержания в пленках альгината натрия величины показателей работа разрушения и удлинение при разрушении снижается. Анализ диаграмм «напряжение – деформация» позволяет сделать вывод о том, что биопленки с высоким содержанием модифицированного ферментом амилопектина имеют несколько иные реологические свойства (рисунок 3). Рис. 3 - Диаграмма напряжение-деформация биопленок на основе амилопектина кукурузного крахмала, обработанного пуллулазой			

Можно сказать, что обработка амилопектина кукурузного крахмала ферментным препаратом пуллулаза позволяет получать биопленки с лучшими реологическими свойствами по сравнению с биопленками, в состав которых входит амилопектин кукурузного крахмала прошедший тепловую обработку. Выводы Полученные закономерности в изменении физико-механических свойств биопленок на основе амилопектина кукурузного крахмала, обработанного ферментным препаратом пуллулазой, можно объяснить образованием из амилопектина линейных полимеров, которые способствуют улучшению механических и позволяют регулировать реологические свойства биопленочных материалов.