

УДК 547.458.61

Аспирант А.Ш. Закирова,

(Казанский национальный исследовательский технол. ун-т)

кафедра пищевой биотехнологии, тел. 89600471008

аспирант Т.Н. Манахова,

(Северный (Арктический) федеральный ун-т) кафедра технологии целлюлозно-бумажного производства

профессор А.В. Канарский, доцент З.А. Канарская

(Казанский национальный исследовательский технол. ун-т), кафедра пищевой биотехнологии

Влияние ферментативной обработки горохового крахмала на физико-механические свойства биопленок

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

The regularities of change in physical and mechanical properties of biofilms based on pea starch treated with pullulanase enzyme preparation were obtained. The possibility of formation of linear pea starch amylopectin polymers, which contribute to improvement of the mechanical and rheological properties of biofilms was identified.

Ключевые слова: гороховый крахмал, ферментативная обработка, механических и реологических свойств биопленок.

В настоящее время наблюдается два основных направления в создании 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 [1].

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 [2]. 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 [3]. Однако в настоящее время производство биополимерных материалов в общем объеме упаковочных материалов не превышает 1 %, что обусловлено несовершенством технологии [4].

Среди биополимеров возобновляемым ресурсом является крахмал, в состав которого входит амилопектин и амилоза [5]. Показано, что на физико-механические свойства пленочных материалов влияет линейность биополимера и, в частности, для улучшения этих свойств биопленок рекомендуется вводить альгинат натрия [6]. Известно, что амилоза является преимущественно линейным полимером и используется для получения пленочных материалов методом термопрессования. Амилопектин – разветвленный биополимер и биопленочные 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 пуллулазы, которая гидролизует α -1,6-гликозидные связи в амилопектине с образованием линейных биополимеров.

Цель настоящей работы – изучение влияния ферментативной и тепловой обработки горохового крахмала на физико-механические свойства биопленок.

В исследованиях использовался крахмал гороховый, полученный в лабораторных условиях и альгинат натрия, полученный из бурых

водорослей. В качестве пластификатора применяли глицерин, с концентрацией 85 %, молекулярной массой 92,09 г/моль.

Ферментный препарат пуллуланаза ОР-TIMAX 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 [7].

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

Тепловая обработка крахмала заключалась в следующем. Суспензию крахмала с концентрацией сухих веществ 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 сухих веществ. Гомогенизацию суспензии проводили на механической мешалке в течение 30 мин. После гомогенизации проводили деаэрацию смеси компонентов в течение 1 часа.

Для ферментативной обработки крахмала суспензию крахмала с концентрацией сухих веществ 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 вносимого 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 0,3 г на 1 г сухих веществ и гомогенизировали суспензию перемешиванием в течение получаса. После гомогенизации проводили деаэрацию смеси компонентов в течение 1 часа.

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

Прочностные характеристики биополимерных пленок определяли по ГОСТ 13525.1–79 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 графика зависимости «напряжение-деформация». Математическую обработку результатов проводили по методике [8].

Анализ полученных результатов показывает, что на физико-механические свойства биопленок влияет способ обработки горохового крахмала и их состав. В общем случае введение в состав биопленок линейного полимера альгината натрия способствует снижению толщины пленок, повышению их плотности, и увеличению механической прочности биопленок.

Однако повышение температуры обработки горохового крахмала с 90 до 120 °C приводит к снижению прочностных характеристик биопленок (таблица 1 и 2).

Т а б л и ц а 1

Физико-механические свойства
биопленок на основе горохового
крахмала, обработанного при 90 °C

Биополимеры	Содержание биополимеров, %				
Гороховый крахмал	80	60	50	40	100
Альгинат натрия	20	40	50	60	–
Свойства биопленок					
Толщина, мкм	192	232	156	228	194
Масса, г/м ²	160,9	137,9	136,1	139,1	152,1
Разрушающее усилие, Н	9,7	20,7	21,0	20,5	8,5
Прочность при растяжении, МПа	3,37	5,95	8,97	5,99	2,92
Удлинение при разрушении, мм	25,4	15,8	15,8	8,8	14,5
Модуль упругости, МПа	52,6	184,2	278,8	187,5	58,1
Работа разрушения, мДж	169,0	233,3	238,0	155,4	83,4
Жесткость при изгибе мН·см	0,08	0,09	0,20	0,13	0,19
Нулевая разрывная длина, м	1230	2060	2520	2780	1020

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

В тоже время эти биопленки имеют выше значение показателя «удлинение при разрушении», ниже значения показателей «модуль упругости» и «жесткость при изгибе», а также пониженные значения показателя «нулевая разрывная длина».

Т а б л и ц а 2

Физико-механические свойства
биоупленок на основе горохового
крахмала, обработанного при 120 °С

Биополимеры	Содержание биополимеров, %				
Гороховый крахмал	80	60	50	40	100
Альгинат натрия	20	40	50	60	–
Свойства биоупленок					
Толщина, мкм	122	115	116	120	140
Масса, г/м ²	149	152	159	158	150
Разрушающее усилие, Н	3,8	11,1	14,4	15,9	8,2
Прочность при растяжении, МПа	2,08	6,43	8,28	8,83	3,90
Удлинение при разрушении, мм	17,6	18,8	17,5	20,9	12,5
Модуль упругости, МПа	29,8	131,0	203,9	126,5	119,4
Работа разрушения, мДж	53,2	153,8	180,5	215,9	67,3
Жесткость при изгибе мН·см	0,05	0,17	0,15	0,12	0,18
Нулевая разрывная длина, м	690	810	1360	1580	910

По значениям последних показателей и характеру разрушения биоупленок можно сделать вывод о том, что повышение температуры обработки горохового крахмала приводит к получению биоупленок вязких по реологическим свойствам.

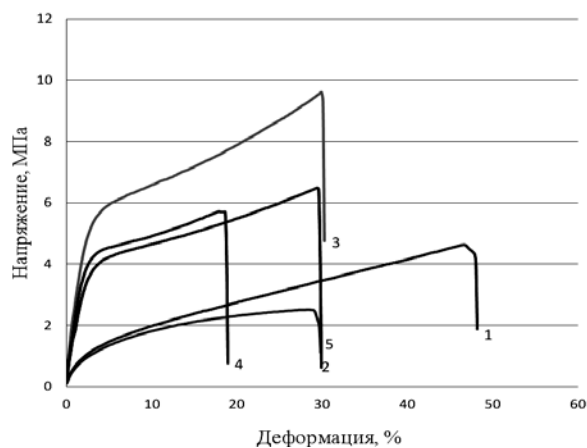


Рисунок 1 – Диаграмма напряжение-деформация биоупленок на основе горохового крахмала, обработанного при 90 °С

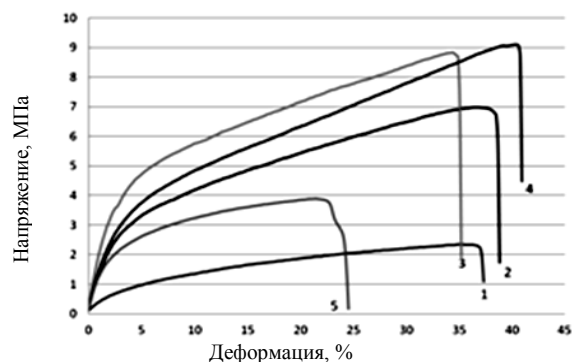


Рисунок 2 – Диаграмма напряжение-деформация биоупленок на основе горохового крахмала, обработанного при 120 °С

Физико-механические свойства биоупленок, в состав которых входит гороховый крахмал, обработанный ферментом пуллулазой, представлены в таблице 3 и на рисунке 3. По сравнению с тепловой обработкой крахмала обработка горохового крахмала ферментным препаратом пуллулазой способствует уменьшению толщины пленок и увеличению механической прочности биоупленок, что сопровождается ростом работы разрушения.

Т а б л и ц а 3

Физико-механические свойства
биоупленок на основе горохового
крахмала, обработанного пуллулазой

Биополимеры	Содержание биополимеров, %				
Гороховый крахмал	80	60	50	40	100
Альгинат натрия	20	40	50	60	–
Свойства биоупленок					
Толщина, мкм	115	106	105	109	187
Масса, г/м ²	156	147	148	154	256
Разрушающее усилие, Н	13	16	18	19	11
Прочность при растяжении, МПа	7,5 4	10, 06	11, 43	11, 62	3,9 2
Удлинение при разрушении, мм	21	18	18	17	14
Модуль упругости, МПа	221	184	200	221	105
Работа разрушения, мДж	234	228	228	221	152
Жесткость при изгибе мН·см	0,3 9	0,2 4	0,2 0	0,2 6	0,2 6
Нулевая разрывная длина, м	137 0	166 0	178 0	195 0	510

Несколько пониженное значение показателя «нулевая разрывная длина» у биопленок на основе горохового крахмала, обработанного ферментным препаратом пуллулазой, сочетается высокими значениями показателей: «удлинение при разрушении», «модуль упругости» и «жесткость при изгибе». По значениям этих показателей и характеру разрушения биопленок, представленному на рисунке 3 «напряжение-деформация», можно сказать, что обработка горохового крахмала ферментным препаратом пуллулаза позволяет получать биопленки с лучшими реологическими свойствами по сравнению с биопленками, в состав которых входит гороховый крахмал прошедший тепловую обработку.

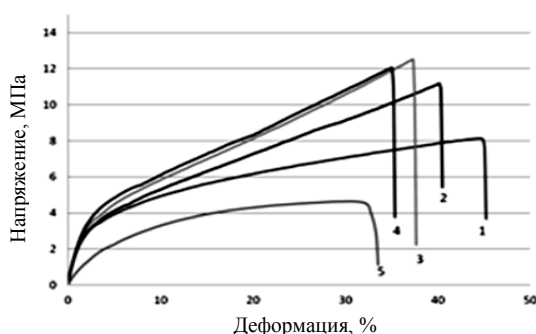


Рисунок 3 – Диаграмма напряжение-деформация биопленок на основе горохового крахмала, обработанного пуллулазой

Полученные закономерности в изменении физико-механических свойств биопленок на основе горохового крахмала, обработанного ферментным препаратом пуллулазой, можно объяснить образованием из амилопектина горохового крахмала линейных полимеров, которые, так же как и альгинат натрия, способствуют улучшению механических и реологических свойств биопленок.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Максанова, Л. А. Полимерные соединения и их применение [Текст]: учеб. пособие / Л. А. Максанова, О. Ж. Аюрова. – Улан-Удэ: издательство ВСГУТ, 2004. – 356 с.
- 2 Легонькова, О. А. Тысяча и один полимер от биостойких до биоразлагаемых [Текст] / О. А. Легонькова, Л. А. Сухарева. – М.: РадиоСофт, 2004. – 272 с.
- 3 Тесекеев, М. С. Производство биополимеров как один из путей решения проблем экологии и АПК: аналитический обзор. [Текст] / М. С.Тесекеев, Л. М. Еремеева. – Алматы: НИЦ НТИ, 2009. – 200 с.

- 4 Обзор рынка биопластиков: мировой опыт и перспективы российского рынка: отчет по маркетинговому исследованию, подготовлен компанией «Пульсар Венчур» [Текст]. – Казань, 2011. – 90 с.

- 5 Karlsson, M. Starch in processed potatoes. Influence of the tuber structure, thermal treatments an amylose [Text] / M. Karlsson. – Lund: Lund University, 2005.

- 6 Закирова, А. Ш. Влияние биополимеров на физико-механические свойства пленок [Текст] / А. Ш. Закирова, А. В. Канарский, Ю. Д. Сидоров // Пищевая промышленность. – 2012. – №10. – С. 18-19.

- 7 Официальный сайт производителя и продажи энзимов [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.genencor.com>. – Загл. с экрана.

- 8 Комаров, В. И. Анализ механического поведения целлюлозно-бумажных материалов при приложении растягивающей нагрузки [Текст] / В. И. Комаров, Я. В. Казаков // Лесной вестник МГУЛ. – 2000. – № 3 (12). – С.52-62.

REFERENCES

- 1 Maksanova, L. A. Polymer compounds and their use [Text]: textbook / L. A. Maksanova, O. J. Ayurova. – Ulan-Ude: ESSTU publishing, 2004. – 356 p.
- 2 Legonkova, O. A. Thousand and one polymer from biostable to biodegradable [Text] / O. A. Legonkova, L. A. Sukhareva. – M.: RadioSoft, 2004. – 272 p.
- 3 Tesekeev, M. S. Production of biopolymers as one of the solutions to the problems of ecology and agriculture: an analytical review. [Text] / M. S.Tesekeev, L. M. Eremeeva. – Almaty: NCSTI, 2009. – 200 p.
- 4 Overview of the bioplastics market: international experience and prospects of the Russian market: report on the market research, prepared by "Pulsar Venture" [Text]. – Kazan, 2011. – 90 p.
- 5 Karlsson, M. Starch in processed potatoes. Influence of the tuber structure, thermal treatments an amylose [Text] / M. Karlsson. – Lund: Lund University, 2005.
- 6 Zakirova, A. S. Effect of biopolymers on the physico-mechanical properties of the films [Text] / A. S. Zakirova, A. V. Canariskiy, Y. D. Sidorov // Pishevaya promyshlennost. -2012. - № 10. - C. 18-19.
- 7 The official website of manufacturer's and sales of enzymes [Electronic resource]. – Access mode: <http://www.genencor.com>. – Title screen.
- 8 Komarov, V. I. Analysis of the mechanical behavior of the pulp and paper materials under tensile load [Text] / V. I. Komarov, Y. V. Kazakov // Journal of Forest MSFU. - 2000. - № 3 (12). - P.52-62.