

УДК 661.123:664.22

<https://doi.org/10.36906/KSP-2022/60>

Соколова Е.С.

Завод «Реконд»

Успенская М.В.

ORCID: 0000-0003-2510-2639, д-р тех. наук

Университет ИТМО

г. Санкт-Петербург, Россия

БИОРАЗЛАГАЕМЫЕ ПИЩЕВЫЕ ПЛЕНКИ НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА

Аннотация. Авторами получены биоразлагаемые пленки на основе хитозана и картофельного крахмала с добавлением экстракта масла туи. Создание полимерных композитов, способных к биодegradации, требует сохранения эксплуатационных свойств этого полимерного материала. Поэтому изучение термических свойств и морфологии получаемых композиционных материалов является актуальной задачей.

Ключевые слова: биодegradация; биоразлагаемые пленки; пищевая упаковка; биополимеры; хитозан.

Sokolova E.S.

Plant "Recond"

Uspenskaya M.V.

ORCID: 0000-0003-2510-2639, Ph.D.

ITMO University

Saint-Petersburg, Russia

BIODEGRADABLE FOOD FILMS BASED ON CHITOSAN

Abstract. The authors obtained biodegradable films based on chitosan and potato starch with the addition of thuja oil extract. The creation of polymer composites capable of biodegradation requires the preservation of the operational properties of this polymer material. Therefore, the study of the thermal properties and morphology of the resulting composite materials is an urgent task.

Keywords: biodegradation; biodegradable films; food packaging; biopolymers; chitosan.

Синтетические полимеры, обладая уникальными свойствами, в последнее время доминируют фактически во всех сферах человеческой жизни, но они имеют два существенных недостатка: большинство пластиков производится из углеводов, запасы которых ограничены, и большинство полимеров не разлагаются в природе, что приводит к загрязнению окружающей среды и экологическим проблемам. Тем не менее, в России поиск технологий

получения полимеров из возобновляемого сырья и биodeградируемых материалов идет не слишком активно.

Окружающая среда подвергается тяжелейшим воздействиям антропогенного характера, ее способность к самоочищению резко падает [4; 9; 11]. Исследования в области создания биоразлагаемых полимеров являются одними из перспективных направлений решения глобальной экологической проблемы, связанной с загрязнением окружающей среды отходами полимерных материалов [1; 2; 6; 12; 13].

Упаковка пищевых продуктов имеет важное значение для сохранения, защиты, продажи и потребления пищевых продуктов. Большинство современных синтетических полимеров оказывают нежелательное воздействие на окружающую среду и вызывают проблемы с осаднением и утилизацией отходов. Одним из подходов к решению этих проблем является разработка биоразлагаемых полимеров [16; 18]. Для достижения этой цели последние исследования были посвящены исследованию съедобной/биоразлагаемой упаковки для пищевых продуктов [23; 24]. Реализация этой новой упаковки требует тщательного анализа различных свойств компонентов [25].

Благодаря хорошей пленкообразующей способности и экологически чистым свойствам картофельный крахмал и хитозан являются весьма перспективными материалами для упаковки пищевых продуктов, полученными из наиболее распространенных и неисчерпаемых природных полимеров [19].

Упаковка в пищевую биоразлагаемую пленку является перспективным средством увеличения срока хранения продуктов [8]. Выбор оптимальной упаковки для продуктов питания – процесс сложный и неоднозначный, необходимо учесть многие факторы, часто противоречащие друг другу [5].

Создание таких полимерных композитов, способных к биodeградации, требует сохранения эксплуатационных свойств этого полимерного материала. Поэтому изучение термических свойств и морфологии получаемых композиционных материалов является актуальной задачей. Выбор пластификатора, его концентрация и влияние на эксплуатационные свойства пленок является актуальным вопросом.

Для производства плёнок используют полисахариды (крахмалы, эфиры целлюлозы, хитозан, декстрины, альгинаты, каррагинаны, пектины, камеди), белки (коллаген, желатин, глютен, соевые изоляты, казеин), липиды (воски) и другие пищевые вещества [17]. Композиционные материалы на основе крахмала и хитозана могут эксплуатироваться в узком диапазоне температур и механических напряжений [10].

При промышленной переработке этот полимер в основном извлекается из раковин ракообразных, крабов и креветок путем кислотной обработки с последующей щелочной обработкой для удаления карбонатов кальция и белков соответственно [20]. Хитозан получают путем полного или частичного деацетилирования хитина, который является одним из наиболее разрушаемых полисахаридов в природе, а также перспективным сырьем для производства упаковочной продукции. К его преимуществам можно отнести низкую цену,

распространенность, термопластичность [21]. Хитозан образует пленки, которые являются гибкими, прочными, прозрачными, они являются хорошим барьером против кислорода, а также довольно механически стабильны с течением времени. Биodeградируемость, биосовместимость, биоадгезивность, поликатионность, противогрибковое, антибактериальное, иммуноадьювантное, антитромбогенное, пленкообразующее, увлажняющее средство, возобновляемость, абсорбция, нетоксичность, неаллергическое и антихолестериновое средство - вот некоторые из важных свойств хитозана [15].

Специалисты называют хитозан веществом XXI века, так как у него широчайший диапазон применения, при этом ученые продолжают находить новые области его применения [7]. Хитозан является перспективным материалом для получения новых биологически активных форм в комплексе с другими биополимерами или низкомолекулярными веществами [14]. Хитозан имеет широкую сырьевую базу, что делает его легкодоступным материалом. Однако главными недостатками данного биополимера являются ограниченные механические свойства, что препятствует его расширенному применению [3].

Нами были исследованы пленки на основе картофельного крахмала и хитозана с добавлением экстракта туи. В эксперименте использовались: картофельный крахмал (99.8%, Sigma-Aldrich, Germany), хитозан (99.5%, Vecton, Russia), дигидрофосфат калия (99.5%, Vekton, Russia), гидрофосфат натрия (99.5%, Vekton, Russia), глицерин (99.5%, Vekton, Russia), поливиниловый спирт (99.8% Lenreactiv, Russia), CO₂ экстракт туи (99.8%, Karavan, Russia). Во всех экспериментах использовалась дистиллированная вода.

Для получения биополимерного композита исходные водные растворы крахмала и хитозана готовили при содержании сухого вещества 1 мас. % и 4 мас. % соответственно. Для этого порошок биополимера набухал в дистиллированной воде в течение 10 мин при комнатной температуре с последующим гелеобразованием и гомогенизацией при 90°C для раствора крахмала и при 25°C для раствора хитозана в течение 10 мин. Исходные растворы готовили постоянным перемешиванием и выдерживали при температуре с помощью магнитной мешалки C-MAG HS 7. Далее для приготовления пленкообразующих растворов исходные растворы быстро смешивают в различных соотношениях объемных фракций крахмал/хитозан: 1/2, 2/1, 1/1. Затем в раствор добавляли 1% пластификатора (дигидрофосфат калия, гидрофосфат натрия) и 1,5% экстракта туи. Суспензию пленки высушивают при температуре 45°C.

Использовалась инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье (FTIR). Образцы идентифицировались с помощью инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье на тензорном спектрометре 37 (Bruker, Germany), использование аксессуара с ослабленным полным отражением (ATR), оснащенного алмазной кристаллической ячейкой, угол 45°. Спектры были получены в диапазоне 4000-600 см⁻¹ с разрешением 2 см⁻¹ и усреднены по 32 сканированиям. Спектры были получены прямым измерением.

При измерении непрозрачности и толщины пленок цветовые параметры образцов пленок определяли с помощью спектрофотометра Гарднера ВУК (Geretsried, Germany). Значения

толщины покрытий измерялись цифровым микрометром с точностью $\pm 0,004$ мм производства компании “TECHRIM”, Санкт-Петербург, Россия, как среднее значение десяти различных точек для каждого состава.

Пленки смеси крахмала и хитозана имеют разветвленную природу амилопектина в картофельном крахмале, что приводит к образованию более рыхлой молекулярной сети и относительно свободному молекулярному движению. Поэтому соотношение концентраций крахмала, хитозана и пластификатора в смеси пленок необходимо оптимизировать для получения прочных, а также гибких пленок. Составы смесей пленок с добавлением различных пластификаторов приведены в таблице 1.

Таблица 1

Композиции смесей хитозан/крахмал и пластификаторов

Соотношение крахмала и хитозана (%)	Поливиниловый спирт	Глицерин	Поливиниловый спирт и глицерин	Дигидрофосфат калия, гидрофосфат натрия (г)
1:1	0,05	0,05	0,05	0,05
1:2	0,14	0,14	0,14	0,14
2:1	0,25	0,25	0,25	0,25
1,5:1	1,0	1,0	1,0	1,0
1:1,5	1,5	1,5	1,5	1,5

Эксперименты показали, что наиболее прочная и растяжимая пленка получается из крахмала и хитозана в соотношении 1:2 с добавлением 0,14 г дигидрофосфата калия и гидрофосфата натрия. Пленки с добавлением глицерина, поливинилового спирта и смеси глицерина и поливинилового спирта увеличивали время высыхания образцов на 72 часа. Пленки с добавлением дигидрофосфата и гидрофосфата натрия сушили в течение 12 часов.

Установлено, что толщина пленок колеблется от 0,024 до 0,030 мм. Исследования показали, что состав пленок изменяет их хрупкость. Все пленки, кроме комбинации хитозанового крахмала и поливинилового спирта, растягиваются.

Исследована зависимость поглощения от длины волны. Значения непрозрачности композитных пленок хитозан–крахмал с различными пластификаторами приведены в табл. 2.

Таблица 2

Непрозрачность композитных пленок хитозан–крахмал с различными пластификаторами

Образец	Значение непрозрачности
Крахмал, хитозан, дигидрофосфат калия, водородфосфат натрия	14,51
Крахмал, хитозан, поливиниловый спирт и глицерин	11,99
Крахмал, хитозан, поливиниловый спирт и глицерин, CO ₂ экстракт туи	10,09
Крахмал, хитозан, поливиниловый спирт	10,84
Крахмал, хитозан, поливиниловый спирт, CO ₂ экстракт туи	9,12
Крахмал, хитозан, дигидрофосфат калия, гидрофосфат натрия, CO ₂ экстракт туи	5,13

Значения непрозрачности пленок хитозан-крахмал были рассчитаны по формуле [22]:

$$\theta = \frac{Abs_{550}}{L}$$

где θ – непрозрачность, Abs_{550} – значение поглощения при 550 нм (так как максимум чувствительности человеческого глаза к электромагнитному излучению приходится на 550 нм), а L – толщина пленки (мм).

Непрозрачность пленок также имела тенденцию к снижению при добавлении пластификаторов, вероятно, из-за неравномерного распределения компонентов в смеси. При добавлении экстракта туи (1%) значение непрозрачности уменьшалось во всех образцах. Образец с добавлением фосфатов в качестве пластификатора имеет наименьшее значение непрозрачности.

В состав были введены добавки растительного происхождения для придания пленкам антимикробного эффекта. Экстракты гвоздики, пустырника и туи меньше всего влияют на непрозрачность пленок. Больше всего влияют на непрозрачность пленок экстракты боярышника и пиона.

Поскольку комбинация с фосфатами и добавлением экстракта туи показала наилучшие результаты с точки зрения прочности, прозрачности и скорости сушки, было решено исследовать этот тип пленок. Экстракт туи был добавлен к пленкам, содержащим крахмал, хитозан и фосфаты.

Результаты показали, что при добавлении более 0,14 мл экстракта туи образцы имеют более низкую прозрачность по сравнению с образцами, содержащими 0,4 и 0,05 мл экстракта туи. Кроме того, увеличивается время высыхания образцов и сохраняется запах экстракта туи. Поскольку создание пищевых упаковок требует прозрачности покрытий и отсутствия запахов, для дальнейших исследований был выбран образец, содержащий 0,14 мл экстракта туи. Образцы сушились на воздухе при комнатной температуре в течение трех суток. Полученные пленки были достаточно плотными, но гибкими и способными растягиваться, легко отрывались от поверхности чашки Петри. Результаты признаны удовлетворительными.

Была исследована способность пленок предотвращать потерю воды в пищевых продуктах, проводилась на примере сыра марки Тильзитер LiebenDorf. Раствор, из которого формируется пленка, наносился методом погружения. Образцы сыра, покрытые пленкой, почти на 25% лучше удерживают влагу, предотвращая продукт от постепенной сухости. Вязкость раствора будущей пленки составляла около 2,8 мПа·с. Раствор, содержащий в себе растворы крахмала и хитозана, растворенные соли фосфатов, глицерин и экстракт туи, является гетерогенной системой, где плотность масла меньше плотности остального раствора, а сам раствор является ньютоновской жидкостью (сильно неоднороден).

С помощью FTIR-спектроскопии исследовали морфологию образцов с добавлением фосфатов и фосфатов с экстрактом туи. Исследование показало, что морфология пленок различается на каждой стороне пленки в случае добавления экстракта туи. В верхней части

пленки преобладает хитозан, на нижней части пленки наблюдается крахмал. Это можно объяснить тем, что при сушке пленок происходит градиентное разделение компонентов.

В данной работе исследованы термические и термомеханические свойства полимерных композитов на основе картофельного крахмала, хитозана добавками: глицерином, поливиниловым спиртом, смесью дигидрофосфата калия и гидрофосфата натрия, а также добавками растительного происхождения (настойки пиона, календулы, пустырника, боярышника, масло гвоздики, экстракт туи). Глицерин же придает пленкам гибкость и эластичность, но его чрезмерное количество негативно сказывается на механических свойствах. Добавление поливинилового спирта также делает пленку более плотной, однако на поверхности пленки образуются гранулы, поэтому поливиниловый спирт не подошел в состав пленки. Добавление различных настоек влияет на непрозрачность пленок и на их механические свойства

Из полученных данных видно, что добавление фосфатов делает композиты более гибкими, прочными, чем в случае добавления других пластификаторов. Также в случае добавления фосфатов наблюдается самая высокая скорость высыхания пленки. Изменение прозрачности показало, что пленки с добавлением фосфатов и экстракта туи обладают наилучшими эксплуатационными характеристиками. FTIR-анализ подтверждает градиентное разделение компонентов в пленках. В целом результаты работы можно считать удовлетворительными, а цель – достигнутой, так как была создана пленка на основе картофельного крахмала и пищевого хитозана, она обладает необходимыми свойствами, продлевает срок хранения продуктов и практически никак не сказывается на их органолептических свойствах.

Литература

1. Васильева Н.Г. Биоразлагаемые полимеры // Вестник Казанского технологического университета. 2013. Т. 16. № 22. С. 156-157.
2. Волостнова О.И., Исмаилова Р.Н., Селиванов А.В. Биоразлагаемые пластики - будущее упаковки // Вестник Казанского технологического университета. 2010. № 8. С. 478-480.
3. Глазачева Е.Н., Воронова А.В., Успенская М.В. Исследование биополимерной пленочной композиции на основе смеси хитозана и желатина // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). 2018. № 45 (71). С. 64-68.
4. Ершова О.В. К проблеме накопления и утилизации отходов потребления полимерных упаковочных материалов // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2016. № 12-4. С. 577-580.
5. Касьянов Г.И. Биоразрушаемая упаковка для пищевых продуктов // Наука. Техника. Технологии (Политехнический вестник). 2015. № 3. С. 165-184.

6. Литвяк В.В. Перспективы производства современных упаковочных материалов с применением биоразлагаемых полимерных композиций // Журнал Белорусского государственного университета. Экология. 2019. № 2. С. 84–94.
7. Мукатова М.Д., Сколков С.А., Моисеенко М.С., Киричко Н.А. Пищевая биоразлагаемая пленка с использованием хитозана // Вестник Астраханского государственного технического университета. Серия: Рыбное хозяйство. 2018. № 3. С. 124–131. <https://doi.org/10.24143/2073-5529-2018-3-124-131>
8. Ногина А.А., Тихонов С.Л., Тихонова Н.В. Разработка и исследование влияния биоразлагаемых пленок на показатели свежести мясных полуфабрикатов // Техника и технология пищевых производств. 2018. Т. 48. № 4. С. 73–78. <https://doi.org/10.21603/2074-9414-2018-4-73-78>
9. Назаркина А.В., Ковалева Г.В., Старожилов В.Т., Дербенцева А.М., Майорова Л.П., Матвеевко Т.И., Семаль В.А., Морозова Г.Ю. Почвы и техногенные поверхностные образования в городских ландшафтах. Владивосток: Дальнаука, 2012. 159 с.
10. Рыбкина С.П. Пахаренко В.В., Булах В.Ю., Пахаренко В.А. Биоразлагаемые упаковочные материалы // Пластические массы. 2012. № 2. С. 61–64.
11. Соколов С.Н. Разработка экологических программ городов и их пригородных зон // Урбоэкосистемы: проблемы и перспективы развития: Сб. мат-ов VI Международной научно-практической конференции (г. Ишим, 16 марта 2018 г.). Ишим, 2018. С. 30–34.
12. Соколов С.Н. Экологическая безопасность и оценка социально-эколого-экономической среды регионов развития нефтегазодобывающей промышленности // World Ecology Journal. 2016. № 7-2. С. 52–67.
13. Шинкевич А.И., Леонова М.В. О перспективах «зеленой химии» в Российской Федерации: производство биопластиков // Менеджмент инноваций. 2013. № 1. С. 18–30.
14. Шиповская А.Б., Фомина В.И., Киреев М.Н., Казакова Е.С., Касьян И.А. Биологическая активность олигомеров хитозана // Известия Саратовского университета. Серия: Химия. Биология. Экология. 2008. Т. 8. № 2. С. 46–49.
15. Akyuz L., Kaya M., Koc B., Mujtaba M., Ilk S., Labidi J., Salaberria A.M., Cakmak Y.S., Yildiz A. Diatomite as a novel composite ingredient for chitosan film with enhanced physicochemical properties // International Journal of Biological Macromolecules. 2017. Vol. 105. Part 2. Pp. 1401–1411. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.08.161>
16. Amass W., Amass A., Tighe B. A review of biodegradable polymers: uses, current developments in the synthesis and characterization of biodegradable polyesters, blends of biodegradable polymers and recent advances in biodegradation studies // Polymer International. 1998. Vol. 47. № 2. Pp. 89–144. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-0126\(1998100\)47:2<89::AID-PI86>3.0.CO;2-F](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-0126(1998100)47:2<89::AID-PI86>3.0.CO;2-F)
17. dos Santos N.S.T., Aguiar A.J.A.A., de Oliveira C.E.V. Efficacy of the application of a coating composed of chitosan and *Origanum vulgare* L. essential oil to control *Rhizopus stolonifer*

and *Aspergillus niger* in grapes (*Vitis labrusca* L.) // *Food Microbiology*. 2012. Vol. 32. № 2. Pp. 345-353. <https://doi.org/10.1016/j.fm.2012.07.014>

18. Kann Y., Padwa A. PVC Modification With Biobased Poly(hydroxyalkanoates) // *Journal of vinyl & additive technology*. 2014. Pp. 1-13. <https://doi.org/10.1002/vnl.21429>

19. Kann Y., Shurgalin M., Krishnaswamy R.K. FTIR spectroscopy for analysis of crystallinity of poly(3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate) polymers and its utilization in evaluation of aging, orientation and composition // *Polymer Testing*. 2014. Vol. 40. Pp. 218-224. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2014.09.009>

20. Knidri H.E., Belaabed R., Addaou A., Laajeb A., Lahsini A. Extraction, chemical modification and characterization of chitin and chitosan // *International Journal of Biological Macromolecules*. 2018. Vol. 120. Pp. 1181–1189. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.08.139>

21. Mendes J.F., Paschoalin R.T., Carmona V.B., Neto A.R.S., Marques A.C.P., Marconcini J.M., Mattoso L.H.C., Medeiros E.S., Oliveira J.E. Biodegradable polymer blends based on corn starch and thermoplastic chitosan processed by extrusion // *Carbohydrate Polymers*. 2016. Vol. 137. Pp. 452–458. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.10.093>

22. Sun X., Wang Z., Kadouh H., Zhou K. The antimicrobial, mechanical, physical and structural properties of chitosan–gallic acid films // *Food Sci. Technol*. 2014. Vol. 57. P. 83-89. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2013.11.037>

23. Volkova K.V., Uspenskaya M.V., Nosenko T.N., Belukhichev E.V. Study of thermal properties of polymer composites on the base of polyvinylchloride // *Bulletin of the Saint Petersburg State Institute of Technology (Technical University)*. 2017. №o. 40 (66). Pp. 55-66. <https://doi.org/10.15217/issn1998984-9.2017.40.55>

24. Vroman I., Tighzert L. Biodegradable Polymers // *Materials*. 2009. Vol. 2. Pp. 307-344. <https://doi.org/10.3390/ma2020307>

25. Zhang G., Zhang J., Wang S., Shen D. Miscibility and Phase Structure of Binary Blends of Polylactide and Poly(methyl methacrylate) // *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*. 2003. Vol. 41. Pp. 23-30. <https://doi.org/10.1002/polb.10353>

© Соколова Е.С., Успенская М.В., 2022