

ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ ГИДРОБИОНТОВ

DOI: 10.24143/2073-5529-2018-3-124-131
УДК 678

М. Д. Мукатова, С. А. Сколков, М. С. Моисеенко, Н. А. Киричко

ПИЩЕВАЯ БИОРАЗЛАГАЕМАЯ ПЛЕНКА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ХИТОЗАНА

Цель проведения исследования состояла в установлении возможности использования хитозана с молекулярной массой 19 кДа в процессе получения состава для покрытия поверхности пищевого продукта биоразлагаемой пленкой. Опытные образцы биоразлагаемой пленки были изготовлены с включением в состав трансклутаминазы, глицерина, красителя пищевого и хитозана, заменяющего часть желатина. Применявшийся в опытных образцах хитозан является производным хитина, который был получен путем обработки панцирьсодержащего сырья (отходов от разделывания вареных речных раков), согласно требованиям ТУ 9289-003-48203178-2001; в составе полученного хитозана содержание воды составляло 9 %, минеральных веществ 0,2 %, нерастворимых веществ 0,3 %. Хитозан был использован в виде 2 %-го раствора в 2 %-м растворе уксусной кислоты. Приготовленный раствор пленкообразующего состава наносился на подготовленную поверхность и охлаждался при температуре окружающей среды, с последующим высушиванием, в результате которого протекал процесс пленкообразования. Изготовленная указанным способом пищевая биоразлагаемая пленка с использованием хитозана имела толщину 0,09–0,10 мм. Отмечается, что использование трансклутаминазы в изготовлении пищевой биоразлагаемой пленки улучшает ее качественные характеристики, необходимые для упаковочных материалов, которые используются в пищевой промышленности. При применении биоразлагаемой пленки в пищевой промышленности формованные фаршевые изделия (котлеты, фрикадельки, сосиски) из фарша теплокровных животных, рыбы, птицы и комбинированного рыбного фарша смачиваются приготовленным пленкообразующим составом, который закрепляется с помощью циркулирующего воздуха температурой 25–30 °С в течение 10 минут. Процесс смачивания повторяется 3–4 раза до образования на поверхности формованного изделия пищевой биоразлагаемой пленки необходимой толщины. Полученная пленка не только защищает поверхность продуктов, удлиняя срок их хранения, но и может употребляться в пищу с продуктом, обладает свойствами биологически активных добавок, обусловленными наличием в составе хитозана, а также является альтернативой современным труднорастворимым упаковочным материалам.

Ключевые слова: биоразлагаемая пленка, хитин, хитозан, срок хранения, желатин, трансклутаминаза, глицерин, упаковочные материалы.

Введение

Хитозан является водорастворимым биосовместимым и биодegradуемым полимером. Он был получен как производное хитина в 1859 г. [1].

Хитозан в производстве продуктов питания стали целенаправленно применять в последние годы. В зависимости от характера прикладных задач хитозан вводится в состав изделий или используется как внешний технологический фактор [2].

Использование хитозана в технологии производства пищи определяется функциональными свойствами и практически полным его соответствием требованиям, предъявляемым к пищевым добавкам.

В производстве пищевых продуктов в качестве растворителя хитозана используют преимущественно слабые водные растворы уксусной кислоты 0,5–2,0 %-й концентрации. Растворимость хитозана в кислых средах существенно облегчает его переработку в пленки и волокна.

По химическому составу хитозан представляет собой полимер глюкозамина. Эмпирическая формула хитозана имеет вид $(C_6H_{11}NO_5)_n$. На рис. 1 приведена структурная формула хитозана.

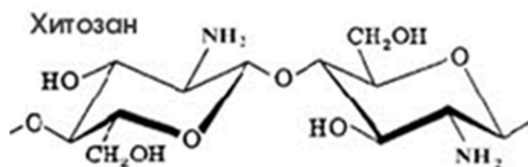


Рис. 1. Структурная формула хитозана

Специалисты называют хитозан веществом XXI века, т. к. у него широчайший диапазон применения: данный полисахарид используется в настоящее время более чем в 100 направлениях народного хозяйства (медицина, пищевая промышленность, косметика, сельское хозяйство, экология и др.), при этом ученые продолжают находить новые области его применения.

Высокая упорядоченность макромолекулы хитина обуславливает значительную гидролитическую устойчивость ацетамидных групп, в том числе и в условиях щелочного гидролиза.

В небольших количествах хитозан встречается в природе, в частности, имеются сообщения, что хитозан образует часть клеточных стенок некоторых плесеней и встречается в морском луке [3–5]. Российскими исследователями хитин (хитозан) был получен из панцирей ракообразных гидробионтов: антарктического криля, крабов и речных раков.

Как и хитин, хитозан представляет собой аморфно-кристаллический полимер, для которого также характерно явление полиморфизма, причем количество структурных модификаций при переходе от хитина к хитозану увеличивается до 6. В процессе деацетилирования хитина заметно уменьшается общая упорядоченность структуры (степень кристалличности снижается до 40–50 %).

Основными характеристиками хитозана являются степень деацетилирования и молекулярная масса (ММ). Степень деацетилирования может колебаться от 20 до 95 %. Хитозаны различаются по величине ММ, которая определяется количеством звеньев глюкозамина в биополимерной цепочке. Этот показатель существенным образом влияет на область применения хитозана. Так, хитозаны с ММ до 35 кДа используют в качестве иммуностимулятора, радиопротектора, для покрытия микрокапсул и образования пленок. Полимер с ММ 30–100 кДа включают в состав биологически активных добавок, применяют в производстве вакцин и сывороток. В бумажной и текстильной промышленности, а также для очистки сточных вод и сорбции тяжелых металлов целесообразно использование хитозана с диапазоном ММ 80–250 кДа. В пищевой и косметической промышленности преимущественно используют хитозан с ММ свыше 200 кДа [6].

Известно, что для защиты поверхности пищевых продуктов от вредных факторов окружающей среды и удлинения сроков хранения в основном применяется полиэтиленовая пленка, которая используется для изготовления упаковочных материалов. Полиэтилен относится к трудноразлагаемым упаковочным материалам, требующим утилизации, период разложения которых составляет более 100 лет. Процесс утилизации трудноразлагаемых материалов ухудшает степень экологичности окружающей среды.

В последнее время ищутся упаковочные материалы для пищевых продуктов легко-разлагаемые и биоразлагаемые.

Ранее исследователями были предложены биоразлагаемые пленки для использования в медицине и пищевой промышленности.

Цель проведения исследований состояла в выявлении возможности использования хитозана, полученного из панциря речных раков, с молекулярной массой 19 кДа в изготовлении пищевой биоразлагаемой пленки.

Материалы и методы исследования

Использованный хитозан является производным хитина, полученного обработкой панцирьсодержащего сырья [7], представляющего собой отходы от разделывания вареных речных раков, который по качеству соответствовал требованиям ТУ 9289-003-48203178-2001. В составе использованного образца хитозана содержание воды составляло 9 %, минеральных веществ 0,2 % и нерастворимых веществ 0,3 %.

Методика исследования предусматривала определение следующих механических показателей качества биоразлагаемой пленки:

- предел прочности при растяжении, МПа;
- удлинение при растяжении, которое достигается при растягивающей нагрузке $1,0 \times 10$ МПа;
- удлинение при растяжении – при разрыве (максимальное), %.

Для исследования использовалась разрывная машина марки РТ-250 М с тензометрической системой регистрации усилий на образце.

Для испытания использовались образцы пищевой биоразлагаемой пленки, полученной с внесением хитозана с состав рабочей смеси, размером 210×280 мм в количестве 2-х единиц в соответствии с ГОСТ 938.12-70. Толщина пленки составляла 0,09–0,12 мм, среднее значение 0,10 мм в соответствии с ГОСТ 938.15-70. Из каждой полученной пластины пленки вырезались образцы для испытаний штампом специальной формы и размера (в мм) $L_{обр} = 100$; $B_{обр} = 10$; $L_{общ} = 130$; $B_1 = 20$; $R = 5$. Форма образца пленки для испытаний приведена на рис. 2.

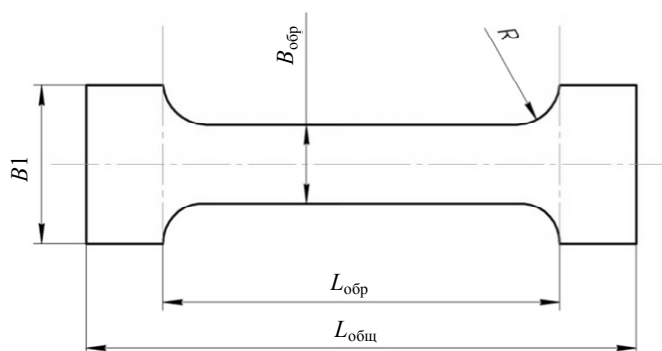


Рис. 2. Форма образца пленки для испытаний

Из каждой пластины пленки вырезались 2 образца для проведения испытаний, расположение которых образует прямой угол (рис. 3).

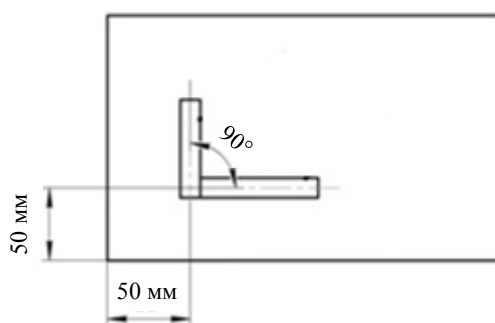


Рис. 3. Расположение образцов для проведения испытаний пленки на пластине

Образцы пленки вырезались в двух взаимоперпендикулярных направлениях: «вдоль волокна» и «поперек волокон».

Испытания таких разнорасположенных образцов позволяет выявить степень анизотропии материала.

Образец пленки помещался в разрывную машину РТ-250 М. В результате испытаний в материале образца возникало напряжение, Па, определяемое по формуле

$$Q = \frac{F}{S},$$

где F – сила растяжения, Н; S – площадь поперечного сечения материала, м².

По закону Гука для упругих тел сила растяжения (F) определяется по формуле

$$F = k \cdot \Delta L,$$

где ΔL – удлинение образца материала, м; k – коэффициент упругости материала (коэффициент Гука).

В процессе испытания производились замеры следующих показателей:

– L_i – длина образца, при этом рассчитывается удлинение по формуле

$$\Delta L = L_i - L_{\text{обр}};$$

– F_i – сила нагрузки на подвижную часть, Н;

– σ_i – толщина образца, мм;

– B_i – ширина образца, мм.

Таким образом, замер вышеуказанных параметров позволяет определить величину напряжения, возникающего в материале.

При достижении $Q = 1,0 \cdot 10$ МПа производится замер величины ΔL , используемой в формуле, которая позволяет определить удлинение при напряжении, %:

$$\text{Удлинение при натяжении} = \frac{\Delta L}{L_{\text{обр}}} 100 .$$

При продолжении испытания величина σ_i увеличивается до σ_{max} , которая определяется в момент разрушения материала при разрыве. В момент разрыва фиксируется величина ΔL_{max} . Исходя из полученных данных удлинение при разрыве, %, определяется по формуле

$$\text{Удлинение при разрыве} = \frac{\Delta L_{\text{max}}}{L_{\text{обр}}} 100 .$$

Результаты исследований и их обсуждение

Для изготовления образцов биоразлагаемой пленки были использованы желатин, частично заменяющий его хитозан, трансглутаминаза, глицерин и краситель пищевой [8].

Хитозан, полученный из панциря речных раков, был использован в виде 2 %-го раствора в 2 %-м растворе уксусной кислоты. Для растворения хитозана при комнатной температуре необходимо продолжительное время, которое составляет почти сутки. При этом хитозан вначале набухает при непрерывном перемешивании в условиях окружающей среды в 2 %-м растворе уксусной кислоты, после чего растворяется почти полностью. Количество нерастворимого осадка составляет не более 1,0 %.

В табл. 1 приведено количество материалов, внесенных в состав смеси для пищевой биоразлагаемой пленки.

Таблица 1

Количество материалов, внесенных в состав смеси для пищевой биоразлагаемой пленки

Материал	Количество, %
Раствор желатина 10 %-й	49,5
Раствор хитозана в уксусной кислоте	29,7
Глицерин	3,6
Раствор трансглутаминазы 4 %-й	16,2
Краситель пищевой	1,0

К приготовленному уксуснокислому раствору хитозана при постоянном перемешивании добавляется 10 %-й раствор желатина. В смесь вначале вносится глицерин, затем раствор трансглутаминазы при постоянном перемешивании продолжительностью две минуты при температуре смеси не более 45–55 °С.

На завершающем этапе добавляется раствор красителя, и перемешивание продолжается в течение минуты.

Для приготовления раствора хитозана была апробирована вода, разделенная при помощи прибора «Электроактиватор воды АП-1» на анионитную и катионитную, т. е. «мертвую» и «живую», в которых растворимость хитозана намного уступала раствору 2 %-й уксусной кислоты.

Выбор уксусной кислоты в качестве растворителя хитозана сделан с учетом того, что она используется в пищевой промышленности.

Ввиду того, что производство хитозана в России пока не осуществляется в достаточном количестве, в качестве основного компонента использовался желатин как наиболее дешевый по сравнению с хитозаном. Желатин также может способствовать улучшению физико-механических показателей готовой пищевой пленки и ее усвояемости при поступлении в организм вместе с продуктом.

Для повышения прочности пленки был использован препарат трансглутаминаза, изготавливаемый на основе фермента класса трансфераз (изомераз), обладающий способностью «склеивать» молекулы белков и углеводов (полисахаридов) и использующийся в пищевой промышленности.

Введение глицерина связано с необходимостью придания функции смазывания в качестве наполнителя (пластификатора) в слоях (волокнах) высокомолекулярных цепей, образующих каркас создаваемого полимера (пленки). Глицерин как вещество, разрешенное к применению в пищевой промышленности, способствует улучшению физико-механических показателей пленки, повышая эластичность полимера и устойчивость к многократно возможным изгибам без образования трещины.

Краситель пищевой является необязательным компонентом, вносится в малом количестве с целью изменения внешнего вида биоразлагаемой пленки для придания ей привлекательного вида. В эксперименте был использован краситель красно-оранжевого цвета «для лососевых рыб».

Приготовленный раствор пленкообразующего состава наносился на подготовленную поверхность и оставлялся для остывания, т. е. высушивания, в результате которого протекал процесс пленкообразования.

Толщина готовой пленки зависит от количества приготовленной смеси.

Пленкообразующий состав был нанесен на ровную чистую горизонтальную поверхность и оставлен на 24 часа для завершения процесса пленкообразования.

Изготовленная указанным способом пищевая биоразлагаемая пленка с внесением в состав смеси хитозана имела толщину 0,09–0,10 мм. Физико-механические характеристики пленки приведены в табл. 2.

Таблица 2

Физико-механические характеристики образца пищевой биоразлагаемой пленки

Образец биоразлагаемой пленки	Механический показатель		
	Предел прочности при растяжении, МПа	Удлинение при напряжении $1,0 \times 10$ МПа	Удлинение при растяжении (при разрыве), %
Без использования трансглутаминазы	7,5	–	114
С использованием трансглутаминазы	14,9	154	242

Из данных табл. 2 следует, что пищевая биоразлагаемая пленка с использованием трансглутаминазы имеет повышенные качественные характеристики и может использоваться как в изготовлении упаковочных материалов для пищевой промышленности, так и наноситься непосредственно на продукт.

Биоразлагаемой пленкой можно покрывать поверхность пищевых продуктов, таких как формованные фаршевые изделия (котлеты, фрикадельки, сосиски) из фарша теплокровных животных, рыбы, птицы и комбинированного рыбного фарша с использованием мяса животных и мышечной ткани задней лапки лягушки (*Rana Radibunda*).

При применении биоразлагаемой пленки в пищевой промышленности формованные изделия смачиваются приготовленным пленкообразующим составом, который закрепляется циркулирующей воздухом при температуре 25–30 °С в течение 10 минут. Процесс смачивания повторяется 3–4 раза до образования на поверхности формованного изделия пищевой биоразлагаемой пленки необходимой толщины.

Биоразлагаемая пленка защищает поверхность формованных пищевых продуктов от воздействия вредных факторов, удлиняет срок хранения и может употребляться в пищу вместе с продуктом, т. к. обладает свойствами биологически активных добавок, которые обеспечивает добавленный хитозан как вещество, обладающее свойством удаления из организма тяжелых металлов, радионуклидов и улучшающее работу кишечника.

Пищевая биоразлагаемая пленка с использованием хитозана является заменой современным труднорастворимым упаковочным материалам.

Выводы

В результате проведения исследований была установлена возможность использования хитозана, полученного из панциря речных раков, с молекулярной массой 19 кДа в изготовлении пищевой биоразлагаемой пленки. Для изготовления образцов биоразлагаемой пленки были использованы желатин, частично заменяющий его хитозан, трансклутаминаза, глицерин и краситель пищевой. Биоразлагаемой пленкой можно покрывать поверхность пищевых продуктов, таких как формованные фаршевые изделия (котлеты, фрикадельки, сосиски) из фарша теплокровных животных, рыбы, птицы и комбинированного рыбного фарша с использованием мяса животных и мышечной ткани задней лапки лягушки (*Rana Radibunda*). Биоразлагаемая пленка защищает поверхность формованных пищевых продуктов от воздействия вредных факторов, удлиняет срок хранения и может употребляться в пищу вместе с продуктом, т. к. обладает свойствами биологически активных добавок. Пищевая биоразлагаемая пленка с использованием хитозана является заменой современным труднорастворимым упаковочным материалам.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Быкова В. М., Немцев С. В. Сырьевые источники и способы получения хитина и хитозана // Хитин и хитозан: получение, свойства и применение. М.: Наука, 2002. С. 7–23.
2. Красавцев В. Е. Технично-экономические перспективы производства хитина и хитозана из антарктического криля // Современные перспективы в исследовании хитина и хитозана: материалы Седьмой междунар. конф. М.: Изд-во ВНИРО, 2003. С. 7–9.
3. Allan G. G., Fox J. R., Kong N. G. Sources of chitin and chitosan // In Proceedings of 1st International Conference on Chitin/Chitosan, 1977. P. 8.
4. Anstin P. R. Marine chitin properties and solvents // In Proceedings of 1st International Conference on Chitin/Chitosan, 1977. P. 15.
5. Herrera I. B. The distribution and quantitative importance chitin-chitosan. Boston, 1977. P. 3.
6. Албулов А. И. Корреляция качества хитозановых препаратов в промышленных условиях // Современные перспективы в исследовании хитина и хитозана: материалы Седьмой междунар. конф. М.: Изд-во ВНИРО, 2003. С. 9–11.
7. Пат. 2269913 Российская Федерация, МПК А23L1/33. Способ получения хитина / Мукатова М. Д., Утеушев Р. Р. № 2004138042/13; заявл. 24.12.2004; опубл. 20.02.2006.
8. Пат. 254293 Российская Федерация, МПК С08L5/08. Способ получения биоразлагаемой пленки / Кадималиев Д. А., Парчайкина О. В., Кезина Е. В., Замылина Л. Н., Сюсин И. В., Варламов В. П. № 2013153681/05; заявл. 03.12.2013; опубл. 27.03.2015.

Статья поступила в редакцию 10.04.2018

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Мукатова Марфуга Дюсембаевна – Россия, 414056, Астрахань; Астраханский государственный технический университет; д-р техн. наук, профессор; научный руководитель инновационно-исследовательской лаборатории «Пищевая биотехнология и биологически активные вещества»; nilpt@mail.ru.

Сколков Сергей Алексеевич – Россия, 414056, Астрахань; Астраханский государственный технический университет; канд. техн. наук; научный сотрудник инновационно-исследовательской лаборатории «Пищевая биотехнология и биологически активные вещества»; nilpt@mail.ru.

Моисеенко Марина Сергеевна – Россия, 414056, Астрахань; Астраханский государственный технический университет; ведущий инженер инновационно-исследовательской лаборатории «Пищевая биотехнология и биологически активные вещества»; moiseenko_ms@mail.ru.

Киричко Наталья Александровна – Россия, 414056, Астрахань; Астраханский государственный технический университет; канд. техн. наук, доцент; научный сотрудник инновационно-исследовательской лаборатории «Пищевая биотехнология и биологически активные вещества»; n_a_kirichko@mail.ru.



M. D. Mukatova, S. A. Skolkov, M. S. Moiseenko, N. A. Kirichko

FOOD BIODEGRADABLE FILM CONTAINING CHITOSAN

Abstract. The purpose of the study was to establish the possibility of using chitosan with a molecular mass of 19 kDa to cover the surface of the food product with a bio-degradable film. Experimental samples of the biodegradable film had in their composition glycerol transglutaminase, food dye and chitosan substituting a portion of gelatin. Chitosan used in pilot samples is a derivative from chitin which was obtained by processing the shell-containing raw material (a waste from the cutting of cooked crayfish), according to the requirements of TU 9289-003-48203178-2001. In composition of chitosan sample the water content (%) was 9, minerals 0.2 and insolubles 0.3. Chitosan was used as 2% solution in 2% acetic acid solution. The prepared solution of the film-forming composition was spread on the prepared surface and cooled at ambient temperature with further drying followed by the film-forming process. The food biodegradable film produced using the mentioned above method of chitosan application was 0.09-0.10 mm thick. It has been stated that the use of transglutaminase in food biodegradable film production improves film quality characteristics necessary for packaging materials used in the food industry. When biodegradable films are used in the food industry, molded meat products (cutlets, meatballs, sausages) from minced meat of warm-blooded animals, fish, poultry and from combined fish minced meat are wetted with the prepared film-forming composition fixed with circulating air at 25-30°C during 10 minutes. The wetting process is repeated 3-4 times to form a food biodegradable film of the required thickness on the surface of the molded product. The film produced protects the product surface prolonging its storage life and can be eaten together with the product. The film has properties of bioactive substances due to the presence of chitosan and presents an alternative to modern hardly decomposable packing materials.

Key words: biodegradable film, chitin, chitosan, storage life, gelatin, transglutaminase, glycerol, packing materials.

REFERENCES

1. Bykova V. M., Nemtsev Syr'evye istochniki i sposoby polucheniia khitina i khitozana [Raw sources and methods for obtaining chitin and chitosan]. *Khitin i khitozan: poluchenie, svoistva i primenenie*. Moscow, Nauka Publ., 2002. Pp. 7-23.
2. Krasavtsev V. E. Tekhniko-ekonomicheskie perspektivy proizvodstva khitina i khitozana iz antarkticheskogo krilia [Technical and economic prospects for chitin and chitosan production from Antarctic krill]. *Sovremennye perspektivy v issledovanii khitina i khitozana: materialy Sed'moi mezhdunarodnoi konferentsii*. Moscow, Izd-vo VNIRO, 2003. Pp. 7-9.
3. Allan G. G., Fox J. R., Kong N. G. Sources of chitin and chitosan. *In Proceedings of 1st International Conference on Chitin/Chitosan*, 1977. P. 8.

4. Anstin P. R. Marine chitin properties and solvets. *In Proceedings of 1st International Conference on Chitin/Chitosan*, 1977. P. 15.
5. Herrera I. B. *The distribution and quantitative importance chitin-chitosan*. Boston, 1977. P. 3.
6. Albulov A. I. Korreliatsiia kachestva khitozanovykh preparatov v promyshlennykh usloviakh [Quality correlation of chitosan preparations in industrial conditions]. *Sovremennye perspektivy v issledovanii khitina i khitozana: materialy Sed'moi mezhdunarodnoi konferentsii*. Moscow, Izd-vo VNIRO, 2003. Pp. 9-11.
7. Mukatova M. D., Uteushev R. R. *Sposob polucheniia khitina* [Method of obtaining chitin]. Patent RF 2269913, no. 2004138042/13; 24.12.2004.
8. Kadimaliev D. A., Parchaikina O. V., Kezina E. V., Zamylyna L. N., Siusin I. V., Varlamov V. P. *Sposob polucheniia biorazlagaemoi plenki* [Method of obtaining a biodegradable film]. Patent RF 254293, no. 2013153681/05; 03.12.2013.

The article submitted to the editors 10.04.2018

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Mukatova Marfuga Dyusembaevna – Russia, 414056, Astrakhan; Astrakhan State Technical University; Doctor of Technical Sciences, Professor; Scientific Director of the Innovation and Research Laboratory “Food Biotechnology and Biologically Active Substances”; nilpt@mail.ru.

Skolkov Sergiy Alekseyevich – Russia, 414056, Astrakhan; Astrakhan State Technical University; Candidate of Technical Sciences, Scientific Researcher of the Innovation and Research Laboratory “Food Biotechnology and Biologically Active Substances”; nilpt@mail.ru.

Moiseenko Marina Sergeevna – Russia, 414056, Astrakhan; Astrakhan State Technical University; Leading Engineer of the Laboratory “Food Biotechnology and Biologically Active Substances”; moiseenko_ms@mail.ru.

Kirichko Natalya Aleksandrovna – Russia, 414056, Astrakhan; Astrakhan State Technical University; Candidate of Technical Sciences, Assistant Professor; Scientific Researcher of the Innovation and Research Laboratory “Food Biotechnology and Biologically Active Substances”; n_a_kirichko@mail.ru.

