

РАСТИТЕЛЬНЫЕ ПОЛИСАХАРИДЫ В СОСТАВЕ МАТРИЦЫ БИОРАЗЛАГАЕМОГО МАТЕРИАЛА: СОВРЕМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ

И.Ю. Потороко, Н.В. Науменко, А.В. Малинин, А.В. Цатуров, А.М. Кади

Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

Биоразлагаемые материалы в настоящее время являются экологически значимой альтернативой для исключения из оборота пластиковых материалов и продуктов на их основе, так как способны разлагаться без остатка под воздействием микроорганизмов в аэробных или анаэробных условиях на продукты распада биополимеров: воду, метан, углекислый газ, биомассу. Ученые по всему миру активно ведут разработки новых подходов по созданию экоматериалов, а в качестве сырьевых источников предлагается применять растительные полисахариды, молекулы которых построены из моносахаридных остатков, соединенных гликозидными связями и обладающие пленкообразующей способностью. В статье представлен обзор растительных полисахаридов, применяемых в рецептурах биоразлагаемых материалов, и их влияние на свойство пленочного материала. В числе предлагаемых сырьевых источников для матрицы биоразлагаемого материала наиболее часто находят свое применение природные биоматериалы растительного и животного происхождения, обладающие способностью изменять агрегатное состояние под воздействием различных факторов и выступать в качестве структурообразующего наполнителя для основного каркаса сырья. Данные виды полисахаридов способны образовывать гели, вязкость которых зависит от молекулярной массы полисахарида, присутствия некоторых ионов и температуры. При формировании матрицы полимера из растительных полисахаридов необходимо учитывать их свойства, сопоставимость, соотношение их к общей массе, технологические особенности. Рассмотрены сырьевые компоненты и технологические процессы и их влияние на прочностные свойства пленочных биоматериалов. Биоразлагаемые материалы на основе растительных полисахаридов откроют новые границы получения большого спектра экоизделий для разных сфер применения, обладающих новыми свойствами и сохраняющими биосферу.

Ключевые слова: биоразлагаемый материал, полисахариды, матрикс биоразлагаемого материала, экология.

Актуальность развития направлений исследований в области разработки новых материалов на основе природного сырья, обладающих способностью к биодegradации, несомненно, что прежде всего обусловлено длительной устойчивостью полимерных отходов при утилизации и как следствие увеличением нагрузки на окружающую среду. Необходимо понимать, что объемы полимерных масс в общем количестве бытовых отходов неуклонно увеличиваются, а имеющиеся сегодня решения данной проблемы не могут быть абсолютно альтернативными, так как уступают пластикам по целому ряду функционально-технологических характеристик (водо- и пароизоляционные свойства, прозрачность) и низкой стоимости.

Согласно последним данным Европейской института биопластиков (European Bioplastics), только 1 % из 368 миллионов тонн пластика, производимого ежегодно в мире, приходится на биопластики, в числе

которых 18,7 % составляют материалы на основе крахмала, преимущественно для гибкой упаковки [8].

Кроме того, для формирования альтернативного биополимера требуется тщательный подбор основного сырья для матрицы, склонной к быстрой деградации в составе компоста. В большинстве случаев в качестве сырьевого компонента научные разработки предлагают природные биоматериалы растительного и животного происхождения, обладающие способностью изменять агрегатное состояние под воздействием различных факторов и выступать в качестве структурообразующего наполнителя для основного каркаса сырья. Немаловажным фактором, связанным со стабильностью производства, является получение материалов из возобновляемого сырья, как правило вторичных ресурсов перерабатывающих отраслей, с этой точки зрения растительное вторичное сырье является наиболее привлекательным.

В предлагаемых научных разработках наиболее часто в качестве сырьевых компонентов как основных, так и дополнительных, рассматриваются растительные и животные полисахариды (крахмал, альгинат натрия, каррагинан, хитозаны гиалуроновая кислота, гуаровая камедь и др). В соответствии с выше обозначенными тезисами, была определена **цель** данной работы, направленная на оценку современных трендов в области получения биоразлагаемых материалов.

В представленном обзоре рассматривались традиционные виды крахмалов в качестве основного сырья для получения биоразлагаемых материалов, в силу их достаточности и возобновляемости, хорошей биосовместимости, нетоксичности, биоразлагаемости, достаточно хорошей фотостабильности и способности увеличивать абсорбционную способность [3].

Прежде всего следует сказать, что крахмал является уникальным углеводородом, который синтезируется разными частями растений в хлоропластах и по содержанию колеблется в разном соотношении с основными нутриентами. Содержание амилопектина и амилозы в крахмале зависит от вида растения и стадии его развития, в среднем крахмал содержит до 86 % амилопектина и до 25 % амилозы. В результате селекции выделены сорта растений, крахмал которых может содержать одну из фракций полисахарида, что позволяет целенаправленно его использовать [1, 2, 4, 5]. Гидрофильные свойства проявляют гранулы крахмала, тем самым формируют прочные ассоциаты благодаря проявлению водородных связей между гидроксильными группами на поверхности гранул. Короткие ответвления цепей амилопектина образуют геликоидальные структуры, которые способны кристаллизоваться.

Моделирование рецептуры будущего биоматериала должно быть ориентировано на такие свойства, как эластичность, поэтому относительное удлинение при разрыве определяет гибкость и растяжимость пленок. Только обладая такими свойствами пленки во время механических манипуляций в промышленном процессе смогут держать нагрузочные процессы, сохранять целостность.

Чем выше молекулярные взаимодействия и сильнее взаимодействие водородных связей, тем выше прочность на разрыв. Однако слишком высокий предел прочности на разрыв может привести к получению жестких пленок

с плохой гибкостью, что доказано в исследованиях (Evangelho et al., 2019; Liu et al., 2021) [11].

С целью обеспечения прочности в матрицу вносятся пластификаторы. В качестве растворителя может выступать дистиллированная вода, необходимая для сшивания всех необходимых ингредиентов. При моделировании рецептуры полимера можно регулировать эксплуатационные свойства будущего изделия.

Крахмал в присутствии пластификатора меняет свою морфологическую структуру, тем самым позволяет получить прозрачные или матовые эластичные пленки. При избытке пластификатора пленки становятся липкими, маслянистыми, снижаются эксплуатационные свойства. При недостатке пластификатора пленки получаются сухими, ломкими, деформированными, непригодными для эксплуатации [6, 7]. Кристаллическая структура для придания термопластичности будущему материалу должна быть разрушена путем воздействия тепла, давления, механических факторов, введения пластификаторов.

Правильно организованная матрица при внесении нанокристаллов биополимеров может снизить гидрофильность пленок за счет более высокой молекулярной плотности. Нанокристаллы крахмала получают путем кислотного гидролиза крахмала, который происходит в основном в аморфной области. Малый размер частиц и низкое содержание амилозы являются желательными свойствами крахмала для эффективного получения нанокристаллов, поскольку амилоза препятствует действию кислоты на матрицу. Однако следует учитывать, что низкая растворимость замедляет процесс биоразложения и затрудняет управление отходами после утилизации.

Для пленок, полученных при использовании ультразвукового воздействия, наблюдается увеличение прочности на разрыв; такой эффект, возможно, обусловлен более однородной поверхностью, что подтверждают данные сканирующей электронной микроскопии. Обработка ультразвуком разбивает цепочки крахмала на более мелкие цепочки с повышенной подвижностью, создавая наливной раствор с низкой вязкостью, который может уменьшить наличие пор и дефектов.

В работах Sudheesh et al. (2020) изучалось применение воздушной плазмы тлеющего разряда для выработки нейтральных атомов азота и ее влияние на пленки крахмала. При

увеличении мощности плазмы (и последующем увеличении скорости нейтральных атомов азота) молекулы крахмала на поверхности пленок реорганизовывались в сторону увеличения кристалличности и молекулярной плотности. Как следствие, наблюдалось увеличение прочности на разрыв [6, 7, 9, 10].

Для производства полимеров на основе крахмала предлагается применять разные методы, к числу которых относятся литье ленты, прессование, литье под давлением, экструзия и литье растворителем. Наиболее часто в лабораторных условиях используют литье из растворителя в основном для стадии сушки, требующей много времени, что позволяет оценивать пленкообразующие свойства с небольшими затратами при использовании простого лабораторного оборудования [14].

Метод литье растворителем в промышленных масштабах включает следующие процессы: раствор полимера (в летучем растворителе) наносится на стальную ленту; удаление растворителя сухим воздухом; охлаждение пленки. Вместе с тем моделирование технологического процесса должно проводиться в зависимости от свойств гранул крахмала, а вязкость и температура являются критическими параметрами, так как влияют на толщину пленочных материалов [12, 13, 15].

Подбор сырьевых компонентов, формирование рецептуры и разработка технологических последовательностей в совокупности станут определяющими в создании альтернативного полимерным материалам продукта. Полученные биоразлагаемые материалы могут быть использованы в таких сферах, как медицина, фармацевтика, пищевая промышленность, косметическая промышленность, для получения упаковки, пленок и капсул с заданными характеристиками. В свою очередь, вариация соотношения природных полисахаридов для производства природных биополимеров позволит управлять процессами их биodeградации. Представленные в обзоре материалы могут стать основой для развития научных решений и их практической реализации в области создания экоматериалов нового типа.

Проект реализуется победителем Конкурса на представление грантов преподавателям магистратуры благотворительной программы «Стипендиальная программа Владимира Потанина» Благотворительного фонда Владимира Потанина, договор № ГСГК-0063/21 от 21.07.2021.

Литература

1. Гулюк, Н.Г. Крахмал и крахмалопродукты / Н.Г. Гулюк. – М.: Агропромиздат, 1985. – 240 с.
2. Донченко, Л.В. Пищевая химия. Добавки: учебное пособие для среднего профессионального образования / Л.В. Донченко, Н.В. Сокол, Е.В. Щербакова, Е.А. Красносельова. – М.: Юрайт, 2019. – 223 с.
3. Лонг Ю. Биоразлагаемые полимерные смеси и композиты из возобновляемых источников / Ю. Лонг. – СПб.: Научные основы и технологии, 2013. – 464 с.
4. Нечаев, А.П. Пищевая химия / А.П. Нечаев, С.Е. Траубенберг, А.А. Кочеткова и др. – СПб.: ГИОРД, 2007. – 640 с.
5. Петров, А.А. Органическая химия / А.А. Петров, Х.В. Бальян, А.Т. Трощенко. – М.: Альянс, 2012. – 624 с.
6. Averous L., Fringant C., Moro L. Starch-based biodegradable materials suitable for thermoforming packaging. – *Starch/Stärke* 53, 2001, p. 368–371.
7. Biron, M. Thermoplastics and Thermoplastic Composites (2nd Edition). – Elsevier, NY (2013) Chapter 5 2012.
8. Carolin Menzel, Chelo González-Martínez, Francisco Vilaplana, Gianfranco Diretto, Amparo Chiralt Incorporation of natural antioxidants from rice straw into renewable starch films // *International Journal of Biological Macromolecules*. – 1 March 2020. – Vol. 146. – P. 976–986. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2019.09.222
9. Choi, J.H. Diffusivity of potassium sorbate in kappa-carrageenan based antimicrobial film / J.H. Choi, W.Y. Choi, D.S. Cha et al. // *Food Sci. Technol. – Lebensmittel Wissenschaft Technologie*. – 2005. – V. 38. – P. 417–423. DOI: 10.1016/j.lwt.2004.07.004
10. Curvelo, A.A.S. Thermoplastic starch – cellulosic fibers composites: preliminary results / A.A.S. Curvelo, A.J.F. de Carvalho, J.A.M. Agnelli. // *Carbohydrate Polymers*. – 2001. – V. 45. – P. 183–188. DOI: 10.1016/S0144-8617(00) 00314-3
11. Jarine Amaral do Evangelho, Rosane Lopes Crizel, Elessandra da Rosa Zavareze Thermal and irradiation resistance of folic acid encapsulated in zein ultrafine fibers or nanocapsules produced by electrospinning and electrospraying // *Food Research International*. – October 2019. – V. 124. – P. 137–146. DOI: 10.1016/j.foodres.2018.08.019

12. Nur R. Fatin Nazurah, Z.A. Nur Hanani, Physicochemical characterization of kappa-carrageenan (*Eucheima cottoni*) based films incorporated with various plant oils // *Carbohydr. Polym.* – 2017. – V. 157. – P. 1479–1487. DOI: 10.1016/j.carbpol.2016.11.026

13. Rhim J.W., Wang L.F. Mechanical and water barrier properties of agar/κ-carrageenan/konjac glucomannan ternary blend biohydrogel films // *Carbohydr. Polym.* – 2013. – V. 96. – P. 71–81. DOI: 10.1016/j.carbpol.2013.03.083

14. Siqueira L.V., CILF Arias, B.C. Maniglia, Tadini C.C. Starch-based biodegradable plastics: methods of production, challenges and future perspective // *Current Opinion in Food Science.* – 2021. – V. 38. DOI: 10.1016/j.cofs.2020.10.020

15. Swamy T.M.M., Ramaraj B., Lee J.H. Sodium alginate and its blends with starch: thermal and morphological properties // *Journal of Applied Polymer Science.* – 2008. – V. 109(6). – P. 4075–4081. DOI: 10.1002/app.28625

Потороко Ирина Юрьевна, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Пищевые и биотехнологии», Южно-Уральский государственный университет (г. Челябинск), irina_potoroko@mail.ru

Науменко Наталья Владимировна, доктор технических наук, доцент кафедры «Пищевые и биотехнологии», Южно-Уральский государственный университет (г. Челябинск), Naumenko_natalya@mail.ru

Малинин Артем Владимирович, аспирант кафедры «Пищевые и биотехнологии», Южно-Уральский государственный университет (г. Челябинск), artemmalinin3@gmail.com

Цатуров Арам Валерикович, аспирант кафедры «Пищевые и биотехнологии», Южно-Уральский государственный университет (г. Челябинск), aram-chel@mail.ru

Кади Аммар Мохаммад Яхья, аспирант кафедры «Пищевые и биотехнологии», Южно-Уральский государственный университет (г. Челябинск), ammarka89@gmail.com

Поступила в редакцию 17 апреля 2021 г.

DOI: 10.14529/food210404

PLANT POLYSACCHARIDES IN THE MATRIX OF BIODEGRADABLE MATERIAL: MODERN TECHNOLOGIES

I. Yu. Potoroko, N. V. Naumenko, A. V. Malinin, A. V. Tsaturov, A. M. Kadi

South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

Biodegradable materials are currently an environmentally significant alternative to excluding plastic materials and products based on them from the market since they can decompose without residue under the influence of microorganisms in aerobic or anaerobic conditions into the decomposition products of biopolymers: water, methane, carbon dioxide, and biomass. Scientists around the world are actively developing new approaches to creating eco-materials, and it is proposed to use plant polysaccharides as raw materials, the molecules of which are built from monosaccharide residues linked by glycosidic bonds and have film-forming ability. The article provides an overview of plant polysaccharides used in the formulations of biodegradable materials and their effects on the properties of the film material. Among the proposed raw materials for the matrix of biodegradable material, natural biomaterials of plant and animal origin are most often used, which have the ability to change the state of aggregation under the influence of various factors and act as structure-forming fillers for the main frame of raw materials. These types of polysaccharides are capable of forming gels, the viscosity of which depends on the molecular weight of the polysaccharide, the presence of certain ions, and temperature. When forming a polymer matrix from plant polysaccharides, it is necessary to take into account their properties, comparability, their ratio to the total weight, and technological features. Raw materials and technological processes and their

influences on the strength properties of film biomaterials are considered. Biodegradable materials based on plant polysaccharides will provide new frontiers for obtaining a wide range of eco-products for various fields of application, possessing new properties and preserving the biosphere.

Keywords: biodegradable material, polysaccharides, biodegradable matrix, ecology.

References

1. Gulyuk, N.G. *Kрахмал и крахмал'ные продукты* [Starch and starch products]. Moscow, 1985. 240 p.
2. Donchenko L.V., Sokol N.V., Shcherbakova E.V., Krasnoselova E.A. *Pischevaja himija* [Food chemistry]. Moscow, 2019. 223 p.
3. Long Yu. *Biorazlagaemye polimernye smesi i kompozity iz vozobnovlyaemykh istochnikov* [Biodegradable polymer mixtures and composites from renewable sources]. St. Petersburg, 2013, 464 p.
4. Nechaev, A.P., Traubenberg S.E., Kochetkova A.A. et al. *Pischevaja himija* [Food chemistry]. St. Petersburg, 2007. 640 p.
5. Petrov A.A., Balyan H.V., Troshchenko A.T. *Organicheskaja himija* [Organic chemistry]. Moscow, 2012. 624 p
6. Averous L., Fringant C., Moro L. *Starch-based biodegradable materials suitable for thermoforming packaging*. *Starch/Stärke* 53, 2001, pp. 368–371.
7. Biron M. *Thermoplastics and Thermoplastic Composites* (2nd Edition), Elsevier, NY, 2013, Chapter 5, 2012.
8. Carolin Menzel, Chelo González-Martínez, Francisco Vilaplana, Gianfranco Diretto, Amparo Chiralt Incorporation of natural antioxidants from rice straw into renewable starch films. *International Journal of Biological Macromolecules*, 1 March 2020, vol. 146, pp. 976–986. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2019.09.222
9. Choi J.H., Choi W.Y., Cha D.S., Chinnan M.J., Park H.J., Lee D.S. Diffusivity of potassium sorbate in kappa-carrageenan based antimicrobial film. *Food Sci. Technol. – Lebensmittel Wissenschaft Technologie*, 2005, vol. 38, pp. 417–423. DOI: 10.1016/j.lwt.2004.07.004
10. Curvelo A.A.S., de Carvalho A.J.F., Agnelli J.A.M. Thermoplastic starch – cellulosic fibers composites: preliminary results. *Carbohydrate Polymer,s* 2001, vol. 45, pp. 183–188. DOI: 10.1016/S0144-8617(00)00314-3
11. Jarine Amaral do Evangelho, Rosane Lopes Crizel, Elessandra da Rosa Zavareze Thermal and irradiation resistance of folic acid encapsulated in zein ultrafine fibers or nanocapsules produced by electrospinning and electrospaying. *Food Research International*, October 2019, vol. 124, pp. 137–146. DOI: 10.1016/j.foodres.2018.08.019
12. Nur R. Fatin Nazurah, Z.A. Nur Hanani, Physicochemical characterization of kappa-carrageenan (*Euchema cottoni*) based films incorporated with various plant oils. *Carbohydr. Polym.*, 2017, vol. 157, pp. 1479–1487. DOI: 10.1016/j.carbpol.2016.11.026
13. Rhim J.W., Wang L.F. Mechanical and water barrier properties of agar/κ-carrageenan/konjac glucomannan ternary blend biohydrogel films. *Carbohydr. Polym.*, 2013, vol. 96, pp. 71–81. DOI: 10.1016/j.carbpol.2013.03.083
14. Siqueira L.V., CILF Arias, Maniglia B.C., Tadini C.C. Starch-based biodegradable plastics: methods of production, challenges and future perspective. *Current Opinion in Food Science*, 2021, vol. 38. DOI: 10.1016/j.cofs.2020.10.020
15. Swamy T.M.M., Ramaraj B., Lee J.H. Sodium alginate and its blends with starch: thermal and morphological properties. *Journal of Applied Polymer Science*, 2008, vol. 109(6), pp. 4075–4081. DOI: 10.1002/app.28625

Irina Yu. Potoroko, Doctor of Sciences (Engineering), Professor of the Department of Food and Biotechnologies, South Ural State University, Chelyabinsk, irina_potoroko@mail.ru

Natalia V. Naumenko, Doctor of Sciences (Engineering), Associate Professor of the Department of Food Technology and Biotechnology, South Ural State University, Chelyabinsk, Naumenko_natalya@mail.ru

Artem V. Malinin, Post-graduate student at the Department of Food and Biotechnologies, South Ural State University, Chelyabinsk, artemmalinin3@gmail.com

Aram V. Tsaturov, Post-graduate student at the Department of Food and Biotechnologies, South Ural State University, Chelyabinsk, aram-chel@mail.ru

Ammar M.Y. Kadi, Research scholar at the Department of Food and Biotechnologies, South Ural State University, Chelyabinsk, ammarka89@gmail.com

Received April 17, 2021

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Растительные полисахариды в составе матрицы биоразлагаемого материала: современные технологии / И.Ю. Потороко, Н.В. Науменко, А.В. Малинин и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Пищевые и биотехнологии». – 2021. – Т. 9, № 4. – С. 30–35. DOI: 10.14529/food210404

FOR CITATION

Potoroko I.Yu., Naumenko N.V., Malinin A.V., Tsaturov A.V., Kadi A.M. Plant Polysaccharides in the Matrix of Biodegradable Material: Modern Technologies. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Food and Biotechnology*, 2021, vol. 9, no. 4, pp. 30–35. (in Russ.) DOI: 10.14529/food210404
