

УДК 621.798.18

Влияние диальдегида крахмала на прочность и растяжение желатиновой плёнки

Шаталов И. С. Shataloff.iv@hotmail.com, **Шаталова А. С.** shatalovaaleks@mail.ru,

д-р мед. наук, проф. **Шлейкин А. Г.** shleikin@yandex.ru

Университет ИТМО

191002, Санкт-Петербург, ул. Ломоносова, 9

В настоящее время актуальной научно-технической и народно-хозяйственной задачей является разработка биodeградируемых составов, с целью выработки из них съедобных, не загрязняющих окружающую среду, покрытий и упаковочных материалов для пищевого сырья и продуктов питания. Известно, что полимерные покрытия на основе белка, полученные по традиционной технологии, не обладают удовлетворительными механическими и барьерными характеристиками. С целью их коррекции применяются преимущественно химические сшивающие агенты. В нашей работе в качестве сшивающего агента был применен пищевой крахмал, частично модифицированный путём окисления – диальдегид крахмала (ДАК). Было исследовано влияние ДАК на прочность (разрывное усилие) и эластичность (растяжение при разрыве) упаковочной плёнки, выполненной на основе желатина. Установлено, что внесение в опытные образцы исследуемого материала ДАК увеличивает их прочность. Одновременно выявлено снижение эластичности пленок, модифицированных с помощью ДАК.

Ключевые слова: упаковочная пленка, желатин, диальдегид крахмала, прочность, эластичность.

The influence of oxidized starch on the tensile strength and elongation of gelatin film

Shatalov I.S. Shataloff.iv@hotmail.com, **Shatalova A.S.** shatalovaaleks@mail.ru,

Dr. of med. Sc., prof. **Shleikin A.G.** shleikin@yandex.ru

University ITMO

191002, Russia, St. Petersburg, Lomonosov str., 9

Now an actual scientific and technical and economic task is development of biodegraded structures, for the purpose of development from them edible, not polluting environment, coverings and packing materials for food raw materials and food. It is known that polymeric coverings on the basis of the protein, received on traditional technology, don't possess satisfactory mechanical and barrier characteristics. For the purpose of their correction mainly chemical sewing agents are applied. In our work as the sewing agent the food starch which has been partially modified by oxidation – di-aldehyde starch (DAK) was applied. Influence of DAK on durability (explosive effort) and elasticity (stretching was investigated at a gap) the packing film executed on the basis of gelatin. It is established that entering into prototypes of studied

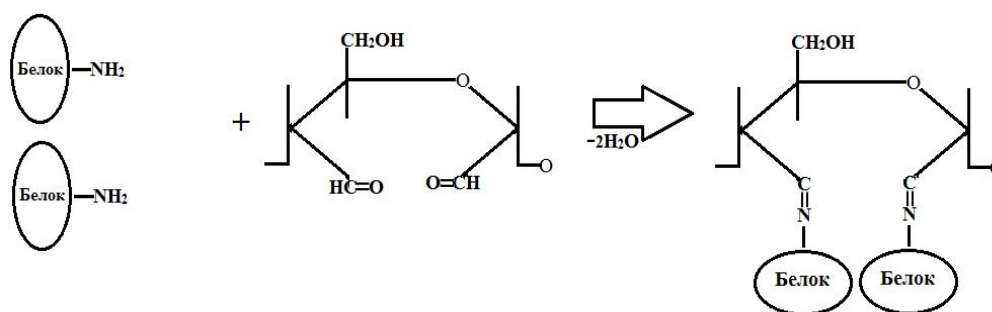
material DAK increases their durability. Decrease in elasticity of the films modified by means of DAK is at the same time revealed.

Key words: gelatin film, oxidized starch, tensile strength, elongation at break.

В настоящее время остро стоит проблема полной переработки белок-содержащего сырья животного происхождения и утилизации вторичных, сопутствующих продуктов, а также отходов, образующегося при производстве пищевых продуктов. Это послужило предпосылкой расширения сферы применения малоценных белков путём включения их в состав биodeградируемых и съедобных материалов с целью производства из них упаковочных материалов для пищевых продуктов [7,8]. Предыдущие исследования показали, что белковые упаковочные материалы обладают высокими барьерными свойствами против различных газов, но недостаточно высокими механическими характеристиками. Для улучшения структурно-механических свойств плёнок используются различные способы и, в том числе, основанные на сшивке полимерных цепей белка. Внутри- и межмолекулярные сшивки белков могут осуществляться различными способами, в том числе химическими агентами [1,2]. В данном разделе работы модификация структуры белков плёночного материала проводилась путём химического окисления.

Среди химических сшивающих агентов, применяемых для сшивания белковых структур, особое место занимают альдегиды (в частности, формальдегид) [1,7] и, в большей степени, диальдегиды (например, глутаровый диальдегид), благодаря их способности формировать связи с $-NH_2$ - группами белка посредством образования оснований Шиффа. Следовательно, соединения, содержащие 2 карбонильные группы и более, являются перспективными сшивающими агентами, однако применение низкомолекулярных альдегидов для производства пищевых материалов ограничено их высокой токсичностью. Вследствие этого предпринимаются попытки найти разрешённые к использованию в пищевых производствах вещества, обладающие связывающим действием на белки [2,4]. В нашей работе в качестве связывающего агента был применён пищевой крахмал, частично модифицированный путём окисления – диальдегид крахмала (ДАК).

Одним из основных показателей упаковочных полимерных материалов является прозрачность, для улучшения которой в их составах могут применяться различные компоненты. В данной работе для этой цели также применяется диальдегид крахмала. Известно, что модифицированные крахмалы, особенно окисленные, формируют прозрачные гелевые структуры, что обуславливает их широкое применение в кондитерской промышленности.



Таким образом, замена части желатина в составе пленочного материала на ДАК, должна привести к увеличению не только прочности, но и прозрачности исследуемых образцов, что позволит расширить сферу применения упаковочных покрытий.

В настоящей работе проведено исследование влияния ДАК на механические характеристики упаковочных пищевых пленок на основе желатина.

Материалы и методы

В экспериментах использовался коммерческий глицерин (Тульская фармацевтическая фабрика), желатин свиной (ООО Нордена), крахмал (ООО Нордена), периодат натрия (ООО Вектон).

Получение диальдегида крахмала (ДАК)

Крахмал растворяли в воде до получения однородной суспензии. Далее вносился периодат натрия в молярном соотношении крахмал : периодат = 10 : 1. Диапазон pH смеси доводился до значений 1-3 с помощью соляной кислоты. Реакция протекала при постоянном перемешивании и комнатной температуре в течение ночи. После этого суспензия отфильтровывалась через фильтр типа Whatman с помощью вакуум-насоса, продукт высушивался при комнатной температуре.

Исследования механических характеристик

Перед испытанием проводились измерения толщины пленки не менее чем в 10 точках общей площади с точностью до 1 мкм.

Исследования механических характеристик пленок, а именно разрывного усилия и растяжения при разрыве выполняли на разрывной машине ИР 5071-01С (ООО "Точприбор-Сервис") в стандартных условиях:

- расстояние между зажимами 50 ± 1 мм;

- размер образцов: ширина 15 ± 1 мм, длина - 100-150 мм;
- скорость движения подвижного зажима относительно подвижного составила 250 мм/мин;
- предел измерения от 0 до 10кг (100Н);

Испытания проводились в сухом состоянии образца, разрывное усилие определялось в продольном направлении образца.

Разрывное усилие (Q_{max}) и растяжение при разрыве (L_{max}) рассчитывалось по следующим формулам:

$$Q_{max} = \frac{F}{S},$$

где F- приложенная нагрузка, S- площадь сечения образца.

$$L_{max} = \frac{l_k - l_n}{l_n},$$

где l_n и l_k – начальная и конечная длины образцов.

Все расчеты проводились с помощью программы MS Excel.

Приготовление пленок

В работе использованы две рецептуры плёночного материала, контрольная и содержащая диальдегид крахмала. На предварительном этапе было апробировано несколько базовых рецептов пленочного покрытия, из которых, впоследствии, был подобран состав, показавший органолептические характеристики, рекомендуемые для пищевых упаковок (прозрачность, прочность, эластичность). Известно, что белковые пленки обладают повышенной хрупкостью, поэтому для придания эластичности в их составы вносят пластификаторы, чаще всего полиолы. В настоящей работе в качестве такого пластификатора использовался глицерин.

На подготовительном этапе эксперимента для оценки влияния ДАК на структурно-механические свойства белковых пленок, с учетом одинакового содержания сухого вещества в опытном и контрольном образцах пленкообразующего материала, были подобраны следующие соотношения компонентов (табл. 1)

Таблица 1. Рецептуры пленочных покрытий (в %)

Компонент	Опыт	Контроль
Желатин	3	4
Глицерин	2	2

ДАК	1	0
Вода	остальное	

В табл.1 показано, что опытные образцы отличаются от контрольных содержанием ДАК в количестве 25 % от массы сухого вещества состава. Желатин тщательно растворяли в воде при температуре 55 - 60 °С. Далее в раствор в качестве пластификатора вносили глицерин и в опытные образцы – ДАК. Смесь тщательно перемешивается, после чего охлаждается до температуры 25 °С. Полученная смесь равномерно распределяется по поверхности, покрытой полиэтиленом площадью 17x17 см. Пленки сушатся при комнатной температуре и относительной влажности 60 % в течение 18 часов.

Результаты и их обсуждение

В ходе экспериментов были получены данные о разрывном усилии и удлинении при разрыве для пленок двух составов. Результаты измерения были сравнены, изменения механических характеристик в процентном соотношении приведены на рис. 1.

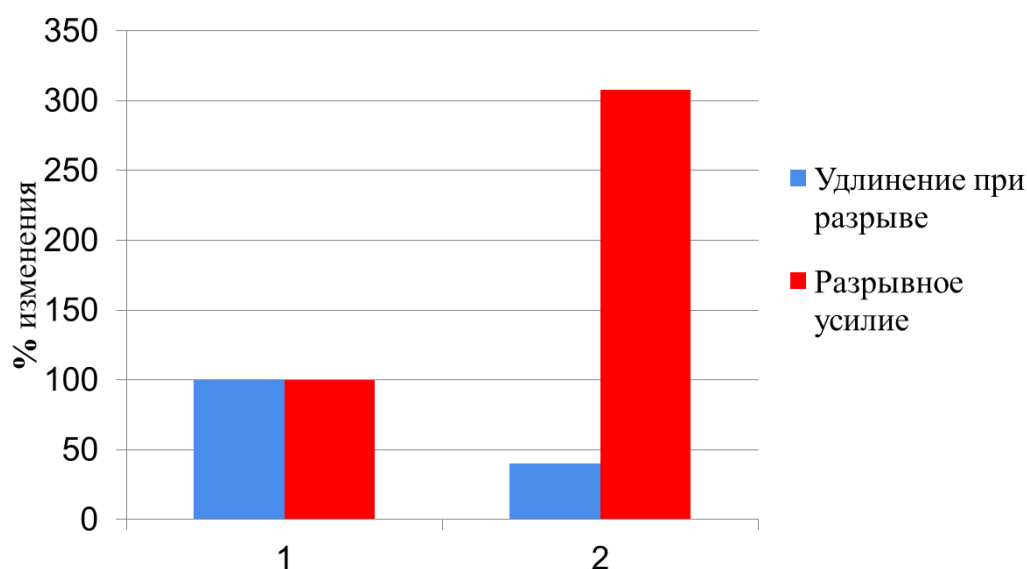


Рисунок 1. Влияние ДАК на структурно-механические свойства белковых пленок
1- контрольный образец; 2- образец с ДАК.

На рис.1 показано, что при использовании ДАК более чем в три раза увеличивается прочность плёнки, характеризующаяся разрывным усилием. Изменение прочности объясняется образованием сшивок между молекулами белка за счет взаимодействия его свободных аминогрупп с альдегидными группами крахмала. Одновременно более чем

два раза снижается эластичность пленочного материала, что измеряется его удлинением при разрыве. Это может быть также объяснено с позиции образования новых связей между молекулами, которые стабилизируют положения белковых цепей внутри полимерной сетки пленки, снижая, тем самым, их подвижность относительно друг друга.

Заключение

В работе изучено влияние ДАК на механические характеристики материала для упаковочных пищевых пленок на основе желатина. Показано, что в образцах, содержащих ДАК, увеличивается прочность плёнок (более чем в 3 раза) по сравнению с рецептурой, не содержащей крахмал. В свою очередь при использовании окисленного крахмала снижается эластичность пленки (почти в 2,5 раза), что, по нашему мнению, не является столь критичным для объектов, сохраняющих постоянные форму и размер.

Как было отмечено выше, применение диальдегидов с целью улучшения механических свойств белковых материалов ограничено их токсичностью. В случае с модифицированным крахмалом (ДАК), использованным нами в качестве вещества, формирующего внутри- и межмолекулярные сшивки, проблема токсичности отпадает, следовательно его можно предложить в качестве сшивающего агента в пищевой промышленности.

Таким образом, применение ДАК позволяет регулировать прочностные свойства белковых материалов на основе желатина с целью дальнейшего использования их в качестве биodeградируемых пищевых упаковочных плёнок.

Список литературы (References)

1. Carvalho R. A. et al. Effect of Chemical Treatment on the Mechanical Properties, Water Vapour Permeability and Sorption Isotherms of Gelatin-based Films // Packag. Technol. Sci. – 2008. – V. 21– PP. 165–169.
2. Gennadios A. et al. Physical Properties of Egg White–Dialdehyde Starch Films // J. Agric. FoodChem. – 1998.– V. 46. – PP. 1297–1302.
3. Marquié C. Chemical reactions in cottonseed protein cross-linking by formaldehyde, glutaraldehyde, and glyoxal for the formation of protein films with enhanced mechanical properties // J. Agric. Food Chem.– 2001.– V. 49 № 10.– PP. 4676-4681.
4. Mua C. et al. Preparation and properties of dialdehydecaboxymethyl cellulose crosslinked gelatin edible films // Food Hydrocol.– 2012. –V. 27 № 1.–PP. 22–29

5. Su G. et al. Formation of Edible Soybean Films //Food Technol. Biotechnol. – 2007.– V. 45 № 4 – P. 381–388.
6. Yi J. B. et al. Influence of Transglutaminase-Induced Cross-Linking on Properties of Fish Gelatin Films // J. of Food Sci.– 2006.– V. 71 № 9.– PP. E376–E383.
7. Wu W., Zhang C., Hua Y. Structural modification of soy protein by the lipid peroxidation product malondialdehyde // J. Sci. of Food and Agric.– 2009.– V. 89 № 8.– PP. 1416–1423.
8. Wu Q. X., Zhang L. N. Properties and structure of soy protein isolate-ethylene glycol sheets obtained by compression molding // Indust. Eng. Chem.– 2001.– V. 40.– PP. 1879-1883.