

Т. А. Савицкая



# БИОРАЗЛАГАЕМЫЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНЫХ ПОЛИСАХАРИДОВ



Т. А. Савицкая

БИОРАЗЛАГАЕМЫЕ  
КОМПОЗИТЫ  
НА ОСНОВЕ  
ПРИРОДНЫХ  
ПОЛИСАХАРИДОВ



**Савицкая, Т. А.** Биоразлагаемые композиты на основе природных полисахаридов / Т. А. Савицкая. – Минск : БГУ, 2018. – 207 с. – ISBN 978-985-566-512-1.

Представлены данные о важнейших природных полисахаридах (крахмале, целлюлозе, хитине, хитозане, альгинатах, агаре и др.) и композиционных материалах на их основе. Описываются строение и свойства, особенности биодеструкции в жизненном цикле биоразлагаемых композитов. Издание является первым в Республике Беларусь, где собраны литературные данные и результаты исследований автора по получению съедобных пленок и покрытий, предназначенных для упаковки пищевых продуктов. Съедобная упаковка – новое для Республики Беларусь научно-практическое направление, соответствующее современным тенденциям развития «зеленой» химии, призванной создавать продукты и технологии, безопасные для человека и окружающей среды.

Табл. 31. Ил. 133. Библиогр. 434 назв.

*Печатается по решению  
Редакционно-издательского совета  
Белорусского государственного университета*

Рецензенты:

профессор кафедры полимерных композиционных материалов  
Белорусского государственного технологического университета,  
член-корреспондент НАН Беларуси, доктор химических наук,  
профессор *Н. Р. Прокопчук*;  
ведущий научный сотрудник Института механики металлополимерных систем  
имени В. А. Белого, доктор технических наук, профессор *В. А. Гольдаде*



## ВВЕДЕНИЕ В ПРОБЛЕМУ И ТЕРМИНОЛОГИЯ

Одна из глобальных экологических проблем современного мира – накопление в окружающей среде отходов синтетических полимеров, которые не подвергаются интенсивному физико-химическому и биологическому разложению. Несмотря на разнообразие способов утилизации

полимерных отходов (сжигание, пиролиз, химическая модификация, захоронение, вторичная переработка), сегодня не существует комплексного подхода к их уничтожению без вреда для окружающей среды и значительных экономических затрат. Как вариант решения этой проблемы рассматривается создание материалов, способных в достаточно короткие сроки деградировать под влиянием химических (кислород воздуха, вода), физических (тепло, солнечный свет) и биологических (бактерии, грибы, водоросли, дрожжи, насекомые) факторов окружающей среды. Действуя индивидуально или синергетически, эти факторы приводят к деструкции макромолекул полимеров и превращению их в конечном итоге в вещества, участвующие в природном цикле: углекислый газ, воду и др. В качестве общего названия для полимерных материалов, разлагаемых под влиянием вышеперечисленных факторов, был предложен термин «саморазлагающиеся» [1], который, однако, не получил широкого распространения.

В последнее десятилетие в соответствии с международными стандартами для обозначения пластиков, разлагающихся в окружающей среде, рекомендуется использовать термин EDP (Environmentally Degradable Plastics). К EDP относятся пластики, претерпевающие под воздействием одного или нескольких факторов окружающей среды значительные изменения химической структуры и, как следствие, потерю некоторых свойств. Эти свойства легко контролируются с помощью стандартных для пластиков методов контроля [2]. Пластики отличаются от полимерных материалов тем, что, помимо полимеров, дополнительно содержат такие компоненты, как стабилизаторы, антиоксиданты, красители, различные наполнители и т. п. Механизм разложения может быть фотохимическим, термическим, механическим, гидролитическим, окислительным и биологическим, причем полное разложение достигается именно за счет биологических процессов.

*Биоразложение, или биотическое разложение*, – процесс разложения полимерного материала под действием живых организмов (биотических компонентов). Под действием внутриклеточных и неклеточных ферментов (эндо- и экзо-

энзимов) полимер подвергается химическим реакциям, главным образом окислению и гидролизу. Первые образцы таких материалов появились в 70-х гг. XX в., и точкой отсчета стал композиционный материал на основе смеси полиолефинов и биоразлагаемого природного полисахарида – крахмала, который выпускается в промышленных масштабах и находит разнообразное применение [3].

Сегодня ассортимент биоразлагаемых (биодеструктурируемых) полимеров представлен не только природными, но и синтетическими полимерами (рис. 1) [4]. При этом природные биоразлагаемые полимеры могут быть как непосредственно выделены из биомассы (полисахариды, полипептиды, липиды), так и продуцированы природными или генномодифицированными организмами (микроbialные полиэфиры, бактериальная целлюлоза, полиэфиры, синтезированные из мономеров, произведенных микроорганизмами). К синтетическим биоразлагаемым полимерам относятся алифатические полиэфиры на основе полигликолевой кислоты, поликапролактона, полибутиленсукцината, полибутиленсукцинатадипината, а также поливиниловый спирт и поливинилацетат.

Как следует из данных рис. 1, не все биоразлагаемые полимеры являются биовозобновляемыми. Способность полимера подвергаться биоразложению зависит исключительно от его химической структуры, а не от происхождения. К биовозобновляемым относятся природные полимеры, выделяемые из возобновляемого сырья, такие как целлюлоза, лигнин, крахмал, хитин и другие, полимеры, синтезируемые микроорганизмами (полигидроксиалканоаты: полигидроксibuтират и полигидроксивалерат), а также полимеры, полученные полимеризацией мономеров, выделенных из природного сырья. Например, полилактиды, которые могут быть получены либо поликонденсацией молочной кислоты, являющейся продуктом биотехнологической переработки кукурузы или сахарного тростника, либо полимеризацией ее димеров – лактидов.

В свою очередь среди бионеразлагаемых традиционных полимеров выделяют получаемые из нефтяного невозобновляемого сырья и природного возобновляемого сырья, в частности биомассы. В группу последних входит биополиэтилен, биополиэтилентерефталат, т. е. полимеры на основе мономеров, полученных переработкой биомассы (биоэтилен, биомоноэтиленгликоль, био-[1→4]-бутандиол и др.). Такие полимеры, несмотря на природное происхождение, не подвергаются биоразложению. Здесь также следует отметить, что последние исследования российских ученых заставили мировую научную общественность с некоторыми оговорками применять для нефти определение «невозобновляемое сырье». В кальдере вулкана Узон была найдена молодая нефть, на возможность ее существования указывалось и ранее [5]. Возраст этой нефти, определенный методом радиоуглеродного датирования, составляет 50 лет. Нефть произведена термофильными бактериями и на этом основании может быть обозначена как бионефть.

В обзоре [6] отмечается роль биоразлагаемых полимеров как универсального средства борьбы с бытовыми отходами сильно преувеличена, но широко распространена в массовом сознании. При этом она вряд ли имеет достаточные основания, поскольку несмотря на то, что тенденция к росту производства биопластиков за последние двадцать лет впечатляет как по оптимистическим, так и по пессимистическим прогнозам, их доля в мировом потреблении полимерных материалов в 2018 г. по большинству оценок не превысит 5 %. На рис. 2 представлены перспективы для масштабов Европы, являющейся крупнейшим рынком биопластиков вследствие ограниченных запасов нефтяного сырья.

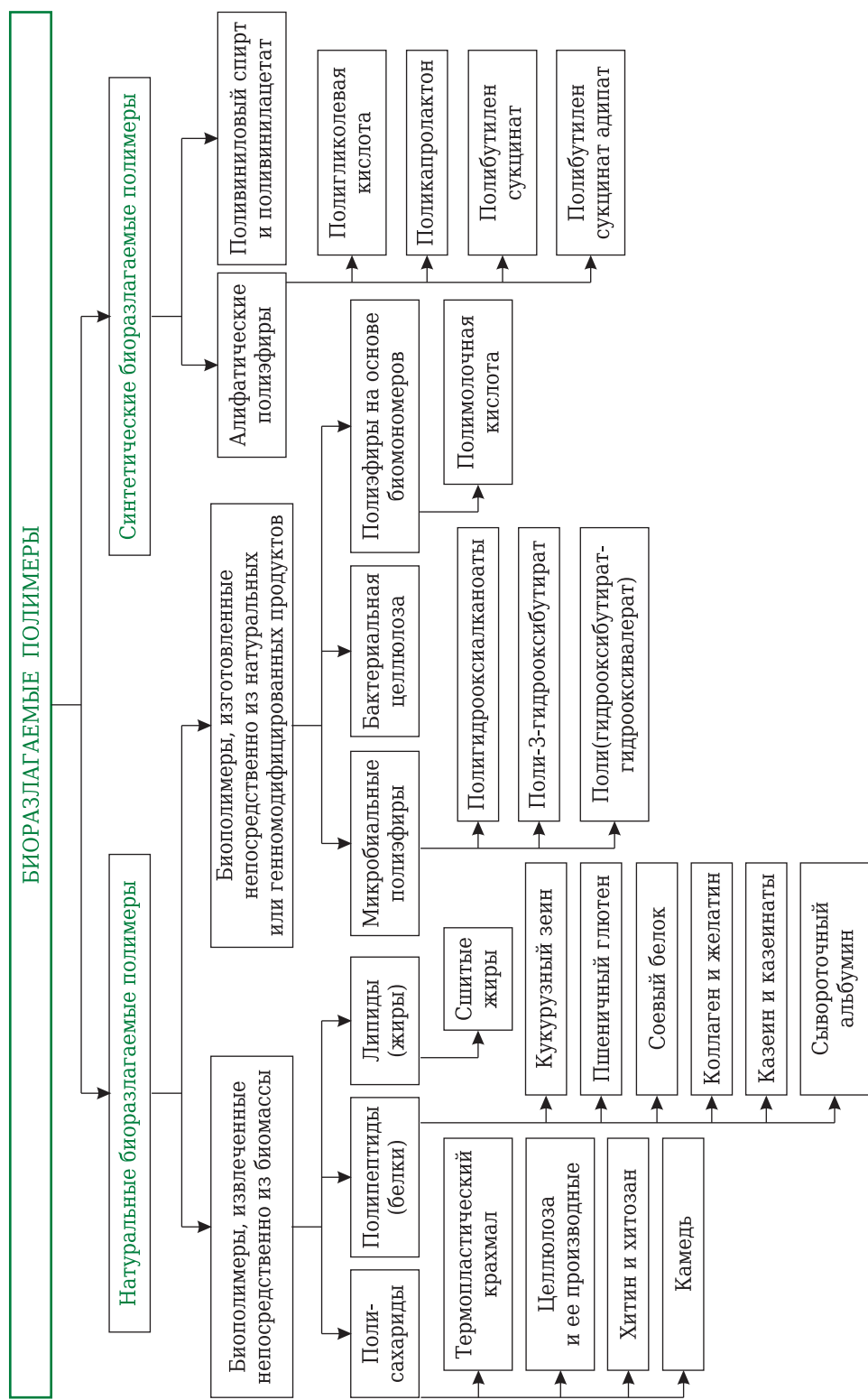


Рис. 1. Схема классификации биоразлагаемых полимеров по происхождению и способу получения



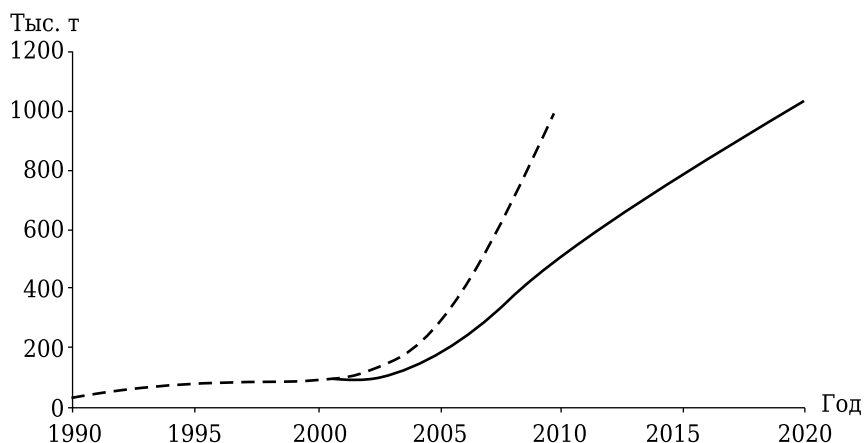


Рис. 2. Перспективы роста производства биополимеров в Европе:  
 --- оптимистический прогноз; — пессимистический прогноз [6]

По данным одного из последних обзоров американской аналитической компании Transparency Market Research, в 2018 г. прогнозируется сокращение производства пластиков из нефтяного сырья на 10–15 % за счет производства биопластиков из растительного сырья [7]. При этом рекомендуется понимать, что биопластики не заменят традиционных, но позволят за счет новых свойств расширить области их применения. В сложившейся ситуации важной задачей представляется подготовка специалистов химико-технологического профиля, понимающих глобальность проблемы и владеющих стратегией подхода к ее решению. В Беларуси уже сделаны первые шаги в этом направлении, и с 2011 г. в Белорусском государственном технологическом университете введена новая дисциплина «Технология биоразлагаемых полимерных материалов» [8].

К сожалению, фактическое отсутствие достаточно полной и сбалансированной классификации биопластиков, которое порождает проблемы терминологии, создает сложности при обсуждении проблем регулирования обращения с биопластиками. В дальнейшем будут использоваться классификация биопластиков и система терминов, которая в целом общепринята в мире (рис. 3) [6]. Она перекликается с приведенной на рис. 1 классификацией полимеров и позволяет разделить все пластики на 4 группы в соответствии с типом применяемого для их производства сырья (возобновляемое и ископаемое) и способностью подвергаться распаду в природной среде. Согласно этой классификации к биопластикам относят пластики на основе полимерных продуктов биосинтеза, осуществляемого микроорганизмами и растениями.

**Группа 1.** Небиоразлагаемые пластики из ископаемого, т. е. нефтехимического сырья. В группу входят традиционные продукты нефтехимической промышленности: полиэтилен (ПЭ), полипропилен (ПП), полиэтилентерефталат (ПЭТФ), полистирол (ПС), поливинилхлорид (ПВХ), полибутилен (ПБ).

**Группа 2.** Биоразлагаемые пластики из нефтехимического сырья. Это синтетические материалы, способные в силу своих структурных особенностей подвергаться биоразложению: полибутираты (сополимеры адипиновой кислоты, диметилтерефталата и [1→4]-бутандиола, аббревиатура РВАТ, в русскоязычном варианте ПБАТ), полибутиленисукцинаты (PBS, ПБС), поликапролактон (PCL, ПКЛ), поли-

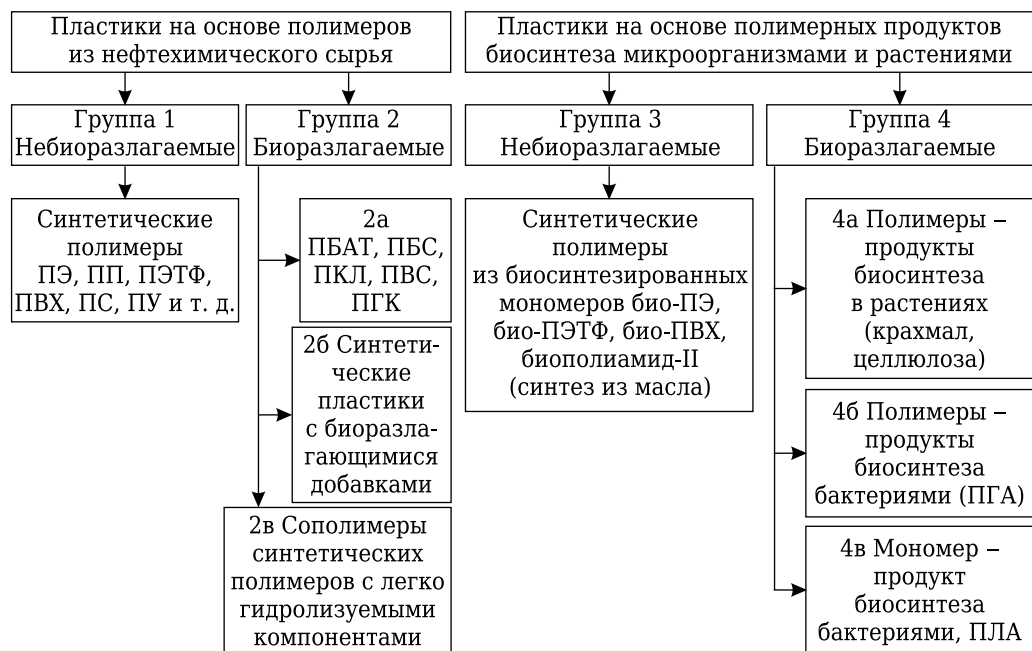


Рис. 3. Схема классификации пластиков

виниловый спирт (PVAL, ПВС), полигликолевая кислота (PGA, ПГК) (группа 2а). Часто к этой группе (группа 2б) относят биоразлагаемые композиционные полимерные материалы, которые наряду с традиционными полимерами содержат различные добавки, обеспечивающие биоразложение, например крахмал, биосинтезируемые полигидроксиалканоаты или полилактид, а также так называемые «оксо-добавки», представляющие собой соли переходных металлов, способные под действием кислорода воздуха и солнечного света инициировать реакции фотоокислительной деструкции. Помимо введения биоразлагаемых добавок для модификации традиционных полимеров используют их сополимеризацию с гидролитически нестойкими компонентами (группа 2в), например сополимер ПЭТФ с ПБАТ.

**Группа 3.** Небиоразлагаемые пластики из природного сырья. К ним относятся полиэтилены, терефталевые полиэфиры (ПЭТФ или ПБТФ), сырье для которых полностью или частично получается из биомассы. В частности, такие мономеры, как биоэтилен и производимый из него биомоноэтиленгликоль, а также моноэтиленгликоль прямого брожения сахаров и [1→4]-бутандиол. К этой группе относят и полиамид-11, который производится из растительного масла, но не является биоразлагаемым.

**Группа 4.** Биоразлагаемые пластики из природного сырья, так называемые «истинные биопластики». Для этой самой многочисленной группы был введен дополнительный разграничивающий критерий: способ получения полимера. Подгруппа 4а включает биоразлагаемые пластики из полимеров, которые в готовом виде уже существуют в природе, и их необходимо просто выделить из соответствующего сырья. Представители: крахмал, целлюлоза и ее производные. Подгруппа 4б содержит биоразлагаемые пластики, синтезируемые микроорганизмами из природного сырья в качестве резервных макромолекул. Так, бак-

териями производятся полигидроксиалканоаты (ПГА). В подгруппу 4в входят биопластики, получаемые полимеризацией мономеров, образовавшихся в ходе биологического процесса (ферментация растительного сырья), например биопластики на основе полилактида (PLA, ПЛА).

Введение в синтетические полимеры добавок, инициирующих биоразложение, позволяет, минуя стадию синтеза, как правило, недешевого, создавать новые материалы с повышенной способностью к биоразложению после завершения их жизненного цикла. При этом синтетический полимер, составляющий основу композита, обуславливает необходимые эксплуатационные свойства и возможность вторичной переработки материалов. Биоразлагаемые добавки (крахмал, целлюлоза, хитозан и др.) в основном вводятся в матрицу из таких полимеров, как полиэтилен, полипропилен, полистирол, полиэтилентерефталат, поливинилхлорид, полиуретан. Применение наполнителей природного происхождения позволяет, с одной стороны, частично заменить невозобновляемое нефтехимическое сырье на возобновляемое, а с другой – снизить стоимость продукции благодаря использованию более дешевых природных полимеров, в том числе отходов различных производств [9]. В то же время композиции традиционных полимеров с добавлением биосинтезируемых полигидроксиалканоатов или полилактида не являются более дешевыми, чем исходные полимеры, и подвергаются биодegradации только в особых условиях компостирования, как и сами добавки. Например, разложение полилактида и, соответственно, композиций на его основе требует повышенной температуры [10; 11]. Кроме того, следует принимать во внимание, что биоразлагаемые добавки полностью не решают проблемы ликвидации отходов, поскольку после их разложения композиционный материал распадается на фрагменты, не подвергающиеся деструкции и накапливающиеся в окружающей среде [9]. С терминологической точки зрения в огромном количестве работ, в том числе обзорного характера, встречается неоднозначное толкование понятия «биополимер», поскольку довольно часто его применяют для обозначения биоразлагаемых полимеров, а не только высокомолекулярных соединений, произведенных в естественных условиях живыми организмами [5].

*Биодegradация* в широком смысле – это протекающий во времени комплекс процессов деструкции полимерного материала под влиянием биохимических агентов. В конечном итоге эти процессы приводят к получению более простых химических структур из макромолекулярного соединения, составляющего основу данного полимерного материала. Такое определение хорошо согласуется с определением понятия «биодegradация», которое дают для EDP стандарты разных стран, а также Международная организация по стандартизации ISO (International Organization for Standardization). Помимо ISO к ведущим организациям, разрабатывающим стандарты для EDP, относятся Американское общество контроля и материалов ASTM (American Society for Testing and Materials) и CEN (European Committee for Standardization, по-французски: Comité Européen de Normalisation) – Европейский комитет по стандартизации. При этом ASTM и CEN считаются организациями регионального уровня. В табл. 1 приведены характеристики этих организаций [2].

В Германии разработкой стандартов занимается Немецкий институт по нормированию (German Institute for Standardization, по-немецки – Deutsches Institut für Normung, DIN) и его комитет DIN FNK 103.3, в Великобритании – BSI (British Standards Institute), в Японии – BPS (Biodegradable Plastics Society).

Таблица 1

**Ведущие организации, разрабатывающие стандарты для EDP**

Организация и ее технический комитет	Страна	Количество стандартов	Характер принятия
American Society for Testing and Materials ASTM D20.96 ( <a href="http://www.astm.org">http://www.astm.org</a> )	США	26	Добровольный
International Organization for Standardization ISO TC61/SC5 ISO TC61/SC6 ( <a href="http://www.iso.org">http://www.iso.org</a> )	Международный	23 5	Добровольный
European Committee for Standardization CEN TC261 ( <a href="http://www.cenorm.be">http://www.cenorm.be</a> )	Европейский союз	8	Законодательный*

\*Должен быть приведен в соответствие с национальными стандартами для всех стран ЕС.

Ежегодно для EDP в разных странах разрабатываются новые стандарты и идет совершенствование уже существующих. Сегодня главное различие для большинства стандартов заключается в методах оценки биodeградируемости. Например, 42 из 66 стандартов, принятых ASTM, ISO, CEN и DIN, признают биodeградацию как единственный путь, обеспечивающий полную деградацию пластика в окружающей среде. Однако при этом во всех случаях процесс деградации оценивается только по одному из трех параметров: выделению  $\text{CO}_2$  (evolution of  $\text{CO}_2$ ), биохимическому и химическому потреблению кислорода (БПК и ХПК, соответственно consumption of biochemical and chemical oxygen demand, BOD and COD) и уменьшению растворенного органического углерода (Dissolved Organic Carbon, DOC). Введено также понятие о трех типах биodeградируемости пластиков: готовность к биodeградируемости («Ready» biodegradability), потенциальная способность к биodeградируемости («Inherent» или «Potential» biodegradability) и полная биodeградируемость («Ultimate» biodegradability). Каждый стандарт предполагает метод аналитического контроля, который подходит для определения конкретного типа биodeградируемости. Следовательно, понимание этих различий весьма критично как для выбора метода тестирования, так и для интерпретации результатов. Например, целлюлозная бумага демонстрирует 60 % биodeградируемости типа «Ready», 90 %, биodeградируемости типа «Inherent» и только 30 % биodeградируемости типа «Ultimate».

Например, в США организация ASTM в соответствии со стандартом ASTM D20.96 рассматривает биodeградацию как значительные изменения в химической структуре под действием окружающих природных условий, в том числе под действием микроорганизмов, за определенное время, с потерей свойств, которые могут быть измерены стандартными методами [11].

Здесь следует отметить, что такая же ситуация, как с отсутствием однозначной классификации, терминологии и стандартизации по биопластикам и биodeградации, сложилась и с композиционными материалами, или композитами, т. е.



точного и общепринятого определения для них пока не дано. Это касается всех композиционных материалов на основе матриц различной природы (углеродных, металлических, керамических), включая полимерные. К числу удачных и понятных стоит отнести определение: «Композиционные материалы представляют собой многофазные системы, которые состоят из двух или более компонентов, сохраняющих индивидуальность (структуру и свойства) своего вещества в составе композита. Чаще всего композит образован объемным сочетанием химически разнородных фаз» [12]. Однако в литературе представлены и другие подходы. Так, согласно [13] композиционные материалы первого поколения могут быть однофазными (металлические сплавы, объемная керамика, смеси термодинамически совместимых полимеров) или гетерофазными, представителями которых являются материалы, содержащие дисперсные частицы (порошки, короткие волокна), а также смеси термодинамически несовместимых полимеров. К композиционным материалам второго поколения относятся анизотропные гетерофазные композиции, содержащие армирующие высокопрочные и высокомодульные волокна в виде различных текстильных форм (нити, жгуты, ровинги, ленты, ткани). Это стекло-, угле- и органопластики, многослойные композиции. Некоторые авторы композитами считают системы, содержащие полимерный и неполимерный компоненты, а комбинации полимеров двух типов – полимерными смесями [14]. В то же время для смесей полимеров довольно общепризнанным является термин «полимер-полимерные композиты» [15]. В данном издании в качестве композиционных биоразлагаемых материалов на основе полисахаридов рассматриваются гомо- и гетерогенные смеси полисахаридов как с другими полимерами, так и друг с другом, а также добавками неполимерной природы.

В связи с тем, что в настоящее время имеется довольно много обзоров, посвященных биоразлагаемым полимерным композиционным материалам, основная цель автора – показать роль природных полисахаридов в жизненном цикле биоразлагаемых композиционных материалов на их основе с особым вниманием к материалам, которые способны усваиваться живыми организмами, так называемым «съедобным пленкам».

Биоразлагаемость пластика – одна из глобальных экологических проблем, которыми озабочен весь цивилизованный мир. Достаточно сказать, что по оценкам Европейской комиссии Евростат (European Commission Eurostat) [16] и Агентства Охраны Окружающей Среды США (U. S. Environmental Protection Agency, EPA) [17] за 2010 г. рядовой европеец или американец выбрасывает на свалку 172 и 528 кг бытовых отходов в год соответственно (табл. 2). Примерно 30 % от этого количества приходится на выбрасываемую упаковку, и решением проблемы может стать биоразлагаемая упаковка.

По прогнозу Европейской ассоциации производителей биопластиков к 2018 г. рынок биопластиков возрастет в 4,5 раза. Основными регионами производства биопластиков в 2018 г. станут Азия (45,8 %) и Южная Америка (44 %). На долю Европы придется лишь 6,8 %, Северной Америки – 3,4 %.

Применение биоразлагаемых полимеров сегодня наиболее актуально в двух отраслях: медицине и производстве упаковочных материалов. Водорастворимые полимеры, например, активно используются в хирургии для создания кожных, хрящевых и костных имплантатов, а также при изготовлении носителей для лекарственных препаратов. При этом одной из главных сфер применения биопластиков остается упаковочная индустрия и самая «массовая» ее область –

## Статистическая оценка отходов за 2010 г. [16–19]

Параметр		Регион		
		Евросоюз (27 стран)	США	Беларусь
Численность населения, млн чел.		502,4891	312,91	9,5000
Твердые бытовые отходы	млн т	219,59	250,42	3,04
	кг/чел.	437,00	800,28	320,11
Переработка отходов	млн т	133,27	85,16	0,33
	кг/чел.	265,22	272,15	34,87
Выбрасываемые отходы	млн т	86,32	165,26	2,71
	кг/чел.	171,78	528,13	285,23

гибкая упаковка пищевых продуктов (flexible packaging). Наряду с этим биопластики начинают применяться в производстве автомобилей, IT-технологиях и т. д. Однако, по мнению еврокомиссара по охране окружающей среды Я. Поточника, биопластики не смогут заменить традиционные полимеры из нефтегазового сырья даже в долгосрочной перспективе. Кроме того, выпуск биополимеров, которые получают из риса, кукурузы, сахарного тростника и картофеля, конкурирует с производством продуктов, что также накладывает определенные ограничения на расширение перспективы использования биопластиков [20]. В то же время вопрос о том, составит ли выращиваемая биомасса конкуренцию сельскохозяйственным культурам, сегодня освещается и с другой точки зрения. Подсчитано, что на производство биотоплива и химических продуктов идет не более 5 % всей используемой человеком биомассы. Вряд ли это соотношение сильно изменится даже при активном росте производства биопластиков.

Инициаторы массового использования биопластиков – почти всегда крупные производители продуктов питания или косметики. Вот несколько заметных проектов последних лет: французский Danone со стаканчиком для йогурта «Активия» из ПЛА (марка Ingeo от Nature Works), компания Coca-Cola с бутылками из растительного аналога полиэтилентерефлата (ПЭТФ) собственного производства, компания PepsiCo, также выпускающая растительный ПЭТФ для своих бутылок. В бутылки из ПЛА марки Ingeo от Nature Works заливают минеральную воду Biota и расфасовывают детские йогурты Stonyfield Farm. Большая компания RPS выпустила пробную серию косметической упаковки из ПГА. Конечно, коммерческими гигантами движет не только забота о планете и желание вызвать позитивное к себе отношение у сознательных потребителей. Активно участвуя в сокращении выбросов CO<sub>2</sub>, они также снижают себе ставку налогов. Кстати, несовершенство биоупаковки они все-таки учитывают: газированные напитки разливают в растительный, но не биоразлагаемый материал, а йогурты в стаканчиках из ПЛА должны храниться в холодильнике [21].

Однако несмотря на определенный прогресс в создании экологически безопасных полимерных материалов, сегодня необходимо интенсифицировать исследования в этом направлении и сосредоточить усилия как на поиске новых полимеров, так и получении композиционных биоразлагаемых материалов на основе полисахаридов, поскольку процентное содержание полисахарида в композиции обычно не превышает 60 %.

Биоразлагаемые пластики первоначально были предложены как альтернатива синтетическим полимерным материалам, и все были убеждены, что их создание раз и навсегда решит проблему утилизации отходов полимерной упаковки, которая сегодня грозит стать глобальной экологической катастрофой. К сожалению, до настоящего времени эксперимент по производству и использованию биоразлагаемых упаковочных полимерных материалов, длящийся уже более тридцати лет, не только не дал однозначного положительного результата, но и поставил много новых, до сих пор не решенных вопросов [22].

Постепенно пришло осознание того, что преимущества биоразлагаемых пластиков проявляются только при их правильном сборе, т. е. отдельно от других отходов, и утилизации в специально созданных условиях, например на компостных фабриках. Здесь следует отметить, что необходимо понимать различие между терминами «компостируемый» и «биоразлагаемый» пластик, поскольку компостируемый продукт должен быть биоразлагаемым, а вот биоразлагаемый не всегда является компостируемым. Так, биodeградируемые материалы, которые разлагаются за период более 4–6 месяцев (длительность стандартного цикла компостирования), не являются компостируемыми. Кроме того, биоразлагаемые пластики всегда дороже обычных пластиков, во многих случаях не могут быть подвергнуты совместному рециклингу; находясь в глубоких слоях свалки, выделяют парниковый газ метан. При этом сырье для биоразлагаемых пластиков обеспечивают те же почвенные и водные ресурсы, на которых сегодня выращиваются продукты питания (кроме очень небольшого количества пластиков, производимых из отходов сельскохозяйственной продукции) [23–27], а значит, их сырьевая база всегда будет ограничена.

Поэтому, не дожидаясь наступления эры биоразлагаемых полимеров, в апреле 2015 г. Европейский парламент Директивой 2015/720 [28] внес в Директиву 94/62/ЕС (об упаковке и ее отходах) изменения, направленные на сокращение использования легких (толщина меньше 50 мкм) и сверхлегких (менее 15 мкм) пластиковых пакетов, которые в настоящее время по ряду экономических и технологических причин подвергаются рециклингу в очень ограниченном количестве. В ней, в частности, говорится, что к 31 декабря 2019 г. ежегодное потребление легких пакетов на душу населения не должно превышать 90 штук и 40 штук к 31 декабря 2025 г. К этому же времени для биодеструктируемых пластиковых пакетов предусматривается их обязательная маркировка с указанием условий компостирования.

К 31 декабря 2018 г. плата за пакеты должна будет взиматься во всех странах ЕС. Эти меры можно прокомментировать как достаточно жесткие, поскольку по данным 2010 г. средний европеец использует ежегодно 198 таких пакетов. В отношении биоразлагаемых пакетов в Директиве сказано, что пластиковые пакеты, которые производители обозначают как оксобиоразлагаемые и оксоразлагаемые, таковыми не являются. В таких пакетах в состав обычного пластика включены оксодобавки, представляющие собой соли переходных металлов, способные под действием кислорода воздуха и солнечного света инициировать реакции фотоокислительной деструкции. Благодаря присутствию этих добавок пластики со временем разрушаются, но лишь до мелких частиц, которые не являются биоразлагаемыми и поэтому надолго остаются в окружающей среде. Называть их «биоразлагаемыми» – заблуждение. В связи с этим Еврокомиссия приняла решение изучить воздействие таких «псевдоразлагаемых» пластиков

на окружающую среду и представить Европарламенту отчет, в котором будут указаны меры по сокращению их потребления, чтобы минимизировать наносимый экосфере вред и обеспечить устойчивое развитие будущих поколений.

В качестве одного из направлений исследований можно указать селекцию специальных штаммов микроорганизмов, способных осуществлять деструкцию полимеров. К настоящему времени, несмотря на значительные усилия ученых, этот путь увенчался успехом только в отношении полимерных композитов, получаемых из биосырья и поливинилового спирта [29], поэтому на данный момент довольно сложно предположить перспективы его развития.

*Съедобные пленки и покрытия* – единственный вид биоразлагаемой полимерной упаковки, которая не нуждается в индивидуальном сборе и особых условиях утилизации. Это их главное отличие от традиционных биоразлагаемых пластиков. С этой точки зрения съедобные упаковочные материалы из пищевых биоразлагаемых полимеров не являются проблемными. В последнее десятилетие съедобная упаковка начала занимать свою нишу среди пластиковых упаковочных материалов наряду с активной упаковкой, с умной упаковкой, с упаковкой МГА (модифицированная газовая атмосфера, *modified atmosphere packaging*), которая способна контролировать атмосферу, в которой хранится продукт [30]. В частности, упаковка МГА учитывает, что, например, для сохранения красного цвета мяса необходимо больше кислорода, для хранения хлеба, наоборот, кислорода должно быть меньше, а для хранения фруктов нужна трехкомпонентная газовая атмосфера, содержащая кислород, диоксид углерода и азот в определенных соотношениях, и т. п.

Как следует из рис. 4 [31], при неизменной тенденции к постоянному росту информации общего характера по теме пищевой упаковки на долю съедобных пленок и покрытий пока приходилось, по данным базы Scopus, меньшее число публикаций, чем по активной упаковке, упаковке с модифицированной атмосферой, и статей по анализу воздействия пищевой упаковки на окружающую среду. Такая ситуация, скорее всего, связана не с недостатком интереса или недоверием к безопасности съедобных пленок, а с несомненной сложностью задачи, которая стоит перед разработчиками и производителями съедобных пленок.

В частности, для придания съедобной упаковке определенных функциональных свойств (барьерных, механических, вкусовых, антимикробных и т. п.) возникает необходимость в составлении многокомпонентных формовочных композиций, в состав которых обязательно должны входить наряду с низкомолекулярными добавками органической и неорганической природы еще и высокомолекулярные соединения, наполнители, в результате введения которых образуются гетерофазные системы, требующие особых условий формования и последующего использования пленок.

Отсутствие систематических исследований, позволяющих установить взаимосвязь между структурой и свойствами, особенностями межфазной совместимости, составом и условиями получения, а также их влиянием на механические, термические характеристики и газопроницаемость композиций биополимеров, привело к такой ситуации со съедобной упаковкой, когда имеется большой объем исследований и предложений, но очень мало видов реально выпускаемой продукции. В таких странах, как США, Франция, Германия, Япония и Китай, наблюдается постоянно растущий интерес к съедобной упаковке, о чем свидетельствует значительное количество уже полученных патентов. Кроме того, если в 1986 г.





Рис. 4. Динамика публикационной активности по темам: пищевая упаковка, активная упаковка, упаковка с модифицированной газовой атмосферой (МГА), съедобные пленки и покрытия, влияние пищевой упаковки на окружающую среду [31]

в мире насчитывалось немногим более десяти компаний, изготавливающих съедобные пленки, то к 1996 г. их число выросло до 600. В последние годы доход от продаж съедобных упаковок составляет сотни миллионов долларов [32], что свидетельствует о растущей потребности в таких материалах и перспективности развития их производства. С экономической точки зрения съедобная упаковка, как и биоразлагаемые материалы вообще, должна рассматриваться как реалистическая и рентабельная альтернатива накоплению мусора. Тем более что в недавно опубликованной «Дорожной карте Еврокомиссии для стратегии в отношении пластика в экономике замкнутого цикла» сказано, что политика ЕС по пластикам крайне устарела и прогнозируется, что за счет использования биоразлагаемых пластиков уменьшится степень загрязнения окружающей среды [33].

В связи с тем, что в русскоязычной литературе практически отсутствуют систематизированные сведения о производстве и свойствах съедобных пленок, при подготовке данного издания мы преследовали цель восполнить этот пробел, воспользовавшись литературными и собственными экспериментальными данными. На сегодня уже сформировалась потребность в информировании читателей и потенциальных производителей об известных видах съедобной упаковки, о конкретных областях их применения, о сегодняшнем состоянии научных исследований в этой области и перспективах практического использования съедобных полимерных пленок и покрытий как наиболее перспективных биоразлагаемых материалов в ближайшем будущем.



## СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

ASTM, American Society for Testing and Materials – Американское общество контроля и материалов

BOD, Biological Oxygen Demand, БПК – биологическое потребление кислорода

BPS, Biodegradable Plastics Society – Общество биodeградируемых пластиков

BSI, British Standards Institute – Британский институт стандартизации

CEN, European Committee for Standardization, *Comité Européen de Normalisation* – Европейская комиссия по стандартизации

COD, Chemical Oxygen Demand, ХПК – химическое потребление кислорода

DIN, German Institute for Standardization, Deutsches Institut für Normung – Немецкий институт стандартизации

DOC, Dissolved Organic Carbon, РОУ – содержание растворенного органического углерода

EDP, Environmentally Degradable Plastics – пластики, разлагающиеся в окружающей среде

EPA, Environment Protection Agency – Общество охраны окружающей среды США

FAO, Food and Agriculture Organization, ФАО – Продовольственная и сельскохозяйственная организация ООН

FDA, Food and Drug Administration – Управление по контролю качества пищевых продуктов и лекарственных препаратов США

GMP, Good Manufacturing Practice – надлежащая производственная практика

GRAS, Generally Recognized as Safe, ППБ – признанный полностью безвредным

ISO, International Organization for Standardization – Международная организация по стандартизации

PBAT, ПБАТ – полибутираты

PBS, ПБС – полибутиленисукцинаты

PCL, ПКЛ – поликапролактон

PVAL, ПВС – поливиниловый спирт

PGA, ПГК – полигликолевая кислота

PGA, ПГА – полигидроксиалканоаты

PLA, ПЛА – полилактид

RTE, Ready-To-Eat – готовый к употреблению  
SDS, Sodium Dodecyl Sulphate, ДСН – додецилсульфат натрия  
WHO, World Health Organization, ВОЗ – Всемирная организация здравоохра-  
нения

АН – альгинат натрия  
АСМ – атомно-силовая микроскопия  
АТФ – аденозинтрифосфорная кислота  
БАД – биологически активная добавка  
ГЛБ – гидрофильно-липофильный баланс  
ГПМЦ – гидроксипропилметилцеллюлоза  
ГПЦ – гидроксипропилцеллюлоза  
ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия  
КК – кукурузный крахмал  
КМЦ – карбоксиметилцеллюлоза  
КОЕ – количество колониеобразующих единиц, характеризующее количество  
жизнеспособных микроорганизмов в единице объема продукта  
МУИ – максимальный уровень использования  
МЦ – метилцеллюлоза  
ОПП – ориентированный полипропилен  
ПАВ – поверхностно-активное вещество  
ПБ – полибутилен  
ПБТФ – полибутилентерефталат  
ПВХ – поливинилхлорид  
ПКМ – полимерные композиционные материалы  
ПП – полипропилен  
ПС – полистирол  
ПЭ – полиэтилен  
ПЭНП – полиэтилен низкой плотности  
ПЭО – полиэтиленоксид  
СЭМ – сканирующая электронная микроскопия  
ТПК – термопластичный крахмал



## ПОЛИСАХАРИДЫ КАК МАТЕРИАЛ И СУБСТАНЦИЯ ДЛЯ БИОТРАНСФОРМАЦИИ

### 1.1. ВАЖНЕЙШИЕ ПРИРОДНЫЕ ПОЛИСАХАРИДЫ, ИСПОЛЗУЕМЫЕ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ БИОРАЗЛАГАЕМЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

К важнейшим биоразлагаемым полисахаридам относится природный полимер – *крахмал*. Это резервный полисахарид растений. Крахмал, или  $\alpha$ -[1 $\rightarrow$ 4]-D-поли-глюкопираноза, накапливается в процессе жизнедеятельности растений в их клубнях, семенах, стеблях и листьях. В промышленности крахмал получают главным образом из картофеля, кукурузы, пшеницы, риса. Кроме того, крахмал входит в состав многих других растений. Например, в корнях лотоса, традиционного растения, распространенного в Китае, содержится до 50 % крахмала [34].

Крахмал – это гомогликан. В состав крахмала входят два полимерных компонента, названные К. Мейером амилозой и амилопектином, макромолекулы которых построены из остатков D-глюкопиранозы (рис. 1.1) [35]. Способ соединения этих фрагментов различен, и амилоза является полимером, состоящим из 200–1000 таких остатков, соединенных  $\alpha$ -[1 $\rightarrow$ 4]-гликозидными связями, с молекулярной массой до  $10^6$  Да и линейной конфигурацией цепи, а амилопектин имеет молекулярную массу до  $10^8$  Да, разветвленную конфигурацию и состоит из остатков D-глюкопиранозы, связанных  $\alpha$ -[1 $\rightarrow$ 4]- и  $\alpha$ -[1 $\rightarrow$ 6]-гликозидными связями. Причем считается, что в амилопектине фрагменты из 25 остатков  $\alpha$ -D-глюкозы, соединенных между собой  $\alpha$ -[1 $\rightarrow$ 4]-связями своими редуцирующими концами, связаны с гидроксилом шестого углеродного атома одного из средних глюкозных остатков соседней цепочки (см. рис. 1.1). При этом  $\alpha$ -[1 $\rightarrow$ 6]-связи ответственны за формирование боковых ответвлений, которые, в свою очередь, также могут ветвиться. В итоге макромолекула амилопектина имеет форму ветвящегося куста, для которого трудно выделить одну главную цепь.



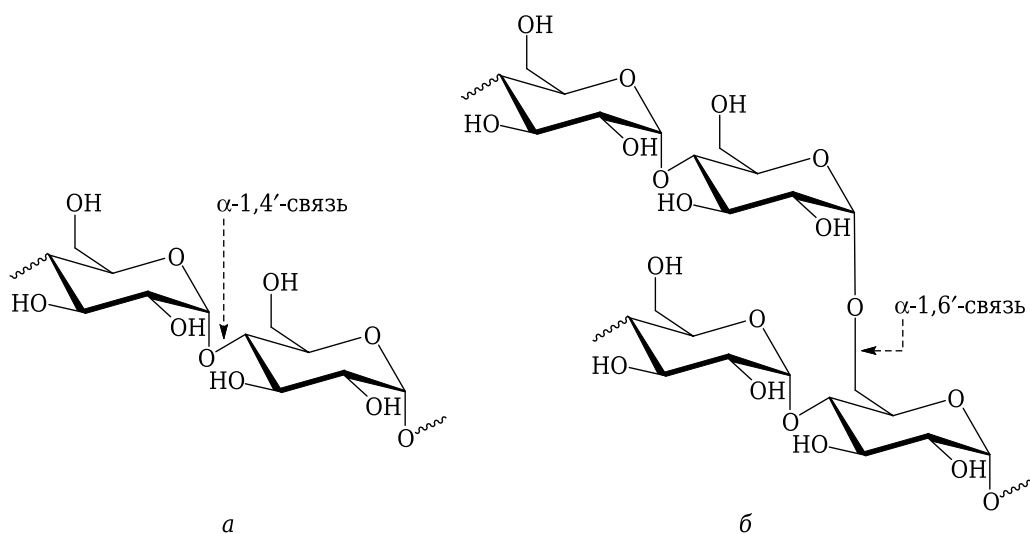


Рис. 1.1. Молекулярная структура крахмала: амилоза (а) и амилопектин (б) [35]

На рис. 1.2 представлены модели строения амилопектина, которые были предложены за все время исследования структуры крахмала: ламинарная (слоистая или пластинчатая), елочка, редкосшитая и кистеобразная.

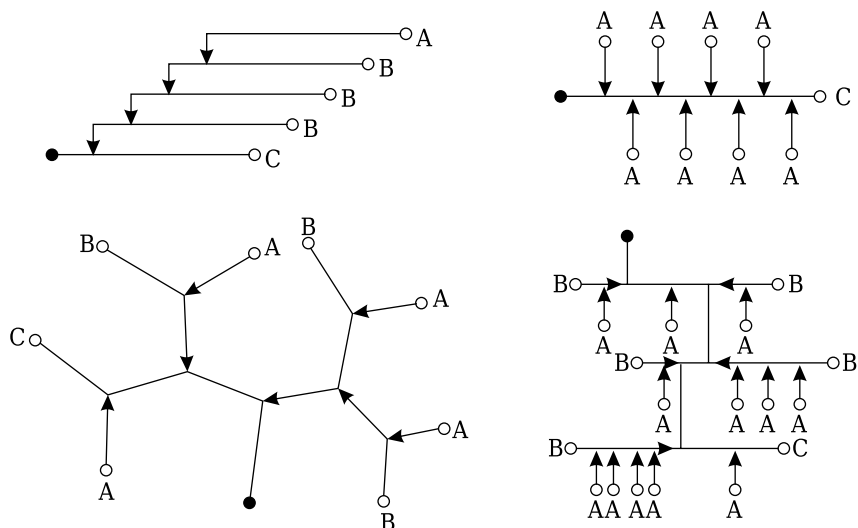


Рис. 1.2. Модели строения амилопектина [36]

Наиболее удачной считается модель по Робину – Мерсье [37], которая не только представляет разветвленный характер макромолекулы, но и иллюстрирует чередование кристаллических и аморфных областей в амилопектине (рис. 1.3).

Иерархичность строения крахмала (рис. 1.4) была изучена с помощью капиллярного электрофореза с флюоресцентным детектированием, мультиплексной эксклюзионной хроматографии и оптических методов [38]. Она представлена

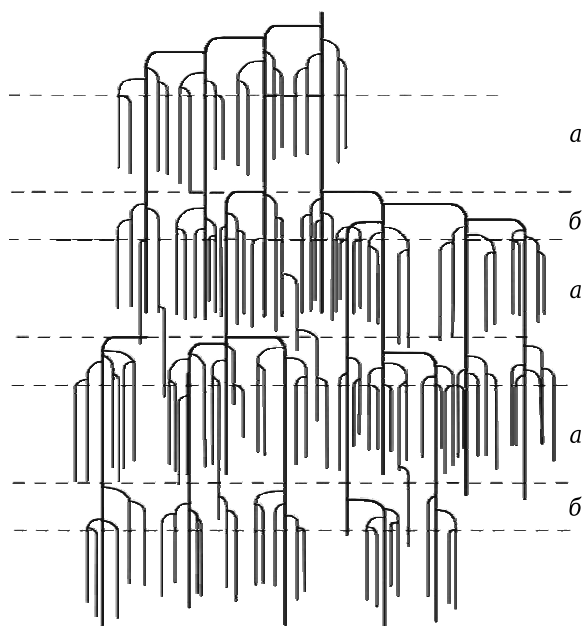


Рис. 1.3. Схема разветвленной структуры цепей амилопектина по Робину – Мерсье:  
а – кристаллические области; б – аморфные области [37]

Уровень 1: отдельные цепи	Уровень 2: разветвленные молекулы	Уровень 3: кристаллические и аморфные области
 ~ 1 нм	 ~ 10–500 нм	 ~ 9 нм
Уровень 6: зерно	Уровень 5: гранулы	Уровень 4: кольца роста
 ~ 1 мм	 ~ 3–100 мкм	 ~ 10–100 мкм

Рис. 1.4. Шесть структурных уровней крахмала  
от индивидуальной цепи до гранулы [38]

кластерами (1-й уровень), которые объединяют 3–5 цепей, составляющих разветвленную макромолекулу амилопектина (2-й уровень). Далее кластеры образуют кристаллические ламели, которые, в свою очередь, образуют чередующиеся слои с аморфными ламелями, сформированными из амилозы и фрагментов амилопектина, не входящих в кристаллические ламели (3-й уровень). Уровень 4-й представлен кольцами, и наконец, гранула объединяет весь этот структурный ансамбль (5-й уровень), а совокупность гранул образует зерно, представляющее макроуровень в иерархической структуре нативного крахмала.

Строение крахмала описано в обзорных статьях, монографиях и диссертациях [36; 38; 39], которые позволяют составить общую картину непростого химического строения этого полимера. В табл. 1.1 сопоставлены свойства амилозы и амилопектина.

Таблица 1.1

**Свойства амилозы и амилопектина  
как основных компонентов крахмала**

Свойство	Амилоза	Амилопектин
Основная структура	Преимущественно линейная	Разветвленная
Окраска с йодом	Темно-голубая	Пурпурная
$\lambda_{\max}$ комплекса с йодом	650 нм	540 нм
Поглощение йода	19–20 %	< 1 %
Средняя длина цепи (глюкозных остатков)	100–10 000	20–30
Степень полимеризации (глюкозных остатков)	100–10 000	10 000–100 000
Растворимость в воде	Растворяется в теплой воде	В теплой воде образует коллоидный раствор
Стабильность водных растворов	Ретроградирует (выпадает в осадок)	Водные растворы стабильны
Конверсия в мальтозу под действием кристаллической $\beta$ -амилазы	~ 70 %	~ 55 %

Амилопектин по массе составляет большую часть крахмала. Его содержание достигает 70 %. Содержание амилозы зависит от вида крахмала и в обычных крахмалах соответствует 20–30 %, а в высокоамилозном крахмале ее может содержаться до 50–70 % [40]. В табл. 1.2 представлены данные по содержанию амилозы в различных видах крахмала.

Макромолекулы как амилозы, так и амилопектина благодаря  $\alpha$ -конфигурации глюкозного остатка свернуты в спирали, причем в амилопектине боковые цепи также образуют спирали, и в грануле реализуется регулярная укладка двойных спиралей амилозы и амилопектина.

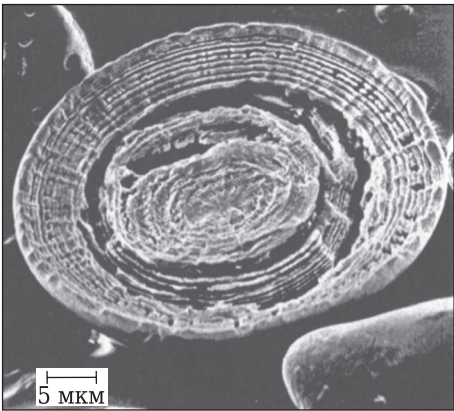
В зеленых растениях крахмал содержится в виде гранул, которые считаются наилучшим вариантом, придуманным природой для упаковки и хранения углеводов. Крахмал в гранулированной форме является квазикристаллическим, плотным и не растворимым в воде веществом. Гранулы крахмала имеют самые раз-

ные размеры: от субмикронных продолговатых гранул хлоропластов (крахмал листьев) до относительно больших (часто больше 100 мкм) овальных гранул картофеля и тропического растения, как канна. На рис. 1.5 представлена микрофотография гранулы крахмала ржи [36].

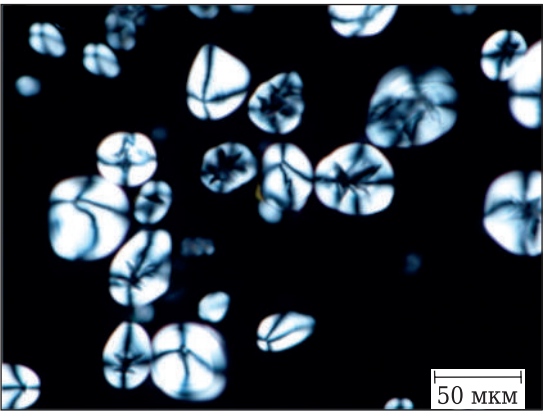
Таблица 1.2

**Содержание амилозы  
в различных видах крахмала [35]**

Источник крахмала	Содержание амилозы, %
Зерновые	28
Маниока	17
Пшеница	26
Сладкий картофель	18
Саго	26
Маранта	21
Картофель	20



*a*



*б*

**Рис. 1.5.** СЭМ-изображение гранулы крахмала ржи после воздействия  $\alpha$ -амилазы (*a*) и изображение гранулы картофельного крахмала в поле зрения оптического микроскопа в поляризованном свете (*б*) [36]

Крахмал относится к аморфно-кристаллическим полимерам. Амилоза и разветвленные участки амилопектина создают в гранулах крахмала аморфные области, в то время как участки амилопектина, характеризующиеся меньшим количеством точек ветвления, образуют кристаллические области. Аморфная часть гранул формирует непрерывную фазу и включает кристаллические образования крахмала типа ламелей. Чем больше содержится амилопектина в природном крахмале, тем больше степень кристалличности крахмала. При этом длина цепи макромолекул амилопектина не оказывает существенного влияния на степень кристалличности. Кристаллические структуры нативных крахмалов различаются тем, как упакованы двойные спирали и сколько молекул воды включено в кристалличе-

скую решетку. В поляризованном свете гранулы крахмала демонстрируют Мальтийский крест (см. рис. 1.5, б), который исчезает при добавлении избытка воды.

Крахмал – промышленный сырьевой материал для пищевой и непищевой продукции. Ежегодно Европа производит около 10 млн т крахмала (80 % из хлебных злаков и 20 % из картофеля), ежегодный прирост его составляет 4–5 %. При этом каждый год около 20 % крахмала, производимого в Европе, потребляется непищевыми отраслями. Одной из таких отраслей является производство биоразлагаемых пластиков. На основе крахмала производится до 85–90 % биоразлагаемых пластиков. В Республике Беларусь объем производства крахмала составляет 25 тыс. т в год [41].

Крахмал практически не растворим в холодной воде, труден в переработке и хрупок при применении без добавления пластификатора. Кроме того, его механические свойства очень чувствительны к содержанию влаги, которое трудно контролировать. Крахмал сам по себе не может формироваться в пленки с удовлетворительными механическими свойствами (значительным удлинением и высокой прочностью при растяжении и изгибе), если только он не пластифицирован, не смешан с другими материалами, химически модифицирован или модифицирован с помощью сочетания перечисленных методов обработки.

Производные крахмала могут быть представлены декстринами, простыми и сложными эфирами. Наиболее широко используемые сложные эфиры крахмала – с фосфорной (фосфаты крахмала) и уксусной кислотой (ацетаты крахмала). Три наиболее известных эфира крахмала – это гидроксипропил-, гидроксипропил- и карбоксиметилкрахмал. Производные крахмала на основе сложных эфиров легче подвергаются биодеструкции, чем производные на основе простых эфиров.

Помимо возможности химической модификации крахмал имеет значительный потенциал для генетической модификации непосредственно в растениях, которая постепенно привлекает все большее внимание как исследователей, так и производителей, поскольку она более безопасна для окружающей среды, чем химическая.

Крахмал не является истинным термопластом, но в присутствии пластификатора (вода, глицерин, сорбитол и т. д.) при высокой (90–180 °С) температуре и напряжении сдвига он плавится и разжижается, что позволяет его использовать на литьевом, экструзионном и раздувном оборудовании, обычно применяемом для синтетических пластмасс [42]. Рисунок 1.6 иллюстрирует влияние глицерина на температуру плавления и деструкции крахмала [43].

Причина превращения крахмала в термопластик – разрушение гранул и понижение вследствие этого температуры стеклования, которая становится ниже температуры деструкции, составляющей 220 °С.

*Целлюлоза* является самым распространенным природным полимером – биоразлагаемым, биосовместимым, с неисчерпаемой за счет возобновляемости сырьевой базой. Это основной структурный полисахарид растений и самое распространенное органическое соединение на Земле. Доля целлюлозы в клеточных стенках растений составляет 40–50 % [44]. Ежегодно в результате фотосинтеза в растениях производится  $1,3 \cdot 10^9$  т целлюлозы. Целлюлоза также вырабатывается морскими беспозвоночными (животная целлюлоза) и бактериями (бактериальная целлюлоза). Целлюлоза имеет молекулярную массу порядка  $10^6$  Да, длина молекулы может достигать до 6–8 мкм. К ее преимуществам относятся низкая плотность, высокие модуль, прочность и жесткость, легкость выделения и переработки, а также сравнительно низкая цена. Целлюлоза – полисахарид, эле-



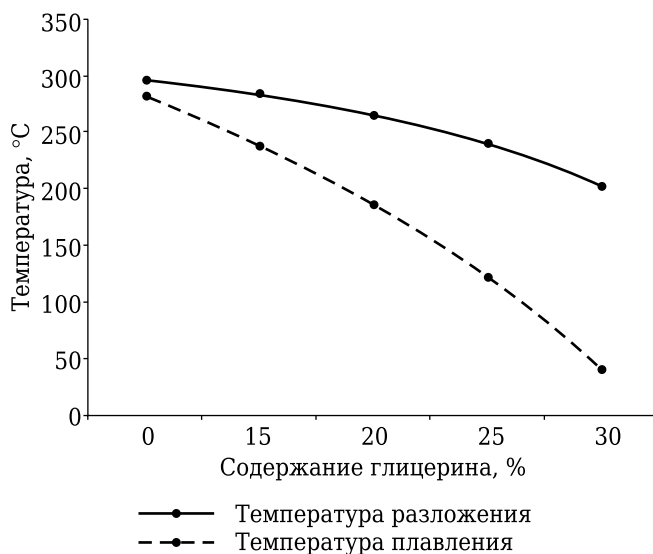


Рис. 1.6. Влияние глицерина на температуру деструкции и плавления крахмала

ментарным звеном макромолекулы которого является ангидро-D-глюкоза. Как и крахмал, целлюлоза – гомогликан,  $\beta$ -[1→4]-D-полиглюкан. Элементарное звено в макромолекуле целлюлозы содержит три свободные гидроксильные группы, которые находятся у 2-го, 3-го и 6-го атомов углерода. Остатки D-глюкозы в макромолекуле целлюлозы имеют пиранозную форму. Элементарные звенья макромолекулы целлюлозы – ангидро-D-глюкопираноза – соединены между собой  $\beta$ -[1→4]-гликозидными связями. Целлюлозная цепь заканчивается с одной стороны первичной C4–ОН группой (невосстанавливаемый или нередуцируемый конец), а с другой – первичной C1–ОН группой, которая находится в равновесии с альдегидной структурой (восстанавливаемый или редуцируемый конец).

Структурным повторяющимся звеном целлюлозы является целлобиозное звено (рис. 1.7). Целлобиоза представляет собой дисахарид, построенный из [1→4]- $\beta$ -D-глюкозных единиц. Каждая глюкозная единица повернута относительно соседней на 180°, имеет конформацию кресла и внутримолекулярную водородную связь между 3-ОН и кислородным атомом кольца O5. Целлюлозные цепи агрегированы в микрофибриллы за счет водородных связей и действия вандерваальсовых сил. Количество цепей в микрофибрилле составляет от 24 до 36 (рис. 1.8). Эти микрофибриллы имеют кристаллическую структуру, и ферментативный гидролиз до сахаров для них проблематичен [45; 46].

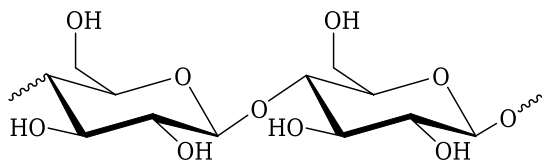


Рис. 1.7. Строение цепи макромолекулы целлюлозы

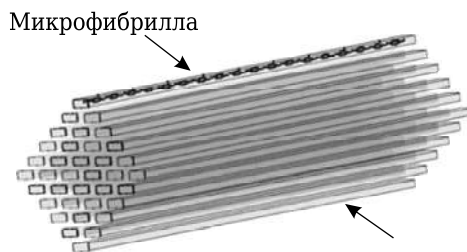


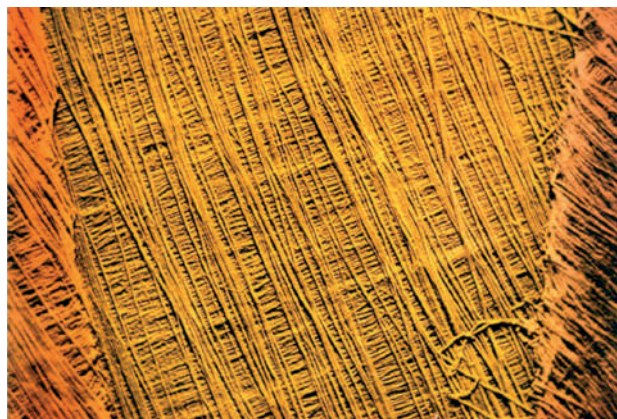
Рис. 1.8. Схематичное представление микрофибриллы целлюлозы [46]

В зависимости от источника, из которого получена целлюлоза, ее степень кристалличности и молекулярная масса варьируют. Кристаллическо-аморфное состояние целлюлозы определяется расположением ее цепей по отношению друг к другу в элементарной ячейке.

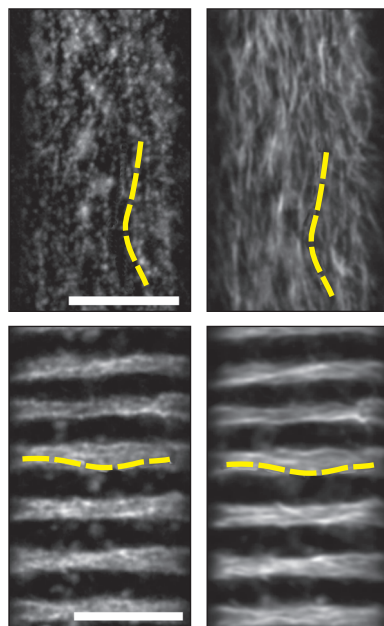
В природе большое количество целлюлозы продуцируется в виде структурной (кристаллической) модификации целлюлозы – целлюлозы I. Глюкановые цепи в целлюлозе I, располагаясь параллельно друг другу, образуют ассоциаты – элементарные фибриллы с диаметром до 3,5–4,0 нм. Они объединяются в более крупные объединения с поперечным сечением до 10–20 нм – микрофибриллы. Это первичные элементы надмолекулярной структуры целлюлозы. Микрофибриллы находятся в матриксе из гемицеллюлоз (ксилоглюкан, ксилан, глюкоманан, арабиноксилан) и пектиновых полисахаридов (арабинан, гомогалактарунан, галактан, рамногалактарунан) и являются фундаментом клеточных стенок, обеспечивая механическую прочность и контроль в ходе расширения клетки в процессе развития растения. Установлено также, что в природной целлюлозе присутствуют две кристаллические модификации целлюлозы I: целлюлоза  $I_{\alpha}$  и целлюлоза  $I_{\beta}$ , имеющие соответственно триклинную и моноклинную ячейки. Эти модификации присутствуют в природной целлюлозе одновременно, а их отношение зависит от вида целлюлозы [47].

Наиболее изученными целлюлозопродуцирующими бактериями являются *Acetobacter xylinum* [48], известные также как *Gluconacetobacter (Komagataeibacter) xylinus*. Согласно современной концепции целлюлоза синтезируется в плазматической мембране, где микрофибриллы целлюлозы образуются в розеточных терминальных комплексах с помощью шести субъединиц, каждая из которых состоит из шести молекул фермента целлюлозосинтазы, далее такой комплекс объединяется с еще пятью себе подобными, и они дают начало росту целлюлозных цепочек за счет присоединения молекул глюкозы, которые и образуют микрофибриллу. В первичной стенке растительной клетки микрофибриллы располагаются беспорядочно, в то время как вторичная состоит из упорядоченных слоев микрофибрилл. Механизм биосинтеза целлюлозы является одним из мало изученных направлений в биологии растений, и представления о нем в настоящее время интенсивно развиваются [49; 50]. В частности, одним из последних достижений является осуществление визуализации синтеза вторичной клеточной стенки [50] (рис. 1.9).

Еще одной достаточно хорошо изученной структурной модификацией целлюлозы является целлюлоза II, известная как гидратцеллюлоза. Она образуется из природной целлюлозы при растворении целлюлозы и последующем высаждении ее из растворов, действии на целлюлозу концентрированных растворов



а



б

Рис. 1.9. Электронно-микроскопическое изображение микрофибриллярного строения вторичной клеточной стенки (фото с сайта desktopclass.com) и визуализация синтеза первичной (а) и вторичной (б) клеточных стенок [50]

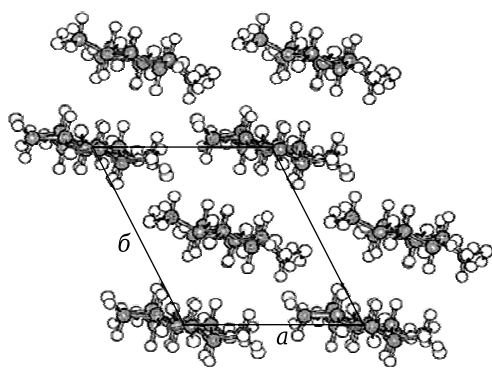
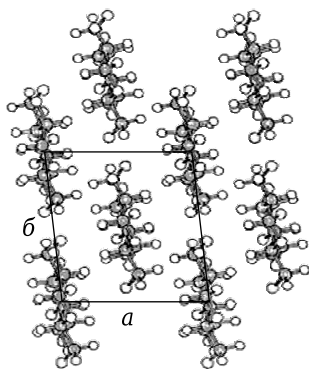
щелочей и последующем разложении образовавшейся щелочной целлюлозы, этерификации и последующем омылении сложных эфиров целлюлозы, размоле целлюлозных волокон.

Природная целлюлоза и гидратцеллюлоза значительно различаются по реакционной способности, сорбционной способности (сорбции воды и красителей), растворимости и др. Для получения биоразлагаемых пластиков используются обе разновидности целлюлозы, в основном в качестве наполнителя для небiorазлагаемых синтетических полимеров.

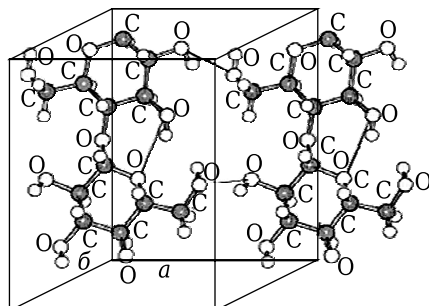
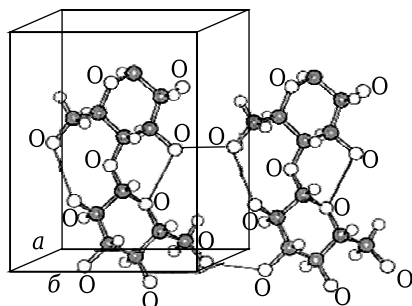
Кристаллические структуры целлюлозы I<sub>β</sub> и целлюлозы II представлены на рис. 1.10.

В качестве полисахаридов как наполнителей для получения композиционных биodeградируемых пластиков помимо целлюлозы используют хитин (поли-N-ацетил-D-глюкозамин), который является широко распространенным в природе биополимером, и его производное – хитозан. Хитин содержится в панцирях крабов, лобстеров, креветок и насекомых, а также производится некоторыми видами грибов посредством ферментативных процессов. По своим физико-химическим свойствам хитин сходен с целлюлозой, однако наличие в молекуле хитина ацетамидных групп придает этому полиаминосахариду особые и очень ценные в практическом отношении свойства. Среди производных хитина наибольший интерес представляет его дезацетилованный продукт – хитозан – поли-[1→4]-2-амино-2-дезоксид-β-D-глюкоза. Обычно процесс дезацетилирования происходит неполно, и в состав хитозана входит небольшое количество N-ацетилглюкозаминных звеньев (рис. 1.11).

А



Б

Целлюлоза I<sub>β</sub>

Целлюлоза II

Рис. 1.10. Кристаллическая структура целлюлозы I<sub>β</sub> и целлюлозы II: А – проекция ячейки вдоль плоскости  $a$ – $b$ ; Б – проекция (100) плоскости решетки целлюлозы I и (010) плоскости решетки целлюлозы II [45]

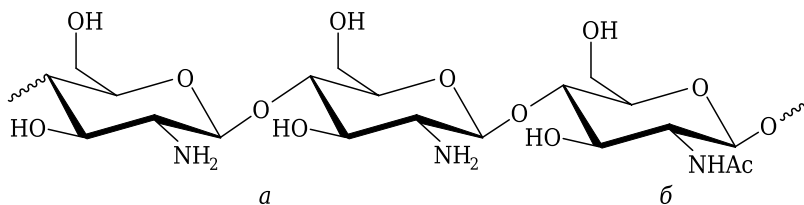


Рис. 1.11. Структурные формулы поли-[1→4]-звеньев, входящих в состав хитозана и хитина: 2-амино-2-дезоксид-β-D-глюкоза (а) и 2-ацетидамо-2-дезоксид-β-D-глюкоза (б)

Основное структурное звено хитозана – 2-амино-2-дезоксид-β-D-глюкоза (глюкозамин). В макромолекуле звенья соединены 1→4-β-гликозидной (ацетальной) связью (см. рис. 1.11, а, б). Наряду со звеньями глюкозамина в состав полимерной цепи могут входить звенья N-ацетилглюкозамина (хитин) и порядка 10 % 2-дезоксид-β-D-глюкозы. Полимер, содержащий не менее 70 % основных звеньев, растворим в одноосновных разбавленных минеральных и органических кислотах и способен к биodeградации в организме под действием неспецифических ферментов, например лизоцима. Хитозан как таковой в природе не встречается, и его получают химическим путем, чаще всего гетерогенным процессом гидроли-

за ацетамидных групп хитина в 40 % водном растворе щелочи при повышенной температуре. Проведение твердофазного синтеза хитозана прямым щелочным дезацетилированием хитина позволяет повысить степень дезацетилирования и, соответственно, растворимость полученного продукта [51].

## **1.2. ОСНОВНЫЕ ПРИНЦИПЫ СОЗДАНИЯ И СВОЙСТВА БИОДЕГРАДИРУЕМЫХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИСАХАРИДОВ**

Одним из известных путей создания ПКМ с регулируемым сроком службы, которые сохраняют потребительские характеристики в течение периода их эксплуатации, а затем деградируют в условиях окружающей среды с образованием нетоксичных веществ, является совмещение синтетических полимеров с полисахаридами, обеспечивающими разложение всей композиции. В качестве полисахаридов для этой цели главным образом используют крахмал, а также целлюлозу, хитозан, пектин, альгинат натрия, каррагинан, декстрины, пуллулан [52; 53].

ПКМ состоят из двух или более компонентов (фаз), и комплекс их свойств отличается от свойств компонентов, каждый из которых сохраняет свои индивидуальные характеристики [54]. Различают матрицу (непрерывную фазу или дисперсионную среду) и наполнитель (дисперсную фазу). Варьирование состава позволяет получать материалы с заданными физико-механическими и эксплуатационными свойствами.

При создании биоразлагаемых композиционных материалов на основе полисахаридов последние обычно играют роль наполнителя, хотя известны случаи их использования в качестве матрицы. Разработка биоразлагаемых полимерных материалов на базе синтетических полимеров и полисахаридов, выделяемых из возобновляемого растительного сырья (крахмала, целлюлозы, хитозана и др.), завершилась организацией массового производства изделий, которые нашли своего потребителя [55; 56].

Биоразлагаемые материалы с активным растительным наполнителем (крахмалом) впервые появились в 70-е гг. XX в. на рынке упаковки в США, Италии, Германии. При смешении в экструдере при температуре ~ 150 °С крахмал и ПЭ образуют двухфазные смеси, которые, в зависимости от содержания обоих компонентов, имеют разные свойства. Крахмал в таких смесях выступает как наполнитель синтетического полимера. Смеси подобны проволочной бумаге, и их применяют как упаковочный материал, довольно стойкий к воде, но биоразлагаемый после использования. Сегодня композиционные материалы на основе ПЭ и крахмала с различным соотношением компонентов используются во многих странах мира, например, в Англии выпускаются пакеты из ПЭНП, содержащие 7–10 % крахмала, которые рекламируются как биоразлагаемые [57].

При условии сохранения прочностных характеристик полимера-матрицы главной функцией полисахаридов в композиционных материалах является придание им способности к биоразложению (рис. 1.12). Кроме того, наполнение полисахаридами традиционных многотоннажных нефтехимических полимеров, таких как ПП, ПЭ, ПЭТФ, ПС, дает возможность не только модифицировать их свойства, но и улучшить условия переработки и снизить стоимость конечного продукта, что наглядно продемонстрировано на примере использования крахмала

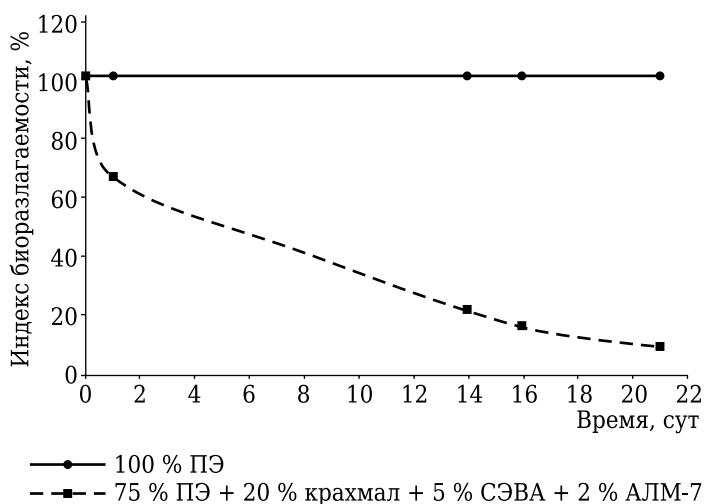


Рис. 1.12. Кинетические кривые биоразлагаемости исходной и модифицированной крахмалом полиэтиленовой пленки [57]

как наполнителя. В Республике Беларусь исследования по разработке рецептур и технологии изготовления композитов на основе крахмала и ПЭ были начаты в Институте механики металлополимерных систем (г. Гомель) в 2000 г. [8].

Помимо смешения с полиэтиленом крахмал также используется как инертный наполнитель для поливинилхлоридных пластиков, как реактивный наполнитель для жестких полиуретановых листов и пен, компонент в пленках на основе поливинилового спирта и сополимера этилена с акриловой кислотой [58–60].

При разработке дисперсно-наполненных композиций наполнитель должен отвечать определенным требованиям: быть нерастворимым в полимере, не вступать в химическое взаимодействие ни с полимером, ни с другими компонентами композиции. Взаимодействие полимеров на границе раздела фаз способно оказывать определенное влияние на реологические свойства композиций и физико-механические характеристики изделий. Например, было показано, что взаимодействие гидроксильных групп крахмала с изоцианатными группами в композициях полиуретана (ПУ) и крахмала обеспечивает увеличение адгезии на межфазной границе между гранулами крахмала и матрицей ПУ. В результате в дополнение к лучшей способности к биоразложению полиуретановые листы приобрели повышенную прочность и упругость [52]. Для композиций крахмала с ПУ при увеличении содержания крахмала происходило увеличение прочности и улучшалась устойчивость к действию растворителей. При этом стоимость полиуретановых пластиков уменьшалась за счет добавления более дешевого крахмала. Модифицированные крахмалом полиуретановые листы по истечении одного месяца захоронения в почве подвергались действию плесени и теряли 20–40 % прочности.

ПУ находит применение для производства пен, литьевых смол, покрытий, адгезивов и уплотнителей. Сочетание с крахмалом позволяет существенно расширить область применения материалов на основе ПУ и сделать их более безопасными для окружающей среды [36].

Для улучшения совместимости между гидрофильным крахмалом и гидрофобными полиуретанами крахмал модифицируют, например, введением акрилатных



групп. Было показано, что смеси термопластичного полиуретана и акрилатного крахмала имеют повышенную водостойкость и лучшую адгезию между фазами, что приводит к улучшению механических свойств [52]. Иногда вместо модификации компонентов используют добавление compatibilizers. К примеру, для улучшения свойств композиций полиолефинов с крахмалом вводят compatibilizers типа maleinized polyolefins [61]. Compatibilizers, состоящие из полярной и неполярной частей, располагаются в межфазной области, увеличивая взаимодействие между неполярным полимером и полярным наполнителем и способствуя равномерному распределению наполнителя.

Выбор оптимальных соотношений полимера и наполнителя обусловлен пределом наполнения, который определяется взаимодействием на границе раздела фаз и обеспечивает наилучшие эксплуатационные свойства композиции (прочность, эластичность, жесткость и т. п.) [61]. Вне зависимости от формы и размера частиц введение наполнителя в полимерную матрицу приводит к возникновению в системе фазовой гетерогенности. С увеличением степени наполнения равномерность распределения частиц возрастает, а этот фактор является очень важным, поскольку именно он определяет степень сохранения формы в процессе биodeградации изделия из композиционного материала. Например, на основе латекса карбоксилсодержащего бутадиен-метилметакрилатного сополимера и крахмала предложены пластичные самозатвердевающие КМ для декоративно-прикладного искусства, так называемые «полимерные глины» [62]. В качестве наполнителя они содержат картофельный крахмал в количестве 310–330 мас. ч на массу композиции, латекс вышеупомянутого сополимера (или его смесь с ПВА дисперсией до 20 мас. ч) – 100 мас. ч (по сухому веществу), пластификаторы – глицерин 3–4 мас. ч и касторовое масло 17–19 мас. ч. Установлена способность созданного материала к биodeградации под воздействием факторов окружающей среды – водной среды, ультрафиолетового излучения, кислорода воздуха, микромицетов, почвенных микроорганизмов (рис. 1.13).

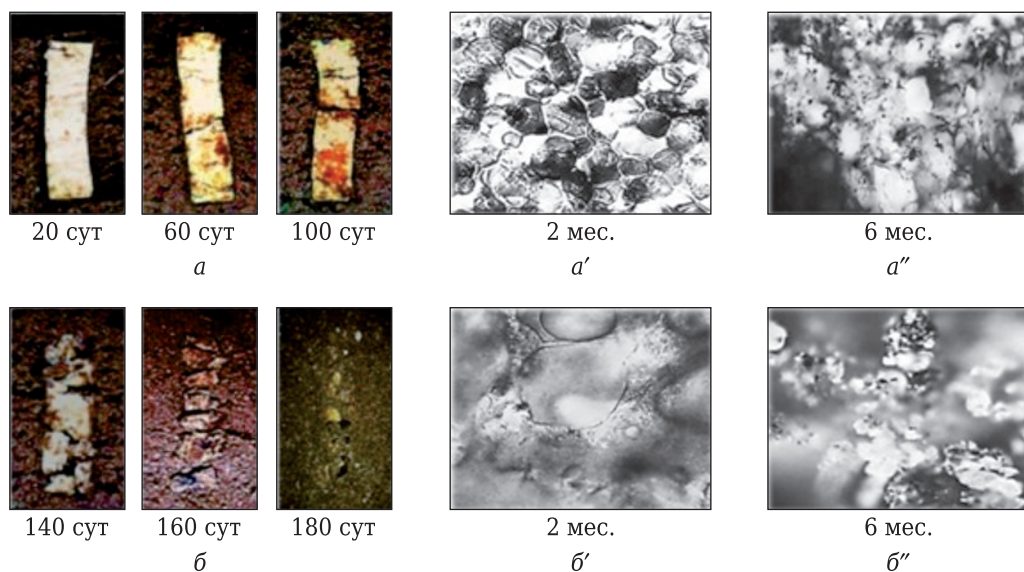


Рис. 1.13. Динамика деструкции образца пластичной глины при инкубировании в почве (а, б) и изменение его структуры. Увеличение  $\times 160$  (а', б') и  $\times 640$  (а'', б'')

Увеличение степени наполнения композиционного материала приводило к постепенному возрастанию прочностных показателей до определенного предела, соответствующего пределу прочности композита. При дальнейшем увеличении степени наполнения прочностные показатели снижались. Снижение прочностных показателей пленок наряду с увеличением скорости биоразложения при увеличении содержания крахмала – закономерный факт [63]. Оптимальным, как правило, является содержание до 30 % крахмала, при котором также достигается равномерное распределение компонентов в пленке (рис. 1.14). Как следует из данных рис. 1.14, увеличение содержания крахмала до 70 % приводит к формированию достаточно грубого рельефа поверхности.

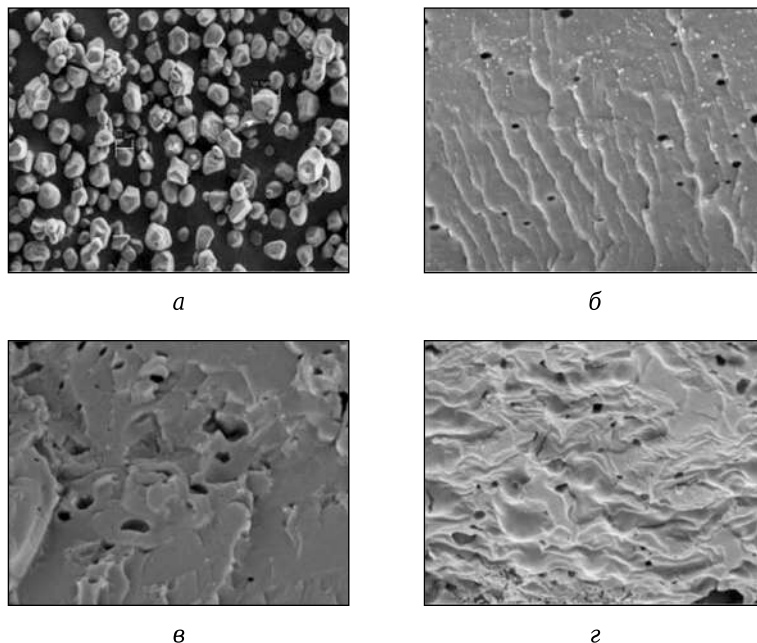


Рис. 1.14. СЭМ-изображение гранул крахмала:

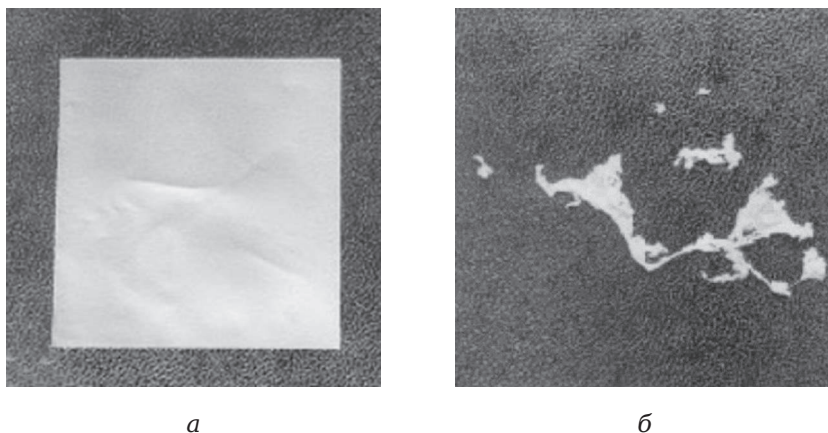
а – 0/100 (увеличение  $\times 500$ ) и пленок состава ПВС/крахмал:

б – 100/0 (увеличение  $\times 200$ ); в – 70/30 (увеличение  $\times 200$ ); г – 30/70 (увеличение  $\times 200$ ) [63]

Показано, что уменьшение размера частиц наполнителя до наноразмеров увеличивает равномерность их распределения в матрице. Так, наноразмерные кристаллы горохового крахмала по сравнению с обычным гороховым крахмалом имеют гораздо меньший размер частиц и диспергируются в матрице ПВС более равномерно, сильнее взаимодействуя с ПВС. Изучена возможность использования обоих крахмалов в качестве дешевых наполнителей и показано, что наноразмерный обладает большим потенциалом для улучшения свойств композитов на основе ПВС [64]. С 1977 г. на основе смесей крахмала с ПВС выпускаются растворимые пакеты для прачечных. Аналогичные пакеты выпускаются для упаковки пестицидов [36].

Пленки на основе крахмала и ПВС предложены в качестве биodeградируемой сельскохозяйственной пленки для мульчирования. При получении такой пленки композицию, содержащую 60–65 % крахмала, 16 % ПВС, 16–25 % глицери-

на, 1–3 % формальдегида и 2 % хлорида аммония, смешивали с водой для создания системы с 13 % содержанием твердых веществ, нагревали 1 ч при 95 °С. Затем отливали пленку из горячей смеси и сушили при 130 °С. После удаления с горячей поверхности пленку пропускали через раствор ПВС, чтобы придать ей влагостойкость. Полученные пленки имели хорошие механические показатели даже при намокании в воде. Они разрушались на воздухе через 3–4 мес. [65; 66]. На рис. 1.15 представлен внешний вид композитной пленки после теста на биодеструкцию.



*Рис. 1.15.* Внешний вид пленки на основе крахмала и ПВС до проведения теста на биодеструкцию (а) и после действия фермента, разрушающего ПВС (б) [66]

Использование композитных биоразлагаемых пленок для сельскохозяйственного мульчирования вместо недеградирующего в природных условиях полиэтилена экономически оказалось более выгодным, поскольку, например, только в США потребность в такой пленке оценивается как 28 млн кг/год. Пленка применяется для улучшения выхода и качества овощей и фруктов, таких как томаты, перцы, дыни, сладкая кукуруза. Она позволяет контролировать температуру, содержание в почве влаги, уменьшить потери питательных веществ. При этом полиэтиленовая пленка в случае ее использования не разрушается со временем, и ее утилизируют сжиганием, стоимость которого оценивается примерно в 250 долл. США за пленку, собранную с 1 га.

На начальных стадиях развития производства биоразлагаемых композиционных материалов их основное преимущество по сравнению с термопластами заключалось в том, что они удачно сочетали технологичность и высокие эксплуатационные характеристики, присущие синтетическому компоненту, со способностью к биодеструкции, обусловленной наличием в их составе природного полимера (крахмала) [67]. Крахмал в настоящее время является одним из самых многообещающих материалов для создания биоразлагаемых композитов, поскольку он составляет более 60 % сердцевины зерновых культур и сравнительно легко отделяется от других химических компонентов (волокон, белков и жиров), имеющих собственное значение в качестве продовольственных продуктов или кормов. Крахмал, являясь природным полисахаридом, имеет уникальные свой-

ства и особенности, к числу которых относятся ежегодная возобновляемость и неиссякаемость сырьевых ресурсов для его получения (картофель, кукуруза, рожь, пшеница, маниок, горох и др.), что выгодно отличает его от, например, целлюлозы, выделяемой из древесины, минимальный срок созревания которой даже для быстрорастущей древесины составляет несколько десятков лет. Однако в последние годы на обсуждение выносятся вопрос о возможном конфликте между выращиванием крахмалсодержащих растительных культур для производства пластиков и продуктов питания [68].

Композиционные материалы на основе полисахаридов гармонично сочетают свойства синтетического компонента и способность к биodeградации за счет присутствия в системе полностью биodeградируемого природного компонента. Данный подход к созданию биоразлагаемых, экологически безопасных полимерных композиционных материалов вследствие доступности возобновляемых природных полимеров и широкого разнообразия синтетических до недавнего времени являлся одним из наиболее перспективных путей решения проблемы.

Однако полученные таким способом биопластики имеют в несколько раз более высокую стоимость, чем обычные, что делает их создание не всегда экономически выгодным. В частности, стоимость биопластика оценивается от 1300 до 4000 евро за тонну при стоимости синтетических пластиков не более 40 евро за тонну [69; 70]. Предметом повышенного интереса сегодня являются новые биоразлагаемые материалы, которые могут быть получены в том числе путем смешения полисахаридов друг с другом, а также с другими природными полимерами из возобновляемого сырья. Эти продукты могут иметь перспективы применения в ряде областей. Биокompозиты, состоящие из биоразлагаемых полимеров в качестве матричных материалов и биоразлагаемых наполнителей, являются полностью биоразлагаемыми.

Смеси на основе крахмала промышленно внедрены, например, известный материал Mater-Bi производства итальянской фирмы Novomont, представленный смесями крахмала с сополимером этилена и винилового спирта [71]. Он используется для создания биоразлагаемых пленочных материалов и формуемой упаковки различных пищевых сухих продуктов, а также в качестве гранулированного материала-заполнителя тары при транспортировке хрупких предметов (стекло, аудиотехника и др.). Крахмал часто смешивают с синтетическими полимерами, полученными не из нефти, а из растительного сырья. Так, были получены композиции крахмала с полиуретаном, который был синтезирован из полиолов, произведенных из рапсового и касторового масел. Листы, содержащие до 25 % крахмала, были жесткими, непрозрачными и твердыми. Наблюдаемое в данном случае улучшение физико-механических свойств обусловлено многочисленными водородными связями между полиуретаном и крахмалом [58]. Описано смешение крахмала с полигидроксиалканоатом, который сам способен к биоразложению. Главной причиной добавления крахмала к биоразлагаемому ПГА являлось снижение общей стоимости материала, поскольку крахмал относительно недорог (0,15 долл. США за фунт кукурузного крахмала), в то время как ПГА стоит несколько долларов за фунт. Кроме того, крахмальный компонент выполняет в данном случае еще и функцию наполнителя, повышающего механическую прочность композиции [52]. Направления дальнейших исследований в этом случае связаны с поиском условий лучшего совмещения гидрофильного крахмала и гидрофобного ПГА.

Для смесей крахмала с ПГА была установлена возможность регулирования скорости биоразложения в различных средах путем изменения состава композиции. В частности, было показано, что она растет при увеличении количества крахмала главным образом за счет увеличения площади межфазной поверхности для воздействия микробов или ферментов по мере удаления более быстро-разлагаемого крахмала. При этом скорость биодеструкции была более высокой в компосте и активированном иле по сравнению с почвой и морской средой, для ПГБВ она составила 30, 20, 125 и 150 сут соответственно [72].

Известны смеси крахмала с поли-ε-капролактоном, которые используются или непосредственно, или в смеси с волокнами либо наноглинами для улучшения механических свойств [73].

Представляют интерес смеси крахмала с гидрофильными производными другого полисахарида – целлюлозы, а также с пектинами, гемицеллюлозами, получаемыми из растений, но содержащими наряду с глюкозидными звеньями остатки маннозы и эфирные группы в 2, 3 и 6 положениях атомов углерода пятичленного цикла глюкозидного звена цепи полимера.

Смеси картофельного и кукурузного крахмала с диацетатом целлюлозы, содержащие в качестве пластификатора-компатибилизатора триацетат глицерина, термопластичны и пригодны для инъекционного формования, а по свойствам напоминают полистирол, но в отличие от последнего биоразлагаемы, т. е. экологически безопасны. Имеются данные о возможности получения совместимых смесей крахмала (при малом содержании в нем амилопектина) с метилцеллюлозой, карбоксиметилцеллюлозой. Смесей крахмала с карбоксиметилцеллюлозой рассматриваются как термодинамически совместимые при содержании крахмала менее 25 % [38].

Наряду с крахмалом в качестве биоразлагаемого наполнителя используют целлюлозу, являющуюся одним из старейших и наиболее распространенных природных полимеров – возобновляемым, биосовместимым и способным к образованию производных. Целлюлозе свойственны низкая плотность, высокие модуль, прочность и жесткость, незначительная деструкция при переработке и сравнительно низкая цена. Ее смешивают как с синтетическими, так и с природными полимерами. Способы получения достаточно полно освещены в литературе [52; 74].

Обычно для получения ПКМ применяют два способа смешения компонентов: в расплавленном или размягченном состоянии и в виде растворов в общем растворителе. В конечном материале полимерные компоненты, как правило, термодинамически несовместимы, но характеризуются высокой кинетической совместимостью, что позволяет сохранять неизменными характеристики композиций в течение практически всего периода эксплуатации. К сожалению, целлюлоза имеет низкую температуру термодеструкции и растворяется в ограниченном числе растворителей [75]. Это затрудняет диспергирование целлюлозы в расплавах полимеров и требует подбора соответствующего растворителя в каждом конкретном случае, поэтому наибольший интерес вызывает получение ПКМ на основе целлюлозы путем твердофазного смешения в условиях интенсивных сдвиговых деформаций при высокой температуре. Свойства полученных продуктов в зависимости от условий смешения рассмотрены на примере смесей целлюлозы с ПЭНП и ПЭО [76].

Композиты на основе микрокристаллической целлюлозы и ПЭНП в присутствии привитого сополимера ПЭ с малеиновым ангидридом для улучшения со-



вместимости полимерных компонентов были предложены для использования в качестве упаковочных пленок с повышенной биodeградируемостью [76].

К настоящему времени получены композиты на основе смесей целлюлозы и ее производных с другими полисахаридами: хитином, хитозаном, альгинатом натрия, белком и др. [77]. Волокна на основе целлюлозы и хитина, полученные из растворов в системе ДМАА (диметилацетамид) – LiCl при различных соотношениях компонентов, предлагаются авторами как гомогенная смесь полимеров, обеспечивающая высокие механические свойства за счет равномерного распределения компонентов, подтвержденного данными электронной микроскопии. Пленки и мембраны, а также гранулы, полученные из растворов целлюлозы с хитином в NaOH с добавкой мочевины, предложены для адсорбционной очистки сточных вод. Гранулы целлюлозы с хитозаном, полученные из растворов в N-метил-морфолин-N-оксиде, морфолиноксиде, пригодны для получения адсорбентов таких металлов, как Cu, Fe, Ni. Ионообменные мембраны из растворов целлюлозы и альгината натрия в NaOH с мочевиной и в куоксае нашли применение в технологических процессах очистки воды. Из совместных растворов целлюлозы с хитозаном в ортофосфорной кислоте получены структурно-смешанные волокна, обладающие самозатухающими и антибактериальными свойствами [78]. Так, композитные волокна, содержащие целлюлозу и хитозан в отношении 70 : 30 (мас. %), характеризуются значением кислородного индекса 57 %, что почти в 2 раза выше, чем для известных самозатухающих полиэфирных волокон TreviraFR. Показано, что как в волокнах, так и в пленках, полученных из растворов целлюлозы с хитозаном в ортофосфорной кислоте, формируются ориентационно-упорядоченные структуры [79].

Многие смеси целлюлозы с природными полимерами образуют микропористые структуры и могут использоваться для получения сорбционно-активных материалов, являющихся биосорбентами для удаления тяжелых металлов, носителей для гель-хроматографии и контролируемого релиза лекарственных средств. Новые продукты из смесей целлюлозы и ее производных с природными полимерами могут быть получены в виде не только пленок и волокон, но и гелей, гелевых пластин, нетканых материалов. Эти смеси демонстрируют существенный синергетический эффект, вызванный взаимодействием компонентов, и по комплексу свойств пригодны для получения упаковочных материалов, носителей лекарственных веществ, биометрических датчиков и др. Наличие целлюлозы в составе полимерных композитов способствует их соответствию существующим требованиям к защите окружающей среды и устойчивому развитию [77].

### **1.3. ОБОБЩЕННЫЕ МЕХАНИЗМЫ И ОСОБЕННОСТИ БИОДЕСТРУКЦИИ ПРИРОДНЫХ ПОЛИМЕРОВ И ИХ РОЛЬ В ЖИЗНЕННОМ ЦИКЛЕ БИОРАЗЛАГАЕМЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ**

Несмотря на частое употребление терминов «деградация» и «деструкция» как синонимов, необходимо иметь в виду, что «деградация» (от фр. *degradation*) означает постепенное ухудшение, а «деструкция» (от лат. *destruction*) – разрушение, нарушение нормальной структуры чего-то [80]. Основные принципы разрушения полимерных материалов сводятся к происходящему во времени изменению химической структуры полимера под влиянием окружающей среды, которое



проявляется в изменении (ухудшении) его физических свойств: молекулярной массы, механической прочности, гибкости, диэлектрических характеристик, электроизоляционных свойств, цвета, целостности. В соответствии с внешними факторами деструкцию классифицируют как *фотохимическую*, происходящую под действием дневного света, поглощаемого хромофорными группами полимера, продуктами его термических и термоокислительных превращений и примесями; *окислительную* – под действием химических агентов, например кислорода воздуха; *термическую* – под действием температуры; *механическую* – под действием постоянных или переменных механических нагрузок (ветра, волн, других механических природных и техногенных сил); *биологическую* – под действием ферментов, выделяемых микроорганизмами (бактериями, грибами), организмами высших растений и животных, в том числе и человека.

Стандарты ASTM и ISO дают определение деградации как необратимого процесса, приводящего к значительным изменениям структуры материала, характеризующегося потерей свойств (целостности, молекулярной массы, структурной или механической прочности) и/или фрагментацией под воздействием внешней среды в течение определенного времени. Процесс деградации EDP (общее название для деградирующих в окружающей среде полимерных материалов и пластиков, Environmentally Degradable Polymeric Materials and Plastics) может включать две фазы: фрагментацию и минерализацию. В первой фазе (ее иногда обозначают как лаг-фазу, lag-phase) процесс сопровождается изменением физических свойств, которое выражается в обесцвечивании, охрупчивании и фрагментации. Она соответствует времени от начала теста до разложения 10 % тестируемого материала. Вторая фаза завершается полным разложением фрагментов пластика под действием энзимов, живых организмов и/или продуктов их секреции до образования  $\text{CO}_2$  или  $\text{CH}_4$ , воды и биомассы. Эта фаза по времени соответствует разложению материала на 90 %.

Полимер, как правило, считается биоразлагаемым, если вся его масса разлагается в почве или воде в течение шести месяцев. По результатам тестирования биоразлагаемые пластики в количестве не менее 90 % должны превратиться в углекислый газ, воду и гумус. Далее полученный компост просеивается через сито, ячейки которого задерживают частицы размером более 2 мм. Нормой считается, когда исходный биополимер оставляет после себя остаток не более 10 % (European standard NFEN 13432). Здесь следует отметить, что стандарты большинства европейских стран устанавливают более высокие требования к процессу деградации в сравнении с американскими и немецкими: 90 % за девяносто дней, а не 60 % за сто восемьдесят.

Ключевой задачей при создании биопластиков является сокращение времени протекания первой фазы. При получении биоразлагаемых композиционных материалов эту задачу решает введение полисахаридов в состав композиции. В качестве второго подхода рассматривается введение в EDP, например, фоточувствительных добавок, которые, распадаясь на свободные радикалы, атакуют более слабые связи в макромолекулах полимеров, что приводит к образованию низкомолекулярных продуктов. Двухфазная схема процесса деградации EDP представлена на рис. 1.16.

Как упоминалось во введении, выделяют три типа биodeградируемости. Соответственно для оценки каждого из них предложены специальные аналитические методики и условия тестирования. Как видно из данных табл. 1.3 [2], стандарты

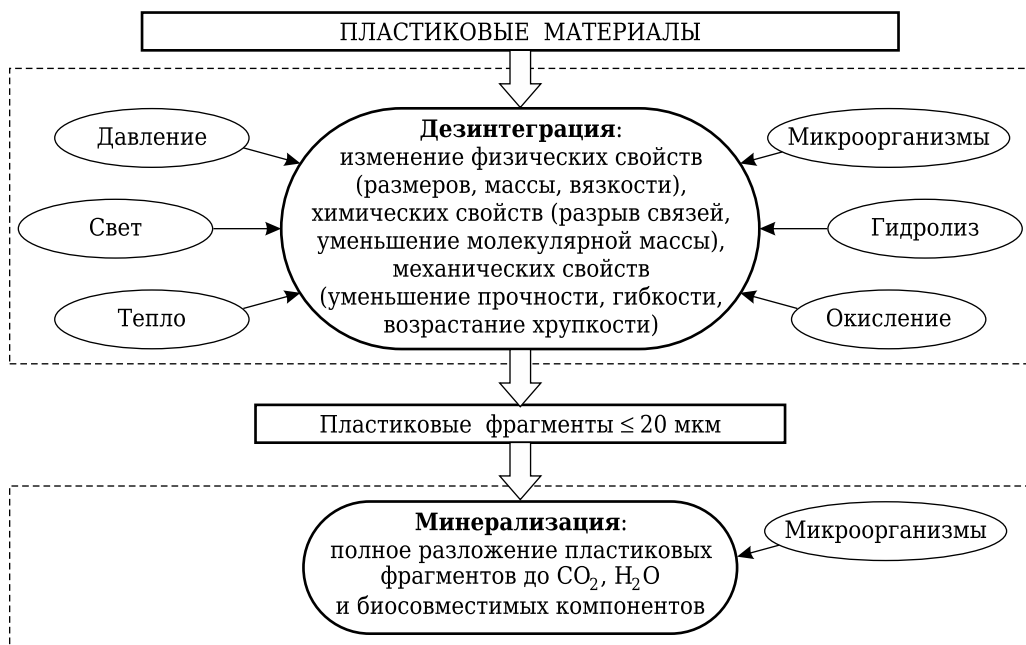


Рис. 1.16. Схема процесса деградации EDP, включающего дезинтеграцию и минерализацию [2]

Таблица 1.3

### Классификация уровня тестов для оценки биodeградируемости

Уровень тестов	Измеряемые параметры	Соответствующий ASTM и ISO стандарт
<b>Предварительные</b> Для выявления пластиков, готовых к биodeградируемости	DOC BOD CO <sub>2</sub> Inorganic carbon	D5209  ISO7827, ISO9408, ISO9439, ISO10707, ISO14593, ISO14851, ISO14852, ISO16221, ISO17556
<b>В искусственных условиях</b> Для оценки полной биodeградируемости	DOC BOD CO <sub>2</sub> <sup>14</sup> C-radiolabelling	D5338, D5988, D6002, D6340, D6400, D6776, D6691, D6954  ISO11733, ISO14592, ISO14855
<b>Дополнительные</b> Для оценки потенциальной способности к биоразлагаемости Скрининг анаэробной биodeградируемости	CO <sub>2</sub> Inorganic carbon  CO <sub>2</sub> CH <sub>4</sub> Inorganic carbon	ISO09887, ISO09888,  D5210, D5247, D5271, D5511, D5526, d6776 ISO11734

Примечание: DOC – содержание растворенного углерода;  
BOD – биологическое потребление кислорода;  
CO<sub>2</sub> – количество выделившегося CO<sub>2</sub>;  
Inorganic carbon – содержание неорганического углерода;  
<sup>14</sup>C-radiolabelling – содержание радиомеченного углерода.

для тестирования биodeградируемости классифицируются на три уровня: предварительные (Preliminary), проводимые в искусственных условиях (Simulated), и дополнительные (Complimentary). Предварительные тесты проводятся для пластиков, соответствующих типу «готовые к биodeградации» (Ready). Они не являются очень строгими и проводятся обычно в почве или водных средах в природе. Их положительный результат позволяет заключить, что продукт будет разлагаться в естественных условиях.

Следующая группа тестов, которая проводится для пластиков, соответствующих типу полной биodeградации, предполагает, в частности, оценку скорости процесса деградации, концентрации выделяемых продуктов и возможность проведения в искусственных условиях, в том числе по ускоренным методикам. Тесты, относящиеся к дополнительному типу, позволяют выявить пластики с потенциальной способностью к биоразлагаемости (Inherent). В табл. 1.3 приведены уровни тестирования и соответствующие им стандарты ASTM и ISO.

Наиболее часто тесты на биоразлагаемость полимеров и полимерных материалов проводят в жидкой фазе, в твердой фазе (в почве) и иногда в коллоидной системе, содержащей взвесь частиц почвы в сточных водах. В целях заражения полимерных материалов микроорганизмами производится их инокуляция чистыми или смешанными культурами грибов и бактерий, а также средами, имеющими большую микробную обсемененность (компосты). В качестве таких сред используются органические бытовые отходы, ил сточных вод, фекалии животных и т. д. Как правило, испытания проводятся при условиях определенной температуры, влажности, pH и т. д., что обеспечивает большую скорость биострукции материалов по сравнению с натурными испытаниями. Кроме того, исследуют биоразлагаемость материалов в условиях, приближенных к реальным, например в почве, пресной или морской воде. Главным недостатком таких тестов является их низкая воспроизводимость, особенно в случае натурных испытаний в условиях окружающей среды. Комплексные и неопределенные условия среды затрудняют оценку вклада каждого фактора в процесс биоразрушения материалов. Как правило, почвенные тесты проводятся в комплексе с экспериментами в модельных средах. Ускоренные методы термического и фотоокисления моделируют процесс окислительной деструкции материалов, происходящий в окружающей среде в течение нескольких лет.

В качестве основных групп микроорганизмов, доминирующих в почвенных образцах в процессе биodeградации исследуемых полимеров, выявлены микромицеты, актиномицеты, а также псевдомонады [81].

Помимо представленных в табл. 1.3 параметров, предложенных для оценки степени биodeградации, используют также определение количества кислорода, необходимого для биоразложения, потерю массы образца, аккумуляцию биомассы (определение скорости роста микроорганизмов), изменения механических свойств и целостности образца при действии микроорганизмов (смеси бактерий и грибов известного состава), количество  $\text{CO}_2$ , содержащего радиоактивный углерод, которое выделяется в условиях компостирования. Материалы, предназначенные для применения в медицине, оценивают на биосовместимость с живым организмом *in vitro* на клеточных культурах тканей живых организмов (например, морских свинок, мышей).

Биополимеры, которые синтезируются в природе растениями и живыми организмами, в частности белки и полисахариды, способны к каталитическому

разложению под действием высокоэффективных биологических катализаторов – ферментов, которые продуцируются микроорганизмами. Некоторые из этих ферментов, ответственные за быстрое и избирательное разрушение природных органических веществ, могут разрушать и синтетические полимеры, в состав молекул которых входят соответствующие функциональные группы. К числу синтетических полимеров, которые наиболее легко подвергаются биоразложению, относятся гетероцепные полимеры, содержащие фрагменты  $-O-CO-$ ,  $-NH-CO-$ ,  $-O-$  и др., например полиамиды, сложные полиэфиры. Схема происходящих при этом процессов представлена на рис. 1.17 [67].

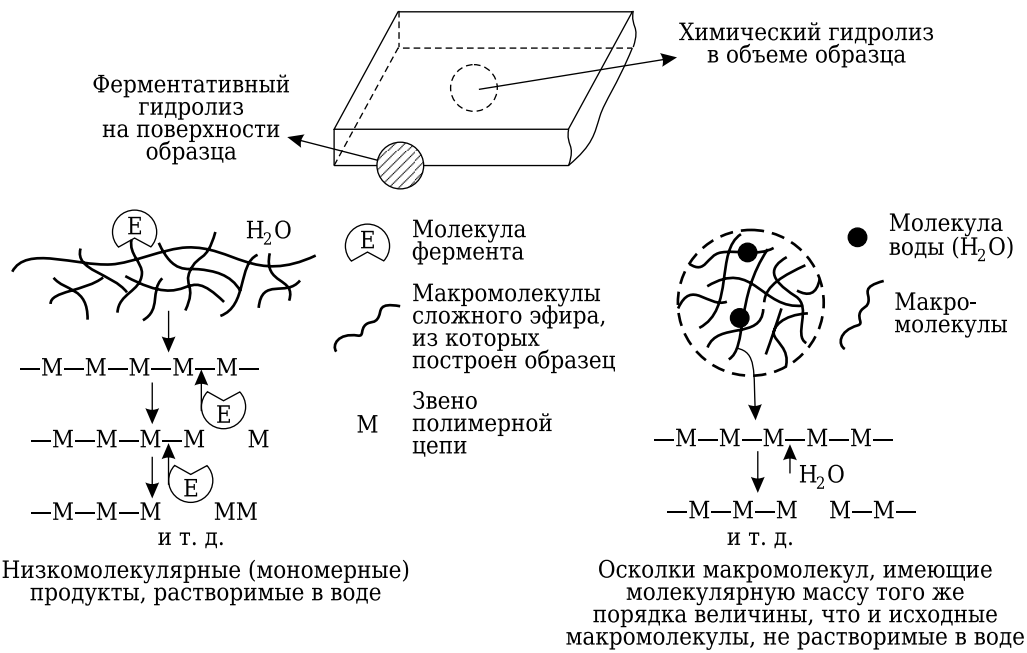
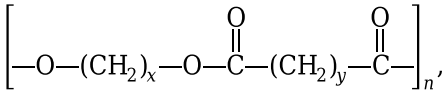


Рис. 1.17. Схема процессов химического и ферментативного гидролиза в образце полиэфира [67]

Как следует из данных рис. 1.17, фрагментация макромолекулярной цепи происходит под действием ферментов и молекул воды. Ферментативный гидролиз локализуется главным образом на поверхности образца полимерного материала, поскольку диффузия макромолекул фермента, имеющего белковую природу, внутрь образца затруднена вследствие большой длины цепи макромолекулы белка. В результате такого гидролиза образуются олигомерные молекулы, растворимые в воде и диффундирующие в окружающее пространство:

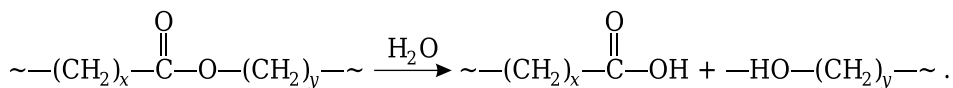


где, возможно,  $x = 2, y = 2$ ;  $x = 2, y = 7$ ;  $x = 10, y = 1$ ;  $x = 6, y = 8$ ;  $n = 100$ .

Одновременно в объеме образца протекает гидролитическое расщепление макромолекул полимера под действием молекул воды (химический гидролиз), способных вследствие малого размера проникать внутрь образца. Процессы ги-

дролита носят статистический характер, поскольку разрыв связей возможен в любом месте полимерной цепи с равной вероятностью. Как правило, в результате химического разложения образуются фрагменты цепей, имеющие степень полимеризации того же порядка, что и исходные макромолекулы. Эти продукты гидролиза не способны растворяться в воде. Их образование приводит к ухудшению механических свойств образца вследствие уменьшения молекулярной массы полимера.

В обоих случаях происходит разрыв сложноэфирной связи полимерной цепи:



В том случае, если в полимерной цепи отсутствуют «слабые» связи, аналогичные полиэфирной, то для разрушения в природной среде необходимо предварительно подвергнуть полимер деструкции для превращения макромолекул в олигомеры со степенью полимеризации меньше 20, поскольку такие молекулы уже могут быть разрушены микроорганизмами. Так, например, если полиэтилен со степенью полимеризации больше 1000 фрагментировать до 20, то дальнейшая фрагментация станет возможной под действием определенной группы, насчитывающей более 100 разновидностей микроорганизмов, обитающих в природной среде, в данном случае в почве. Согласно результатам исследований [82; 83] микроорганизмы способны ассимилировать парафины с молекулярной массой менее 600.

Иногда для облегчения ферментативного гидролиза в цепь полимера, в частности полиэтилена, специально вводят такие слабые связи, которые способны разрушаться под действием ультрафиолетовой составляющей солнечного света в присутствии кислорода и влаги. На рис. 1.18 приведена схема синтеза модифицированного полимера и его химического разрушения.

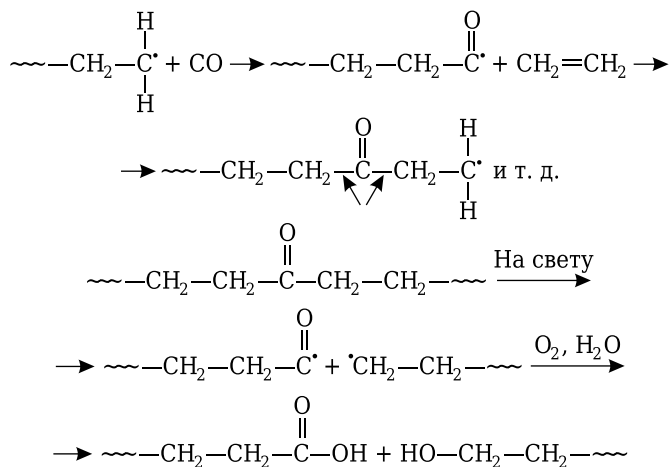


Рис. 1.18. Химическая модификация и деструкция полиэтилена [84]

Образующиеся фрагменты макромолекулярной цепи далее способны подвергаться биоразрушению под действием ферментов в соответствии с рис. 1.19.

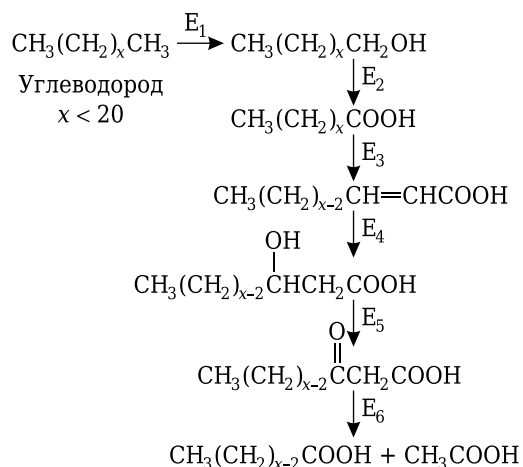


Рис. 1.19. Ферментативное расщепление углеводорода

Процесс биodeградации в литературе рассматривается как состоящий из трех стадий: биоповреждение (биологическое повреждение), биофрагментация (деполимеризация) и ассимиляция (усвоение) [84]. Причем биodeградация считается неполной, если в конечном итоге не реализованы все три стадии. В качестве стадии биоповреждения рассматривается вызываемое биологическим фактором разрушение материала на мельчайшие фрагменты. Под биологическим фактором подразумевают сообщества микроорганизмов, другие биодеструктурирующие организмы и/или абиотические факторы.

Микроорганизмы, принимающие участие в биоповреждении, разнообразны: бактерии, простейшие, водоросли, грибы, лишайники. Основными возбудителями микробиологических повреждений считаются микромицеты – грибы микроскопических размеров. Объектами их воздействия могут быть разные по химическому составу и свойствам вещества [85; 86]. Во многих работах грибы исследуются как основные биодеструкторы пластиков на основе полиолефинов, которые относятся к категории наиболее биостойких, потому что эти микроорганизмы продуцируют ферменты и внеклеточные полимеры, такие как полисахариды, способствующие биообрастанию полимерной поверхности грибными гифами (наиболее характерными морфологическими структурами) и проникновению микромицетов внутрь образца [87]. Грибы, активные в процессе биodeградации, представлены такими родами, как *Sporotrichum*, *Talaromyces*, *Phanerochaete*, *Ganoderma*, *Thermoascus*, *Thielavia*, *Paecilomyces*, *Thermomyces*, *Geotrichum*, *Cladosporium*, *Phlebia*, *Trametes*, *Candida*, *Penicillium*, *Chaetomium* и *Aerobasidium* [88; 89].

К бактериям, способным осуществлять процесс биodeградации, относятся такие виды, как *Interalia*, *Bacillus* (способны продуцировать толстостенные эндоспоры, устойчивые к действию температуры, радиации и химической дезинфекции), *Pseudomonas*, *Klebsiella*, *Actinomycetes*, *Nocardia*, *Streptomyces*, *Thermoactinomycetes*, *Micromonospora*, *Mycobacterium*, *Rhodococcus*, *Flavobacterium*, *Comamonas*, *Escherichia*, *Azotobacter* и *Alcaligenes* (некоторые из них способны аккумулировать полимер в количестве 90 % от их сухой массы) [90; 91].



Первая стадия биоповреждения полимерного материала начинается с адсорбции микроорганизмов на его поверхности. Эти микроорганизмы на поверхности полимерного материала образуют слой с определенной структурой, так называемую «биопленку» (рис. 1.20), которая и вызывает разрушение материала. Микроорганизмы выделяют секрет, подобный клею, состоящий из полисахаридов и протеинов. Действие пленки зависит от ее адгезии к поверхности.

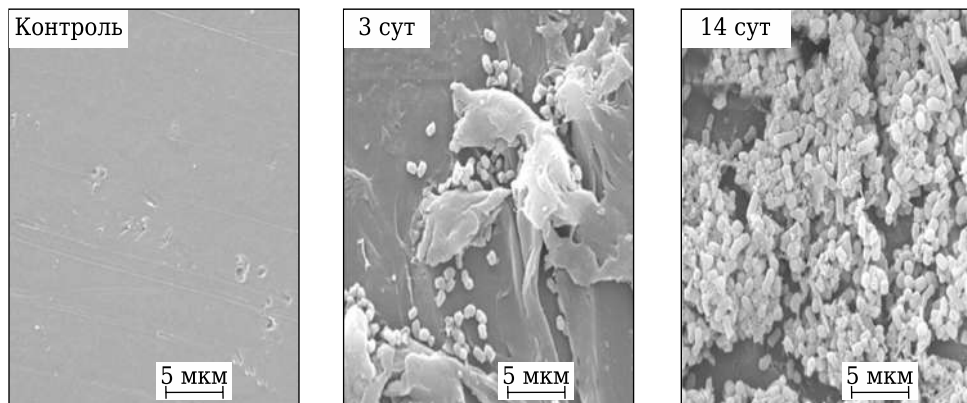


Рис. 1.20. СЭМ-изображение биопленки, образованной *Rhodococcus ruber* C208 на поверхности ПЭ-образца, окисленного под действием УФ-излучения [92]

Именно образовавшиеся полимеры играют роль поверхностно-активных веществ, обеспечивающих адгезию между гидрофобной и гидрофильной фазами. Было установлено, что чем гидрофильнее полимер, тем лучше удерживается биопленка на его поверхности. Образование биопленки возможно в том числе и на полимерах, которые считаются не подверженными биodeградации: ПУ, ПВХ и т. п. Однако для образования биопленки в этом случае необходимо действие сопутствующих факторов: наличие поллютантов, катионов металлов, например меди, железа, марганца, и присутствие дополнительных ферментов типа липаз, эстераз, уреаз и протеаз.

На стадии деполимеризации образуются олигомеры, димеры и мономеры под действием продуцируемых микроорганизмами каталитических агентов: энзимов или свободных радикалов. Энзиматический гидролиз протекает под действием оксиредуктаз и гидролаз. Далее некоторые образовавшиеся молекулы, в том числе линейные и разветвленные жирные кислоты, молочная и янтарная кислоты, соли, водород и диоксид углерода, распознаются рецепторами микробных клеток и проходят через плазматические мембраны. Другие молекулы остаются во внеклеточном пространстве и могут подвергаться дальнейшим превращениям. Попавшие в клетку молекулы в цитоплазме могут включаться в процессы метаболизма, в результате чего осуществляется производство энергии, электронов и химических элементов (углерод, азот, кислород, фосфор, сера и т. д.). Ассимиляция представляет собой уникальное явление интеграции атомов из фрагментов полимерного материала в микробную клетку [93], позволяет микроорганизмам расти и размножаться с образованием многочисленных первичных и вторичных метаболитов, которые хранятся в везикулах. На стадии ассимиляции одновременно образуется новая биомасса. Простые продукты метаболизма,

такие как  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , а также различные соли выходят в окружающую среду. Этот процесс называется «минерализацией» [94].

Термин «биодеструкция» предполагает, что определяющим фактором является биологический. Однако при разрушении полимерных материалов синергетически действуют как биотические, так и абиотические факторы. В общем виде схема процесса деструкции полимера в аэробных и анаэробных условиях представлена на рис. 1.21.

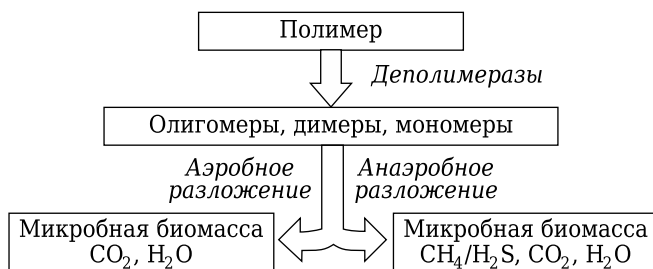


Рис. 1.21. Схема процесса деструкции полимера в аэробных и анаэробных условиях [94]

Для осуществления биодеструкции синтетических полимерных материалов помимо химической модификации используют физико-химическую модификацию посредством получения композита на основе синтетического полимера и природного полимера, способного к биоразложению. Введение наряду с синтетическими полимерами в композиционный биоматериал полисахаридов (крахмал, целлюлоза и ее производные, хитозан, белки и др.) является именно таким приемом, который позволяет обеспечить биоразложение материала без его химической модификации. При этом, несмотря на то что сегодня такие материалы считают полностью биоразлагаемыми, исследования и производство композиционных материалов, полученных добавлением к синтетическим полимерам крахмала и других полисахаридов, продолжаются [95]. Схема биоразложения таких композитов представлена на рис. 1.22.

В некоторых случаях для придания композиционным материалам более широкой гаммы свойств в качестве биодеструктирующей добавки используют не один, а несколько полисахаридов [96]. Например, к полиэтилену добавляют наряду с крахмалом каррагинан.

В данном случае полисахариды играют роль добавок (аддитивов) для биоразложения, которые, как правило, вводят в полимер на стадии экструзии. Проблема добавок такого типа заключается в том, что они не должны разрушать полимер в период его полезной эксплуатации (в том числе на свету при длительном использовании). Фактически они должны начать работать с того момента, как материал окажется в природной среде. Сроки биоразложения традиционных пластиков составляют от девяти месяцев до пяти и более лет.

Свойства биоразлагаемых пластиков разнообразны и определяют преимущественные направления их использования. Важнейший эксплуатационный параметр всех пластиков – температура эксплуатации. До этой температуры пластик обладает такими механическими и реологическими характеристиками, которые позволяют эксплуатировать изделие в требуемом режиме. Биоразлагаемые ма-

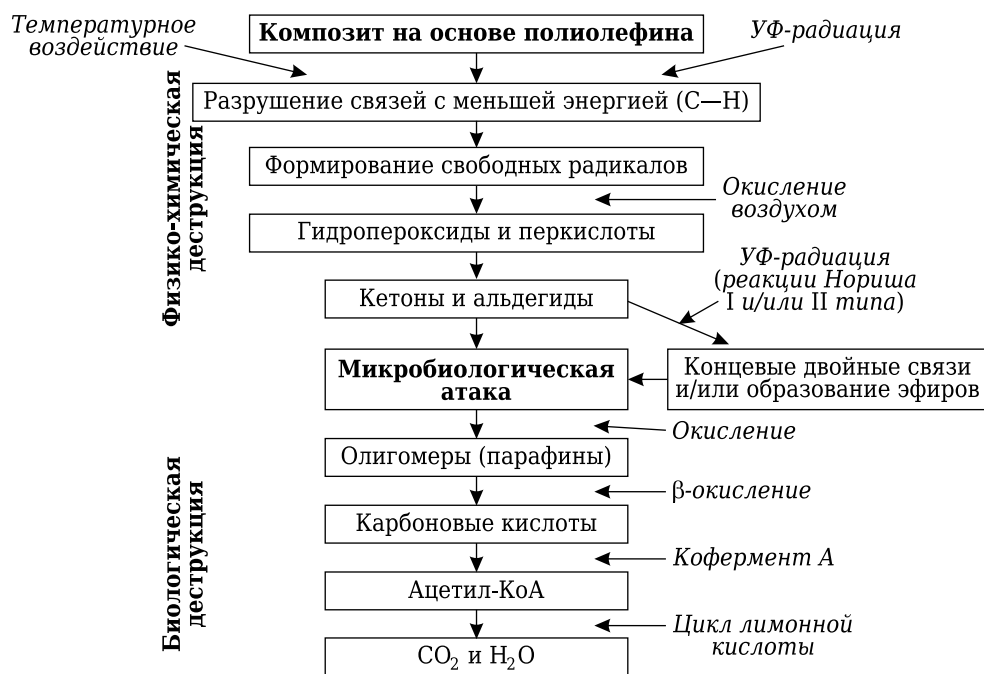


Рис. 1.22. Схема биodeградации композиционных материалов на основе полиолефинов и полисахаридов

териалы по этому показателю проигрывают традиционным полимерным материалам. Кроме того, традиционные полимеры имеют более низкий показатель текучести расплава, что позволяет получать из них более тонкие пленки.

Биоразлагаемость композитов зависит как от свойств полимера (полимеров) матрицы, так и от свойств полимера (полимеров) наполнителя. Несмотря на ведущую роль наполнителя, характеристики полимерной матрицы: химический состав, фазовый состав и структура – также оказывают влияние на способность композита разлагаться и ассимилироваться микроорганизмами. В частности, для смесей ПЭ и ПП было установлено, что способность к биодеструкции возрастает с уменьшением молекулярной массы, увеличением разветвленности цепи полиолефина и уменьшением степени кристалличности [61].

К числу основных характеристик, оцениваемых для полимера-матрицы, относятся полидисперсность, фазовая структура (степень кристалличности, совершенство кристаллитов, а также молекулярная динамика в аморфных областях); физико-химические свойства (вязкость расплава, плотность, способность к водопоглощению, гидрофильность поверхности и способность к окислительной деструкции); деформационно-прочностные свойства (прочность, модуль упругости и относительное удлинение при растяжении).

Важнейшими характеристиками полимера-наполнителя являются его химическая структура, количество, а также форма и размер частиц. Критическое содержание наполнителя, которое позволяет сохранять механические свойства композиции и удерживать наполнитель в полимерной матрице, составляет 60–65 %. Для указанных составов композиции частицы наполнителя плотно упакованы в малом количестве аморфной фазы полимеров с образованием агломе-

рированных скоплений частиц в образце, что способствует их доступности для биodeградирующих агентов.

Для гибридных полимерных композитов на основе крупнотоннажных синтетических полимеров и биоразрушаемых наполнителей при воздействии почвенных микроорганизмов имеют место следующие повторяющиеся этапы: поверхностная биокоррозия, образование более пористой структуры, внутренняя биокоррозия (за счет адгезионного закрепления микромицетов на внутренних неровностях), распространение эрозии, фрагментация [97].

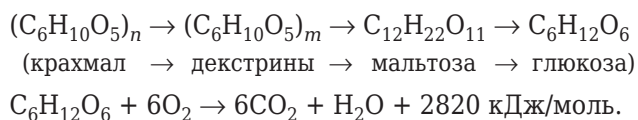
Наличие наполнителя приводит к существованию большой поверхности контакта с полимерной матрицей, через которую могут проникать в полимер деструктурирующие агенты [98]. Таким образом, добавка полисахарида выступает в роли инициатора не только биологической деструкции, но и окислительной. Кроме того, природные наполнители, будучи гидрофильными и легко ассимилируемыми микроорганизмами, способствуют увеличению адгезии микроорганизмов к поверхности полиолефинов [99; 100], в результате чего происходит ускоренное прикрепление микроорганизмов к поверхности композиционного материала с последующим биообрастанием. Свободные радикалы, образующиеся в процессе деструкции наполнителей, инициируют деструкцию полиолефиновой матрицы.

Как правило, гидрофильность поверхности определяется значением краевого угла смачивания материала водой. Одним из факторов, определяющих низкую способность полиолефинов к биodeградации, является их низкая способность к поглощению воды, необходимой для развития микроорганизмов. Согласно работе [61] наполненные полиолефины обладают более высокими значениями краевого угла, т. е. их поверхность лучше смачивается водой.

В работе [101] сопоставлялись кинетические кривые роста биомассы микромицетов на поверхности различных полимеров. Было обнаружено, что самый высокий показатель биоразлагаемости у природного полимера – целлюлозы, ниже – у синтетических полимеров, мономерное звено которых содержит кислород (полиметилметакрилат и полиэтилентерефталат), а самой низкой биоразлагаемостью обладают карбоцепные синтетические полимеры (полиэтилен и политетрафторэтилен). Авторы работы показали взаимосвязь кинетических параметров процесса биодеструкции с гидрофильностью: чем более гидрофильный материал, тем выше адгезия к нему микромицетов. Так, например, биостойкость гидрофильного целлофана составляет  $0,5 \times 10^6$  (с · см<sup>2</sup>)/(дин · мкг), а биостойкость гидрофобного полиэтилена равна  $0,4 \times 10^{11}$  (с · см<sup>2</sup>)/(дин · мкг), т. е. разница по биостойкости между целлофаном и полиэтиленом составляет 5 порядков.

В целях повышения гидрофильности полиолефинов за счет формирования на поверхности материала карбонильных групп, а также уменьшения поверхностной энергии было предложено использовать предварительное окисление материала под действием высоких температур [102] или УФ-излучения [103]. Для ускорения процесса окисления полиолефинов в их состав вводят небольшую добавку (1–2 %) солей переходных металлов, действующих как катализатор фотоокислительной деструкции.

Установлено, что биодеструкция крахмалонаполненных материалов – результат диффузии воды, изменения удельной поверхности материала за счет газообразования, адсорбции микроорганизмов на поверхности и ферментативного гидролиза материалов [55]. Данные процессы приводят к высвобождению энергии и в общем виде могут быть представлены следующим образом:



Предложены два механизма биodeградации композиций полимера с крахмалом. Первый возможный механизм заключается в том, что во влажной среде крахмал набухает, при этом его частицы значительно увеличиваются в размерах и механически разрывают высокомолекулярную цепочку на олигомерные молекулы, т. е. вызывают механодеструкцию макромолекул полимеров. Бактерии и грибки, используя крахмал в качестве питательной среды, ассимилируют образующиеся олигомерные молекулы. Сущность второго механизма биodeградации композиционных материалов, содержащих крахмал, предполагает, что под действием света, ионизирующих излучений или микрофлоры почвы сам крахмал может подвергаться деструкции, распадаясь при этом на макро- и низкомолекулярные радикалы. При дальнейшем биоразложении эти радикалы распадаются на лактон, кислоту, формиат, альдегид и виниловый эфир, которые, в свою очередь, расщепляются на безвредные для окружающей среды вещества [104; 105]. При этом отмечается, что при разложении материала в почве на начальном этапе на его поверхности доминируют бактерии, потребляющие легкодоступные питательные вещества. По мере истощения легкодоступного субстрата в исследуемой среде преобладают микроскопические грибы (микромикеты, актиномицеты), способные активно продуцировать экзоферменты, в том числе амилазу, и потреблять биодоступные компоненты полимерных композиций [106].

Мощность ферментных систем микроскопических грибов, их разнообразие и лабильность позволяют этой группе живых организмов использовать в качестве источников питания различные полимеры как природного, так и синтетического происхождения. Ферменты играют роль катализаторов, облегчающих распад главной цепи полимера. В ходе эволюции возникли специфические ферменты, избирательно разрушающие природные высокомолекулярные соединения, например, целлюлазы для целлюлозы, амилазы для крахмала [107] и т. п. Плесневые грибы вызывают химическое (при помощи метаболитов) и механическое (обрастание, прорастание гиф мицелия в толщу материала) повреждение материалов. Основными химическими продуктами метаболизма грибов, вызывающими повреждения синтетических полимерных материалов путем химической деструкции (гидролиз, окисление и пр.) макромолекул полимеров или низкомолекулярных компонентов (наполнители, пластификаторы и пр.), являются внеклеточные ферменты и органические кислоты. Микромикеты на поверхности синтетических полимеров и композиционных материалов иммобилизуются хаотично. Адгезионно закрепившись на поверхности, грибы формируют вокруг себя микросферу, специфичную для каждой пары полимер – микроорганизм. Избирательность действия грибов на материалы может быть связана с физиолого-биохимическими особенностями данных грибов: наличием у них комплексов агрессивных метаболитов, способных поражать полимер, подвергнутый действию факторов старения, а также химическим строением самого полимера, его физической структурой, видом наполнителей и других добавок [108; 109]. Биоповреждение материалов происходит за счет деструкции как основной цепи, боковых групп, так и добавок, присутствующих в полимерах, например пластификаторов. При этом сроки биоразложения можно регулировать путем введения различных модификаторов [110].

Влияние химической природы наполнителя на рост мицелия плесневых грибов на поверхности композиционных материалов на основе ПЭНП иллюстрируют данные рис. 1.23, где представлена характеристика интенсивности роста.

Как следует из данных рис. 1.23 [61], отмечается разница в интенсивности развития микромицетов на поверхности материалов в зависимости от вида наполнителя, что согласуется с результатами оценки биообращения исходных наполнителей. Так, композиционные материалы с наполнением целлюлозой содержат питательные вещества, которые обеспечивают малое развитие плесневых грибов с обрастанием менее 20 % поверхности материала (1–1,5 балла). Наполнение ПЭНП крахмалом также способствует незначительному увеличению биоповреждаемости материалов по сравнению с чистым ПЭНП (1,5–2,5 балла в зависимости от культуры). В то же время наличие в ПЭНП-матрице добавок льна, пшеницы, древесной муки, пера способствует более интенсивному развитию мицелия плесневых грибов (2,5–5,0 балла в зависимости от культуры).

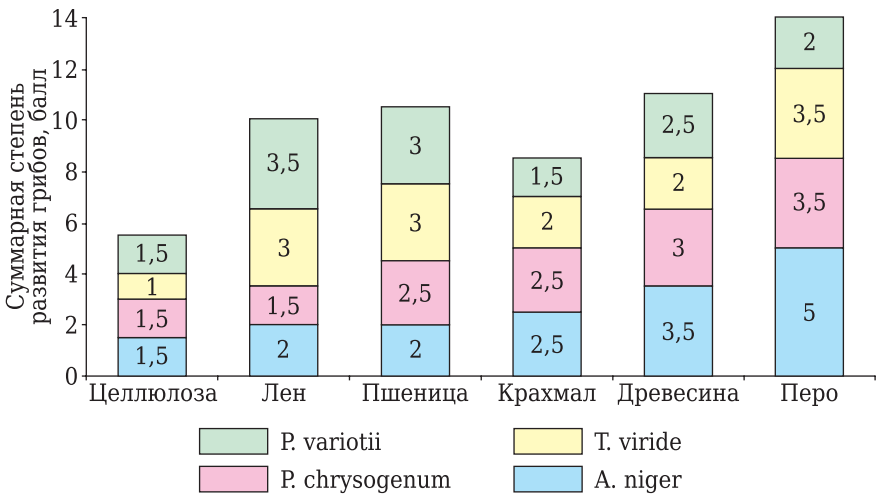


Рис. 1.23. Зависимость суммарной степени развития плесневых грибов от природы наполнителя в образцах материалов ПЭНП/наполнитель = 70/30

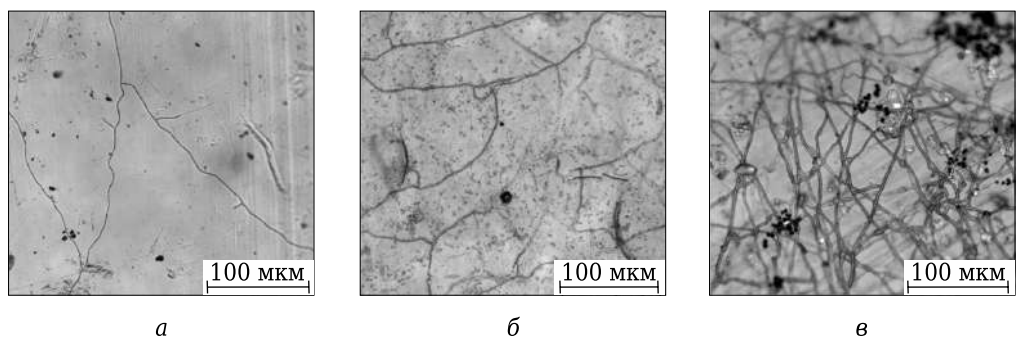


Рис. 1.24. Микрофотографии образцов ПЭНП (а), ПЭНП/целлюлоза (б), ПЭНП/лен (в) спустя более 80 сут после инокуляции суспензий спор культуры *Aspergillus niger* [61]



На рис. 1.24 представлены микрофотографии, иллюстрирующие развитие плесневых грибов в образцах ПЭНП с целлюлозой и льном в качестве наполнителя.

Способность полимерных материалов разлагаться под действием микроорганизмов зависит от их химических и физических свойств. Для любого вида полимеров биологическое разложение протекает в два этапа: 1) под действием химических, биохимических и иных агентов происходит разрушение кристаллической или аморфной макромолекулярной структуры, которое иногда протекает вплоть до образования мономеров; 2) происходит усвоение остатков макромолекул биологическими организмами (бактерии, грибы и т. д.), разрушающими вещество до воды, углекислого газа, метана и др.

Рассматривая механизм биodeградации полимерных *крахмалонаполненных композитов* под действием микроорганизмов, можно выделить следующие основные стадии:

1. Первоначальное образование микротрещин и последующее разрушение изделий на фрагменты. Механизм этих процессов основан на фотодеструкции компонентов системы под воздействием ультрафиолетового излучения с образованием радикалов, которые, в свою очередь, активируют фотоокислительные процессы в полимерных материалах.

2. Крупные и мелкие фрагменты изделия при попадании в почву подвергаются интенсивному воздействию микроорганизмов. Образованию колоний микроскопических грибов способствует биокомпонент, входящий в состав композита – крахмал. В процессе обрастания его фрагментов почвенными микроорганизмами происходят деструкция и существенное падение прочности материала. Микробные ферменты и метаболиты вместе с водой и химическими компонентами почвы вызывают дальнейшую биодеструкцию остатков изделия.

3. Под действием ферментативных систем, имеющихся в живых микроорганизмах, находящихся в почве, полимерные фрагменты вовлекаются в гидролитические и окислительно-восстановительные реакции, в результате которых происходит образование новых свободных радикалов. Благодаря им интенсивно разрушаются макромолекулы синтетического полимера, в результате чего существенно понижается его молекулярная масса.

4. Фрагменты синтетического полимера с пониженной до 5000 и менее молекулярной массой могут усваиваться некоторыми почвенными микроорганизмами с выделением  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и других соединений, являющихся, в свою очередь, питательной средой для микрофлоры почвы [110].

Как уже упоминалось, биодеструкцию крахмала обеспечивает энзим амилаза, который воздействует на  $\alpha$ -[1 $\rightarrow$ 4]-глюкопиранозную цепь. Его продуцируют многие бактерии, из которых чаще используются *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis*, *Bacillus amyloliquefaciens*, а также грибы, например *Aspergillus*, *Candida*, *Neurospora* и др. Микробные амилазы обычно содержат три типа амилаз:  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -амилазу. Начальная стадия деструкции, локализация которой носит случайный характер, – расщепление цепи на более мелкие фрагменты. Этот процесс проявляется в уменьшении вязкости растворов крахмала и называется «ликвидация» [111]. Конечная стадия процесса деструкции – сахарификация (образование сахаров, осахаривание), которая завершается образованием моно-, ди- и трисахаридов.

Рисунок 1.25 показывает влияние концентрации амилазы на степень деструкции.



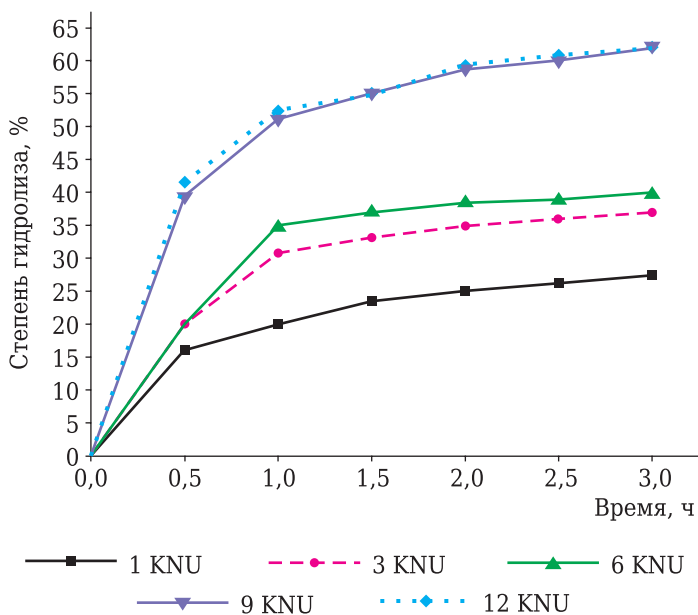


Рис. 1.25. Влияние концентрации  $\alpha$ -амилазы, выраженной в единицах активности KNU, на степень гидролиза маисового крахмала в зависимости от времени при pH 7,0 и 70 °C [112]

Из данных рис. 1.25 следует, что независимо от концентрации  $\alpha$ -амилазы при ее изменении в пределах от 1 до 12 единиц активности KNU (Kilo Novo  $\alpha$ -amylase units: одна единица активности  $\alpha$ -амилазы соответствует декстринизации 5,26 г крахмала в час) с течением времени степень гидролиза увеличивается и достигает определенного предела. При этом, начиная с определенной концентрации энзима, которая для исследованной 20 % суспензии маисового крахмала составила 9,0 KNU, степень гидролиза уже не зависит от концентрации энзима. Степень гидролиза уменьшается с ростом содержания в крахмале амилопектина. Было

также показано, что чем больше содержание в крахмале амилопектина, тем меньше степень гидролиза. Вид гранулы крахмала после воздействия глюкоамилазы представлен на рис. 1.26.

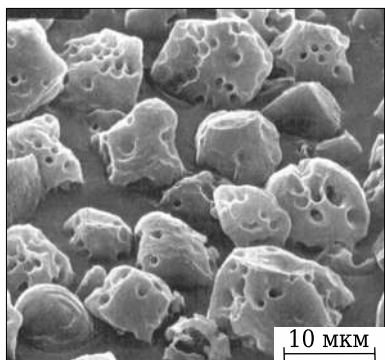


Рис. 1.26. Гранулы крахмала после воздействия глюкоамилазы [36]

Амилолитические энзимы расщепляют гликозидные связи крахмала с образованием более низкомолекулярных полимеров, олигомеров, глюкозы и мальтозы как конечных продуктов. Наиболее часто встречающаяся  $\alpha$ -амилаза способна атаковать цепь крахмала в любом месте, кроме  $\alpha$ -1,6-разветвляющих связей, т. е. она является эндогликозидазой, содержится в растениях, бактериях, животных и грибах.  $\beta$ -Амилаза присутствует только в растениях, и под ее влиянием от молекулы крахмала отщепляются  $\beta$ -мальтозные единицы. Она действует по экзо-

типу и кроме  $\beta$ -мальтозы производит также низкомолекулярный декстрин. Амилоглюкозидаза, или  $\gamma$ -амилаза, встречается только в организме животных и найдена в микроорганизмах. Поскольку этот фермент способен расщеплять боковые цепи, то в качестве конечного продукта образует глюкозу. Для  $\beta$ -амилолиза предложено несколько вариантов механизма действия фермента: одноцепной, полицепной и механизм повторяющихся атак. Схема предположительного механизма действия  $\alpha$ -амилазы представлена на рис. 1.27. В работе [113] дается объяснение различия кислотного и ферментативного гидролиза, которое сводится к тому, что в случае ферментативического гидролиза образуется комплекс фермент-субстрат, обладающий достаточно продолжительным временем жизни в отличие от короткоживущего комплекса субстрата с протоном и меньшим числом степеней свободы в растворе.

Образование комплекса фермент-субстрат в случае  $\beta$ -амилазы изображено на рис. 1.28 и представляет собой процесс их электростатического взаимодействия за счет притяжения слабых вследствие гидратации положительных зарядов цепи полимера-субстрата и слабого отрицательного заряда фермента. При сбли-

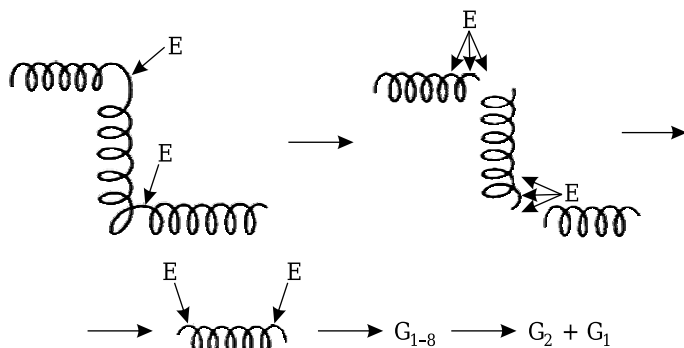


Рис. 1.27. Схема предположительного механизма действия  $\alpha$ -амилазы

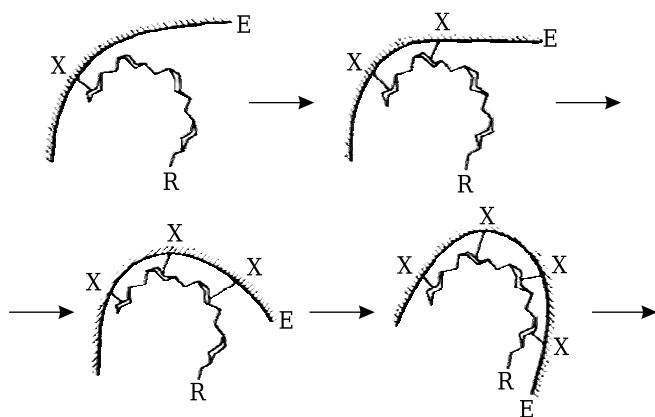
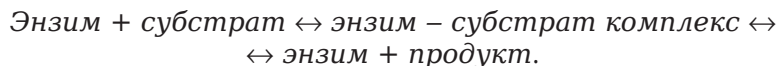


Рис. 1.28. Схема поэтапной атаки макромолекулы полимерного субстрата эндоактивным ферментом и образования комплекса фермент-субстрат

жении на определенное расстояние происходит дегидратация, и группы взаимодействуют непосредственно. Далее процесс индуцированной сборки продолжается и образуется все большее число водородных связей, а затем деформация и разрыв гликозидных связей субстрата.

Фактически энзимы – это катализаторы, которые производятся живыми клетками. Это термолabileльные водорастворимые белковые молекулы с молекулярной массой от 20 000 до 500 000. Схему действия энзима можно представить следующим образом:



Механизм действия ферментов может носить эндо- или экзохарактер, что определяется местом прикрепления молекулы фермента к полимерной цепи. В случае эндоприкрепления цепь рвется на крупные отрезки, размер которых постепенно сокращается (рис. 1.29). Олигомеры, имеющие малую молекулярную массу, уже способны участвовать в метаболизме.

В случае экзоприкрепления атака фермента направлена на конец цепи и может идти одновременно с двух концов цепи, сопровождаясь выделением низкомолекулярного вещества. Концевые гидроксильные группы под влиянием

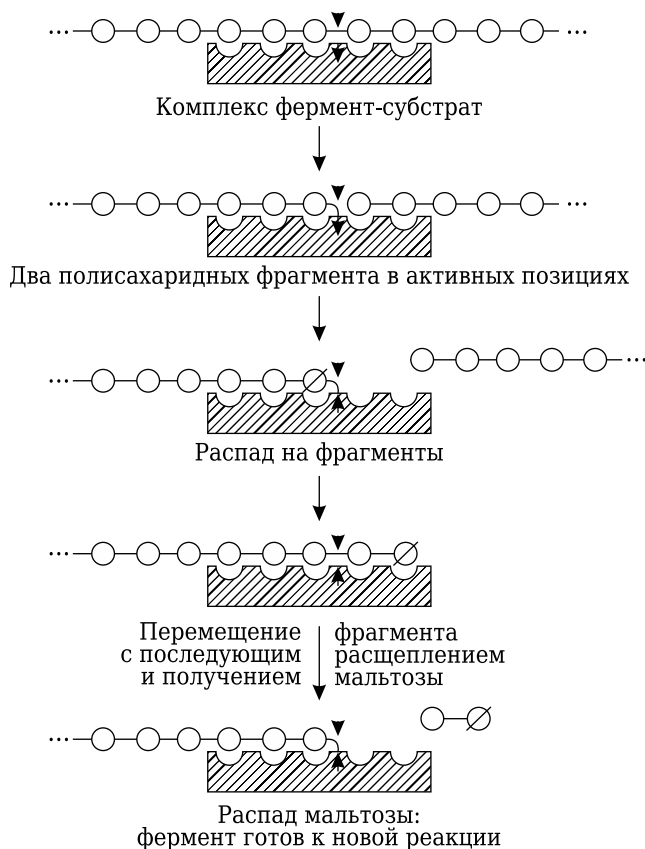


Рис. 1.29. Схема деструктирующего действия фермента

ферментов окисляются с образованием воды, а концевая карбоксильная группа реагирует медленнее, но в конечном итоге образует углекислый газ и воду.

Результаты испытаний полимерных композиций из крахмала и полиметилметакрилата по сравнению с индивидуальными компонентами показали, что картофельный крахмал утилизируется практически всеми культурами микроскопических грибов, за исключением *Fusarium moniliforme*, а полиметилметакрилат весьма устойчив к действию микромицетов, за исключением *Aspergillus amstelodami*. В то же время для полимерных композиций из полиметилметакрилата и крахмала было выявлено два высокоэффективных типа грибов-деструкторов: *Aspergillus oryzae* и *Paecilomyces variotii*, для которых степень деструкции была оценена в 4–5 баллов [114].

Целлюлоза в природе разрушается внеклеточными гидролитическими энзимами (целлюлазами), которые продуцируются бактериями и грибами. Доступность для фермента коррелирует с пористостью целлюлозного материала. Физический предел для действия фермента составляет величина пор 40–50 ангстрем. Полный гидролиз требует мультиэнзимной системы (коктейля), разрушающей целлюлозу до целлобиозы и глюкозы. Эта система состоит из эндо-[1→4]-β-D-глюканазы, атакующей цепь случайным образом и более активной по отношению к аморфной целлюлозе, экзо-[1→4]-β-D-глюканазы, отщепляющей целлобиозные единицы главным образом от конца цепи и преимущественно разрушающей кристаллическую целлюлозу и β-глюкозидазы, действующей на целлобиозу с образованием двух молекул глюкозы. Грибы и большинство анаэробных бактерий производят целлюлазы как отдельные разновидности, в то время как определенные микробы продуцируют мультифункциональные и мультиэнзимные комплексы, называемые «целлулосомами» [115].

Известно, что полноценный комплекс целлюлаз состоит из четырех типов ферментов: эндо-[1→4]-β-глюканазы (КФ 3.2.1.4.0), экзо-[1→4]-β-глюканазы или целлобиогидралазы (КФ 3.2.1.91), экзо-[1→4]-β-D-глюкозидазы (КФ 3.2.1.74), целлобиазы или β-глюкозидазы (КФ 3.2.1.21). Кроме того, одновременно могут существовать множественные формы данных ферментов, отличающиеся адсорбционной способностью по отношению к целлюлозе. Адсорбционная способность зависит от наличия в молекуле энзима помимо каталитического домена еще так называемого «целлюлозосвязывающего домена» (ЦСД), иногда упоминаемого как «углеводсвязывающий модуль» [116]. В случае отсутствия ЦСД эндоглюканазы первыми атакуют макромолекулы в аморфных областях микрофибрилл. Эндоглюканазы, содержащие ЦСД, имеют доступ к макромолекулам в более упорядоченных областях. Затем в действие вступают экзоцеллобиогидралазы, расщепляющие макромолекулу целлюлозы до сахаров.

Некоторые грибы также продуцируют ферменты, которые катализируют реакцию окисления целлюлозной цепи или более коротких цепочек олигомеров. Обычно разрывается связь C2–C3 с образованием альдегид-целлюлозы, которая очень реакционноспособна по отношению к воде и реагирует с водой с разрывом цепи на более мелкие фрагменты.

Известно много разновидностей грибов, разрушающих целлюлозу. Механизм процесса зависит от конкретного вида грибов. Один из наиболее распространенных механизмов разрушения целлюлозы грибами – радикальный. Согласно этому механизму грибы продуцируют пероксид водорода в аэробной среде. Пероксид распадается на гидроксильные радикалы, которые атакуют целлюлозу и разру-

шают ее цепь. Защищая себя от действия радикалов, грибы выделяют низкомолекулярные вещества, способные разрушаться этими радикалами. Например, было показано, что грибы коричневой гнили образуют молекулы оксалата, проникающие в глубь целлюлозного волокна и хелатирующие атомы железа. Предполагается, что в процессе участвует целлобиозодегидрогеназа, но это не доказано.

В целом радикальный механизм деструкции целлюлозы известен, в то время как механизм ее энзиматического гидролиза окончательно не установлен, несмотря на многочисленность проведенных исследований [118]. Основные различия в предложенных механизмах касаются главным образом природы субстрата (твердая фаза, аморфно-кристаллическое тело, поверхность, образуемая случайно переплетенными цепями, и т. п.), образующего в самом начале процесса комплекс с целлюлазами. Наиболее обоснованной считается механистическая модель [119], рассматривающая действие эндо- и экзоглюканаз на целлюлозный субстрат, который представлен совокупностью сферических частиц (цепей макромолекул). Рассматривается три стадии энзиматического гидролиза: адсорбция энзима, которая подчиняется уравнению Ленгмюра, комплексообразование и собственно реакция (рис. 1.30).

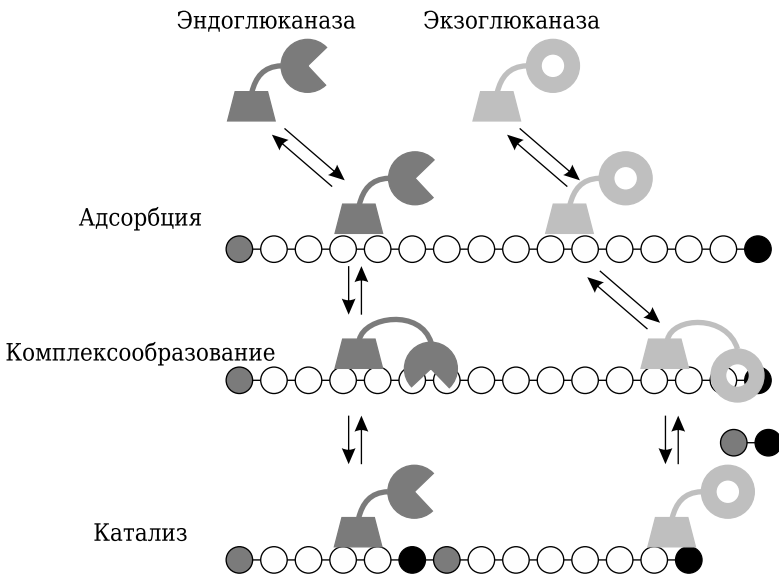


Рис. 1.30. Схема основных стадий механистической модели энзиматического гидролиза целлюлозы эндоглюканазой и экзоглюканазой [119]

В работе также было установлено соответствие предложенной модели полученным экспериментальным данным и показана зависимость скорости гидролиза от площади поверхности субстрата как в случае индивидуальных энзимов, так и их смеси. Все эти энзимы относятся к классу гидролаз и расщепляют гликозидную связь при участии молекулы воды. При этом не совсем ясным оставалось понимание доступности для энзима плотно упакованных кристаллических областей в структуре целлюлозы (см. рис. 1.8). Однако после того как был открыт новый тип энзимов, в частности относящихся к лизинным полисахаридам моноокси-

геназы, обозначенных как CBM33 и GH61, появилась возможность представить общую картину ферментативного гидролиза целлюлозы [46; 118]. CBM33 и GH61 обеспечивают протекание окислительного гидролиза непосредственно на поверхности кристаллического участка целлюлозного субстрата в отличие от глюкозидаз, которые воздействуют на индивидуальные полимерные цепи.

Открытие вышеупомянутых ферментов позволило не только повысить эффективность действия глюкозидаз на такие полисахариды, как целлюлоза и хитин, но и, как отмечается в [46; 120], может произвести революцию в ферментативской переработке лигноцеллюлозной биомассы, хотя требуется дальнейшая работа, чтобы всесторонне оценить их потенциал. Схема синергетического действия ферментов на целлюлозу в соответствии с современными представлениями изображена на рис. 1.31.

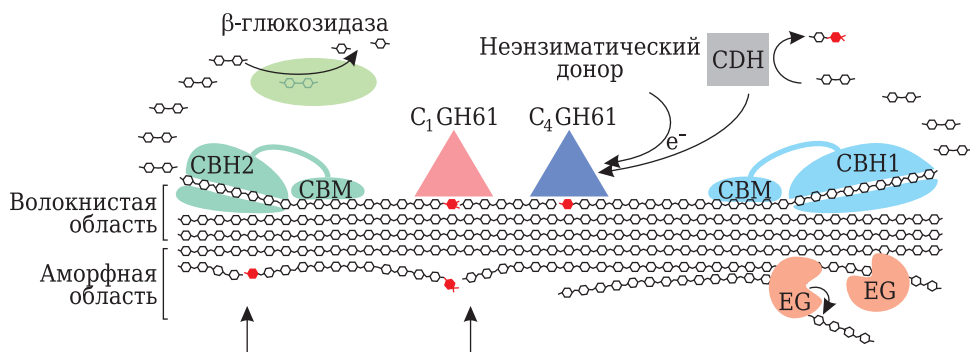


Рис. 1.31. Современный взгляд на ферментативную деградацию целлюлозы: EG – эндоглюканаза; CBH – целлюлозгидролаза; CDH – целлюлозодегидрогеназа; CBM – углеводсвязывающий модуль (целлюлозосвязывающий домен) [46]

Из описания действия целлюлозного комплекса с очевидностью следует, что целлюлозолитические организмы должны развиваться в тесных симбиотических отношениях с другими организмами. В частности, олигомерные продукты гидролиза потребляются диссипотрофами, способными к утилизации растворимого органического вещества в низкой концентрации [121]. Прежде всего это относится к необходимости удаления глюкозы. Диссипотрофы обладают сходной с гидролитиками физиологией и метаболизмом, но не способны к гидролизу полимеров. В микробном сообществе диссипотрофы используют образовавшиеся мономеры и снижают их концентрацию ниже порогового уровня, останавливающего синтез гидролаз. В каждом экологическом условии формируется сообщество, связанное с разложением целлюлозы, включающее функционально сходные, но различные по происхождению организмы.

Возможность полного биоразложения целлюлозы в окружающей среде в сочетании с низкой ценой, низкой плотностью, доступностью в виде разнообразных форм (порошок, пленки, волокна, нановолокна и т. д.) делает ее перспективным полимером для использования в качестве наполнителя в составе биоразлагаемых композиционных материалов. При этом повышенный интерес вызывают новые композиционные материалы, названные «зелеными» наноматериалами, в которых в качестве наполнителя использованы целлюлозные нановолокна, полученные электроформованием [122].



Деградация хитина и хитозана *in vitro* происходит в основном под действием таких энзимов, как хитиназа и хитозаназа [123], лизоцим и папаин [124]. Наиболее активна в этом отношении хитозаназа, которая может деструктировать хитозан до олигосахаридов со степенью полимеризации 2–6 и небольшого количества *d*-глюкозамина. Хитозаназа продуцируется такими бактериями, как *Mycobacterium*, *Sporocytophaga*, *Arthrobacter*, *Bacillus* и *Streptomyces*, а также грибами *Rhizopus*, *Aspergillus*, *Penicillium*, *Chaetomium* и базидомицетами, которые являются источником глюканазы. К энзимам, вызывающим деструкцию хитозана, относится также лизоцим. Скорость процесса зависит от степени деацетилирования и кристалличности полимера. Высокоацетилированные образцы демонстрируют меньшую скорость деструкции, которая может продолжаться несколько месяцев. Этот процесс можно регулировать путем химической модификации хитозана.

В качестве композитов хитозана с синтетическими полимерами можно рассматривать их привитые сополимеры. К примеру, получают привитые сополимеры хитозана и метилметакрилата, которые разлагаются многими микромицетами, и время разложения можно регулировать [125]. Легко биодеструктирующие в окружающей среде композиты на основе хитозана и полигидроксibuтирата проявили хорошую биосовместимость с тканями организма, и предполагается, что они с успехом будут применимы в качестве биомедицинских материалов [52].



## БИОРАЗЛАГАЕМЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИСАХАРИДОВ, УСВОЯЕМЫЕ ЖИВЫМИ ОРГАНИЗМАМИ

### 2.1. СЪЕДОБНЫЕ ПЛЕНКИ И ПОКРЫТИЯ ДЛЯ УПАКОВКИ ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ

#### 2.1.1. Основные термины и определения. История развития

На молекулярном уровне *съедобную упаковку* можно рассматривать как биodeградируемый съедобный биополимерный материал, демонстрирующий альтернативный микробиальному (разложение в окружающей среде под действием бактерий или грибов) механизм биоразложения: под действием внутриклеточных и неклеточных ферментов (эндо- и экзоэнзимов), содержащихся в желудке и кишечнике человека и животных, полимер подвергается химическим реакциям, которые в основном сводятся к окислению и гидролизу [126].

В качестве физической формы съедобной упаковки чаще предлагаются пленки и покрытия (films and coating), хотя иногда к ним добавляют листы и пакеты (sheets and pouches) [127; 128]. Пленки отличаются от листов толщиной: пленки имеют толщину до 250 мкм, а листы – более 250 мкм. К съедобной упаковке предложено также относить мягкие гелевые капсулы и твердые покрытия на таблетках, изготавливаемые из пищевых полимеров [129]. В некоторых случаях различие между пленкой и покрытием не подчеркивается, и эти понятия используются как взаимозаменяемые для обозначения тонкого слоя из съедобного материала, который может быть нанесен непосредственно на продукт питания или помещен в качестве барьера между продуктом питания и окружающей средой и съеден вместе с этим продуктом [130]. Большинство исследователей считает, что тонкий слой, нанесенный непосредственно на продукт, следует называть съедобным покрытием, а предварительно полученную (free-standing, stand-alone structures) пленку для последующей упаковки продукта – съедобной пленкой [131]. В таком аспекте в основе деления съедобной упаковки на пленки и покрытия лежат лишь различные методы их получения. Пленки – это предварительно полученные в сухом виде материалы, располагающиеся на поверх-

ности продукта или между слоями компонентов пищевого продукта. Они могут быть обернуты вокруг продукта, из них могут быть изготовлены пакетики и даже сумочки. Из нескольких пленок ламинированием можно получить лист. Покрытия же наносятся на продукт непосредственно из растворов путем распыления, окунаения или с помощью кисти. Высыхают покрытия уже на продукте. Они таким же образом могут быть нанесены и между слоями пищевых компонентов в целях предотвращения их взаимной диффузии и сохранения вследствие этого вкусовых качеств, например в пицце, пирогах, конфетах.

Во многих определениях указывается, что съедобная упаковка сама по себе помимо придания продукту питания новых свойств, например увеличения срока хранения (shelf-life), оптимизации газообмена, становится его съедобной частью. «Съедобная упаковка – это тип упаковки в виде пленки, листа, тонкого слоя или покрытия, который является интегральной частью продукта и может быть съеден вместе с ним» [129]. Также в ряде случаев подчеркивается, что съедобная упаковка – это еще и самостоятельный продукт питания. С этой точки зрения съедобной пленкой или покрытием считается любой тип материала, который используется для покрытия или обертывания различных пищевых продуктов с целью продления срока их хранения и может быть съеден как отдельно, так и вместе с данным продуктом. Хотя утверждение о самостоятельном продукте питания на данном этапе и кажется парадоксальным, научно-фантастические размышления на эту тему уже озвучены: «Зашел в магазин, купил пучок зелени в поддоне из вспененного полимера, обернутом прозрачной пленкой, куриные бедра в такой же упаковке, пластиковую бутылку воды. Вернулся домой, распаковал, воду выпил, продукты съел. А потом все эти поддоны, пленки, бутылку помыл, порезал на мелкие кусочки, да и сварил. Получилось нечто своеобразное: суп – не суп, лапша – не лапша, каша – не каша, но еда, да еще со вкусом базилика, тимьяна и чеснока. И ничего не отправилось в мусорное ведро. Кому-то такая идея покажется отвратительной, а кто-то скажет, что это прекрасное решение проблемы мусора» [132].

Сегодня съедобные полимерные пленки играют роль, аналогичную той, которую выполняют натуральные оболочки на фруктах и ягодах, а именно: предотвращают потерю влаги, контролируют обмен таких газов, как кислород, диоксид углерода, придают продукту формоустойчивость и устойчивость к абиотическому изменению качества в целом. Они также обеспечивают стерильность поверхности продукта и сохранение в продуктах питания важных компонентов, например летучих веществ, обеспечивающих запах и аромат пищи. Кроме того, привлекательными для потребителя съедобные пленки делает дополнительное наличие в их составе полезных для здоровья веществ, таких как витамины, минералы, биофлавоноиды, всевозможные экстракты и т. п.

При использовании всех вышеприведенных определений необходимо понимать, что съедобная упаковка – это главным образом первичная упаковка из съедобных компонентов, в абсолютном большинстве случаев нуждающаяся во внешней, вторичной упаковке [133]. Необходимость двух упаковок может быть пояснена на примере апельсина, в котором мякоть защищена сначала тонкой кожицей, а затем плотной кожурой [134]. В первичную съедобную пленку целесообразно, например, упаковывать способные прилипать к бумаге желированные конфеты, карамель, тогда внешняя бумажная обертка не контактирует с конфетой и легко снимается перед употреблением.

Сегодня основными пленкообразующими компонентами для получения съедобных упаковок являются полисахариды (крахмалы, эфиры целлюлозы, хитозан,

пуллулан, декстрины, альгинаты, каррагинаны, пектины, камеди), белки (коллаген, желатин, зеин, глютен, соевые изоляты, казеин), липиды (воски: пчелиный, карнаубский и другие, в англоязычной литературе в эту же группу включают даже парафин, полученный из нефти; ацетоглицериды, глицериды) или их комбинации. В ряде публикаций [135; 136] вместо полисахаридов выделяют группу гидроколлоидов, куда кроме полисахаридов относят и синтетические гидрофильные полимеры, разрешенные к использованию в пищевой промышленности, например эфиры на основе полиэтиленоксида. Вообще термин «гидроколлоиды» – собирательное название гидрофильных полимеров, низкоконцентрированные растворы которых при определенных условиях обладают гелеобразными свойствами [137; 138]. Съедобные пленки, полученные на основе этих классов химических соединений, различаются по свойствам. Так, пленки полисахаридов гидрофильны и позволяют получить широкий спектр композиционных упаковочных материалов, поскольку в пленку можно ввести различные водорастворимые добавки: ароматизаторы, красители и др. Они прочно связываются с основным полимером водородными связями. Эти пленки являются хорошим барьером для кислорода, но, к сожалению, плохим для влаги. Белковые пленки также гидрофильны и, как и полисахаридные, хорошо пропускают пары воды. Липидные пленки, напротив, обладают хорошими барьерными свойствами по отношению к влаге, но характеризуются невысокой механической прочностью, поэтому при получении съедобных пленок с заданными свойствами целесообразно использовать композиции, составленные для решения конкретной задачи. По природе основных компонентов, образующих пленку, можно выделить два класса веществ: один – биополимеры или липиды, другой – пищевые продукты в виде овощных, фруктовых пюре, муки и т. п. [139]. Основу съедобных пленок, содержащих соки и пюре, составляют пектиновые вещества. При получении пленки пищевые компоненты предварительно подвергаются дегидратации вымораживанием. Таким способом, например, представители бразильской корпорации сельскохозяйственных исследований и компании Embrapa Instrumentation создали съедобные пластиковые пленки из таких продуктов, как шпинат, папайя, гуава, томаты (рис. 2.1) [140].



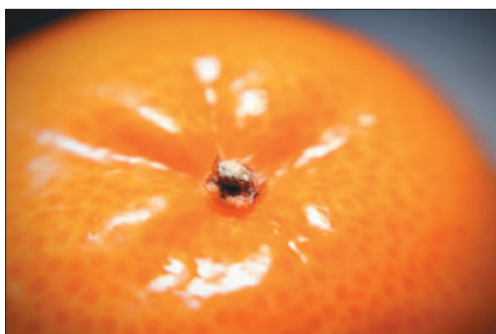
Рис. 2.1. Съедобная пленка из папайи [140]

По пищевой ценности съедобные пленки и покрытия подразделяют на усвояемые, которые перерабатываются организмом как в виде питательных веществ, так и энергоресурсов, и неусвояемые, гигиенически безвредные, но не имеющие пищевой ценности и удаляемые из организма вместе с другими шлаками [141]. Усвояемые пленки и покрытия получают на основе углеводов, белков, жиров. К неусвояемым относятся природные воски (минеральные, растительные, выделяемые насекомыми и др.), водорастворимые природные и синтетические камеди, водорастворимые производные целлюлозы, поливинилового спирта, поливинилпирролидона и др. При этом предполагается, что неусвояемые покрытия следует употреблять только в том случае, если они поступят в организм человека в ограниченном количестве. Они имеют допустимое суточное потребление, определяемое количеством миллиграммов вещества в расчете на килограмм массы тела, ежедневное поступление которого в организм в течение всей жизни не оказывает негативного влияния на здоровье человека. Например, еще в 1980 г. даже парафиновый воск, получаемый из нефти, был разрешен для использования американским Управлением по санитарному надзору за качеством пищевых продуктов и лекарственных средств (US Food and Drug Administration, FDA) для производства микрокапсул, содержащих ароматы специй для замороженной пищи [142]. По данным Американской ассоциации производителей овощей и фруктов (American Vegetable and Fruit Growers Association), для воскования 160 тыс. яблок необходимо всего 450 г воска для изготовления покрывающей их эмульсии. В связи с этим хотелось бы подчеркнуть, что некоторые производители современной упаковки в борьбе за рынок, забывая порой о последствиях, называют съедобными пленками и покрытиями те упаковки, которые корректней было бы отнести, на наш взгляд, только к биоразлагаемым или неусвояемым упаковочным материалам, например покрытия на основе парафина, воска, шеллака и т. п. Сегодня потребитель должен быть очень внимателен, поскольку всем известно, что недостаточно иметь полную информацию о продукте, предназначенном для еды. Его упаковка также может угрожать здоровью. На конференции в Брюсселе в 2004 г. Европейская комиссия в рамках нормативно-правового законодательства (European Framework Regulation) обсудила вопрос о безопасности упаковки для продуктов питания и предложила сделать обязательным полное информирование покупателей, а именно нанесение в виде маркировки на упаковке продуктов данных об их химическом составе. Однако многим специалистам показалось, что решение Еврокомиссии [143] сделать эту информацию доступной приведет не к повышению уровня безопасности упаковки для потребителей, а к раскрытию многих фирменных ноу-хау.

Следует отметить, что в настоящее время, когда обеспокоенность здоровьем человека очень высока во всем мире, ученые активно ищут замену неусвояемым пленкам и покрытиям, даже привычным и давно использующимся. Так, в качестве альтернативы шеллаку – природной смоле, выделяемой насекомым *Kerria Lacca* и традиционно используемой в составе покрытий для придания красивого глянца формованным шоколадным изделиям, – была предложена пленка на основе гидролизованного коллагена и масла какао. При этом оказалось, что последняя не только является усвояемой, но и обладает большей гибкостью, замедляет кристаллизацию сахарозы и тем самым повышает сохранность шоколада во времени [144].

Первые обзоры по съедобным пленкам и покрытиям появились в 1980-х гг. и стали появляться регулярно, а первые рулоны пленки на заводской установке получили еще раньше, в 1960-е, но при этом не стоит думать, что съедобная упаковка – это новое явление [145–151]. Первую съедобную упаковку открыли

и применили еще в Древнем Китае в XII в., когда перед отправкой груза на дальние расстояния моряки покрывали цитрусовые фрукты тонким слоем воска, чтобы сохранить влагу и упругость товара. Так, в частности, доставляли лимоны из южных провинций Китая в северные к столу императора [32]. В XV в. в Европе такая технология получила специальное название – лардинг (larding), которое означало покрытие фруктов или овощей слоем воска (рис. 2.2) или жира, что препятствовало их усыханию. И хотя такое решение было неидеальным (из-за нарушения газообмена вкусовые качества еды снижались и постепенно терялся товарный вид), за неимением лучшего варианта сохранения свежих продуктов лардинг широко применялся вплоть до XIX в. [150]. Для улучшения внешнего вида и сохранения качества пищевых продуктов в это же время в Японии использовали другую специальную пленку, названную Йуба (Yuba), которую получали при кипячении соевого молока (рис. 2.3) [151]. В XVIII в. в Японии была запатентована прессованная рисовая бумага для производства съедобной одноразовой посуды: тарелок, чашек, креманок, стаканчиков и прочих изделий, их основой являлась рисовая мука. В настоящее время съедобная посуда прочно внедрилась в нашу жизнь: вафельные стаканчики, пшеничные лепешки. Сегодня вафельные стаканчики с различными наполнителями (соль, сахар, пряности) используются для упаковки мороженого, йогуртов, плавленых сыров и т. п. Известная кофейная компания Lavazza предлагает своим клиентам съедобную чашку для кофе (рис. 2.4) [148]. Съедобные стаканчики на основе желатина довольно популярны на студенческих вечеринках и пикниках (рис. 2.5).



*Рис. 2.2. Апельсин, покрытый тонким слоем воска*



*Рис. 2.3. Пленка на основе соевого молока Yuba [151]*



*Рис. 2.4. Съедобная чашка для кофе компании Lavazza*



*Рис. 2.5. Съедобный стаканчик на основе желатина*



Коллагеновые и желатиновые покрытия более двух столетий используются в Европе для хранения мясных изделий. Первый патент на создание съедобной упаковки для мясных продуктов был выдан в США в XIX в. Тогда предложили обворачивать мясные продукты в желатиновую оболочку [149]. Это предотвращало появление микробов и потерю влаги [150; 151]. В настоящее время больше всего съедобной упаковки для мясных продуктов производится в Германии [152].

Проблемой создания съедобной упаковки, которая бы сохраняла такие свойства свежих продуктов, как цвет, упругость, содержание воды, жирность, активно занялись ученые в начале прошлого века. В итоге к середине XX в. в США существовало уже несколько торговых марок таких пленок, пользующихся и сегодня широким спросом. Например, известные и любимые многими шоколадные конфеты M&M's. Они многоцветные и имеют съедобное покрытие. Оно состоит из сахара, кукурузного сиропа и природной смолы – шеллака. Его создали в 1941 г. вследствие трудности продаж конфет в летние месяцы. Покрытие позволило спрятать плавленный шоколад в твердую оболочку и сделать процесс употребления конфет комфортным для потребителя [32].

Крупнейшая компания-разработчик водорастворимых упаковок MonoSol сегодня поставляет на потребительский рынок порционные упаковки с овсяными хлопьями, крупами, кофе, какао, протеиновыми коктейлями, мукой, специями, соусами. Последняя разработка компании – пленка Vivos, которая растворяется в горячей воде в течение нескольких секунд и не меняет вкус пищи (рис. 2.6). Точно отмеренные порционные упаковки позволяют контролировать количество добавляемых в пищу специй, красителей и т. п. без страха ошибиться в дозировке. При этом, конечно, необходима прочная вторичная упаковка для транспортировки и хранения пищевых добавок [153].

В Бразильской сети ресторанов Bob's посетителям предлагают съесть гамбургер вместе с бумагой (рис. 2.7) [154]. Недавно компания по производству автомобилей Land Rover выпустила иллюстрированный справочник Edible Survival Guide по выживанию в пустыне, страницы которого могут быть съедены в экстремальной ситуации [155].

В отличие от не имеющей вкуса съедобной пленки Vivos в России запатентован [156] состав съедобной пленки, которая в качестве вкусовой основы может содержать мясной бульон, фруктовый сок, сухие специи, эфирные масла укропа, чеснока, экстракты вина, ягод и т. п. В такую пленку можно упаковывать охлажденное мясо, замороженные фрукты и др.



Рис. 2.6. Водорастворимая упаковка компании MonoSol для каши быстрого приготовления



Рис. 2.7. Съедобная упаковка для гамбургера в сети ресторанов Bob's

Очередным направлением развития исследований в области создания съедобной упаковки стало использование в качестве сырья одновременно с пищевыми полимерами пищевых продуктов. Американский ученый Тара Макхью (Tara McNHugh) разработала упаковочную пленку из фруктовых и овощных пюре, которая увеличивает срок хранения продуктов, а сама обладает заметной пищевой ценностью [157].

Яркий пример таких исследований – разработанная профессором Гарвардского университета Дэвидом Эдвардсом (David Edwards) съедобная упаковка WikiCells [158]. По словам профессора, он попытался создать такую упаковку, которая была бы максимально приближена к природным оболочкам, таким как кожа банана или винограда. В результате были изготовлены шарики из геля на основе кусочков пищи (фруктов, овощей, орехов и даже шоколада) с добавлением полисахаридов (хитозан, альгинаты), а также солей кальция или магния. Внутри такого шарика можно хранить что угодно, в том числе и жидкости (рис. 2.8). Созданная им компания WikiFoods предлагает сегодня всем желающим в Париже или Нью-Йорке попробовать в любом из баров сети WikiBar такие новинки, как мороженое, не тающее на солнце; гаспачо (холодный томатный суп, который можно есть без ложки); мартини (алкогольный коктейль, упакованный так, что его можно положить в карман, потом дома обдать водой из крана и выпить). Все эти чудеса относятся к так называемой «молекулярной» гастрономии, которая использует безопасные химические вещества для получения безопасных кулинарных шедевров.

Совсем недавно появились сообщения о том, что группа студентов из Лондона возродила известную еще в 40-е гг. XX в. технологию «сферификации» воды.



Рис. 2.8. Продукция WikiCells – замороженный йогурт в съедобной упаковке



Рис. 2.9. Съедобный пакетик с водой

Таким способом они создали съедобную пленку для воды, которая может стать конкурентом WikiCells в области упаковки жидкостей, и назвали ее Ooho [159]. По этому способу замороженная вода вводится в разбавленный раствор альгината натрия, содержащий хлорид кальция. На поверхности ледяного шарика мгновенно образуется желеобразная пленка, способная выполнить роль съедобной бутылки для воды, образующейся после таяния льда (рис. 2.9).

Съедобную тару из пищевых ингредиентов производят сегодня и в Германии. Это – лотки, баночки, коробочки и др. Упаковочная тара из вспененных пищевых ингредиентов проницаема для микроволнового излучения, и поэтому продукт может быть разогрет и сварен прямо в ней. В случае варки материал тары полностью растворяется в воде [160]. Таким образом, приведенные в начале подраздела 2.1.1. размышления о супе из упаковки как научно-фантастические уже не кажутся столь нереальными.

### **2.1.2. Полисахариды как пленкообразующие компоненты композиций для производства съедобных пленок и покрытий**

*Требования к качеству композиций.* Для того чтобы удовлетворять запросам потребителя и выполнять основные функции по повышению качества пищевых продуктов, их защиты от физических, химических и биологических воздействий, съедобные пленки и покрытия не должны содержать в своем составе токсичных, аллергенных компонентов. Дополнительно они должны обеспечивать стабильность структуры продукта и предотвращать механические повреждения при транспортировке, хранении, обработке, регулировать полупроницаемость газов, включенных в аэробное и анаэробное дыхание, создавать внутреннее равновесие газовой среды в упаковке; предотвращать потерю компонентов; сохранять ароматические, питательные, органолептические характеристики, важные для восприятия продукта потребителем. Съедобные пленки и покрытия должны гарантировать биохимическую стабильность продукта; защищать его от внешних загрязнений; улучшать внешний вид и сенсорные характеристики; служить носителем желаемых пищевых и вкусовых добавок, а их изготовление должно быть технологичным и экономически целесообразным.

В 1958 г. в США Управление по санитарному надзору за качеством пищевых продуктов и медикаментов FDA (Food and Drug Administration) разработало стратегию, согласно которой все пленкообразующие компоненты, используемые для производства съедобных пленок, должны быть признаны полностью безвредными. Это соответствует аббревиатуре GRAS (Generally Recognized as Safe) или в русскоязычном варианте ППБ (признанный полностью безвредным). Статус GRAS выдается квалифицированными экспертами или производитель сам проводит все исследования, затем представляет FDA необходимые документы и ждет утверждения или отказа. Если компонент не имеет на данный момент статуса GRAS, но производитель своей многолетней деятельностью продемонстрировал безопасность продукта, то он может получить разрешение выходить на рынок на основе самооценки [147]. Основопологающий документ Европейского союза в области безопасности пищевой продукции – Регламент № 178/2002 Европейского парламента и Совета Европейского союза от 28 января 2002 г. Регламентом учреждается Европейское агентство по безопасности продовольствия (European

Food Safety Agency, EFSA). В России решения принимает Госкомсанэпиднадзор. В Республике Беларусь основополагающим нормативным правовым актом в области пищевой безопасности является Закон Республики Беларусь от 29.06.2003 № 217-З «О качестве и безопасности продовольственного сырья и пищевых продуктов для жизни и здоровья человека».

В соответствии с Европейской директивой (European Parliament and Council Directive EPCD 95/2EC, 1995) и стандартами США (US Regulations FDA, 2014) съедобные пленки и покрытия могут быть классифицированы как пищевые продукты, пищевые ингредиенты, пищевые добавки, контактирующие с пищевыми продуктами вещества или как пищевые упаковочные материалы. При этом в Европе ингредиенты, которые могут быть добавлены в съедобные пленки, рассматриваются большей частью как пищевые добавки. Недавно эта Директива была дополнена введением конкретных критериев чистоты для пищевых добавок.

Пищевые международные стандарты объединены в Кодекс Алиментариус (Codex Alimentarius) и приняты совместным экспертным советом ФАО/ВОЗ (FAO/WHO), функционирующим при Организации по вопросам продовольствия и сельского хозяйства (Food Agricultural Organization) и Всемирной организации здравоохранения (World Health Organization) [161]. В этом документе, в частности, приводится максимальный уровень использования (МУИ) пищевых добавок – наибольшая концентрация пищевой добавки, которая является функционально эффективной в продукте питания и считается безопасной. МУИ выражается в миллиграммах добавки на килограмм продукта и устанавливается на основании норм допустимого суточного потребления.

Как было упомянуто, полимеры для производства съедобных пленок и покрытий объединены по их химической природе в несколько групп: гидроколлоиды, полипептиды, липиды и природные смолы, а также их композиции. В частности, полисахариды входят в группу гидроколлоидов. Согласно наиболее распространенному определению гидроколлоидов называются гидрофильные полимеры растительного, животного, микробиального или синтетического происхождения, которые содержат в своем составе много гидроксильных групп и могут иметь полиэлектролитную природу [162].

Из вышеупомянутых групп полимеров биополимерами являются полисахариды и белки, а липиды и природные смолы, например шеллак, правильнее называть биоматериалами. Для придания им соответствующей формы используют возможность фазового перехода из расплавленного состояния в твердое кристаллическое [163].

Полисахариды представляют наиболее многочисленный класс полимеров для производства съедобных пленок и покрытий. Назначение полисахаридов заключается в том, чтобы контролировать барьерные свойства пленок, в частности кислородопроницаемость и влагопроницаемость. Полисахаридные пленки могут быть использованы для предотвращения окисления пищевых продуктов. К примеру, было обнаружено, что проницаемость по кислороду крахмальных пленок с высоким содержанием амилозы практически равна нулю. Несмотря на высокую проницаемость паров воды, полисахаридные пленки могут быть использованы для создания сравнительно толстого покрытия на поверхности пищевого продукта, предотвращающего потерю влаги, поскольку после впитывания влаги они будут препятствовать ее дальнейшему испарению.

К основным полисахаридам, применяемым в производстве съедобных пленок и покрытий, в первую очередь относится крахмал.

*Крахмал*, являясь природным полисахаридом, имеет ряд уникальных свойств и особенностей, к числу которых относятся:

- ежегодная возобновляемость и неиссякаемость сырьевых ресурсов (картофель, кукуруза, рожь, пшеница, маниока, горох и др.), что выгодно отличает его от целлюлозы, выделяемой из древесины, минимальный срок созревания которой даже для быстрорастущей древесины составляет 18–20 лет;
- легкая изменяемость и придание новых практически ценных свойств путем химического, бактериологического или комбинированного воздействия;
- возможность осуществления с крахмалом всех превращений, известных из химии низкомолекулярных соединений;
- нетоксичность и удобство работы с ним как с полимером.

Крахмал – один из самых перспективных биополимеров для производства съедобных пленок вследствие низкой стоимости, растворимости в воде, появления при определенных условиях термопластичности и, соответственно, доступных способов переработки в пленку или покрытие. Однако получить эластичную пленку с высокой прочностью на основе крахмала без добавок практически невозможно. Низкая механическая прочность и высокая проницаемость паров воды, обусловленная гидрофильностью крахмала, несмотря на хорошие барьерные свойства по отношению к кислороду и углекислому газу, а также способность к ретроградации, которая проявляется в увеличении кристалличности и изменении механических свойств по мере хранения, требуют улучшения характеристик крахмальной пленки. Тем более что увеличение кристалличности приводит к снижению диффузии газов и проницаемости пленки [164].

Изменения фазовой структуры крахмала с течением времени были исследованы с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), которая показала, что по мере хранения крахмальной пленки на основе маисового крахмала на ДСК кривой проявляется пик. Со временем этот пик, соответствующий эндотермическому превращению в области 50 °С, становится уже, что сопровождается увеличением энтальпии. Этот процесс связывают с кристаллизацией коротких цепей (фрагментов макромолекул), имеющих в образце, и рекристаллизацией длинных цепей амилозы и боковых цепей амилопектина [165]. Присутствие малых добавок различной природы, например пластификатора сорбитола или подсолнечного масла, лимитирует протекание кристаллизационных процессов и обеспечивает стабильность свойств пленки во времени. Пластификация крахмала полиолами, например глицерином, снижает модуль упругости пленок, и это снижение является линейным при увеличении содержания глицерина до 15 %. Сорбитол оказывает на механические свойства пленок крахмала практически такое же действие, как и глицерин, однако удлинение при этом может быть больше, а увеличение проницаемости паров воды меньше, чем в случае глицерина [166–169].

Совмещение крахмала с пластификаторами позволяет получать так называемый «термопластичный крахмал» (ТПК), который в настоящее время интенсивно исследуется как перспективный материал для производства биоразлагаемых композитов [170]. Крахмал не является истинным термопластом, но в присутствии пластификатора (вода, глицерин, сорбитол и т. д.) при высокой температуре (90–180 °С) и сдвиге он плавится и разжижается, что позволяет его использовать на литьевом, экструзионном и раздувном оборудовании, применяемом для синтетических пластмасс. К сожалению, ТПК имеет такие же недостатки, как



и обычный крахмал, например, чувствительность к воде, довольно плохие механические свойства по сравнению с другими полимерами и значимые изменения его свойств после переработки [171].

Кроме того, было показано, что на свойства крахмальных пленок влияет введение поверхностно-активных веществ [172]. Например, сорбитан монопальмитат (sorbitane monopalmitate, Span 40), моностеарат (sorbitan monostearate, Span 60) и моноолеат (sorbitane monooleate, Span 80), введенные в систему кукурузный крахмал : глицерин состава 1 : 0,25 при молярном отношении ПАВ : крахмал = 0,15 : 1, обеспечивают образование микрогетерогенных систем, которые различаются распределением частиц по размерам, дзета-потенциалу, реологическим характеристикам. Введение ПАВ приводит к изменению микроструктуры пленок: в них появляются мицеллы ПАВ и включения нано- или микроразмерных комплексов амилозы с ПАВ в виде дискретных частиц в непрерывной крахмальной матрице (рис. 2.10). Введение ПАВ обеспечивает повышение эластичности пленок, уменьшение проницаемости паров воды и повышение проницаемости по кислороду.

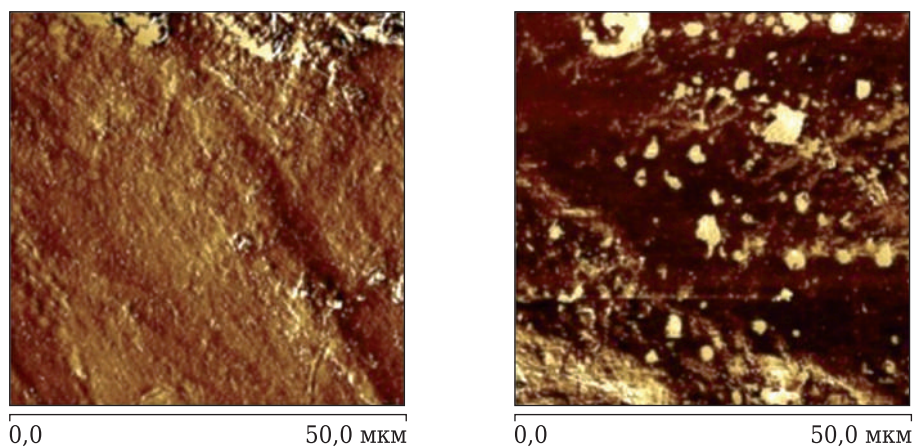


Рис. 2.10. АСМ-фазовое изображение пленки кукурузного крахмала без и с поверхностно-активным веществом Span 40 [172]

**Хитозан** производят главным образом из хитина, составляющего основу панцирей моллюсков и ракообразных, путем щелочного деацетилирования. Обычно степень деацетилирования составляет 85 %. Хитозан состоит из N-ацетил-β-D-глюкозаминовых звеньев и β-D-глюкозаминовых звеньев, растворяется в разбавленной уксусной, лимонной, яблочной и других кислотах. В таких растворах он превращается в катионный полимер за счет протонированной аминогруппы и поэтому способен к электростатическому взаимодействию с полимерами и низкомолекулярными соединениями, имеющими кислотные группы, с образованием комплексов (рис. 2.11).

Этот прием широко используется в производстве пищевых пленок с пониженной влагопроницаемостью, хорошими барьерными свойствами по отношению к кислороду и углекислому газу, повышенными антиоксидантными и антибактериальными свойствами. Свойства хитозановых пленок при хранении



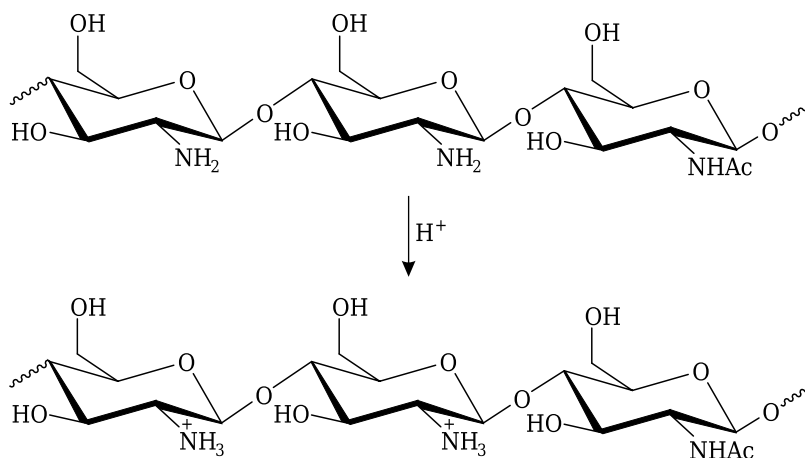


Рис. 2.11. Структура хитозана в исходном и протонированном состоянии

изменяются незначительно. Для снижения стоимости пленок хитозан экономически выгодно смешивать с другими биополимерами. Покрытия на основе хитозана рекомендованы вследствие антибактериальных и газобарьерных свойств (предотвращают созревание плодов, поскольку поглощают этилен и пропускают углекислый газ) для хранения фруктов (клубника, яблоки, персики, груши, сливы) и овощей (огурцы, перец). Съедобное покрытие на основе хитозана и лизоцина, являющегося протеином яичного белка, предложено наносить на продукты для увеличения срока их хранения вследствие бактерицидных свойств [173]. Антимикробные свойства хитозана увеличиваются с ростом степени деацетилирования и уменьшением молекулярной массы при одной и той же степени деацетилирования. При этом нежелательно уменьшение молекулярной массы менее 10 000 Да [174].

Защитные покрытия на основе хитозана и поликислот используются для нанесения на рыбу для увеличения срока сохранности.

*Альгинат натрия* представляет собой водорастворимую соль альгиновой кислоты, встречающейся в природе во всех видах бурых водорослей, например *Laminaria Sp.*, *Macrocystis Pyrifera* и т. п. В состав водорослей она входит в виде солей натрия, кальция, магния, а также стронция и бария, которые присутствуют в желированной форме. Следовательно, в процессе экстракции этого полимера из водорослей его сначала переводят в альгиновую кислоту, а затем в растворимую в воде натриевую соль. Альгинаты содержат смесь уруновых кислот, [1→4]-связанной β-D-маннуруновой кислоты (M) и [1→4]-связанной α-L-гулуруновой кислоты (G). Так, макромолекулярная цепь альгината натрия состоит из гомополимерных блоков MMMM или GGGG и содержит участки с альтернативной последовательностью блоков MGMGMG (рис. 2.12). Каждый из блоков характеризуется собственной конформационной структурой.

Альгинат натрия обладает уникальной способностью к сшиванию под действием многовалентных катионов, таких как ионы кальция, магния, марганца, алюминия и железа, в водной среде. В результате сшивки в основном GG-блоков формируется нерастворимый альгинат кальция, магния и т. п.

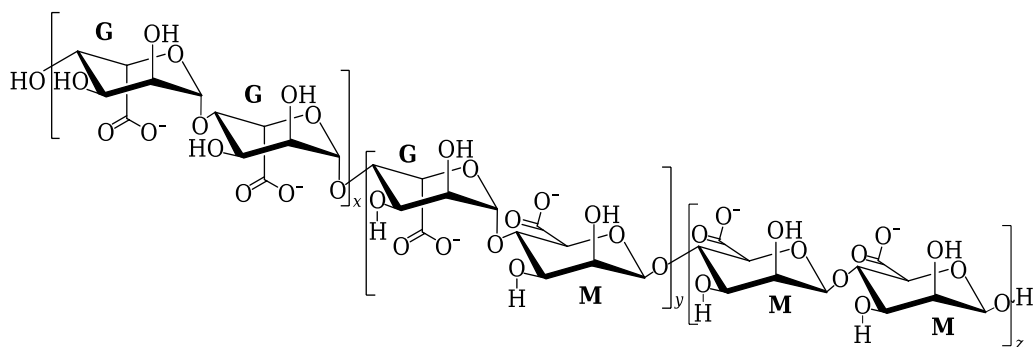


Рис. 2.12. Структура альгината натрия

Альгинат натрия – хороший пленкообразователь. В пищевой промышленности используется как загуститель, стабилизатор суспензий и эмульсий, гелеобразователь [175].

Функциональные свойства упаковочных пленок из альгината натрия включают в себя сохранение влаги, снижение усадки и улучшение текстуры продукта, сохранение его сочности, цвета и запаха. Съедобные пленки, полученные из альгината натрия, обладают достаточной прочностью: из 2–4 % раствора альгината натрия получают пленки прочностью 80–120 МПа. К недостаткам таких пленок следует отнести низкую водостойкость вследствие высокой гидрофильности. Однако водостойкость таких пленок повышается в результате погружения в раствор  $\text{CaCl}_2$  с концентрацией более 2 г/100 см<sup>3</sup> с последующей сушкой [176].

В качестве съедобной упаковки из альгината натрия предложена композиция, главным компонентом которой является вкусовая основа. Она выбирается в зависимости от вида полуфабриката, который подлежит упаковке, или готового блюда (замороженные фрукты, сахарный сироп или фруктовый сок, охлажденное мясо и т. д.). При концентрации полимера не более 2 % в композиции получается прочная прозрачная пленка, устойчивая к маслам и воде до пороговой температуры 80 °C) [177].

**Агар или агар-агар.** В основном агар извлекают из двух видов красных водорослей *Gelidium Sp.* и *Gracilaria Sp.* Он состоит из смеси агарозы (желирующий компонент) и агаропектина (нежелирующий компонент), который слабо разветвлен и сульфатирован. В процессе промышленного производства пищевого агара большая часть агаропектина удаляется, следовательно, продажные агары в основном состоят из агарозы. Агароза представляет собой линейный полимер (рис. 2.13) с молекулярной массой около 120 000. Ее структурным повторяющимся звеном является димер, состоящий из звеньев D-галактозы и 3,6-ангидро-L-галактозы, соединенных чередующимися  $\alpha$ -[1→3] и  $\beta$ -[1→4] гликозидными связями.

Агаропектин – смесь сульфатированных полисахаридов с содержанием сульфогрупп от 3 % до 10 %, в составе которой имеется пировиноградная кислота и звенья O- $\beta$ -D-галактопиранозидо-[1→4]-3,6-ангидро-L-галактозы. Соотношение этих двух полимеров изменяется в зависимости от вида водорослей. Обычно преобладает агароза, и ее содержание может составлять две трети от массы природного агара.

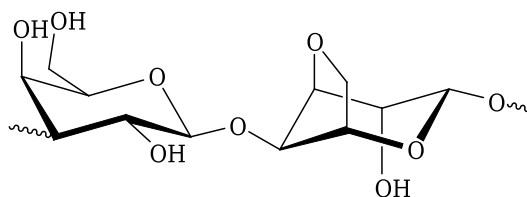


Рис. 2.13. Структура агара

Агар нерастворим в холодной воде, но сильно набухает, поглощая воды в 20 раз больше собственного веса. В кипящей воде агар легко растворяется. При охлаждении растворов образуются твердые гели, даже при таких низких концентрациях, как 0,5 % (мас.). Порошок сухого агара растворим в воде и других растворителях при температурах 95–100 °С.

Гели агара построены из двойных спиралей агарозы. Двойная спираль образуется за счет трех экваториальных атомов водорода на 3,6-ангидро-L-галактозных остатках, которые ограничивают молекулу и образуют спираль за счет водородных связей. Гель агара, образованный из маромолекул в конформации спиралей, является термообратимым.

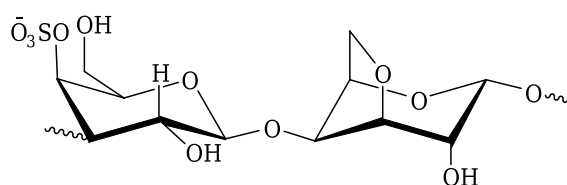
Гели могут быть образованы из очень разбавленных растворов, содержащих от 0,5 до 1,0 % агара. Эти гели жесткие, ломкие. Они четко демонстрируют синерезис (спонтанное выделение воды через поверхность геля) и гистерезис (различные температуры плавления геля и гелеобразования). 1,5 % раствор агара образует гель при охлаждении до примерно 32–45 °С, но он не плавится ниже 85 °С. Прочность гелей зависит от концентрации, времени, pH и содержания сахара. При уменьшении pH прочность геля уменьшается. Повышение концентрации сахара делает гели более твердыми.

В гелях легко размножаются бактерии и (или) плесень, что следует учитывать при их использовании. Именно это свойство ограничивает применение агар-агара для получения пищевых пленок. Помимо биологической активности, агар-агар не используется широко из-за старения пленок. С течением времени фотодеградация и колебания температуры окружающей среды, а также влажности изменяют степень кристалличности агар-агара, что приводит к образованию микротрещин и проявлению хрупкости [178]. Однако есть сообщения о получении пленки агар-агара из раствора концентрацией 4 % с прочностью 50,6 Мпа [179].

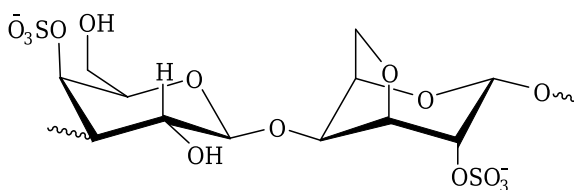
В настоящее время только четыре водорастворимых производных целлюлозы: *метилцеллюлоза* (МЦ), *гидроксипропилцеллюлоза* (ГПЦ), *гидроксипропилметилцеллюлоза* (ГПМЦ) и *карбоксиметилцеллюлоза* (КМЦ) – используются для получения съедобных пленок. Пленки, сформованные из водных растворов этих полимеров, имеют невысокую прочность, стойкость к маслам и жирам, являются гибкими, прозрачными, безвкусными, бесцветными, водорастворимыми, характеризуются умеренной проницаемостью по кислороду и низкими барьерными свойствами по отношению к парам воды. Наименьшую гидрофильность проявляет МЦ. Для уменьшения гидрофильности в полимерную цепь производного целлюлозы вводят гидрофобные группы или получают композитные пленки на основе производного целлюлозы и гидрофобного полимера, например высшей жирной кислоты. В качестве еще одного варианта модификации

предложено [180] получение бислойных пленок путем нанесения смеси липидов (парафиновое масло, парафиновый воск или смесь гидролизованного пальмового масла и триолеина), пчелиного воска на слой МЦ. Съедобные покрытия на основе производных целлюлозы рекомендуется использовать для упаковки фруктов и овощей [181]. КМЦ и ГПЦ используются, например, для покрытия продуктов, подлежащих жарке во фритюре, поскольку они обладают способностью не пропускать жир. Известны пленки на основе композиции МЦ–ГПМЦ. Добавка пчелиного воска или жирных кислот (ланолиновой, пальмитиновой и др.) позволяет придать данным композиционным пленкам такую же проницаемость водяных паров, как у ПЭНП [182].

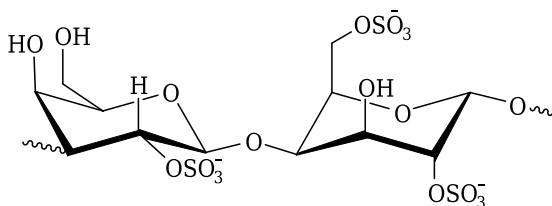
**Каррагинан.** Каррагинаны – это водорастворимые полимеры с линейной цепью на основе частично сульфатированного галактана [183]. Повторяющимися единицами являются сульфатированные и несulfатированные звенья галактозы и 3,6-ангидрогалактозы, соединенные  $\alpha$ -1,3- и  $\beta$ -1,4-гликозидными связями. Эти сульфатированные полисахариды содержатся в клеточных стенках красных водорослей (*Rhodophyceae*). Положения сульфатных эфирных групп и ангидроглюкозного мостика определяют функциональность и классификацию каррагинанов на три типа: каппа-, йота- и лямбда-каррагинаны (рис. 2.14). В первых содержится одна сульфатная группа, во вторых – две и в третьих – три сульфогруппы на два фрагмента галактозы.



Каппа-каррагинан



Йота-каррагинан



Лямбда-каррагинан

Рис. 2.14. Структура элементарных звеньев каррагинанов

Покрытия и пленки на основе каррагинана способны подавлять рост микробных клеток и вследствие барьерных свойств по отношению к кислороду замедляют окисление липидов, что позволяет увеличить сроки хранения мясных продуктов. Известны способы получения пленки на основе каррагинана и хитозана для медицинских целей. Полученные пленки не изменяли прочность и хранились в течение 2 месяцев без изменения свойств даже при контакте с физиологическим раствором. Покрытия на основе каррагинана (пластификаторы этиленгликоль, пропиленгликоль, глицерин, сорбит, маннит, глюкоза) иногда сочетают с нанесением последующих слоев казеина, соевого белка, желатина и т. д. Полученный многослойный материал может быть использован для упаковки сыпучих продуктов, жиров. Для получения съедобной пленки также предложен комплекс хитозана с каррагинаном.

На примере съедобных пленок, полученных на основе смеси каппа- и йота-каррагинана с альгинатом натрия в композиции с глицерином, была установлена роль каждого из полимеров и ее влияние на свойства пленок. Было показано, что каппа-каррагинан улучшает барьерные свойства пленки по отношению к воде и их прочность, альгинат способствует более равномерному распределению компонентов, обеспечивая однородность и прозрачность пленок [184].

*Пектин* входит в состав клеточной стенки высших растений, где они выполняют функции цементирующего материала для волокон целлюлозы. Пектины относятся к гетерополисахаридам, в которых главным компонентом является D-галактуроновая кислота (гомополимер  $[1\rightarrow4]\alpha$ -D-галактопиранозилуруновой кислоты) с различной степенью метилирования карбоксильных групп и рамногалактуронан (гетерополимер, содержащий в качестве повторяющейся структурной единицы дисахаридный фрагмент  $[1\rightarrow2]\alpha$ -L-рамнозил- $[1\rightarrow3]\alpha$ -D-галактосилуруновой кислоты). Молекула образуется за счет L- $[1\rightarrow4]$ -гликозидных связей между пиранозными кольцами и фрагментами D-галактуроновой кислоты (рис. 2.15). Пектины являются блок-сополимерами, содержащими линейные и разветвленные блоки [185].

Пектиновые вещества (протопектин, пектиновые кислоты, пектин) присутствуют в растительных соках и плодах. Пектины из клеточных стенок растений можно экстрагировать холодной водой. Несмотря на важную упрочняющую роль пектинов в клеточных тканях, они присутствуют в ограниченном числе плодов: в основном в яблоках и апельсинах. Благодаря способности при определенных условиях образовывать гели пектины используются как компоненты желе, джемов, мармелада, а также для получения съедобных покрытий и пленок. Желирование происходит в присутствии ионов кальция, которые связывают полимерные цепи за счет взаимодействия карбоксильных групп, принадлежащих разным молекулам, с ионом кальция. Пектиновые вещества – главные компоненты съедобных пленок, полученных на основе дегидратированных вымораживанием фруктовых соков и пюре.

*Слизи и гумми (камеди)* – группа полисахаридов, к которым принадлежат растворимые в воде углеводы, образующие чрезвычайно вязкие и клейкие растворы. Основным компонентом является арабин или смесь калиевых, кальциевых и магниевых солей арабиновой кислоты. Повторяющимся фрагментом арабиновой кислоты является сочетание одного звена галактозы с тремя звеньями глюкуроновой кислоты. Камеди находят широкое применение в производстве,

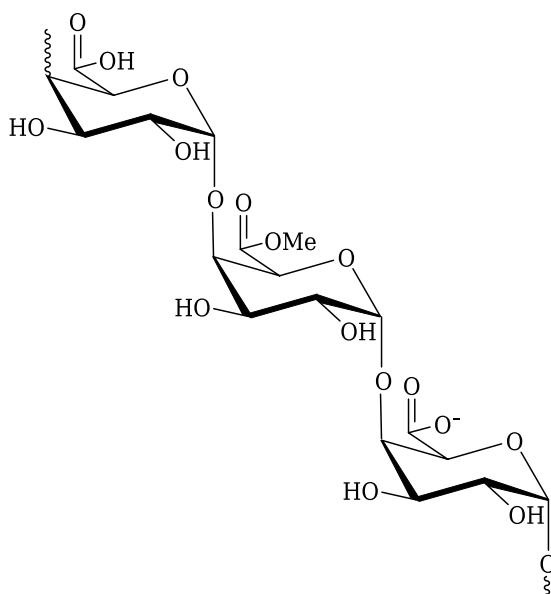


Рис. 2.15. Повторяющийся фрагмент структуры макромолекулы пектина

поскольку они обладают такими ценными свойствами, как повышенная вязкость, клейкость, набухаемость и т. д. Камеди используются в качестве связующих веществ и загустителей, служат эмульгаторами, основой для косметических и фармацевтических кремов и паст, стабилизаторами в пищевой промышленности. Например, ксантановая камедь – линейный заряженный полисахарид, который производят бактерии *Xanthomonas Campestris*. Гуаровая камедь – линейный нейтральный полисахарид, выделяемый из семян гуара – бобового кустарника *Cyamopsis Tetragonoloba*. Из клубнелуковиц аморфофаллуса выделяют так называемую «коньячную, или конжаковую», камедь. Этот линейный полисахарид превосходит все остальные по вязкости: для изготовления пленки годится его водный раствор, содержащий всего 1–1,5 % вещества (в среднем для других полисахаридов – 5 %), правда, прочность таких пленок невелика, раза в три меньше, чем у пуллулановых. Из корнеплодов, например, топинамбура получают инулин, пленки которого служат для замены сахарных глазурей.

**Пуллулан** – полисахарид, выделенный из живущего на бумаге, масляной краске или крахмале дрожжеподобного грибка *Aureobasidium Pullulans* (он же *Pullularia pullulans*). Пленки из него обладают низкой проницаемостью по кислороду, высокой прочностью, наибольшей среди полисахаридных пленок: при ширине 25 мм и толщине в полмиллиметра она разрывается лишь под весом в 1,8 кг. Пуллулановая пленка прозрачна, обладает красивым блеском, ее применяют в качестве глянцевой глазури. В качестве съедобной пленки использована фирмой Pfizer Consumer Healthcare для производства освежителей полости рта в виде тонких пленок под названием Listerine® Pocket Pak Listerine [186] как альтернатива жевательной резинке. В соответствии с заявленным патентом фирма предлагает также в эти полоски вводить в качестве наполнителей медицинские препараты и т. п.



## 2.2. СВОЙСТВА РАСТВОРОВ ПОЛИСАХАРИДОВ И КОМПОЗИЦИЙ НА ИХ ОСНОВЕ ДЛЯ ФОРМОВАНИЯ СЪЕДОБНЫХ ПЛЕНОК И ПОКРЫТИЙ

### 2.2.1. Приготовление растворов полисахаридов

*Растворы крахмала.* Крахмал содержится практически во всех составных частях высших растений и, кроме того, обнаружен во мхах, папоротниках, простейших одноклеточных организмах, водорослях и бактериях [36]. Крахмал в растительных клетках находится в виде микроскопических мелких гранул (зерен), которые разнообразны как по форме: многогранник, диск, овал, удлинённый стержень, купол и т. д., так и по размерам: 0,1–200 мкм.

Гранулы крахмала злаков в среднем имеют размеры 10–15 мкм. У овса и гречихи гранулы крахмала сложные, составленные из отдельных простых гранул. У других растений, как правило, гранулы простые. Самые крупные гранулы имеет картофельный крахмал, средний размер которых по наибольшей оси 40–50 мкм. Установлено, что получение генномодифицированных сортов картофеля приводит к изменению размера гранул и их распределению по размерам. Так, на примере сорта картофеля «Луговской» было показано, что генномодифицированный картофель имеет меньший размер гранул и более широкое распределение по размерам (рис. 2.16) [187].

Разные ботанические разновидности крахмала характеризуются различной морфологией, полиморфизмом гранул, а также их устойчивостью к действию энзимов. Эти характеристики зависят от химической структуры амилозы и амилопектина и их взаимного расположения в грануле. По данным спектроскопии конфокального лазерного рассеяния и сканирующей электронной микроскопии в сочетании с методом поверхностной желатинизации, в работе [188] на примере картофельного и маисового крахмалов показано, что амилоза распределена в амилопектине так, что ее содержание в периферийной части гранул больше, чем в ядре. При этом амилопектин, содержащийся в периферийной части, имеет более короткие разветвления, чем тот, который находится в ядре гранулы. Длина разветвлений и их количество также влияют на форму гранулы. Если развет-

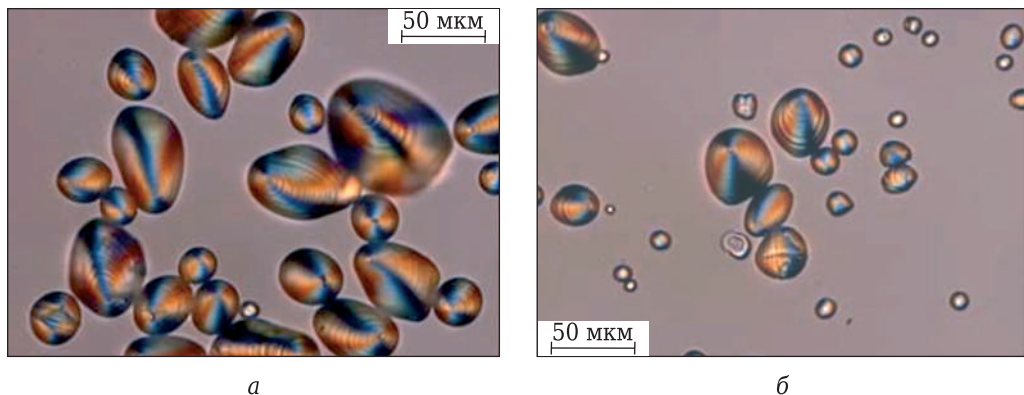


Рис. 2.16. Фотографии гранул крахмала картофеля «Луговской» (а) и его генномодифицированного аналога (б)

вления более длинные и коротких разветвлений меньше, то образуются гранулы в форме диска. Если же разветвления более короткие и длинных цепей в целом содержится меньше, то образуются сферические гранулы.

Линейные молекулы амилозы образуют спиральные структуры, у которых внешняя поверхность более гидрофильна, чем внутреннее ядро, где расположена алифатическая часть молекулы. Именно поэтому при обработке водой макромолекулы амилозы легко удаляются из гранулы. В литературе не существует единого мнения относительно того, входят ли макромолекулы амилозы только в аморфные области или они еще распределены среди макромолекул амилопектина в кристаллических областях [188].

Современные воззрения на надмолекулярную структуру гранул крахмала позволяют рассматривать ее как состоящую из амилопектиновых кластеров, имеющих размер около 10 нм, ламелл с размером от 50 до 200 нм и блоков (50–200 нм). Обобщенные представления о структуре гранулы наглядно представлены на рис. 2.17. Твердые по консистенции кристаллические оболочки (shell) чередуются с мягкими полукристаллическими (рис. 2.18). Эти оболочки называют еще «кольцами роста» (growth rings). На поверхности имеются поры, которые открывают так называемые «аморфные каналы» (channels). Кластеры, образованные боковыми цепями амилопектина, объединены в ламели (lamellae). Из ламелей формируются блоки (blocklots). Они могут быть маленькими в случае, если в блок включено от 2 до 5 кластеров, и большими в случае объединения

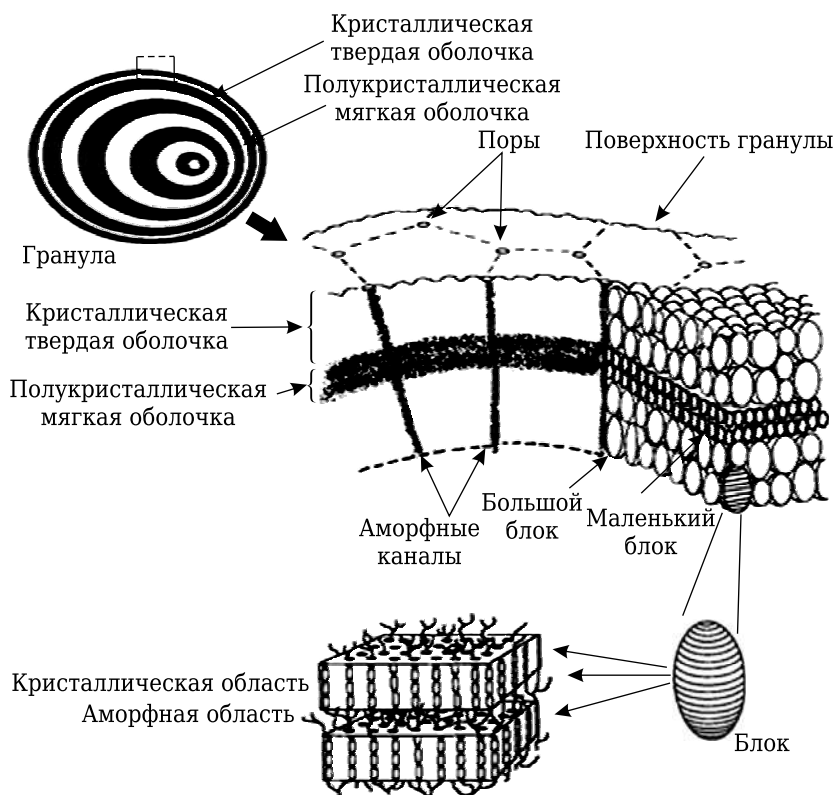


Рис. 2.17. Схематическая иллюстрация строения гранул крахмала [189]

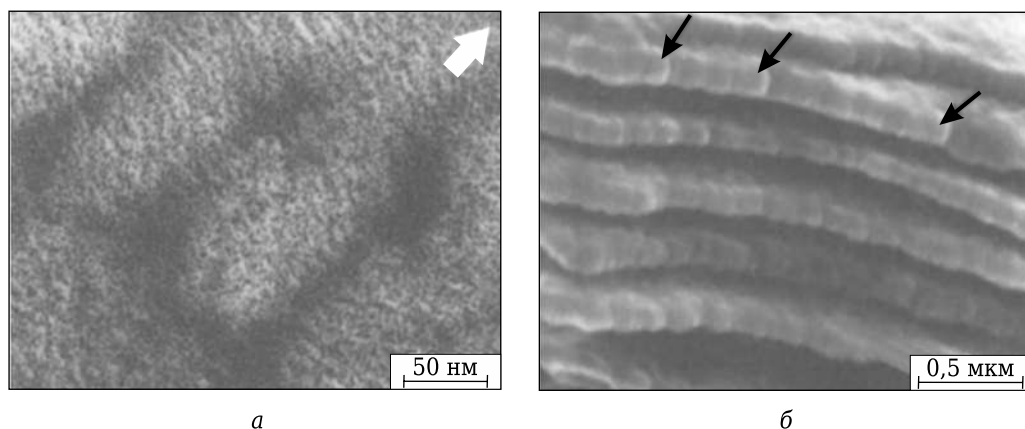


Рис. 2.18. Трансмиссионная электронная микрофотография (а) гранулы маисового крахмала, на которой видно чередование кристаллических (светлые области) и аморфных областей (темные участки) при масштабе 50 нм и СЭМ-изображение поперечного сечения остатка крахмальной гранулы после гидролиза амилазой (б) [189]

10 и более кластеров. Блоки, в свою очередь, формируют полу- и полностью кристаллические оболочки. Размер блоков в кристаллических оболочках больше, чем в полукристаллических. Считают, что степень кристалличности гранул крахмала составляет 15–45 %. Наличие характерного «мальтийского креста» в сферолитных образованиях, которые различимы в поляризованном свете, свидетельствует о радиальном расположении кристаллических образований в грануле крахмала. Таким образом, элементами надмолекулярной структуры крахмала являются кластеры, ламели и блоки.

В структуру ламели помимо молекул амилопектина входят также молекулы амилозы и липиды. Это иллюстрирует рис. 2.19, а. Липиды вместе с фосфатами и сопутствующими белками составляют 2–4 % от массы гранулы нативного крахмала. Боковые цепи амилопектина могут иметь различную длину. Средняя длина боковых цепей для полиморфной разновидности крахмала А-типа короче, чем для крахмалов С- и В-типов. Среднее распределение боковых цепей по длинам

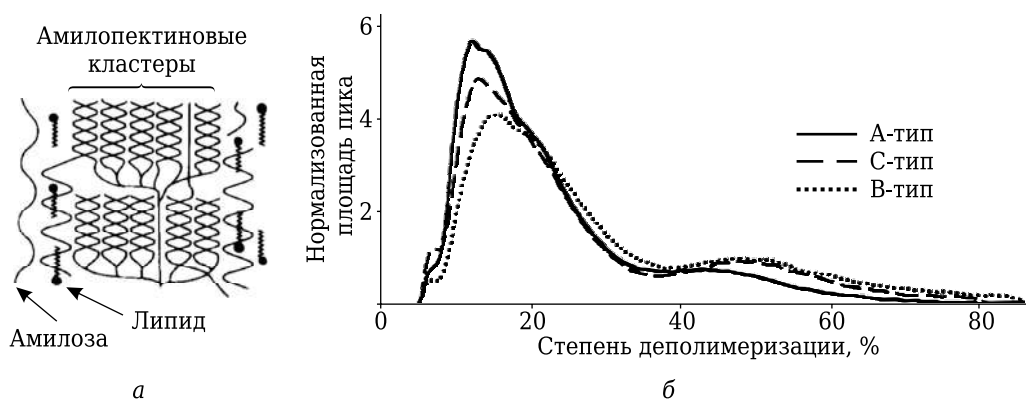


Рис. 2.19. Схема строения ламели, в которую помимо кластеров из боковых цепей амилопектина входят амилоза и липиды (а), и распределения по длинам боковых цепей, выделенных из полиморфных разновидностей крахмалов А-, В- и С-типа (б)

для полиморфных А-, В- и С-типов крахмала представлено на рис. 2.19, б [188]. Кристаллическая структура гранул крахмала А-типа характеризуется моноклинной ячейкой, В-типа – гексагональной, и С-тип представлен комбинацией этих двух ячеек. Крахмал А-типа отличается лучшей усвояемостью в организме человека, чем два других типа, в то время как крахмал В-типа наиболее устойчив к действию энзимов. Длинные боковые цепи В-типа могут входить одновременно в состав одного, двух, трех и даже четырех различных кластеров.

Поверхность гранул крахмала, как правило, достаточно гладкая [190] вследствие плотной упаковки макромолекул в поверхностном слое (рис. 2.20, а). При нагревании в воде цепи макромолекул полимеров крахмала становятся более подвижными, поскольку вода разрывает водородные связи между ними и проникает в матрицу. Микрофотографии гранул крахмала после обработки горячей водой свидетельствуют о том, что растворение гранул не является простым процессом, происходящим «от периферии вовнутрь». Он идет скорее «изнутри наружу» (рис. 2.21). Считают, что молекулы воды проникают внутрь гранулы либо через поры, их размер может составлять 0,05–0,1 мкм (рис. 2.20, б), либо

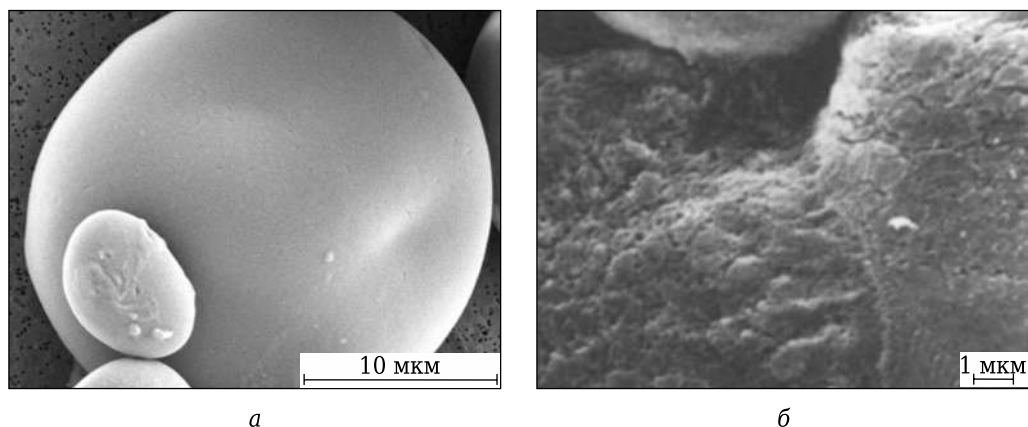


Рис. 2.20. СЭМ-изображения гранул крахмала пшеницы, имеющих бимодальное распределение по размерам (масштаб соответствует 10 мкм) (а) [191] и поверхности гранулы крахмала маниоки (масштаб соответствует 1 мкм) (б) [189]

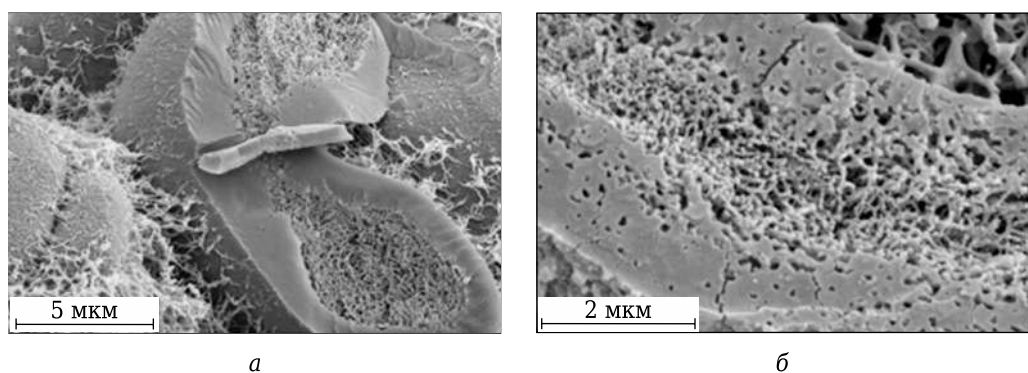


Рис. 2.21. СЭМ-изображения гранул крахмала пшеницы после нагревания в воде при 95 °С (а) 1 мин и (б) 60 мин. Масштаб соответственно 5 мкм (а) и 2 мкм (б) [191]

посредством диффузии. Набухание приводит к увеличению размера гранул, содержащих внутри, как в конверте, гидратированный крахмал.

Набухание зерен крахмала в воде при повышении температуры с образованием вязкого коллоидного раствора – одно из наиболее важных свойств крахмала, характеризующее его как гидрофильный полимер. Около 6 % воды в сухом крахмале связано по первичным гидроксилам водородной связью.

В процессе нагревания структура суспендированных в воде крахмальных зерен изменяется. Вначале при медленном поглощении воды происходит ограниченное набухание зерен, но повышения вязкости суспензии не наблюдается. Крахмальные зерна сохраняют свой внешний вид и двойное лучепреломление. При охлаждении суспензии и высушивании крахмальных зерен каких-либо изменений в них не обнаруживается.

При повышении температуры крахмальной суспензии от 55 до 65 °С начинается вторая фаза набухания. Крахмальные зерна увеличиваются в объеме в несколько раз, поглощая большое количество воды и теряя структуру, а также способность к двойному лучепреломлению. Более крупные зерна всех видов крахмала набухают быстрее и клейстеризуются легче, чем мелкие. Во второй фазе набухания быстро увеличивается вязкость крахмальной суспензии.

Некоторая часть крахмала (в основном амилозная) переходит в раствор, что можно обнаружить реакцией с разбавленным раствором йода в осветленной тем или иным способом жидкости.

При дальнейшем нагревании суспензии наступает третья стадия набухания крахмальных зерен, когда они разрываются или прекращают увеличиваться в объеме и принимают вид бесформенных мешочков, так называемых «оболочек» гранул (ghosts), из которых выделилась более растворимая часть.

Важная характеристика процесса набухания – температура желатинизации, выше которой происходит необратимый процесс набухания гранул, приводящий к потере порядка в расположении молекул и нарушению кристалличности. При этом исчезает двойное лучепреломление. Таким образом, желатинизация означает набухание и растворение гранул крахмала в водной среде. Термин «желатинизация» является переводом английского слова *gelation* и одновременно его транслитерацией. В русскоязычной литературе используется также как вариант перевода термин «клеистеризация». Этот процесс можно фиксировать по кривым ДСК [190] или методом ферментативного расщепления [192]. Однако необходимо иметь в виду, что он происходит не при определенной температуре за короткое время, а медленно в определенном температурном интервале. Для различных крахмалов этот температурный интервал составляет от 65 до 95 °С. Процесс считается законченным, когда в растворе остаются только оболочки гранул. Если горячий желатинированный раствор охладить, то он, не будучи равновесным, превращается в гель. Наряду с формированием в растворе пространственной сетки происходит формирование кристаллической структуры. Этот процесс называется «ретроградация» (рис. 2.22). В литературе встречается несколько точек зрения на его природу [193]. Некоторые авторы описывают формирование геля за счет образования пространственной сетки из растворенных молекул амилозы, в ячейках которой равномерно распределены пустые оболочки гранул в роли наполнителя. Более детальное рассмотрение механизма процесса предполагает, что после желатинизации макромолекулы амилозы в растворе находятся в конформации статистического клубка. При охлаждении они достаточно



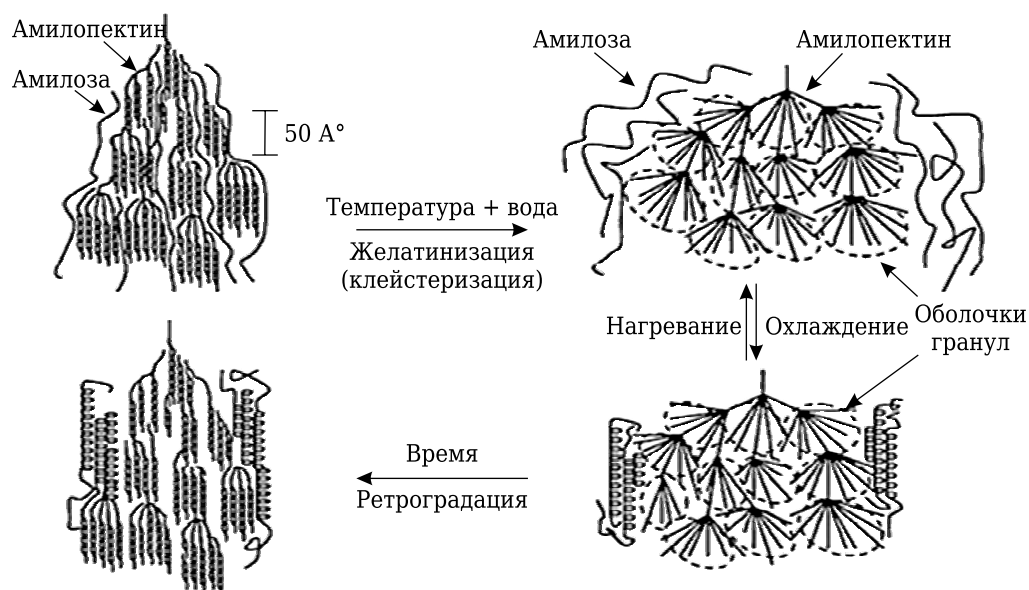


Рис. 2.22. Схема структурных превращений в растворах крахмала [190]

быстро принимают конформацию двойных спиралей, и уже спирали формируют пространственную сетку зацеплений в растворе. Затем процесс агрегации продолжается, сетка геля становится более жесткой, и формируются кристаллические структуры. Относительно природы узлов сетки существует еще одна точка зрения, предполагающая, что двойные спирали образуются именно в узлах сетки (geljunction zones), а не по всей длине молекул. Есть также мнение, что оба крахмальных полисахарида принимают участие в ретроградации, но их роли различны. Ретроградация амилозы идет быстрее и предполагает образование геля, сопровождающееся фазовым разделением системы на сшитые и индивидуальные макромолекулы. Кристаллизация происходит в фазе, более богатой полимером. Для амилопектина, имеющего разветвленную структуру, в результате желатинизации боковые цепи принимают конформацию двойных спиралей, и в процессе ретроградации идет формирование кристаллической структуры по типу «бахромчатых» мицелл, в которой чередуются аморфные и кристаллические области.

Механизмы желатинизации и ретроградации крахмала в литературе рассматриваются с различных точек зрения. Например, в работе [194] высказано мнение о том, что при желатинизации интермолекулярное взаимодействие осуществляется между О-6 атомом амилозы и ОН-2 группой молекулы амилопектина. В образовании этого типа водородных связей принимают участие боковые цепи амилопектина (рис. 2.23). По мере образования водородных связей происходит уменьшение интенсивности броуновского движения и кинетической энергии молекул амилопектина и воды, которая также принимает участие в этом процессе. В результате происходит ассоциация различных молекул амилопектина посредством О-3 и ОН-3 D-глюкопиранозных остатков.

В процессе ретроградации происходит формирование новой сетки водородных связей, и это могут быть связи между ОН-2 D-глюкопиранозных остатков амилозы и О-6 D-глюкопиранозных остатков коротких боковых цепей амилопектина (рис. 2.24) [194].



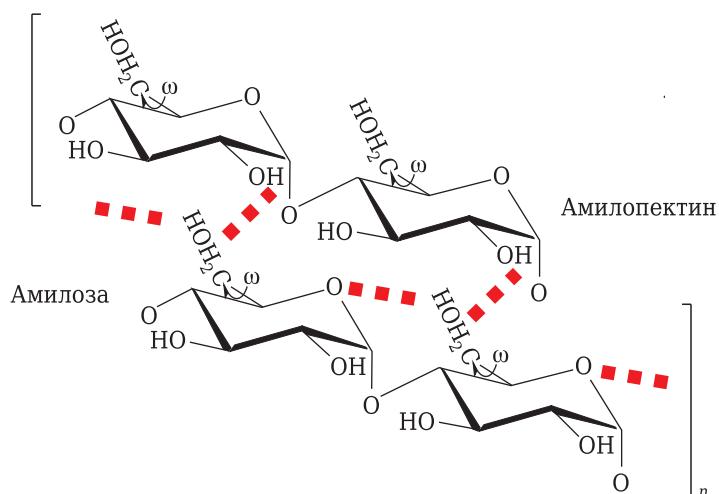


Рис. 2.23. Механизм желатинизации крахмала (красным цветом обозначены водородные связи) [194]

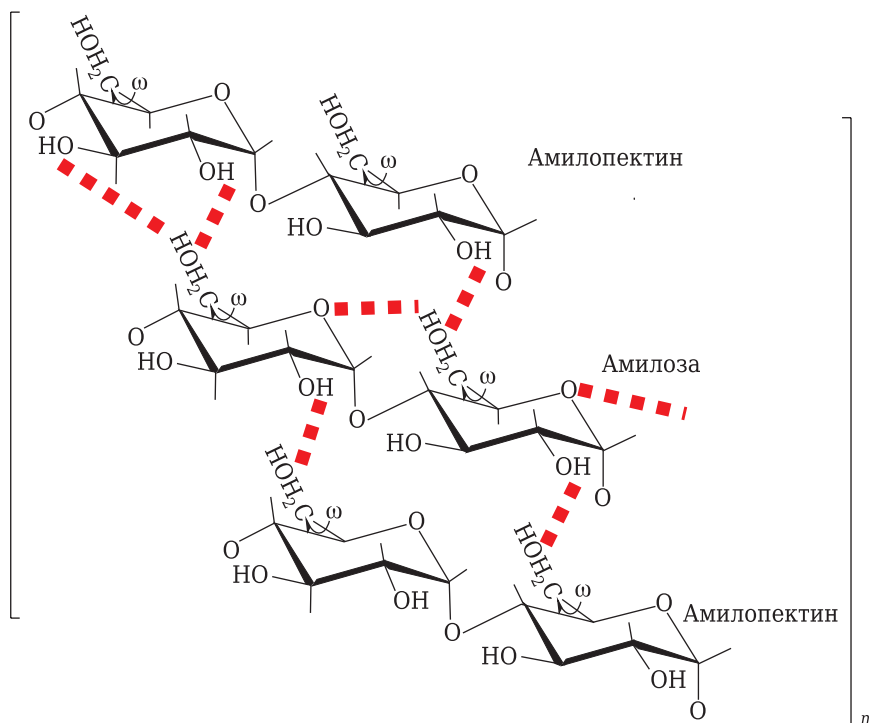


Рис. 2.24. Механизм ретроградации рисового, картофельного и пшеничного крахмалов (красным цветом обозначены водородные связи) [194]

Температура, при которой происходит образование крахмального геля, варьируется от 55 до 70 °С в зависимости от условий получения крахмального раствора, а также источника крахмала, от которого зависит содержание амилозного компонента в крахмале [195].

Набухание крахмальных зерен можно вызвать не только нагреванием суспензии, но и действием на нее растворов щелочей и солей некоторых металлов при комнатной температуре. Возможно регулирование скорости набухания крахмальных суспензий изменением концентрации действующих реагентов, что представляет некоторые удобства при микроскопическом исследовании процесса набухания крахмала, а также при различных его модификациях [196].

Крахмальные зерна, подвергавшиеся обработке кислотами, не способны к набуханию. При последующей обработке горячей водой такие зерна распадаются, и крахмал переходит в раствор. В процессе растворения макромолекулы крахмала распадаются на фрагменты меньшего размера, уже неспособные образовывать огромные структурные решетки, характерные для набухших крахмальных зерен.

Кипячением или механической обработкой, например измельчением в гомогенизаторе разбавленного крахмального клейстера, состоящего в основном из набухших зерен, можно сделать клейстер более жидким.

Эффект ретроградации, следующий за гелеобразованием, сопровождается образованием более упорядоченной структуры. При ретроградации постепенно происходит агрегирование части крахмала, сопровождающееся образованием нерастворимого микрокристаллического осадка. Агрегация крахмала делает его недоступным для воздействия ферментов, даже если агрегаты остаются растворенными, т. е. неосажденными.

Замораживание водных растворов крахмала способствует ускорению процесса ретроградации. Методом замораживания можно вызвать ретроградацию даже стабильных крахмальных растворов. Легко ретроградирует крахмал, осажденный спиртом и вновь растворенный. Процесс ретроградации может быть задержан удалением части влаги или с помощью реагентов, вызывающих набухание крахмальных зерен.

*Растворы хитозана.* Хитозан (поли  $\beta$ -1,4-2-дезоксигалакто-2-амино-D-глюкопираноза) – продукт деацетилирования природного полисахарида хитина. В отличие от хитина хитозан легко растворим в водных растворах некоторых минеральных и органических кислот, что обеспечивается наличием в составе его мономерного звена аминогруппы. Известно [197; 198], что аминогруппы хитозана проявляют свойства слабых оснований. Ими обусловлены поведение хитозана в растворе как полиэлектролита и, соответственно, зависимость конформационного состояния макромолекул от степени протонирования в растворах с разной ионной силой. Другое характерное свойство хитозана – способность его функциональных групп к образованию водородных связей как внутримолекулярных, стабилизирующих конформационную структуру, так и межмолекулярных. Следует отметить, что разными авторами рассматриваются в качестве вероятных различные конформационные состояния макромолекул хитозана в растворе – от глобулы до вытянутой цепи.

Так, авторы [197] на основании анализа данных по седиментации и вискозиметрии разбавленных растворов хитозана в 1 % уксусной кислоте с добавлением солей LiCl и NaCl для подавления полиэлектролитного эффекта, а также в абсолютной трифторуксусной кислоте высказывают предположение о квазиглобулярной структуре макромолекул, уплотненных системой внутримолекулярных водородных связей.

Как правило, растворы хитозана имеют концентрацию от 1 до 5 % (мас.) в зависимости от его молекулярной массы. Растворы готовят по следующей схеме.

Порошок хитозана при перемешивании на магнитной или механической мешалке при температуре окружающей среды или подогревании до 45 °С вводят в раствор соответствующей кислоты и перемешивают до частичного набухания хитозана. После чего перемешивание продолжают при 2000 об/мин (500 г) до полного растворения не менее 30 мин. Иногда растворы необходимо перемешивать в течение более длительного времени для достижения большей однородности и полного растворения. При необходимости удаления нерастворенных частиц растворы центрифугируют при 9000 об/мин (5200 г) в течение 5 мин. В качестве растворителя используют разбавленные растворы кислот (1–3 %). Но при необходимости снижения электропроводности в качестве растворителя можно использовать, например, уксусную кислоту с концентрацией 70 % [199]. Для уменьшения мутности предложено добавлять в растворы хитозана в уксусной кислоте этиловый спирт [200]. Растворы хитозана в уксусной кислоте с течением времени изменяют свои свойства: происходит уменьшение их вязкости [201]. В работе [202] высказано предположение о том, что выявленные закономерности уменьшения вязкости во времени, по-видимому, не являются следствием деструкционных процессов, поскольку маловероятно, что в 2 %  $\text{CH}_3\text{COOH}$  имеет место разрыв гликозидной связи или распад ассоциатов, тем более что в средах с большим содержанием кислоты эти процессы отсутствуют. Изменения вязкости, скорее всего, связаны со структурными перестройками, которые выражаются в уменьшении размеров макромолекулярных клубков вследствие образования внутримолекулярных водородных связей [203].

### **2.2.2. Реологические свойства растворов крахмала и его смесей с другими полисахаридами**

*Реологические свойства растворов крахмала.* Дизайн любого процесса получения полимерной пленки методом формования из раствора требует точного знания его реологических свойств. От них зависит возможность непрерывной подачи раствора на фильеру с помощью насоса. Они определяют способность раствора к нанесению на подложку в виде сплошного тонкого слоя. От реологических свойств и адгезии к подложке зависит наличие или отсутствие дефектов в тонкой жидкой пленке, которая наносится на соответствующую подложку. Некоторые типы дефектов образуются на поверхности пленки в процессе ее формирования. Эти дефекты влияют на внешний вид и могут стать центрами ухудшения барьерных свойств пленки. Поскольку в процессе формирования пленки при переходе от жидкого к твердому состоянию постоянно изменяются напряжение и скорость сдвига, то очень важно знать особенности поведения растворов в режиме сдвигового деформирования, для того чтобы отнести раствор к определенному реологическому типу и на основании этого регулировать параметры процесса.

Реологические свойства формовочных растворов оказывают влияние на структуру и свойства полученных пленок. К примеру, реология растворов влияет на формирование структуры пленки при удалении растворителя в процессе сушки, сопровождающемся повышением концентрации полимера.

Особенности реологического поведения растворов крахмала, не являющихся истинными, определяются тем, что образующаяся после желатинизации

дисперсная система может быть отнесена к типу «паста» из-за высокой концентрации дисперсной фазы. Это двухфазная система с непрерывной фазой, представленной раствором макромолекул амилозы и/или амилопектина, и дисперсной фазой из оболочек гранул крахмала, из которых ушло растворимое содержимое [204]. Вязкость пасты со временем увеличивается вследствие формирования пространственной сетки из макромолекул амилозы. В работе [205] приведены данные по изменению с ростом температуры значения динамического модуля  $G'$  и модуля потерь  $G''$ , рост которых отражает увеличение степени набухания гранул крахмала, а максимальное значение соответствует полному заполнению объема системы набухшими гранулами. Последующее падение этой величины при нагревании указывает на разрушение кристаллических областей гранул. Как следует из рис. 2.25, для различных ботанических типов крахмала значения динамического модуля разные.

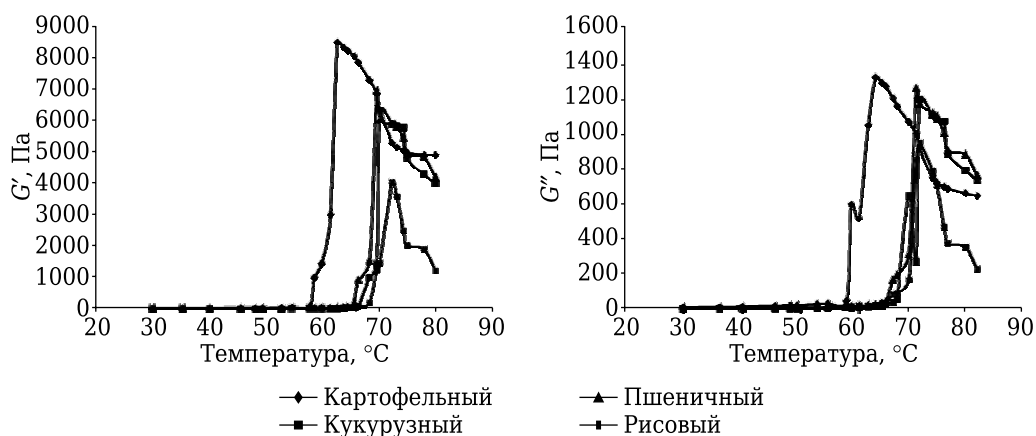


Рис. 2.25. Изменение динамического модуля и модуля потерь с ростом температуры при набухании в воде картофельного, кукурузного, пшеничного и рисового крахмалов [205]

Аналогично изменяется и вязкость в процессе растворения крахмалов в воде [206]: она вначале растет при нагревании до 95 °С, затем при выдерживании при этой температуре остается неизменной и при последующем охлаждении системы до 50 °С падает вследствие разрушения гранул и перестройки структуры суспензии. Далее по мере формирования пространственной сетки геля снова начинается рост вязкости. Для этого явления предложен термин «setback», который можно переводить как «регресс», «движение назад».

При исследовании реологических свойств 8 % паст крахмала было установлено, что на вязкость и характер реологических кривых влияют способы выделения крахмала из растительного сырья [207]. С помощью ротационного реовискзиметра с измерительным устройством в виде коаксиальных цилиндров и системы конус – плита были определены реологические параметры для различных рисовых крахмалов: воскового (Calmochi), практически не содержащего амилозы (не более 1,6 %) и с разным содержанием амилозы (5–25 %). Как следует из рис. 2.26, на зависимости вязкости от напряжения сдвига для растворов воскового и низкоамилозного (BL с содержанием амилозы 5 %) крахмалов, выделенных фермен-

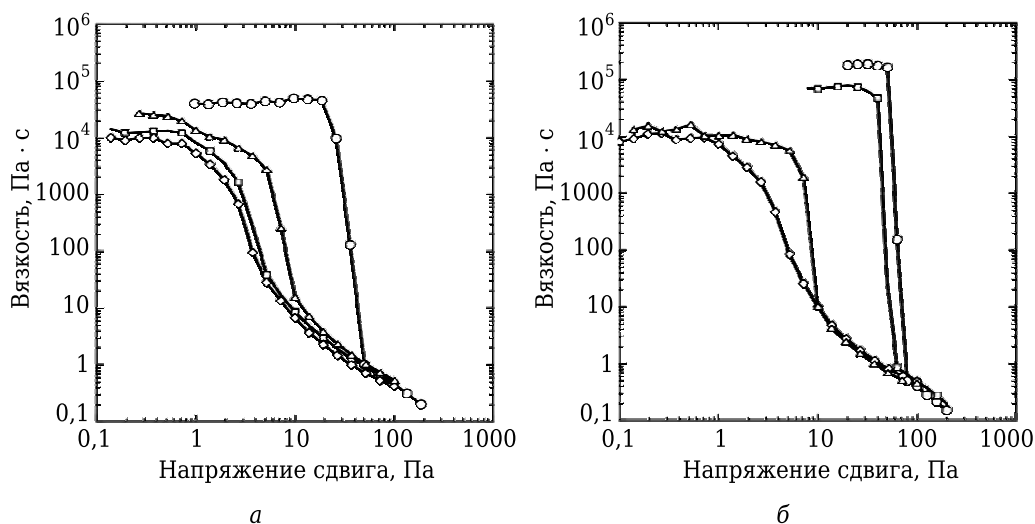


Рис. 2.26. Зависимость вязкости от напряжения сдвига для паст воскового (а) и низкоамилозного (б) рисовых крахмалов, выделенных с помощью фермента Pronase, 0,1 и 0,4 % NaOH и 1,0 % SDS (додецилсульфат натрия) [207]:  
 —○— Pronase; —□— NaOH 0,1 %; —◇— NaOH 0,4 %; —△— SDS

тативным путем, есть ньютоновский участок, различающийся в зависимости от содержания амилозы, протяженностью и значением напряжения сдвига, при котором происходит резкое падение вязкости. При этом наибольшее значение максимальной ньютоновской вязкости и наиболее резкое падение вязкости наблюдаются для ферментативного крахмала по сравнению с крахмалами, выделенными с помощью щелочи или ПАВ.

В работе [208] при исследовании формовочных композиций на основе кукурузного крахмала (КК) и пахты было показано, что 3 % (мас.) суспензия КК, содержащая глицерин (ГЛ) в качестве пластификатора в соотношении КК : ГЛ = 1 : 0,25, является псевдопластической, и ее течение хорошо описывается законом Оствальда-де-Вилля (Ostvald de Waale). Для 1 % суспензии КК в присутствии ГЛ и небольших добавок ПАВ было также зафиксировано псевдопластическое поведение при отсутствии тиксотропии [172]. При этом было показано, что введение таких ПАВ, как сорбитанмонопальмитат (Span 40), сорбитанмоностеарат (Span 60) и сорбитанмоноолеат (Span 80), в соотношении ПАВ : глицерин : крахмал = 0,15 : 0,25 : 1 влияет на реологические свойства, дзета-потенциал, распределение частиц по размерам и краевой угол смачивания по отношению к различным полимерным подложкам. Используемые в работе ПАВ образуют в водных растворах агрегаты – мицеллы, размер и форма которых зависят от величины гидрофильно-липофильного баланса (ГЛБ), который характеризует сродство к воде. Причем с ростом сродства к воде увеличивается число агрегации мицелл и их размер. На этом основании Span 80 (ГЛБ 4,3) образует самые маленькие мицеллы, что связано с наличием в гидрофобном фрагменте олеиновой кислоты двойной связи, которая затрудняет агрегацию молекул этого ПАВ в мицеллы. Соответственно Span 40 и Span 60 образуют агрегаты большего размера и могут даже образовывать агрегаты с макромолекулами крахмала. В частности, с двойными спиральями амилозы могут быть образованы агрегаты, которые при реологических измерениях будут

фиксироваться как частицы. Ньютоновский характер течения для исследованных систем проявлялся только при низких напряжениях сдвига  $130\text{--}171\text{ с}^{-1}$  (что не удивительно при такой низкой концентрации крахмала), а при дальнейшем увеличении скорости сдвига наблюдались рост вязкости и отсутствие тиксотропии. Дилатантные свойства дисперсий объясняются протекающей ортокинетической флокуляцией частиц, присутствующих в них. Как следует из данных табл. 2.1, присутствие ПАВ приводит к повышению ньютоновской вязкости дисперсий.

Таблица 2.1

**Реологические характеристики и  $\zeta$ -потенциал дисперсий крахмала с добавками ПАВ**

Состав	Вязкость, $\text{Па} \cdot \text{с} \cdot 10^3$	Скорость сдвига, $\text{с}^{-1}$	$\zeta$ -потенциал, мВ
Крахмал	$1,83 \pm 0,02$	$131 \pm 2$	$-3,6 \pm 0,8$
Крахмал – Span 40	$2,70 \pm 0,02$	$173 \pm 2$	$-15 \pm 2$
Крахмал – Span 60	$2,16 \pm 0,02$	$150,2 \pm 0,2$	$-26,9 \pm 1,5$
Крахмал – Span 80	$2,18 \pm 0,07$	$151,4 \pm 2,3$	$-29,3 \pm 1,4$

*Реологические свойства растворов смесей крахмала с другими полисахаридами.* Растворы крахмала без добавок практически не используются для получения съедобных пленок и покрытий, поэтому в дальнейшем будут рассмотрены реологические свойства композиций на основе крахмала как с низко-, так и с высокомолекулярными добавками. В работе [209] представлены результаты выполненного нами реологического исследования 8 % растворов КК и альгината натрия (АН) при различных соотношениях компонентов на ротационном реометре Brookfield R/S в режиме контроля скорости сдвига в диапазоне  $0,5\text{--}1000\text{ с}^{-1}$ . Для проведения измерений была создана программа, в которой увеличение скорости сдвига происходило ступенчато, а не плавным градиентом, что позволяло строго фиксировать скорость сдвига. Принятый диапазон измерения скорости сдвига от  $0,5$  до  $1000\text{ с}^{-1}$  был разделен на 40 ступеней. После достижения максимального значения в  $1000\text{ с}^{-1}$  вращение измерительного цилиндра уменьшалось до  $0,5\text{ с}^{-1}$  по тем же ступеням. Такой подход к измерениям был сделан в целях обнаружения тиксотропных свойств у исследуемых растворов. Было установлено, что все исследованные системы демонстрируют уменьшение вязкости с ростом скорости сдвига, что позволяет отнести их к псевдопластичным. Как следует из реограмм вязкости (рис. 2.27), т. е. зависимости вязкости от скорости сдвига, 8 % раствор КК и 2 % раствор АН имеют очень близкие значения вязкости при скоростях сдвига выше  $300\text{ с}^{-1}$ , в то время как 10 % КК и 3 % АН растворы имеют близкие значения вязкости при очень низких значениях скорости сдвига.

Такие эквивязкие растворы (при 343 К и заданной скорости сдвига) представляют интерес с точки зрения оценки и сравнения пленкообразующей способности данных полимеров.

Экстраполируя полученную зависимость вязкости от концентрации для растворов АН на область более высоких концентраций, можно предположить, что увеличение концентрации полимера свыше 4 % приведет к резкому возрастанию вязкости, а следовательно, сделает их непригодными для формования пленок методом полива на подложку. Действительно, в условиях эксперимента не удалось получить пленкообразующие растворы АН с необходимой текучестью при концентрации 6 %.



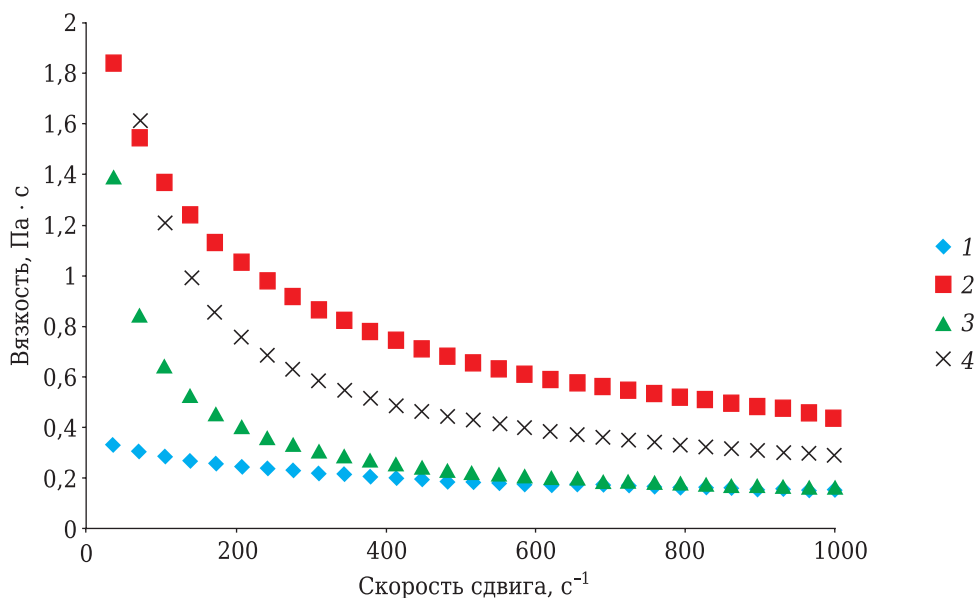


Рис. 2.27. Реограммы растворов КК и АН различной концентрации:  
1 – 8 % КК; 2 – 10 % КК; 3 – 2 % АН; 4 – 3 % АН при 343 К [209]

Для построения зависимости эффективной вязкости растворов от концентрации полимеров было выбрано значение при скорости сдвига  $1000 \text{ с}^{-1}$ , поскольку для применяемой программы измерений именно при этой величине скорости сдвига получают наиболее воспроизводимые и надежные значения вязкости. Как видно из данных рис. 2.27, это значение вязкости максимально приближено к значению наименьшей ньютоновской вязкости раствора, которая соответствует течению с предельно разрушенной структурой. Вид зависимости эффективной вязкости растворов КК и АН от концентрации полимеров представлен на рис. 2.28.

Из данных рис. 2.29 вытекает, что исследованные растворы полисахаридов характеризуются различной формой кривой зависимости вязкости от скорости сдвига, представленной в двойных логарифмических координатах. Для КК она скорее выпуклая по отношению к оси абсцисс, а для АН – вогнутая. Разная форма кривых – следствие неодинаковой конфигурации их макромолекул: линейной для АН

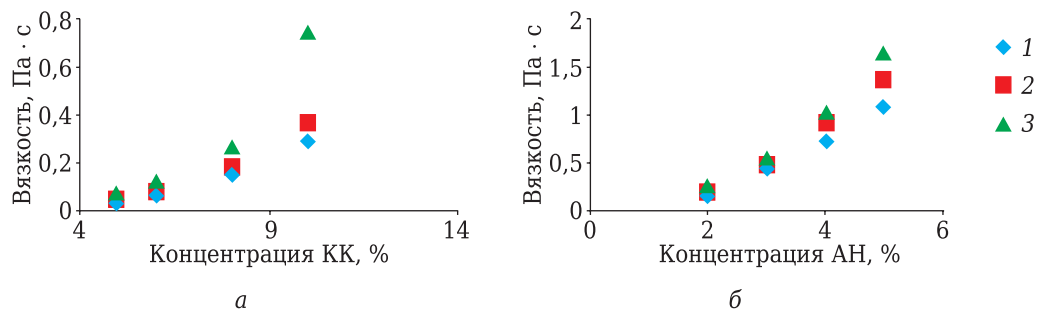


Рис. 2.28. Зависимость вязкости от концентрации растворов  
КК (а) и АН (б) при температуре:  
1 – 343 К; 2 – 323 К; 3 – 303 К [209]

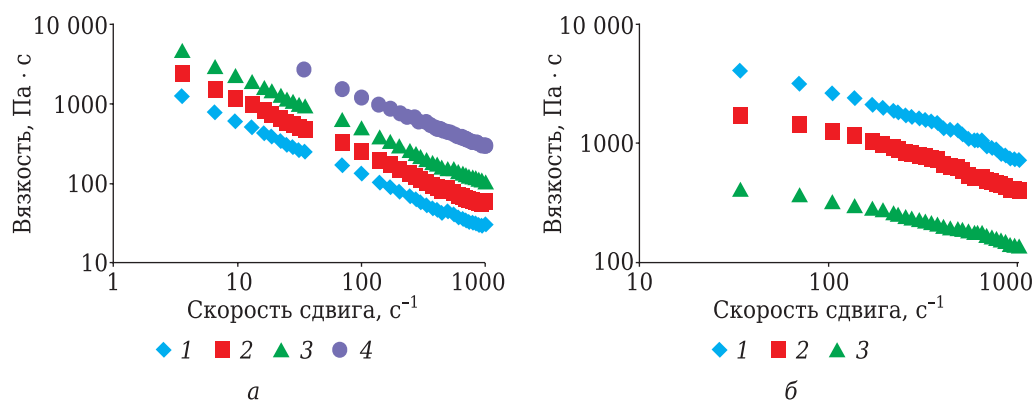


Рис. 2.29. Зависимость вязкости от скорости сдвига в двойном логарифмическом масштабе для растворов КК (а) и АН (б) различных концентраций при 343 К. Концентрации: а: 1 – 5 %, 2 – 6 %, 3 – 8 %, 4 – 10 %; б: 1 – 4 %, 2 – 3 %, 3 – 2 % [209]

и разветвленной для КК [210]. Так, АН представляет собой линейный блок-сополимер, содержащий остатки  $\beta$ -D-гулурановой и  $\alpha$ -L-маннуроновой кислот, находящиеся в пиранозной форме и соединенные [1→4]-гликозидными связями, а крахмал состоит из линейной амилозы, представляющей собой остатки  $\alpha$ -D-глюкопиранозы и высокоразветвленного амилопектина, построенного из фрагментов амилозы, соединенных между собой 1–6 связями. Поскольку содержание амилопектина для большинства природных крахмалов превышает 75 %, то характер реологической кривой изменяется по сравнению с поведением линейных полимеров.

Введение АН в крахмальные растворы приводит к увеличению их вязкости вследствие более высокой вязкости растворов АН. Рост вязкости становится особенно резким при превышении 25 % содержания АН в смеси. Из-за ограничений, связанных с диапазоном измерений напряжения сдвига использованного реометра, кривая, построенная для температуры 343 К, является наиболее полной (рис. 2.30).

По характеру изменения вязкости для всех выбранных температур на кривых зависимости вязкости от содержания АН можно выделить несколько участков: первый – резкого увеличения вязкости для малых добавок, не превышающих 2 %; второй – для добавок АН 2–5 %, где вязкость практически не изменяется, и, наконец, третий – где рост вязкости становится практически монотонным.

Аналогичная экстремальная зависимость вязкости растворов КК от концентрации второго полисахарида в растворе, хотя и менее четко выраженная, была установлена и для растворов смесей КК с агар-агаром (АА) (рис. 2.31). АА обладает более слабыми свойствами загустителя, нежели АН. При наличии малых добавок наблюдается небольшое увеличение вязкости системы, а при дальнейшем увеличении концентрации АА происходит рост вязкости, который описывается линейной зависимостью.

Обобщенные результаты реологического исследования растворов индивидуальных полисахаридов КК и АН и их композиций представлены на рис. 2.32 в виде трехмерных диаграмм, позволяющих сравнить изменение вязкости растворов смесей полимеров с различным содержанием добавки АН с ростом напряжения сдвига при температурах 303 и 343 К. Из приведенных диаграмм видно, что чем больше содержание АН в эквиконцентрированных растворах, тем

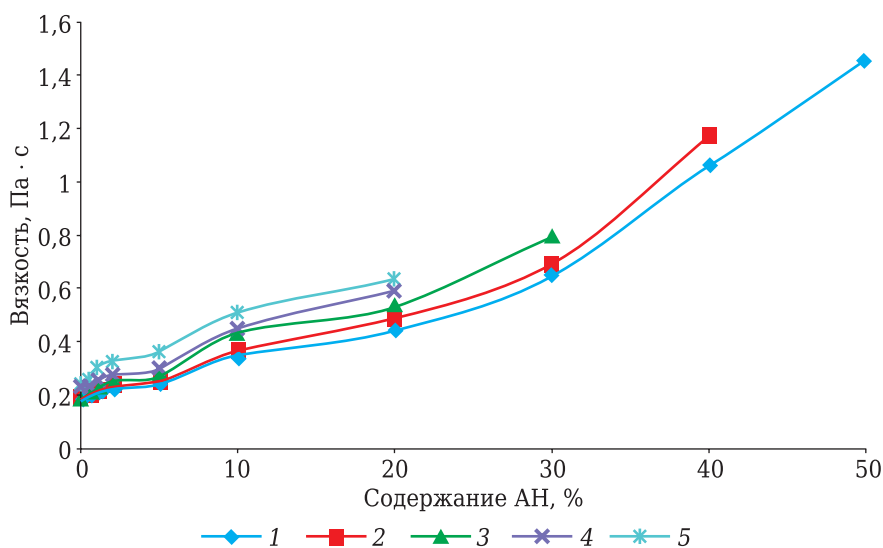


Рис. 2.30. Зависимость вязкости от содержания АН в 8 % растворе КК при различных температурах (скорость сдвига  $1000 \text{ с}^{-1}$ ):  
1 – 343 К; 2 – 333 К; 3 – 323 К; 4 – 313 К; 5 – 303 К

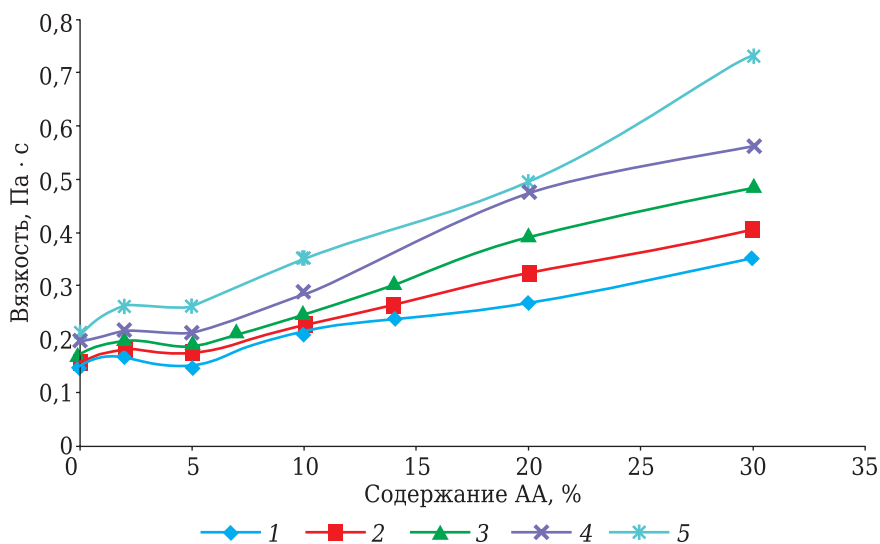


Рис. 2.31. Зависимость вязкости 8 % раствора КК от содержания АА при различных температурах (скорость сдвига  $1000 \text{ с}^{-1}$ ):  
1 – 353 К; 2 – 343 К; 3 – 333 К; 4 – 323 К; 5 – 313 К

больше вязкость и значение напряжения сдвига, соответствующее началу течения жидкости. Кроме того, обращает на себя внимание и факт аномально высокой вязкости раствора, содержащего 2 % добавку АН, при низких скоростях сдвига. Причем эта особенность раствора АН становится более заметной с понижением температуры: при 303 К вязкость раствора с 2 % добавкой АН сравнима с вязкостью 10 % раствора при низких скоростях сдвига, а при более высоких температурах практически совпадает с вязкостью 5 % раствора.

Реологическая кривая течения для раствора состава КК : АН = 98 : 2 также не является типичной в сравнении с другими композициями, что следует из рис. 2.33. В ограниченной области малых скоростей сдвига эта композиция имеет небольшой участок ньютоновского течения с постоянной вязкостью (рис. 2.33, кривая 4), в то время как на кривых течения композиций другого со-

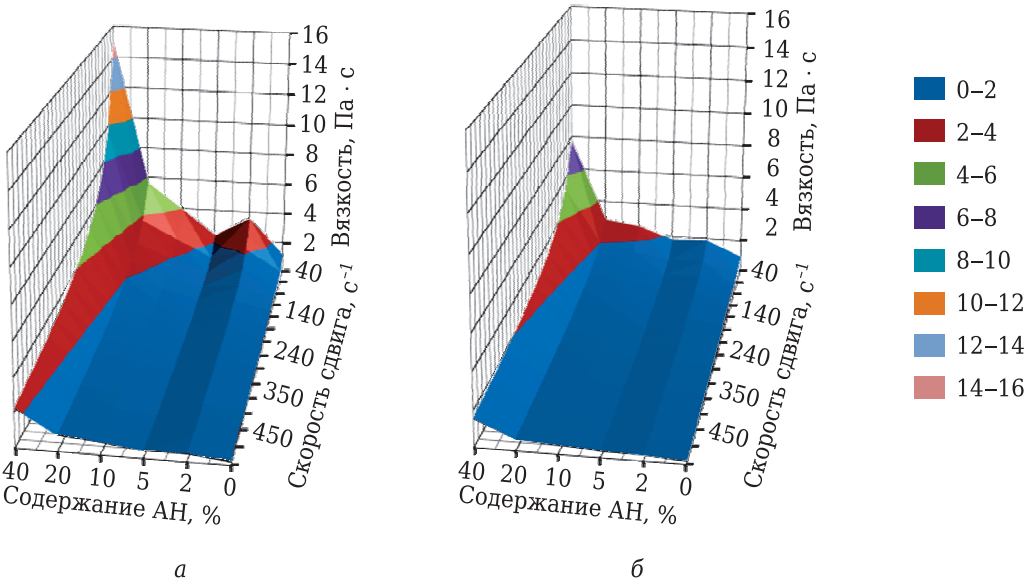


Рис. 2.32. Зависимость вязкости 8 % растворов КК-АН от скорости сдвига при различном содержании АН при температурах: а – 303 К; б – 343 К [209]

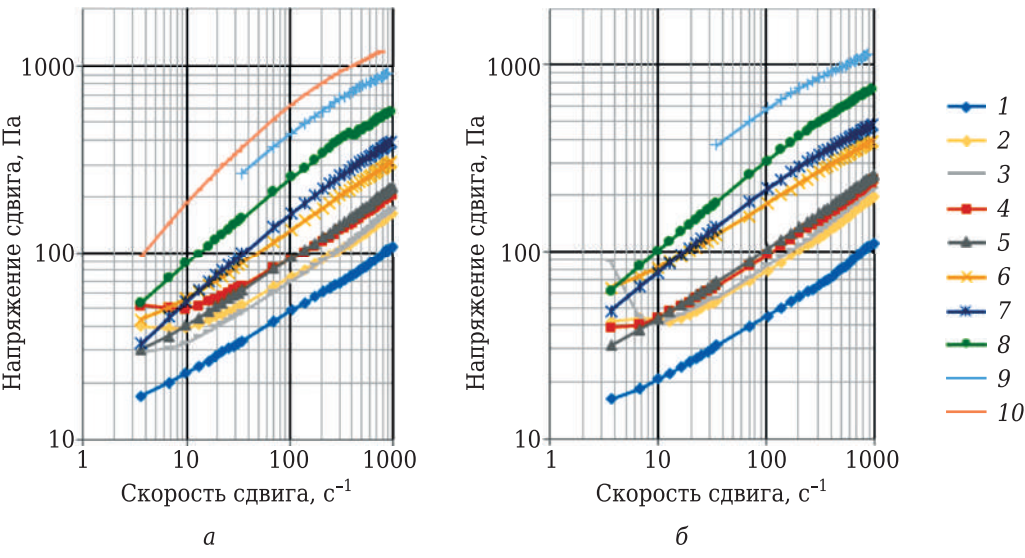


Рис. 2.33. Кривые течения в двойных логарифмических координатах при 343 К (а) и 323 К (б) для КК (1) и растворов смесей с содержанием АН: 2 – 0,5 %; 3 – 1 %; 4 – 2 %; 5 – 5 %; 6 – 10 %; 7 – 20 %; 8 – 30 %; 9 – 40 %; 10 – 50 % (мас.) [209]

става этот участок отсутствует. Вязкость 8 % растворов КК, содержащих от 20 до 50 % АН, настолько высока, что ее удалось измерить только при 343 К.

Помимо влияния различных факторов на вязкость системы, была проверена аддитивность вкладов полимеров в общую вязкость композиции.

За основу для теоретического расчета была взята экспоненциальная зависимость вязкости от концентраций полимеров, которая оказалась наиболее приемлемой по сравнению с линейной и полиноминой. Рассчитанные коэффициенты линейной и экспоненциальной зависимостей для растворов КК и АН представлены в табл. 2.2 и 2.3.

Таблица 2.2

**Параметры уравнений линейной и экспоненциальной зависимостей вязкости от концентрации для КК при различных температурах**

Т, К	Линейная зависимость					Экспоненциальная зависимость				
	$\eta(KK) = C(KK) \cdot A + B$					$\eta(KK) = C \cdot \exp[C(KK) \cdot D]$				
	A	E(A), %	B	E(B), %	R	$C \cdot 10^4$	E(C), %	D	E(D), %	R
303	0,052	10,9	-0,240	17,7	0,977	43,243	5,8	0,430	9,7	0,981
323	15,25	13,0	4,765	8,5	0,967	53,23	3,7	0,428	6,0	0,993
343	6,823	22,4	5,260	11,5	0,909	47,584	3,1	0,505	4,4	0,996

Таблица 2.3

**Параметры уравнений линейной и экспоненциальной зависимостей вязкости от концентрации для АН при различных температурах**

Т, К	Линейная зависимость					Экспоненциальная зависимость				
	$\eta(AN) = C(AN) \cdot A + B$					$\eta(AN) = C \cdot \exp[C(AN) \cdot D]$				
	$A \cdot 10^2$	E(A), %	$B \cdot 10^2$	E(B), %	R	$C \cdot 10^2$	E(C), %	$D \cdot 10^2$	E(D), %	R
303	49,34	10,7	-82,76	23,5	0,977	7,341	7,7	64,82	8,4	0,981
323	40,07	5,9	-64,33	13,6	0,993	6,299	11,4	64,52	13,3	0,993
343	31,21	3,5	-48,07	8,5	0,997	5,250	14,0	63,74	17,6	0,996

Как следует из данных таблиц, для растворов КК более приемлемым является описание этой зависимости с помощью степенного уравнения. В то же время для растворов АН значения коэффициентов корреляции практически одинаковы для линейной и экспоненциальной зависимостей. Однако при понижении температуры линейная зависимость хуже описывает экспериментальные данные. Тем не менее стоит полагать, что в области более высоких концентраций зависимость вязкости от концентрации полимера для АН будет носить тот же характер, что и для растворов КК – экспоненциальный.

Сравнение экспериментальных и теоретически рассчитанных значений вязкости растворов приведены в табл. 2.4.

Как видно из данных табл. 2.4, теоретически рассчитанные значения вязкости ниже, чем полученные экспериментально, и эта разница увеличивается с ростом концентрации АН. Так, для раствора с 20 % добавкой АН экспериментальные данные оказались в 2 раза выше рассчитанных, в то время как для раствора с 40 % содержанием АН различие увеличивается до 3,5 раза. Вероятная причина этого – взаимодействие между макромолекулами полимера за счет водородных связей.

Таблица 2.4

**Экспериментальные и расчетные значения вязкости  
растворов смесей полимеров при различных температурах**

Состав		Температура					
		343 К		323 К		303 К	
Содержание КК, %	Содержание АН, %	$\eta_{\text{теор}},$ Па · с	$\eta_{\text{экспер}},$ Па · с	$\eta_{\text{теор}},$ Па · с	$\eta_{\text{экспер}},$ Па · с	$\eta_{\text{теор}},$ Па · с	$\eta_{\text{экспер}},$ Па · с
80	20	0,1911	0,3999	0,2468	0,4786	0,327	0,5643
70	30	0,2806	0,5198	0,3421	0,7426	0,4206	0,6221
60	40	0,4761	1,337	0,5436	1,884	0,6219	2,148

Экстремальное поведение смесей полимеров, содержащих малые добавки одного из них, в литературе описывается в рамках представлений о взаимной растворимости полимеров или их термодинамической совместимости [211]. Образование раствора одного полимера в другом возможно, но ограничено очень узкой концентрационной (до бинодали на фазовой диаграмме) и температурной областями. Начальный момент расслоения (в узкой области концентрации между бинодалью и спинодалью) приводит к выделению одного из полимеров в виде тонкодисперсной фазы коллоидных размеров, что сопровождается значительным увеличением межфазной поверхности в системе. Возрастание межфазной поверхности вызывает увеличение свободного объема, служащего важнейшей характеристикой реологического поведения любой жидкости. Он обусловлен наличием в жидкости «микрополостей», т. е. своего рода пустот, вследствие флуктуаций плотности, связанных с тепловым движением. Наряду с этим вследствие уменьшения межмолекулярных взаимодействий в смеси полимеров, претерпевающей фазовое разделение, процесс течения в ней облегчается. Результатом является уменьшение энергии активации вязкого течения. В данном случае имеется в виду «кажущаяся энергия активации вязкого течения», которая может быть рассчитана по температурной зависимости вязкости и косвенно характеризует прочность структуры раствора [212]. Для расчета энергии активации вязкого течения была использована зависимость логарифмической вязкости от величины обратной температуры, которая в области исследованных скоростей сдвига была прямолинейной. Расчет энергии активации вязкого течения проводили при скоростях сдвига  $3,63 \text{ с}^{-1}$ ,  $36,3 \text{ с}^{-1}$  и  $100 \text{ с}^{-1}$ . Для получения конечного результата значения усреднялись. Такую процедуру проводили потому, что при низких скоростях сдвига проявляется наибольшее влияние структуры раствора, однако с увеличением скорости сдвига данные становятся более воспроизводимыми и точными. Полученные результаты представлены на рис. 2.34. Аналогичная, но менее четко выраженная зависимость была получена и для растворов смесей КК с АА [213].

Энергия активации вязкого течения определяется как минимальная энергия, необходимая для преодоления энергетического барьера и начала перемещения сегментов макромолекул, обеспечивающего течение. Макромолекулы в растворе не перемещаются как единое целое вследствие чрезвычайно больших размеров. Единицами вязкого течения являются кинетические сегменты макромолекул. Вязкое течение растворов полимеров происходит в виде последовательности



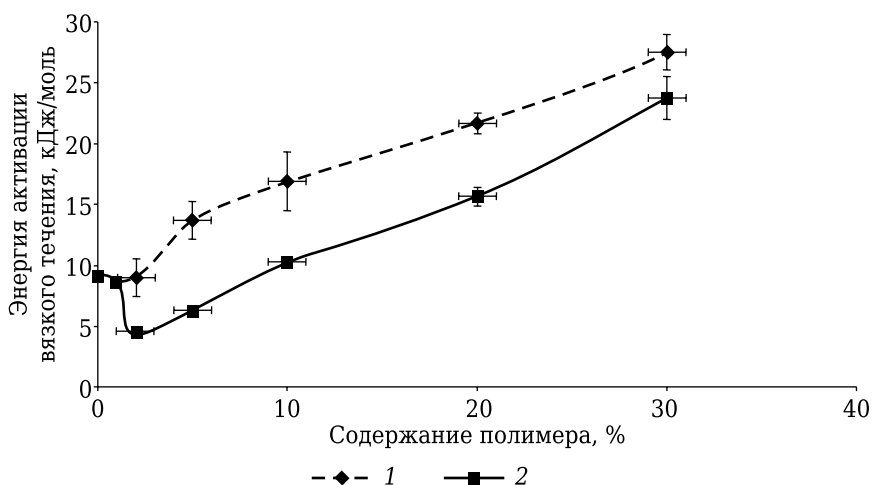


Рис. 2.34. Зависимость энергии активации вязкого течения 8 % растворов КК от количества второго полисахарида для смесей КК с АН (1) и АА (2)

событий, таких как сдвиги сегментов в направлении действия силы с переходом из одного положения равновесия в другое. Энергия активации связана с разрывом связей и разрушением узлов флуктуационной сетки, которая существует в концентрированных растворах, и поэтому она может использоваться как мера структурированности системы. Основными параметрами, влияющими на величину энергии активации, являются скорость сдвига, молекулярная масса, термодинамическое качество растворителя. Здесь следует пояснить, что рассчитываемая по уравнению Эйринга величина может иметь смысл энергии активации только в том случае, когда все частицы в системе идентичны по форме, размеру и другим характеристикам. В растворах полимеров макромолекулы полидисперсны, поэтому, по существу, этот температурный коэффициент не может иметь строгого физического смысла энергии активации. Это предопределяет возможность описания данной величины как кажущейся энергии активации вязкого течения.

Монотонный рост энергии активации течения при содержании АН более чем 10 % в растворе смеси (рис. 2.35) связан с тем, что увеличивается концентрация компонента с более высокой энергией активации. Энергетический барьер, преодоление которого необходимо для того, чтобы начать течение, для макромолекул АН выше, чем для макромолекул КК, поэтому при увеличении содержания АН должен наблюдаться рост энергии активации вязкого течения смеси. Для сравнения: энергии активации вязкого течения 8 % раствора крахмала и 2 % раствора АН равны 10,6 и 15,8 кДж/моль соответственно.

Уменьшение энергии активации вязкого течения коррелирует с возрастанием механических характеристик пленок. Как следует из данных рис. 2.35, прочность пленки крахмала с добавкой 2 % АН увеличивается на 36 %, при этом удлинение растет почти в 2 раза.

В отличие от выявленной нами экстремальной зависимости реологических характеристик от состава растворов смеси крахмала с альгинатом натрия (см. рис. 2.32) для растворов большинства смесей пищевых полимеров характерен монотонный характер этой зависимости. В частности, в работе [214] объектом ис-

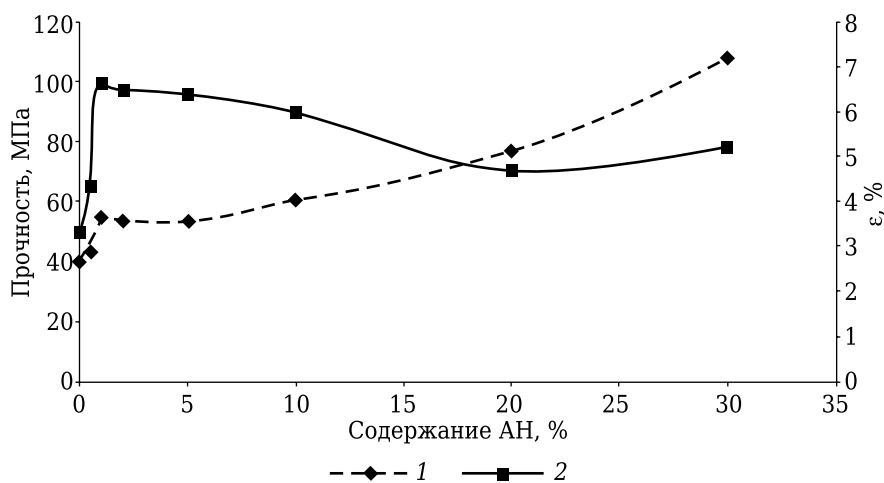


Рис. 2.35. Зависимость прочности и относительного удлинения бикомпонентных пленок крахмала с АН от содержания АН:  
1 – прочность; 2 – удлинение

следования служили формовочные композиции, содержащие крахмал, глицерин и метилцеллюлозу (МЦ). Было показано, что такие растворы проявляют псевдопластическое поведение в условиях эксперимента, т. е. демонстрируют уменьшение эффективной вязкости с ростом напряжения сдвига. При содержании МЦ в композиции менее 31 % реологические свойства описываются уравнением Гершеля – Балкли, а при увеличении концентрации МЦ более подходящим оказывается уравнение Кросса, которое учитывает дополнительный вклад пластичности второго компонента в реологическое поведение системы. Авторы отмечают, что именно МЦ определяет величину вязкости всей системы в целом. Вязкость растет с ростом содержания МЦ в системе и уменьшается с увеличением количества глицерина. Глицерин в основном влияет на ассоциацию молекул МЦ: внедряясь в пространственную сетку МЦ, он конкурирует за взаимодействие между макромолекулами МЦ-МЦ и образует водородные связи МЦ-глицерин. Как следствие происходит понижение эффективной вязкости системы. Диаграммы поверхности отклика, представленные на рис. 2.36, иллюстрируют вышесказанное. Понижение вязкости имеет значение для проявления действия поверхностного натяжения растворов на границе с воздухом. Последнее необходимо для получения качественных пленок, поскольку сглаживание неровностей на поверхности тонкого слоя раствора, который наносится на твердую подложку в процессе формования пленки, в условиях высокой вязкости затруднено.

Помимо композиций, в которых крахмал является основным компонентом, для получения съедобных пленок используются композиции, в состав которых крахмал входит в виде добавки. Например, в работе [215] описано реологическое поведение растворов на основе смеси полисахаридов хитозана (ХТ) и крахмала (КК) в присутствии водного экстракта листьев эндемического кустарника *Murtamolinae* (ЭК), произрастающего в Чили и богатого фенольными кислотами типа галловой, мирицетином и другими соединениями, а также глицерина в качестве пластификатора. Как следует из данных работы, введение крахмала в количестве до 0,5 % в хитозановый раствор не оказывает влияния на харак-

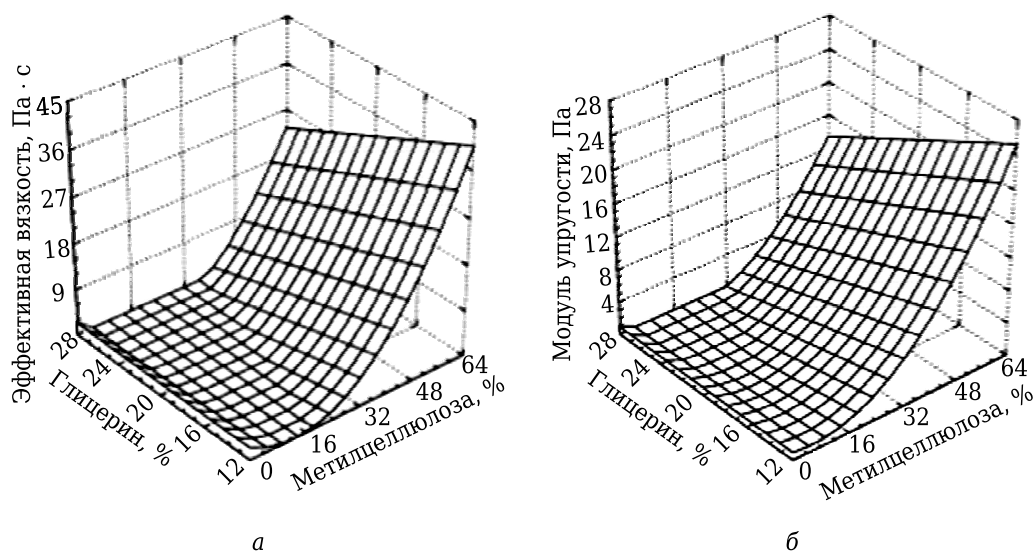


Рис. 2.36. Зависимость эффективной вязкости (а) и модуля упругости (б) растворов крахмала от содержания МЦ [214]

тер течения: оно остается псевдопластическим, т. е. вязкость снижается с ростом скорости сдвига при небольшом понижении вязкости исходного раствора.

Для совместных растворов хитозана с крахмалом наблюдалось явление тиксотропии, которое обусловлено в данном случае разрушением в режиме сдвигового течения или деформацией гранул крахмала, образующих агрегаты. Однако площадь кривой гистерезиса была небольшой из-за малого количества крахмала в растворе. При введении растительного экстракта в растворе формировались агрегаты коричневого цвета, образование которых можно связать с гидрофобными взаимодействиями между молекулами хитозана и образованием межмолекулярных связей хитозан-полифенольные соединения. В интервале скоростей сдвига до  $0,4 \text{ с}^{-1}$  растворы вели себя как дилатантные жидкости, для которых характерен рост вязкости с ростом скорости сдвига, вследствие формирования в растворе гелеобразной структуры в виде пространственной сетки, но в области больших скоростей сдвига характер течения возвращался к псевдопластическому (рис. 2.37).

Агрегирующее действие добавки увеличивало вязкость как хитозановых растворов, так и растворов смесей хитозана с крахмалом. Для этих растворов были характерны неньютоновское поведение, псевдопластичность, способность к гелеобразованию и тиксотропные свойства. Добавка экстракта приводила к уменьшению удлинения и прочности пленок и увеличению их толщины.

Согласно предложенной схеме составные компоненты экстракта электростатически взаимодействуют с хитозаном, а также образуют водородные связи с обоими полимерами, что приводит к формированию единой пространственной сетки (рис. 2.38). СЭМ-изображения поперечных срезов пленок иллюстрируют структурирующее действие экстракта как на хитозановые пленки, так и на пленки смесей хитозана с крахмалом (рис. 2.39). На взаимодействие компонентов указывают также данные ИК-спектроскопии, согласно которым происходит смещение полос протонированной аминогруппы хитозана ( $902, 1024, 1058 \text{ см}^{-1}$ )

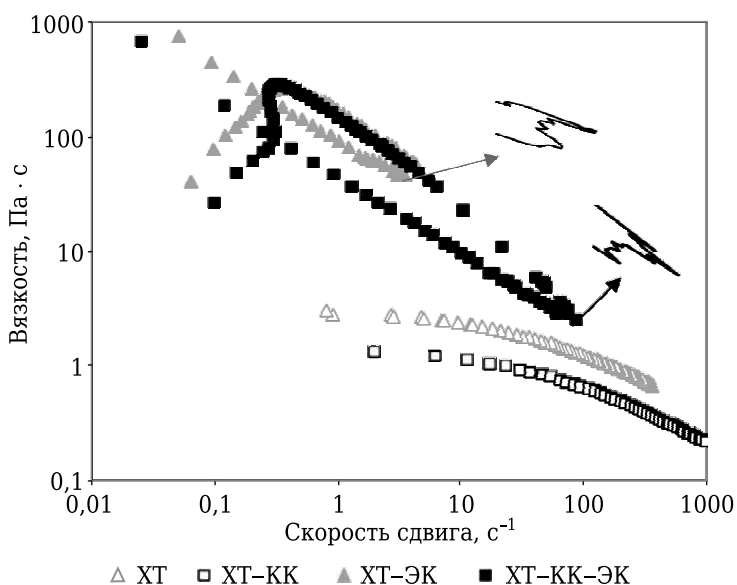


Рис. 2.37. Реограммы вязкости растворов хитозана (нештрихованные треугольники), смеси хитозана с крахмалом без (нештрихованные квадраты) и с добавками растительного экстракта (заштрихованные треугольники и квадраты) при 25 °С [215]

и исчезновение характеристических полос кристалличности крахмала (1042, 1015 и 960  $\text{см}^{-1}$ ) в спектре смеси.

*Определение количественных параметров реологических моделей, описывающих зависимость напряжения сдвига от скорости сдвига для растворов смесей крахмала с АН и АА.* В работах [209; 213] исследовано соответствие экспериментальных реологических параметров растворов смесей КК с АН теоретическим реологическим моделям, в качестве которых были взяты степенной закон Оствальда-де-Вилля, модифицированный степенной закон Гершеля – Балкли, уравнения Бингама и Кессона, а также рассчитаны коэффициенты для всех нижеприведенных уравнений:

Оствальда-де-Вилля	$\tau = K\dot{\gamma}^n;$
Гершеля – Балкли	$\tau = \tau_0 + K\dot{\gamma}^n;$
Бингама	$\tau = \tau_0 + K\dot{\gamma} + C\dot{\gamma}^2;$
Кессона	$\tau = (a\sqrt{\dot{\gamma}} + \sqrt{b})^2.$

Все уравнения характеризуют зависимость:  $\tau$  – напряжения сдвига, Па от  $\dot{\gamma}$  – скорости сдвига,  $\text{с}^{-1}$ .  $K$ ,  $n$ ,  $a$  и  $b$  являются константами, а  $\tau_0$  характеризует предельное напряжение сдвига. Расчет был произведен с помощью программ MS Excel и Matematica.

Как было установлено экспериментально, растворы композиций КК с АН и АА обладают свойствами неньютоновских жидкостей, вязкость которых зависит от напряжения сдвига. Сравнение коэффициентов корреляции, представленных в табл. 2.5 и 2.6, показывает, что степенные уравнения описывают за-

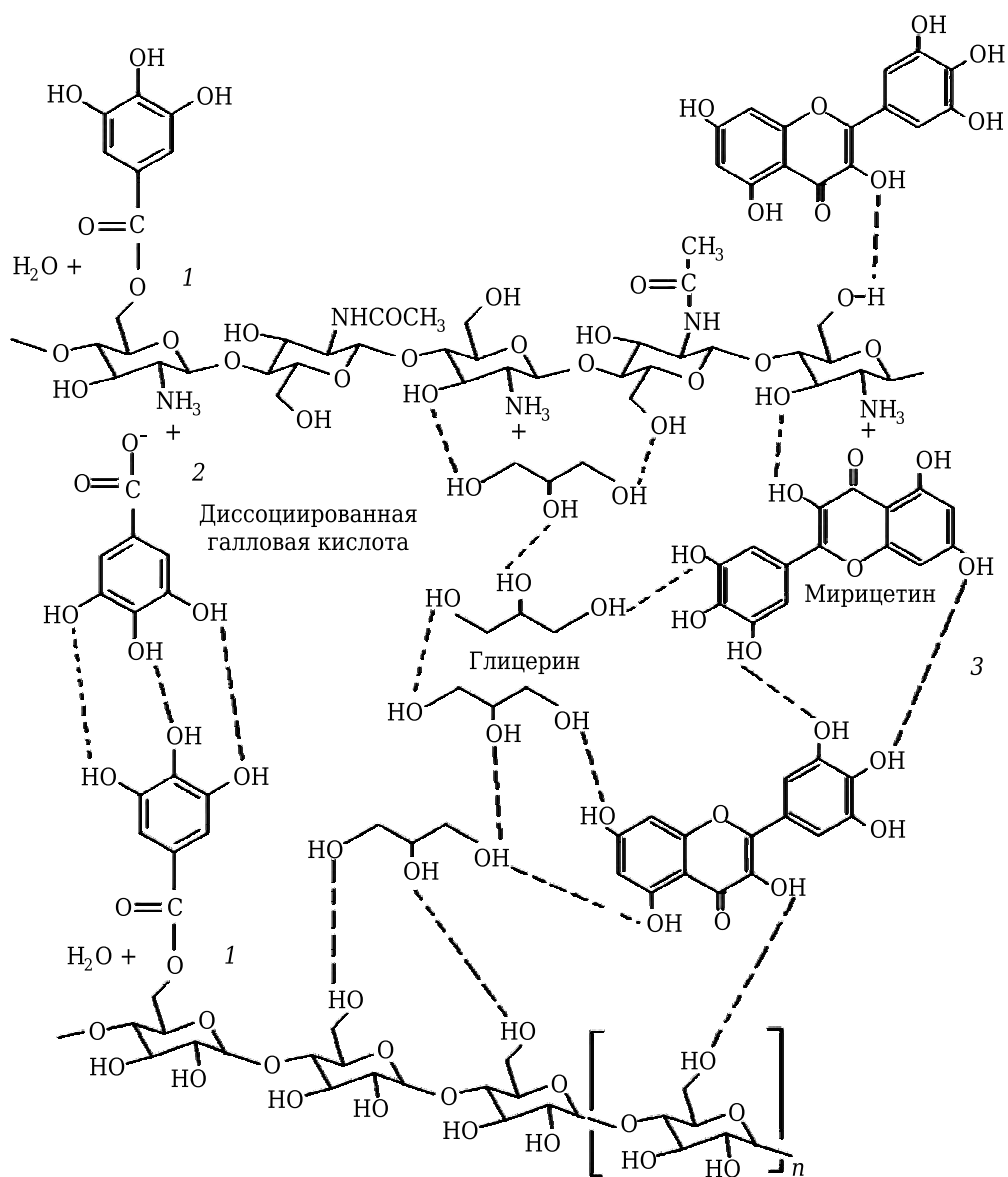


Рис. 2.38. Механизм формирования пространственной сетки в смесях хитозана с крахмалом в присутствии компонентов растительного экстракта (галловая кислота и мирицетин): цепи макромолекул хитозана (вверху), кукурузного крахмала (внизу): 1 – эфирная связь; 2 – электростатическое взаимодействие; 3 – водородная связь

висимость лучше, чем уравнения Бингама или Кессона. Для математического описания поведения композиций с АН в наибольшей степени подходит степенная зависимость уравнения Оствальда-де-Вилля, соответствующая модели псевдопластической жидкости, а для композиций крахмала с АА – уравнение Гершеля – Балкли, сочетающее в себе модели псевдопластической и вязкопластической жидкостей.

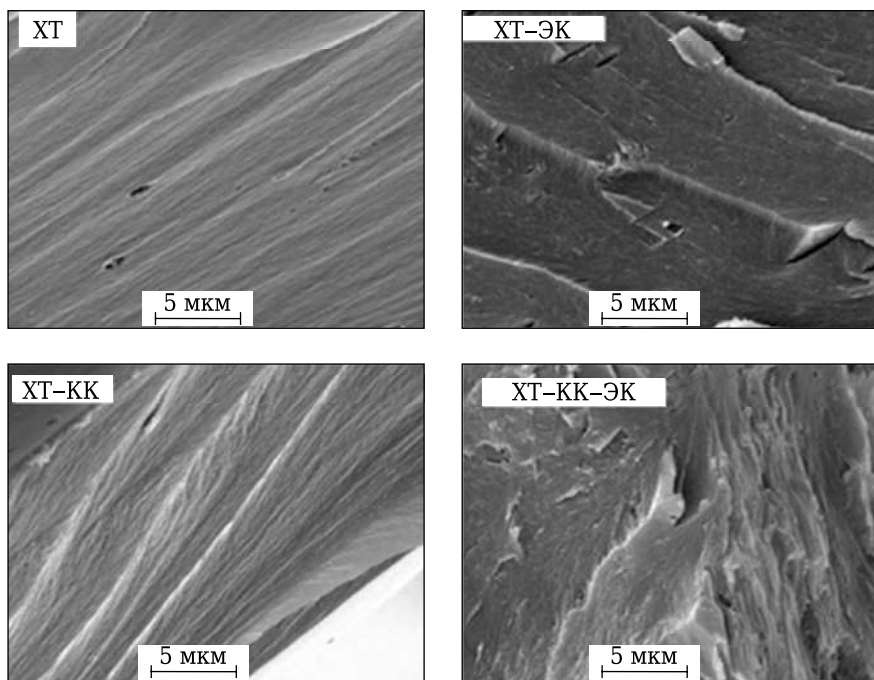


Рис. 2.39. СЭМ-изображения поперечного сечения пленок хитозана (ХТ) и смеси хитозана с крахмалом (ХТ-КК) без и в присутствии экстрактивных веществ (ХТ-ЭК, ХТ-КК-ЭК). Масштаб 5 мкм, увеличение  $\times 5000$  [215]

Здесь следует отметить, что, несмотря на высокие значения коэффициента корреляции  $R$ , реологическую модель Гершеля – Балкли нельзя признать подходящей для описания поведения растворов смеси КК : АН во всем диапазоне концентраций компонентов. В частности, рассчитанные параметры  $\tau_0$  (предельное напряжение сдвига) в уравнении Гершеля – Балкли имеют отрицательное значение для систем, содержащих 10 % и выше АН. Отрицательные значения данного параметра не имеют физического смысла, поскольку он означает напряжение, ниже которого вещество ведет себя как упругое тело, а выше – как жидкость с пластической вязкостью. Можно считать, что растворы, содержащие более 10 % АН, не склонны к проявлению свойств упругих тел. Отрицательное значение предельного напряжения сдвига свидетельствует, что для того, чтобы данные растворы стали проявлять свойства упругих тел, необходимо дополнительное структурирование жидкости как процесс, обратный приложению напряжения сдвига, которое разрушает структуру жидкостей. Можно полагать, что поскольку для данных систем проявление упругих свойств твердых тел означает переход жидкости в гель, то значения предельного напряжения сдвига в уравнении Гершеля – Балкли свидетельствуют о том, что добавка АН к раствору КК препятствует процессу гелеобразования. Более подробный анализ зависимости величины предельного напряжения сдвига от температуры и количества добавленного АН показал, что она аналогична зависимости, описанной ранее для энергии активации вязкого течения, а именно: наличие экстремума при 2 % содержании АН, который становится более ярко выраженным при понижении температуры (рис. 2.40).



Таблица 2.5

Рассчитанные коэффициенты реологических моделей для растворов КК с АН

АН, %	Т, К	Оствальда-де-Вилля			Гершеля – Балкли				Бингама				Кессона		
		K	n	R <sub>eq</sub> <sup>2</sup>	τ <sup>0</sup>	K	n	R <sub>eq</sub> <sup>2</sup>	τ <sub>0</sub>	K	C	R <sub>eq</sub> <sup>2</sup>	a	b	R <sub>eq</sub> <sup>2</sup>
0	303	14,4	0,31	0,989	15,9	4,6	0,47	0,999	31,5	0,18	-8,27E-05	0,991	0,21	26,51	0,994
	313	9,9	0,35	0,995	8,9	4,6	0,46	0,999	24,2	0,17	-8,02E-05	0,991	0,21	20,47	0,993
	323	9,3	0,35	0,995	7,6	4,7	0,45	0,999	22,8	0,16	-7,66E-05	0,991	0,20	19,39	0,992
	333	10,0	0,35	0,996	7,2	5,5	0,43	0,999	24,4	0,17	-8,34E-05	0,990	0,21	20,93	0,991
	343	9,6	0,34	0,995	6,2	5,7	0,42	0,999	23,4	0,16	-7,98E-05	0,989	0,20	20,18	0,990
	Среднее значение R <sub>eq</sub> <sup>2</sup>		<b>0,998</b>		Среднее значение R <sub>eq</sub> <sup>2</sup>		<b>0,999</b>		Среднее значение R <sub>eq</sub> <sup>2</sup>		<b>0,991</b>		Среднее значение R <sub>eq</sub> <sup>2</sup>		<b>0,993</b>
2	303	34,0	0,31	0,990	45,1	11,3	0,45	0,993	82,2	0,40	-1,89E-04	0,986	0,29	70,34	0,988
	313	16,7	0,39	0,999	14,9	10,6	0,45	1,000	48,7	0,39	-1,92E-04	0,993	0,31	42,33	0,992
	323	15,7	0,39	0,999	14,3	9,9	0,45	1,000	45,6	0,36	-1,82E-04	0,993	0,30	39,84	0,992
	333	15,7	0,38	0,999	11,7	10,7	0,43	1,000	44,6	0,35	-1,75E-04	0,992	0,29	39,03	0,991
	343	16,4	0,37	0,999	11,6	10,3	0,43	0,999	44,7	0,32	-1,61E-04	0,991	0,27	39,12	0,991
	Среднее значение R <sub>eq</sub> <sup>2</sup>		<b>0,997</b>		Среднее значение R <sub>eq</sub> <sup>2</sup>		<b>0,998</b>		Среднее значение R <sub>eq</sub> <sup>2</sup>		<b>0,991</b>		Среднее значение R <sub>eq</sub> <sup>2</sup>		<b>0,991</b>
5	303	16,3	0,38	0,999	6,4	17,8	0,42	0,999	56,9	0,47	-2,45E-04	0,991	0,33	51,13	0,988
	313	16,8	0,38	0,999	3,6	16,9	0,40	0,999	51,4	0,44	-2,29E-04	0,990	0,32	46,27	0,988
	323	17,6	0,39	1,000	3,6	15,7	0,40	0,999	48,1	0,41	-2,14E-04	0,991	0,31	43,22	0,988
	333	18,9	0,39	0,999	3,3	14,3	0,40	1,000	45,2	0,38	-2,01E-04	0,991	0,31	40,57	0,988
	343	21,1	0,38	0,999	3,1	14,1	0,40	1,000	43,1	0,36	-1,91E-04	0,991	0,30	38,71	0,988
	Среднее значение R <sub>eq</sub> <sup>2</sup>		<b>0,999</b>		Среднее значение R <sub>eq</sub> <sup>2</sup>		<b>0,999</b>		Среднее значение R <sub>eq</sub> <sup>2</sup>		<b>0,991</b>		Среднее значение R <sub>eq</sub> <sup>2</sup>		<b>0,988</b>

10	303	24,3	0,37	0,999	0,3	41,9	0,35	1,000	103,2	0,75	-4,22E-04	0,988	0,40	95,17	0,983	
	313	27,1	0,36	0,998	-6,3	38,9	0,35	0,999	88,5	0,69	-3,86E-04	0,988	0,38	82,16	0,983	
	323	34,7	0,35	0,999	0,5	33,6	0,36	1,000	84,8	0,65	-3,61E-04	0,989	0,37	78,25	0,984	
	333	34,2	0,36	1,000	5,7	23,5	0,38	1,000	68,7	0,55	-2,98E-04	0,990	0,35	62,78	0,986	
	343	41,1	0,35	0,999	2,5	22,9	0,38	1,000	63,3	0,52	-2,80E-04	0,990	0,34	57,96	0,986	
	Среднее значение $R_{eq}^2$			0,999	Среднее значение $R_{eq}^2$			1,000			Среднее значение $R_{eq}^2$			0,989	Среднее значение $R_{eq}^2$	
20	303	20,3	0,44	0,997	-114,2	139,3	0,21	0,999	136,8	1,05	-6,67E-04	0,980	0,42	135,93	0,965	
	313	24,5	0,43	0,997	-88,6	107,1	0,26	0,999	117,3	0,98	-6,08E-04	0,982	0,42	116,29	0,969	
	323	32,8	0,40	0,996	-63,7	75,9	0,29	0,999	95,3	0,89	-5,34E-04	0,984	0,42	94,08	0,973	
	333	44,6	0,37	0,995	-41,2	49,8	0,33	0,999	75,0	0,81	-4,70E-04	0,988	0,43	74,19	0,978	
	343	55,8	0,34	0,993	-33,9	40,4	0,35	0,999	64,5	0,74	-4,19E-04	0,989	0,42	63,61	0,980	
	Среднее значение $R_{eq}^2$			0,996	Среднее значение $R_{eq}^2$			0,999			Среднее значение $R_{eq}^2$			0,984	Среднее значение $R_{eq}^2$	
30	323	20,3	0,48	0,998	-69,2	78,3	0,34	0,999	114,7	1,33	-7,73E-04	0,989	0,55	115,38	0,978	
	333	30,8	0,45	0,998	-58,4	62,0	0,35	0,999	92,2	1,15	-6,57E-04	0,989	0,52	93,07	0,979	
	343	38,9	0,44	0,997	-38,6	39,2	0,39	0,999	66,6	0,97	-5,37E-04	0,992	0,50	67,80	0,983	
	Среднее значение $R_{eq}^2$			0,998	Среднее значение $R_{eq}^2$			0,999			Среднее значение $R_{eq}^2$			0,989	Среднее значение $R_{eq}^2$	

Таблица 2.6

## Рассчитанные коэффициенты реологических моделей для растворов КК с АА

АА, %		Т, К	Значения коэффициентов уравнения															
			Оствальда-де-Вилля				Гершеля – Балкли				Бингама				Кессона			
			K	n	R <sub>eq</sub> <sup>2</sup>	τ <sub>0</sub>	K	n	R <sub>eq</sub> <sup>2</sup>	τ <sub>0</sub>	K	C	R <sub>eq</sub> <sup>2</sup>	a	b	R <sub>eq</sub> <sup>2</sup>		
0	343	9,6	0,34	0,995	6,2	5,7	0,42	0,999	23,3	0,16	-0,08	0,989	0,20	20,18	0,990			
	333	10,0	0,35	0,996	7,2	5,5	0,43	0,999	24,7	0,17	-0,08	0,990	0,21	20,93	0,991			
	323	9,3	0,35	0,995	7,6	4,7	0,45	0,999	22,8	0,16	-0,08	0,991	0,20	19,39	0,992			
	313	10,0	0,35	0,995	8,9	4,6	0,46	0,999	24,2	0,17	-0,08	0,991	0,21	20,47	0,993			
	303	14,4	0,31	0,989	15,9	4,6	0,47	0,999	31,5	0,18	-0,08	0,991	0,21	26,51	0,994			
	Среднее значение R <sub>eq</sub> <sup>2</sup>		0,994				Среднее значение R <sub>eq</sub> <sup>2</sup>				Среднее значение R <sub>eq</sub> <sup>2</sup>				Среднее значение R <sub>eq</sub> <sup>2</sup>			0,992
2	353	12,8	0,37	0,980	4,6	3,4	0,53	0,999	21,2	0,20	-0,09	0,991	0,25	25,31	0,989			
	343	14,0	0,37	0,978	12,6	4,6	0,52	0,999	29,8	0,26	-0,11	0,993	0,27	28,37	0,991			
	333	8,9	0,44	0,998	13,1	3,9	0,56	0,999	30,6	0,28	-0,12	0,993	0,31	20,96	0,991			
	323	10,8	0,43	0,992	16,2	4,0	0,57	0,999	35,1	0,30	-0,13	0,995	0,32	24,31	0,993			
	313	15,0	0,41	0,997	19,5	6,8	0,52	0,999	47,3	0,37	-0,17	0,994	0,34	34,00	0,989			
	Среднее значение R <sub>eq</sub> <sup>2</sup>		0,989				Среднее значение R <sub>eq</sub> <sup>2</sup>				Среднее значение R <sub>eq</sub> <sup>2</sup>				Среднее значение R <sub>eq</sub> <sup>2</sup>			0,991
5	353	7,0	0,44	0,996	10,9	3,5	0,53	1,000	23,1	0,20	-0,09	0,990	0,26	18,36	0,989			
	343	10,5	0,40	0,996	12,6	4,6	0,52	1,000	26,7	0,24	-0,10	0,986	0,28	22,04	0,988			
	333	9,4	0,43	0,996	12,4	4,0	0,55	1,000	26,8	0,27	-0,11	0,992	0,31	20,29	0,990			
	323	10,1	0,43	0,996	13,9	4,2	0,56	1,000	29,6	0,30	-0,13	0,992	0,33	21,96	0,991			
	313	13,5	0,43	0,997	13,6	7,0	0,52	1,000	39,5	0,38	-0,16	0,992	0,36	29,30	0,988			
	Среднее значение R <sub>eq</sub> <sup>2</sup>		0,996				Среднее значение R <sub>eq</sub> <sup>2</sup>				Среднее значение R <sub>eq</sub> <sup>2</sup>				Среднее значение R <sub>eq</sub> <sup>2</sup>			0,989

10	343	12,1	0,43	0,999	3,0	4,3	0,45	1,000	37,9	0,37	-0,19	0,990	0,34	27,41	0,980
	333	11,2	0,44	0,998	11,6	6,1	0,53	1,000	36,4	0,36	-0,16	0,991	0,36	24,90	0,988
	323	16,2	0,43	0,997	15,7	9,0	0,51	1,000	43,4	0,39	-0,11	0,985	0,42	26,52	0,985
	313	20,4	0,41	0,993	20,9	10,1	0,51	1,000	59,2	0,53	-0,26	0,993	0,41	43,05	0,989
	Среднее значение $R_{eq}^2$		<b>0,997</b>		Среднее значение $R_{eq}^2$		<b>1,000</b>		Среднее значение $R_{eq}^2$		<b>0,990</b>		Среднее значение $R_{eq}^2$		<b>0,985</b>
20	357	8,1	0,50	0,999	6,6	7,1	0,52	1,000	34,4	0,43	-0,21	0,993	0,39	23,41	0,983
	353	8,2	0,50	0,999	12,3	6,1	0,54	1,000	37,3	0,41	-0,18	0,994	0,38	25,65	0,990
	343	10,5	0,49	1,000	12,1	7,0	0,56	1,000	41,3	0,48	-0,22	0,995	0,42	27,77	0,990
	333	14,1	0,48	0,999	23,2	7,0	0,56	1,000	56,2	0,57	-0,26	0,994	0,45	38,78	0,990
	323	20,0	0,46	0,999	22,1	13,8	0,57	1,000	90,8	0,67	-0,30	0,995	0,45	67,66	0,990
	Среднее значение $R_{eq}^2$		<b>0,999</b>		Среднее значение $R_{eq}^2$		<b>1,000</b>		Среднее значение $R_{eq}^2$		<b>0,994</b>		Среднее значение $R_{eq}^2$		<b>0,989</b>
30	353	14,0	0,48	0,982	14,6	10,0	0,51	1,000	44,9	0,60	-0,28	0,995	0,47	30,92	0,987
	343	14,5	0,48	0,997	10,6	11,6	0,51	1,000	50,7	0,64	-0,30	0,994	0,48	34,16	0,986
	333	18,6	0,47	0,998	10,3	16,0	0,49	1,000	64,0	0,76	-0,37	0,992	0,52	43,72	0,984
	Среднее значение $R_{eq}^2$		<b>0,995</b>		Среднее значение $R_{eq}^2$		<b>1,000</b>		Среднее значение $R_{eq}^2$		<b>0,993</b>		Среднее значение $R_{eq}^2$		<b>0,983</b>

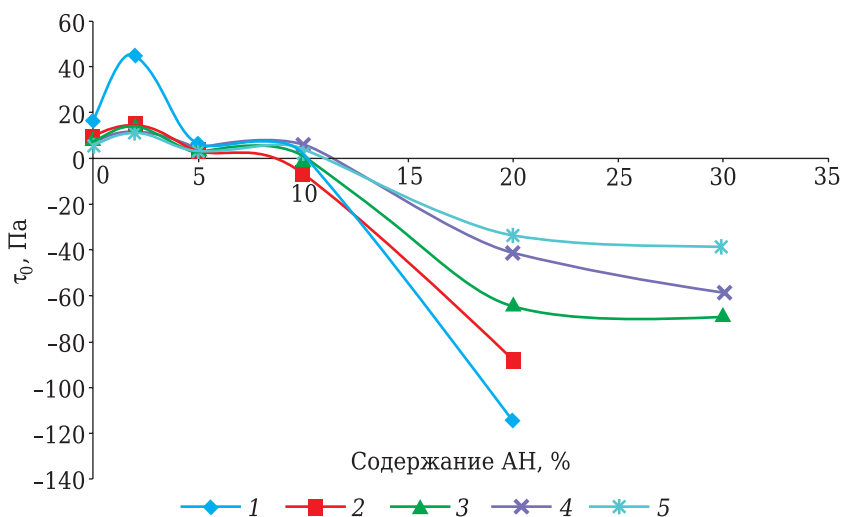


Рис. 2.40. Зависимость предельного напряжения сдвига, рассчитанного по уравнению Гершеля – Балкли, от содержания АН в смеси КК : АН: 1 – 303 К; 2 – 313 К; 3 – 323 К; 4 – 333 К; 5 – 343 К

Коэффициент  $n$  в уравнении Оствальда-де-Вилля – показатель текучести системы и степени отклонения характера ее течения от ньютоновского. Значения  $n < 1$  свидетельствуют о том, что все растворы ведут себя как псевдопластичные жидкости. Как следует из табл. 2.5, с увеличением содержания АН реологическое поведение растворов приближается к течению ньютоновской жидкости, поскольку значения показателя степени  $n$  увеличиваются, хотя и остаются далекими от 1, т. е. значения  $n$ , характерного для течения жидкостей, подчиняющихся закону Ньютона.

Температурная зависимость коэффициентов  $K$  и  $n$  интересна тем, что она различна для области малых добавок (меньше 5 %) и больших добавок (больше 5 %). Так, при низких содержаниях АН в растворе коэффициент  $K$  уменьшается с ростом температуры, демонстрируя исключительно высокие значения при 303 К. Однако при более высоком содержании АН зависимость носит противоположный характер: с ростом температуры значения коэффициента монотонно растут. Для коэффициента  $n$  наблюдается аналогичная картина: при малых добавках значения коэффициента растут пропорционально росту температуры, а при больших добавках, наоборот, уменьшаются с ростом температуры.

Также следует отметить, что данные тенденции становятся все более ярко выраженными с ростом содержания АН в растворе, т. е. коэффициенты уравнения становятся более зависимыми от изменения температуры.

Анализ применимости уравнения Оствальда-де-Вилля для смесей КК : АА показал, что они также проявляют свойство псевдопластичности, однако значение коэффициента  $n$  в этом случае ближе к 1, чем для смесей КК : АН. Согласно рис. 2.41 на значение коэффициента  $n$  больше влияет изменение состава раствора, нежели изменение температуры.

В целом значение коэффициента  $n$  монотонно растет подобно увеличению вязкости системы, что более отчетливо видно для высоких температур, где процесс гелеобразования оказывает меньшее влияние на значения коэффициентов.

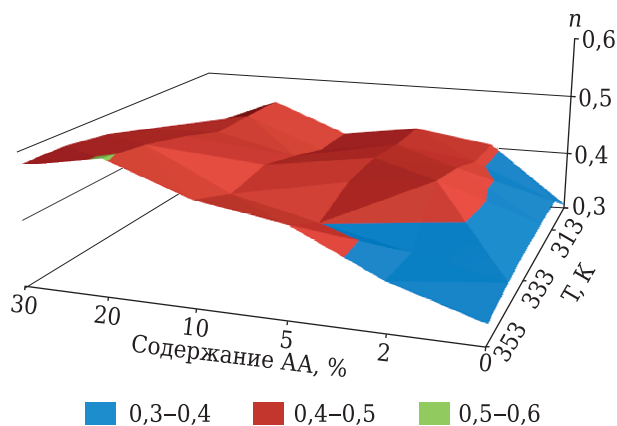


Рис. 2.41. Зависимость коэффициента  $n$  уравнения Оствальда-де-Вилля для смесей КК : АА от температуры и содержания АА

Появление структурированных агрегатов в растворах КК : АА отражается на значениях предельного напряжения сдвига в уравнениях Гершеля – Балкли и Бингама (рис. 2.42 и 2.43).

С увеличением содержания АА, а также при уменьшении температуры наблюдается увеличение значения предельного напряжения сдвига. Таким образом, смеси КК : АА проявляют способность к гелеобразованию, характерную для растворов АА.

*Реологические свойства гелей на основе смесей КК с АН и АА.* Гелеобразование закономерно приводит к изменению реологических свойств растворов смесей КК : АН, а именно в режиме первичного деформирования гели проявляют свойства тиксотропных жидкостей, для которых в условиях «увеличение–уменьшение скорости сдвига» на кривой течения появляется петля гистерезиса (рис. 2.44, кривая 1). Под действием сдвигового усилия пространственная сетка зацеплений, образующая гель, разрушается и в дальнейшем уже не

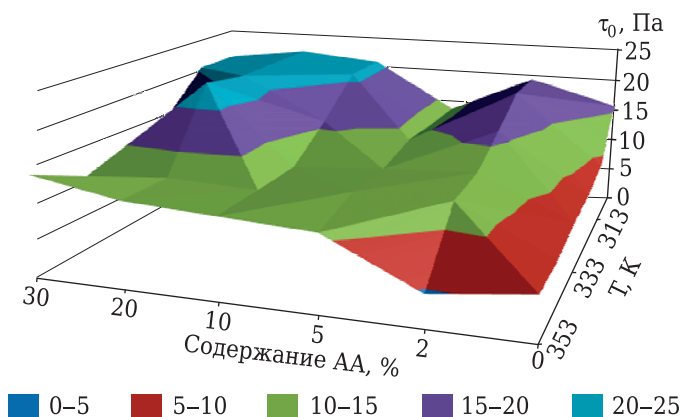


Рис. 2.42. Зависимость параметра  $\tau_0$  уравнения Гершеля – Балкли для смесей КК : АА от температуры и содержания АА



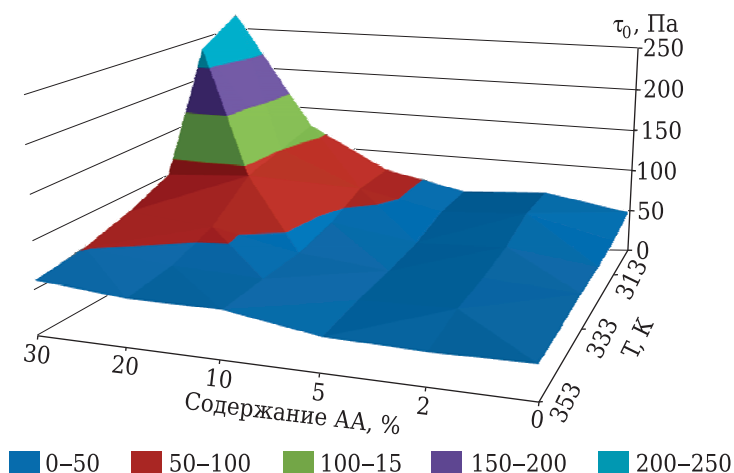


Рис. 2.43. Зависимость параметра  $\tau_0$  уравнения Бингама для смесей КК : АА от температуры и содержания АА

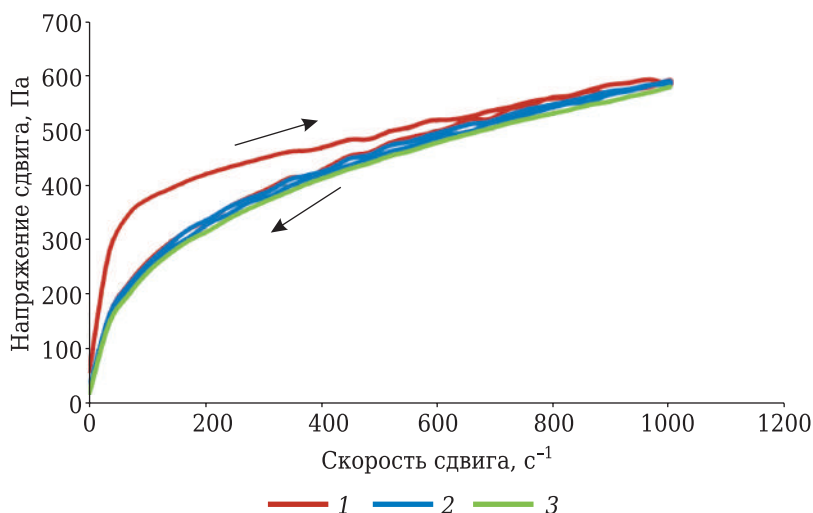


Рис. 2.44. Кривые течения геля и свежеприготовленного бикомпонентного раствора КК : АН = 80 : 20 при 303 К:  
1 – первичное измерение; 2 – вторичное измерение;  
3 – свежеприготовленный раствор

восстанавливается. При повторных измерениях петля гистерезиса не наблюдается (рис. 2.44, кривая 2), а кривая течения раствора стремится к значениям, характерным для свежеприготовленного раствора (рис. 2.44, кривая 3).

На примере растворов КК была исследована способность геля к восстановлению структуры со временем после механического разрушения (рис. 2.45). Оказалось, что внутри измерительного цилиндра восстановление геля не происходит даже спустя 7 ч после первичного измерения при температуре 303 К, которая заведомо ниже температуры, необходимой для гелеобразования (рис. 2.45, кривая 3).

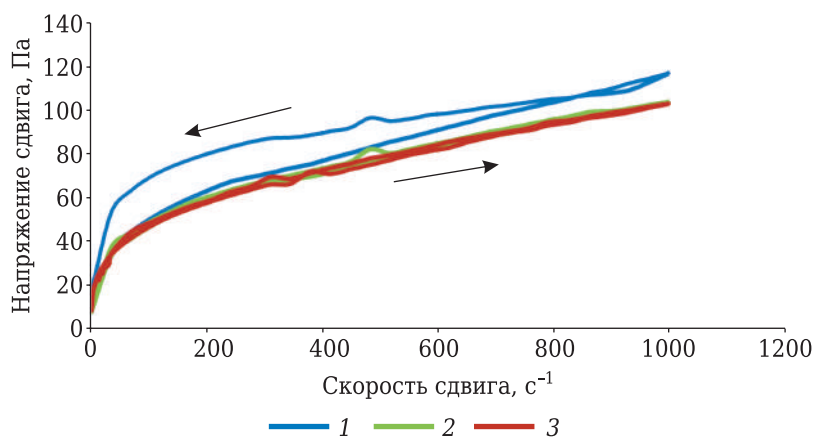


Рис. 2.45. Кривые течения 8 % раствора КК при 303 К:  
1 – первичное измерение; 2 – спустя 1 ч; 3 – спустя 7 ч

Площадь петли гистерезиса может служить показателем степени структурированности геля и завершенности формирования его структуры. Как следует из рис. 2.46, с увеличением содержания АН в растворе КК более 10 % происходит монотонное уменьшение площади петли гистерезиса, что может служить указанием на уменьшение числа узлов флуктуационной сетки (водородные связи или физические зацепления), образуемой макромолекулами крахмала в растворе в процессе гелеобразования. Интересно отметить, что поведение системы при наличии малых добавок снова становится экстремальным: зависимость площади петли от состава композиции имеет минимум для геля, содержащего 2 % АН, что связано с особенностями фазового разделения в смесях полимеров в области малых добавок одного из них.

Кроме механического разрушения гелей была изучена также возможность их термического плавления с помощью вискозиметра Гепплера. Из табл. 2.7

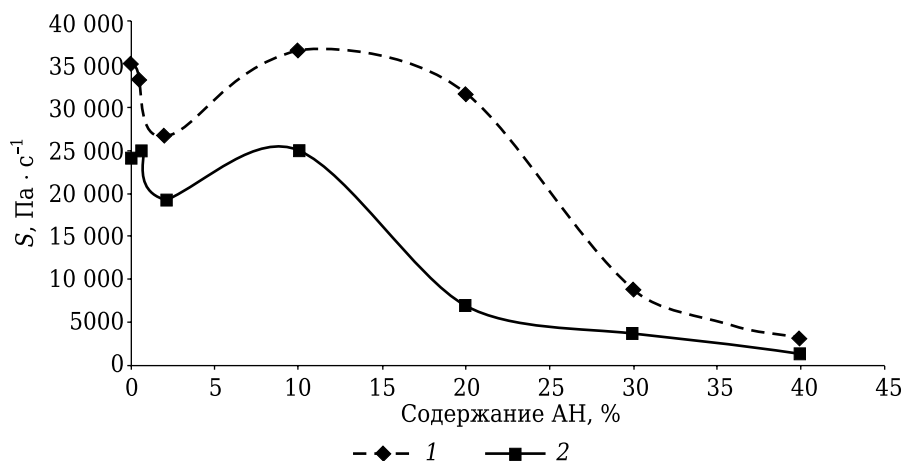


Рис. 2.46. Зависимость площади петли гистерезиса от содержания АН для гелей КК : АН:  
1 – 303 К; 2 – 343 К

следует, что раствор, содержащий 40 % АН, не способен образовывать гель даже при температуре 4 °С, а гель, содержащий 30 % АН, легко разрушается при температуре, близкой к 26 °С. Далее температура плавления геля монотонно растет. Гели, образованные из растворов чистого КК, не являются термообратимыми: вода, содержащаяся в геле, закипает раньше, чем гель превращается в раствор и начинает течь.

Таблица 2.7

**Температура плавления гелей и площадь петли гистерезиса для смесей КК : АН**

Состав геля		Т <sub>пл. геля</sub> , К	Площадь петли гистерезиса, Па · с <sup>-1</sup>	
КК, %	АН, %		303 К	343 К
100	0	> 383	35 188	23 980
90	10	368	36 406	25 134
80	20	339	31 552	7137
70	30	299	8836	3779
60	40	< 277	3123	1379

Из сопоставления температуры плавления гелей с рассчитанными площадями петли гистерезиса при различных температурах (см. табл. 2.7) следует, что резкое падение площади петли коррелирует с термообратимостью гелей: при температурах выше температуры плавления геля площадь петли гистерезиса резко падает, и ее значения характеризуют уже скорее степень структурированности раствора, нежели образовавшегося из него геля.

Таким образом, экспериментальные и расчетные данные указывают на то, что добавки АН к раствору КК препятствуют процессу формирования надмолекулярной структуры раствора, которая завершается образованием геля. При этом падение степени структурированности геля, содержащего 2 % АН, на которое указывает экстремальная зависимость площади петли гистерезиса от соотношения компонентов в системе КК–АН (см. рис. 2.46), четко коррелирует с зависимостью энергии активации вязкого течения от состава системы (табл. 2.8).

Таблица 2.8

**Зависимость энергии активации вязкого течения от скорости сдвига для растворов смесей КК с АН**

Содержание АН, %	Энергия активации вязкого течения, кДж/моль					
	4 с <sup>-1</sup>	35 с <sup>-1</sup>	140 с <sup>-1</sup>	310 с <sup>-1</sup>	660 с <sup>-1</sup>	1000 с <sup>-1</sup>
0	–	8,5	9,7	11,2	13,7	12,8
1	9,2	8,6	7,9	8,2	8,4	8,7
2	6,5	3,3	3,9	4,4	4,8	5,0
5	7,4	6,1	5,3	5,6	5,5	5,4
10	11,1	10,1	9,6	9,0	8,6	8,4
20	19,5	15,4	12,0	9,8	8,1	6,7
30	27,4	23,3	20,4	18,8	17,2	16,3
40	–	22,2	18,8	15,8	16,9	16,3

Как следует из данных табл. 2.8, эта зависимость сохраняется во всей исследованной области скоростей сдвига. Причем с ростом скорости сдвига энергия активации уменьшается.

*Реологические свойства формовочных растворов смесей КК и АН с натуральными антимикробными добавками.* В качестве основной композиции полисахаридов, в которую вводили различные добавки, была выбрана композиция, содержащая 85 % КК и 15 % АН. Исследование реологических свойств проводилось в целях оценки влияния антибактериальных добавок на поведение смеси полисахаридов в общем растворителе в условиях сдвигового деформирования. В качестве добавок использовали гвоздику (основное действующее вещество – эвгенол  $C_{10}H_{12}O_2$ ), имбирь (основное действующее вещество – цингиберен  $C_{15}H_{23}$ ), корицу (основные действующие вещества – эвгенол  $C_{10}H_{12}O_2$ , сафрол  $C_{10}H_{10}O_2$ ), куркуму (основное действующее вещество – куркумин  $C_{21}H_{20}O_6$ ), мускатный орех (основные действующие вещества – миристицин  $C_{11}H_{12}O_3$ , сафрол  $C_{10}H_{10}O_2$ ), чай зеленый (основные действующие вещества – полифенолы), чай ройбуш (основное действующее вещество – тетрациклин  $C_{22}H_{24}N_2O_8$ ). Добавки вводили в виде твердых веществ или экстрактов.

Данные рис. 2.47 свидетельствуют о том, что реологическое поведение формовочных растворов с добавками позволяет отнести их к неньютоновским жидкостям, которые являются псевдопластичными, поскольку демонстрируют уменьшение вязкости с ростом скорости сдвига, т. е. введение добавок как в виде твердых частиц, так и в виде жидких экстрактов не изменяет характер течения растворов кукурузного крахмала. Как следует из представленных на рис. 2.47 реограмм вязкости, т. е. зависимостей вязкости от напряжения сдвига, все исследованные образцы, кроме раствора, приготовленного на экстракте чая ройбуш, имеют практически одинаковые значения вязкости при напряжении сдвига выше 150 Па, что соответствует скоростям сдвига выше  $104\text{ с}^{-1}$ . При значениях напряжения сдвига ниже 150 Па вязкость этих растворов различается незначительно.

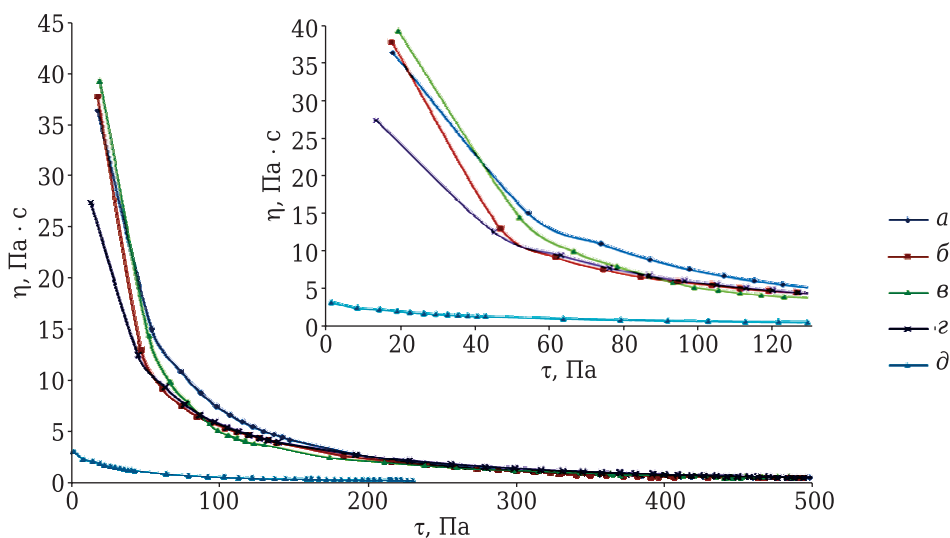


Рис. 2.47. Реограммы вязкости формовочных растворов КК : АН = 80 : 20 при 333 К:  
 а – без добавок; б – корицы 10 %; в – корицы 30 %;  
 з – мускатного ореха 30 %; д – чая ройбуш 3,45 %

Необходимо отметить, что из твердых добавок только добавка корицы к формовочному раствору приводила к увеличению вязкости: 37,89 Па · с для раствора с 10 % добавкой и 39,39 Па · с для раствора с 30 % добавкой. Раствор без добавок имел вязкость 36,49 Па · с. Добавка мускатного ореха в количестве 30 % уменьшала вязкость раствора до 27,48 Па · с, несмотря на присутствие механических включений. Вполне возможно, что в случае мускатного ореха, который тоже вводился в пленку в виде твердых частиц, имело место еще и химическое взаимодействие между полимерами и веществами, входящими в состав мускатного ореха. В частности, возможно взаимодействие с миристицином или сафролом.

К уменьшению вязкости приводила и замена воды как растворителя на настоей чая ройбуш. Так, вязкость раствора в этом случае составляла 3,11 Па · с. Следует отметить, что, несмотря на сильное падение вязкости, характер реологической кривой в целом не изменился. При этом предельное значение напряжения сдвига достигало лишь 231 Па, в то время как для всех остальных исследованных растворов измерения можно было проводить вплоть до 500 Па.

Для раствора КК : АН = 80 : 20 с добавкой 30 % корицы было установлено, что с ростом температуры зависимость напряжения сдвига от скорости сдвига (рис. 2.48) демонстрирует петлю гистерезиса. При этом реологическая кривая, снятая при понижении скорости сдвига, находится выше кривой, полученной при повышении скорости сдвига. Данное явление соответствует реопексным системам. Явление реопексии заключается в том, что в результате механического воздействия происходит упрочнение структуры формовочной композиции. Вполне вероятно, что присутствие твердых частичек антибактериальных добавок способствует возникновению при течении слабой турбулентности, ускоряющей установление контакта между макромолекулами полимеров [216; 217].

Оценка соответствия экспериментальных реологических параметров растворов смесей КК с АН теоретическим реологическим моделям, в частности степен-

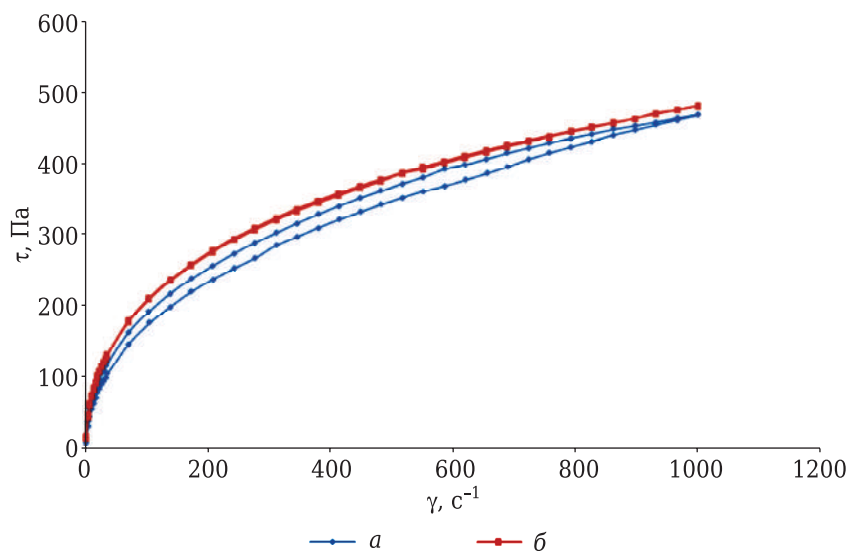


Рис. 2.48. Зависимость напряжения сдвига от скорости сдвига для формовочного раствора КК : АН с добавкой корицы 30 %:  
а – 333 К; б – 303 К

ному закону Оствальда-де-Вилля, модели Гершеля – Балкли, Бингама и Кессона, была проведена для систем с добавками корицы, мускатного ореха и экстракта чая ройбуш. Как следует из данных табл. 2.9, для всех выбранных моделей получили высокие значения коэффициентов корреляции: не менее 0,9579.

Таблица 2.9

**Рассчитанные коэффициенты реологических уравнений  
для 7 % формовочного раствора КК : АН = 80 : 20  
с добавками корицы, мускатного ореха и чая ройбуш**

Добавка, %	Т, К	Рассчитанные значения коэффициентов						
		Оствальда-де-Вилля			Гершеля – Балкли			
		К	n	$R_{eq}^2$	$\tau_0$	K	n	$R_{eq}^2$
Без добавки	308	39,1	0,35	0,9959	-14,9	66,5	0,28	0,9936
	318	36,9	0,37	0,9924	-14,3	48,9	0,34	0,9972
	328	32,2	0,37	0,9752	-13,1	32,3	0,38	0,9989
	348	15,1	0,48	0,9752	-10,7	30,9	0,40	0,9923
		Среднее значение $R_{eq}^2$			Среднее значение $R_{eq}^2$			
Корица, 10 %	310	48,1	0,33	0,9914	-19,0	64,3	0,30	0,9962
	320	38,3	0,37	0,9958	-16,5	51,1	0,33	0,9986
	330	36,7	0,38	0,9905	-14,6	40,8	0,36	0,9962
	340	17,3	0,46	0,9945	-10,2	22,6	0,43	0,9981
		Среднее значение $R_{eq}^2$			Среднее значение $R_{eq}^2$			
Корица, 30 %	313	27,9	0,42	0,9952	-14,8	38,4	0,38	0,9990
	323	25,6	0,43	0,9950	-14,0	35,5	0,38	0,9991
	333	22,0	0,44	0,9929	-13,4	32,6	0,40	0,9956
	343	16,1	0,49	0,9892	-11,2	24,4	0,43	0,9971
		Среднее значение $R_{eq}^2$			Среднее значение $R_{eq}^2$			
Мускатный орех, 30 %	310	35,4	0,41	0,9890	-19,9	51,7	0,36	0,9982
	320	30,3	0,43	0,9905	-17,8	44,2	0,38	0,9989
	330	26,4	0,44	0,9902	-15,7	38,6	0,39	0,9989
	340	13,4	0,53	0,9889	-14,9	39,4	0,39	0,9975
		Среднее значение $R_{eq}^2$			Среднее значение $R_{eq}^2$			
Чай ройбуш как растворитель	313	7,8	0,52	0,9910	-7,6	12,7	0,45	0,9994
	323	7,1	0,53	0,9925	-6,1	10,9	0,46	0,9987
	333	4,6	0,58	0,9823	-5,4	8,2	0,49	0,9983
	343	4,6	0,59	0,9952	-5,2	7,4	0,52	0,9981
		Среднее значение $R_{eq}^2$			Среднее значение $R_{eq}^2$			



Добавка, %	Т, К	Рассчитанные значения коэффициентов						
		Кессона			Бингама			
		$a$	$b$	$R_{eq}^2$	$\tau_0$	$K$	$C$	$R_{eq}^2$
Без добавки	308	0,21	199,9	0,9839	110,5	0,86	–0,0005	0,9734
	318	0,24	198,7	0,9883	103,3	0,84	–0,0005	0,9652
	328	0,28	144,1	0,9961	78,9	0,73	–0,0004	0,9806
	348	0,28	121,2	0,9971	61,5	0,71	–0,0004	0,9759
		Среднее значение $R_{eq}^2$			Среднее значение $R_{eq}^2$			
Корица, 10 %	310	0,26	191,9	0,9928	123,9	0,79	–0,0005	0,9522
	320	0,28	181,5	0,9902	119,3	0,79	–0,0004	0,9774
	330	0,30	163,2	0,9963	96,0	0,74	–0,0004	0,9579
	340	0,31	117,7	0,9977	65,0	0,72	–0,0004	0,9820
		Среднее значение $R_{eq}^2$			Среднее значение $R_{eq}^2$			
Корица, 30 %	313	0,29	168,8	0,9926	87,1	0,87	–0,0005	0,9754
	323	0,29	158,1	0,9934	82,0	0,84	–0,0005	0,9764
	333	0,30	144,0	0,9934	75,0	0,81	–0,0005	0,9783
	343	0,35	114,6	0,9970	64,4	0,79	–0,0004	0,9825
		Среднее значение $R_{eq}^2$			Среднее значение $R_{eq}^2$			
Мускатный орех, 30 %	310	0,31	211,5	0,9984	114,0	1,03	–0,0006	0,9678
	320	0,32	192,8	0,9941	100,9	1,01	–0,0006	0,9748
	330	0,46	109,5	0,9887	90,8	0,95	–0,0005	0,9763
	340	0,49	93,7	0,9934	61,9	0,94	–0,0006	0,9715
		Среднее значение $R_{eq}^2$			Среднее значение $R_{eq}^2$			
Чай ройбуш как растворитель	313	0,26	67,1	0,9960	33,1	0,47	–0,0003	0,9842
	323	0,26	61,8	0,9966	29,7	0,45	–0,0002	0,9855
	333	0,25	53,9	0,9950	24,0	0,43	–0,0002	0,9861
	343	0,22	51,4	0,9874	23,7	0,36	–0,0002	0,9894
		Среднее значение $R_{eq}^2$			Среднее значение $R_{eq}^2$			

Однако в данном случае, в отличие от соответствующих формовочных композиций без добавок, уравнение Гершеля – Балкли следует признать неприменимым, поскольку для всех исследованных систем параметр  $\tau_0$  (предельное напряжение сдвига) оказался отрицательным, что не имеет физического смысла.

Параметр  $n$  в уравнении Оствальда-де-Вилля, как следует из данных табл. 2.9, для всех растворов меньше единицы ( $n < 1$ ), что свидетельствует о том, что все растворы являются неньютоновскими жидкостями. В целом имеет место тенденция увеличения показателя степени  $n$  при введении в раствор смеси полимеров добавки антибактериальных компонентов, что свидетельствует о приближении реологического поведения данных растворов к течению ньютоновской жидкости.

Температурная зависимость параметров  $K$  и  $n$  для всех формовочных растворов оказалась идентичной: уменьшение коэффициента  $K$  и увеличение показателя текучести  $n$  при увеличении температуры. Стоит также отметить, что данные тенденции становятся более выраженными с ростом температуры и при температуре 340 К значения вышеупомянутых характеристик течения отличаются от исходных в наибольшей степени для всех растворов, кроме раствора, приготовленного на чае ройбуш.

Как следует из результатов оценки соответствия реологического поведения исследованных систем выбранным реологическим моделям, одна и та же система может быть описана различными моделями, что не позволяет высказать определенное мнение о механизме ее течения [119].

Рассчитанные значения энергии активации для этих систем при различных скоростях сдвига представлены в табл. 2.10.

Таблица 2.10

**Энергия активации вязкого течения 7 % растворов КК : АН = 80 : 20 с антимикробными добавками при различных скоростях сдвига**

Раствор	Концентрация добавки	Скорость сдвига, $c^{-1}$	$E_{акт}^*$ , кДж/моль
КК : АН	–	4	29,6
		35	17,9
		104	14,3
КК : АА + мускатный орех	30 %	4	14,8
		35	13,2
		104	11,7
КК : АА + корица	10 %	4	25,6
		35	14,2
		104	11,1
	30 %	4	15,8
		35	8,2
		104	6,4
КК : АА на чае ройбуш как растворителе	100 мл	4	20,5
		35	11,3
		104	9,4

\*Погрешность расчета энергии активации  $\approx \pm 0,03$ .

Как видно из данных табл. 2.10, энергия активации имеет максимальное значение для формовочного раствора без добавок и минимальное для раствора с добавкой корицы 30 %, т. е. уменьшается при увеличении количества введенной добавки. Если полагать, что степень структурированности раствора определяется межмолекулярными взаимодействиями, то внедрение частиц добавки между макромолекулами ослабляет его.

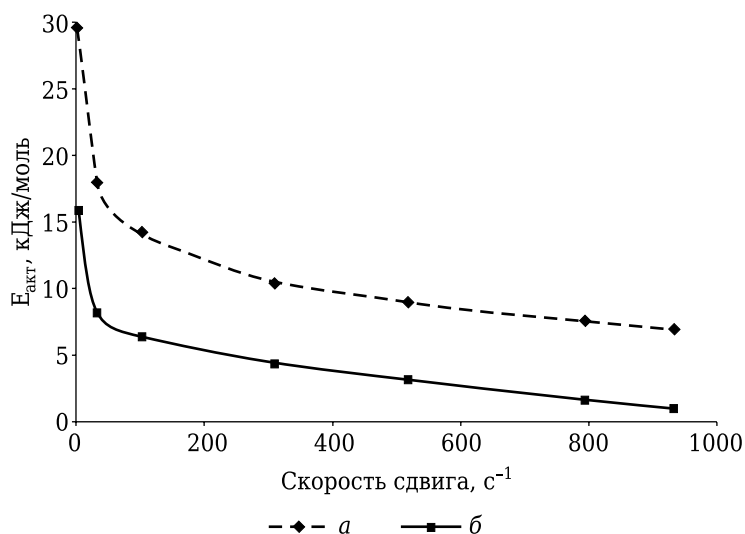


Рис. 2.49. Зависимость энергии активации вязкого течения от скорости сдвига для формовочного раствора КК : АН (а) и этого же раствора, содержащего 30 % корицы (б)

При дальнейшем увеличении скорости сдвига (рис. 2.49) энергия активации вязкого течения падает менее значительно, и зависимость в целом имеет гиперболический характер, что продемонстрировано на примере формовочного раствора, содержащего включения твердых частиц корицы.

## 2.3. СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ СЪЕДОБНЫХ ПЛЕНOK И ПОКРЫТИЙ

Несмотря на то что примеры использования съедобных пленок и покрытий для упаковки пищевых продуктов известны с XII в., стратегия их применения для этой цели и основы технологии производства начали складываться только в 50-е гг. XX в. [218].

### 2.3.1. Способы получения пленок

Базовыми процессами для получения пленок на основе пищевых полимеров считаются «сухой» и «мокрый» процессы, которые различаются в зависимости от того, используется растворитель для приготовления пленкообразующей композиции или нет. С этой точки зрения «сухим» процессом является формование из расплава, или термопластичная экструзия, которая основывается на способности полимера переходить в вязкотекучее состояние при нагревании выше температуры стеклования в присутствии пластификатора и при условии низкого содержания растворителя, в роли которого обычно выступает вода. *Экструзионная технология* может быть использована для протеинов с термопластичными свойствами (зеина, протеина сои, пшеницы, молочной сыворотки). Возможно также использование *технологии горячего прессования, или*

компрессионного литья (compression molding). Одним из различий методов получения съедобных пленок методом экструзии и компрессионного литья является то, что в первом случае пленкообразующий материал должен быть более текучим. Следует также принимать во внимание, что метод компрессионного литья позволяет получать только небольшие образцы, его стоит использовать для маленьких производств [219].

«Мокрый» процесс основан на том, что полимер в присутствии большого количества растворителя образует раствор или дисперсию, а пленка формируется за счет удаления растворителя в процессе сушки или в результате действия осадителя. «Мокрый» процесс используется для получения как предварительно образованных пленок, так и формирования покрытия сразу на продукте путем его погружения в раствор, напыления раствора или нанесения его кистью. Съедобные пленки и покрытия из пищевых полимеров, как правило, получают формированием из их растворов в воде, ее смеси с этиловым спиртом, в чистом этиловом спирте или в разбавленной уксусной кислоте, например если в составе пленкообразующей композиции присутствует хитозан. В лабораторных условиях пленки получают, наливая тонкий слой раствора на пластинку, например в чашку Петри. Толщина пленки регулируется количеством раствора. Такой способ считается классической технологией отливки пленок (classical casting techniques). Сушка пленки осуществляется на воздухе или в сушильном шкафу при температуре 30–40 °C в течение 10–24 ч. Метод используется только для получения пленок размером не более 25–30 см и не пригоден для масштабирования.

Второй способ получения пленок из раствора – это метод отливки пленки на ленту (tape casting technique). Он заключается в заливке определенного количества раствора в фильеру, снабженную лезвием для нанесения (распределения) тонкого слоя раствора с помощью специального приспособления на гладкую стеклянную, металлическую или пластмассовую поверхность с последующим удалением растворителя [220]. В условиях пилотных и производственных установок метод формования (отливки) пленки из раствора полимера (solvent casting) может быть непрерывным, когда слой раствора через фильеру наносится на бесконечную движущуюся ленту или вращающийся барабан и затем высушивается («сухое» формование, dry-spinning) или поступает в осадительную ванну с последующей вытяжкой и сушкой («мокрое» формование, wet-spinning), а также возможна отливка пленок не на ленте, а в специальных формах. Конструкция фильеры выбирается в зависимости от вязкости раствора и толщины пленки. Мажущая фильера (doctor blade) подходит для растворов с вязкостью 25–35 Па · с, льющая – для растворов с вязкостью 12–15 Па · с, а фильера с валиком используется для получения супертонких пленок. При формовании через фильеру, как отмечается в [221], имеет значение способ подачи раствора на фильеру: самотеком или под давлением. Предпочтение следует отдавать установкам, в которых использован принцип формования текстильных волокон под давлением, с той лишь разницей, что для получения пленки используют не фильеру с отверстиями, а щелевую фильеру. При этом происходит дополнительная ориентация полимерных макромолекул, что способствует получению пленок с улучшенными механическими характеристиками. Полученная пленка сушится на подложке за счет конвекционного нагревания, током горячего воздуха или инфракрасным излучением. В процессе сушки толщина пленки уменьшается и составляет от 20 мкм до 1 мм. При такой технологии возможно получение мультислойных пленок.

Подложка, на которую наносится слой раствора или суспензии (если в формовочную композицию входят механические включения: волокна, частицы), покрывается полиэтилентерефталатной пленкой с нанесенным на нее слоем силикона (Mylar, Douglas–Hanson, Hammond, USA). Сама подложка может быть изготовлена из акрилового полимера, например полиметилметакрилата или из нержавеющей стали. Толщина покрытия регулируется величиной зазора и зависит от скорости движения фильеры или ленты-подложки (рис. 2.50) и может составлять 3–4 мм. Сушка пленки осуществляется на такой установке при 60 °С в течение 5 ч.

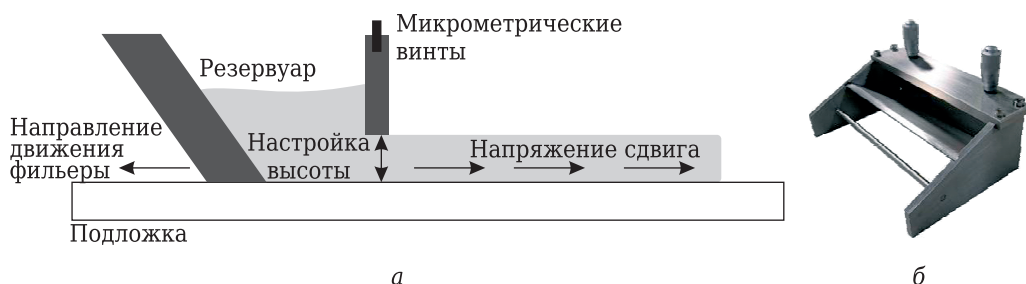


Рис. 2.50. Схема процесса отливки пленки на ленту (а); фильера с двумя микрометрическими винтами (б), которые контролируют зазор между скребком (doctor blade) и подложкой [222]

В качестве альтернативы методу формования из раствора через фильеру предлагается получение съедобных пленок методом экструзии раствора. Он позволяет получать пленки со значительно большей скоростью и с меньшими затратами энергии, поскольку в этом случае используются более концентрированные растворы, обладающие высокой вязкостью, подача которых осуществляется одним или двумя шнеками [223].

К раствору, который используется для отливки пленок, предъявляются определенные требования: он должен иметь псевдопластический характер течения, а значения вязкости при высоких скоростях сдвига, соответствующих формованию, должны быть небольшими, в то время как значения вязкости при низких скоростях сдвига – достаточно высокими, чтобы предотвратить самопроизвольное вытекание раствора из фильеры или оседание частиц добавок, введенных в формовочную композицию на стадии приготовления. Отливка пленки методом полива на ленту может происходить при скорости сдвига 11–15 с<sup>-1</sup>.

При отливке пленок очень важный момент – получение гомогенных формовочных растворов без фазового разделения компонентов, за исключением тех случаев, когда разделение фаз необходимо для формирования двухслойной пленки. Помимо гомогенности важные характеристики формовочных растворов – вязкость и поверхностное натяжение на границе раствор – воздух [224]. Они в первую очередь сказываются на сглаживании тех неровностей, которые возникают на поверхности слоя раствора вследствие механических дефектов выходного отверстия фильеры и наличия гетерофазных включений (нерастворившихся частиц, твердых добавок). К сожалению, вопрос о гладкости поверхности и роли соотношения вязкости и поверхностного натяжения изучен недостаточно. В то же время для легкости снятия готовой пленки с подложки важно соотношение поверхностного натяжения раствора  $\gamma_{\text{ж}}$  и твердой поверхности (подложки)  $\gamma_{\text{т}}$ .

Рисунок 2.51 [134] иллюстрирует влияние  $\gamma_{\text{ж}}$  на адгезию пленки к подложке, на которую в процессе формования наносится слой раствора. В случае очень высоких значений  $\gamma_{\text{ж}}$  при нанесении возникает нарушение непрерывности слоя, что после сушки приводит к пилингу (отслаиванию, скатыванию) готовой пленки. Очень низкие значения  $\gamma_{\text{ж}}$  (необходимо учесть, что поверхностное натяжение еще уменьшается по мере испарения растворителя) также нежелательны, поскольку чем меньше различие в поверхностной энергии пленки и подложки, тем больше адгезия между ними и тем сложнее снять готовую пленку.

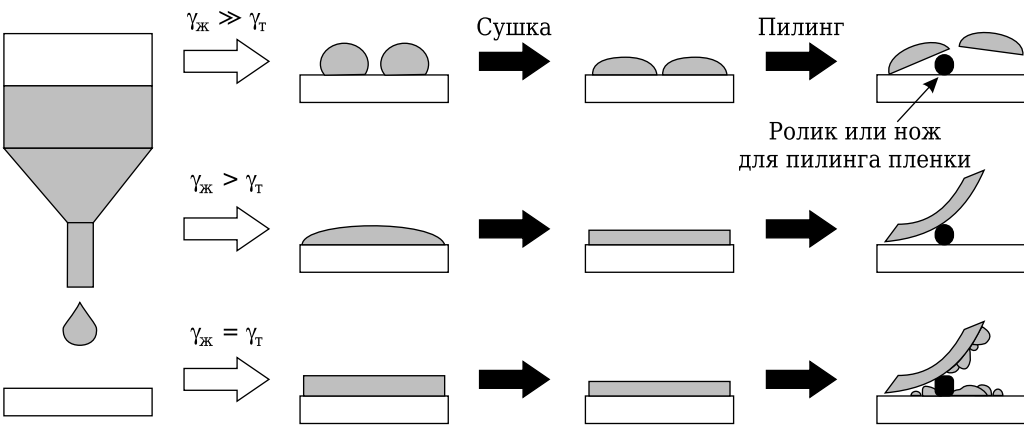


Рис. 2.51. Влияние поверхностного натяжения раствора ( $\gamma_{\text{ж}}$ ) на адгезию пленки в процессе пленкообразования;  $\gamma_{\text{т}}$  – поверхностная энергия плоской твердой подложки, такой как барабан или движущая лента [134]

В табл. 2.11 [172] показаны значения поверхностного натяжения пленкообразующих дисперсий крахмала и значения краевого угла ( $\theta$ ) на полимерных пленках: из полиэтилентерефталата (ПЭТФ), полипропилена (ПП) и полистирола (ПС).

Таблица 2.11

**Поверхностное натяжение пленкообразующих дисперсий крахмала с добавками ПАВ и контактный угол на различных полимерных подложках**

Состав ПОД	Поверхностное натяжение, мН · м <sup>-1</sup>	Контактный угол		
		ПЭТ	ПП	ПС
Крахмал	69,2 ± 0,08	52 ± 1	82 ± 3	65 ± 1
Крахмал – Span 40	43,8 ± 0,05	64 ± 3	85 ± 2	66 ± 1
Крахмал – Span 60	48 ± 1	63 ± 4	88 ± 4	67 ± 1
Крахмал – Span 80	41,9 ± 0,5	57 ± 4	81 ± 2	67 ± 1

Как следует из данных табл. 2.11, все значения краевого угла меньше 90°. Это указывает на то, что в принципе все полимерные пленки хорошо смачиваются дисперсиями крахмала. При этом наименьшие значения краевого угла, а значит, и лучшее растекание пленкообразующей дисперсии будет иметь место при нанесении слоя дисперсии на поверхность ПЭТФ-пленки. При этом дисперсии без ПАВ будут лучше смачивать поверхность всех без исключения пленок, несмотря на то что они имеют наибольшее поверхностное натяжение. В данном случае вве-



дение ПАВ оказывает существенное и достаточно неожиданное влияние на микроструктуру пленки: она становится менее гомогенной. Объясняется это тем, что в структуре полимера наряду с цепями его макромолекул появляются мицеллярные структуры ПАВ и комплексы мицелл с амилозой как линейным полимерным компонентом крахмала. В данной работе различие между ПАВ заключалось в том, что первые два (Span 40 и Span 60) при комнатной температуре являются твердыми веществами, а третье (Span 80) – жидкостью, и капли этого ПАВ различимы в структуре пленки.

Было показано, что значения поверхностного натяжения на границе «капля раствора–подложка» зависят также от концентрации полимера в растворе. Например, для картофельного крахмала в случае концентрации 3 г/дм<sup>3</sup> краевого угол составляет от 68,2 до 79,9° и от 66,4 до 84° в случае концентрации 5 г/дм<sup>3</sup>. Это указывает на сродство растворов крахмала к поверхности акриловой подложки (Mylar). С ростом концентрации полимера в суспензии краевого угол растет.

Способность формовочного раствора растекаться по поверхности подложки можно оценить по значению коэффициента растекания ( $F_{\text{раст}}$ ), который рассчитывается по уравнению Дюпре – Юнга [216] и должен быть больше нуля:

$$F_{\text{раст}} = \gamma_{\text{жг}} (1 - \cos \theta).$$

Для того чтобы устранить влияние природы поверхности подложки на процесс формования пленки, для получения съедобных пленок предложен еще «метод осаждения» (*deposition method*), заключающийся в отливке и сушке пленки на поверхности, к которой пленка не будет прилипать (*non-stick surface*). Например, описано получение пленки из раствора композиции соевый белок – липид, который выливали на тефлоновую поверхность и сушили при 100 °С [225]. Пленки, полученные этим методом, были более однородными, чем пленки, отливаемые на поверхностях, имеющих адгезию к пленке. Однако для различных полимеров нужно подбирать соответствующие условия. Эта технология была использована для получения белковых пленок на основе пшеничного глютена, кукурузного зеина, изолята белка молочной сыворотки, соевого белка и концентрата рисового белка.

В то же время в целях максимального устранения влияния адгезионных свойств подложки на процесс формования для съедобных пленок на основе белков предложен способ образования поверхностных пленок (*surface films formation*). Он представляет собой двухстадийный процесс, включающий нагревание раствора, сопровождающееся тепловой денатурацией белка и дегидратацией поверхностного слоя раствора. В результате на поверхности образуется пленка, которую снимают и высушивают. Конечно, следует понимать, что этот процесс пригоден для получения малых объемов пленки, а не для массового производства.

Для получения съедобных пленок в настоящее время используется также открытая в 40-х гг. XX в. технология сферификации, позволяющая получать съедобные покрытия для жидких продуктов в виде сферической мембраны на основе альгината кальция. Структура мембраны и роль ионов кальция в ее формировании исследованы методом молекулярной динамики (рис. 2.52) [226].

В этой технологии используется способность ионов кальция вызывать превращение раствора АН в гель. Различают прямую сферификацию, когда раствор АН вливают в раствор хлорида кальция. При этом на поверхности сферы образуется гелевая мембрана с сетчатой структурой, которая не дает вытечь жидкому содержимому, заключенному внутри сферы.

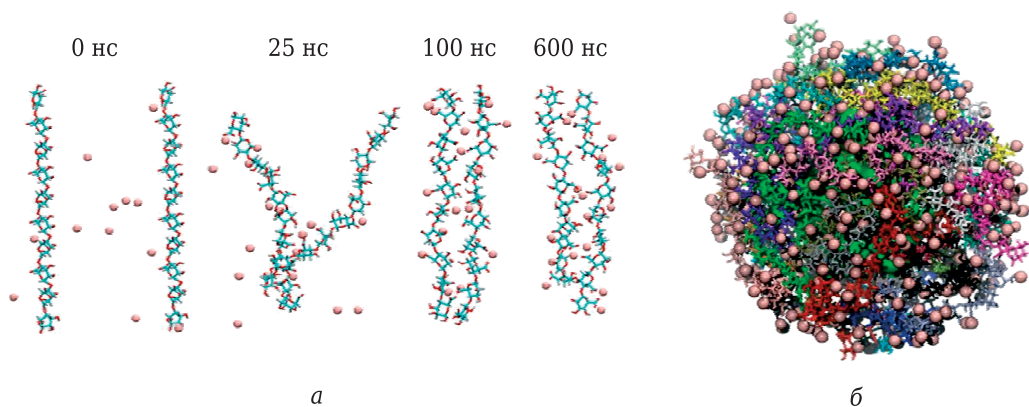


Рис. 2.52. Самопроизвольная агрегация альгинатных цепей во времени (а).

Ионы кальция представлены сферами розового цвета. Молекулы воды и хлорид-ионы не показаны для большей четкости картины. Сферическая мембрана (б).

Разнообразная гамма цветов использована для того, чтобы обозначить отдельные цепи макромолекул полисахарида [226]

При обратной сферификации жидкость с хлоридом или лактатом кальция приливается к раствору АН. Эта технология широко используется в молекулярной гастрономии (*molecular gastronomy* или *molecular cuisine*) для получения искусственной икры и т. п. В 2003 г. в Испании был открыт всемирно известный ресторан El Bulli, повара которого в процессе приготовления блюд применяют методы химии [227]. Сеть ресторанов молекулярной кухни, где используются не только сферические, но и плоские съедобные пленки на основе различных пищевых полимеров, постоянно расширяется. Сегодня домохозяйки всего мира могут покупать такие пленки посредством сети Интернет через агентство AMAZON. В 2013 г. были даже запатентованы устройство и метод получения сферифизованных продуктов в съедобной оболочке [228].

При получении съедобных пленок условия сушки (сухой воздух, нагретый пар, ИК- или микроволновой нагрев) оказывают существенное влияние на свойства пленки. Например, при сушке пленки из белка молочной сыворотки микроволновая сушка не влияет на проницаемость паров воды, но приводит к увеличению прочности и удлинению пленки [229]. При этом основным преимуществом микроволновой сушки является ускорение процесса. Так, например, время сушки тонкого слоя 8,5 % раствора белка молочной сыворотки в воде, нанесенного на стеклянную пластинку, составило 5 мин при использовании микроволновой печи Arcelik ARMD 580 мощностью 700 Вт при частоте 2450 МГц, в то время как для сушки на воздухе при 20 °С потребовалось 12 ч (в течение ночи).

Получение пленок из водных растворов в промышленных условиях путем отливки на подложку, по существу, является операцией нанесения покрытия с последующей его сушкой на стационарную подложку, например непрерывную стальную ленту или одноразовую подложку, которую потом вместе с пленкой удаляют с линии нанесения покрытия [147, с. 367–390]. На рис. 2.53 показана схема линии с непрерывной стальной лентой в качестве подложки. Производителями таких лент в США являются, например, компании Berndorf Belt Systems (Elgin, IL) и Sandvik Process Systems, Inc. (Totowa, NJ).

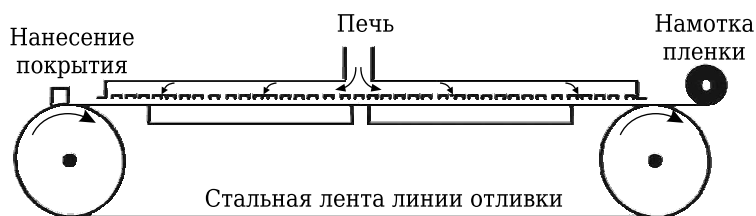


Рис. 2.53. Линия отливки пленки с непрерывной стальной лентой [147]

На рис. 2.54 представлена линия для получения съедобных пленок, которая может быть реализована в лабораторном или пилотном масштабе. Согласно данной схеме после нанесения на подложку пленка проходит две зоны сушки, одна из них – инфракрасная. Это стадия предварительной сушки, во время которой происходит быстрый подъем температуры влажной пленки для того, чтобы она быстрее попала в так называемую «зону равновесия», где скорость нагрева равна скорости охлаждения вследствие испарения растворителя.

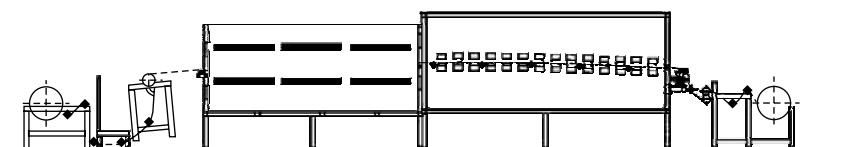


Рис. 2.54. Линия для получения пленки с двумя зонами сушки [147]

На рис. 2.55 – диаграмма процесса сушки пленки. Как следует из рис. 2.55, за все время сушки содержание влаги в пленке снижается от 70 % для влажной пленки до 7 % для сухой пленки.

Основной процесс происходит в зоне постоянной скорости сушки, и желательно подбирать температуру сушки, скорость движения ленты, толщину пленки и температуру влажной пленки так, чтобы она как можно скорее попадала в эту зону.

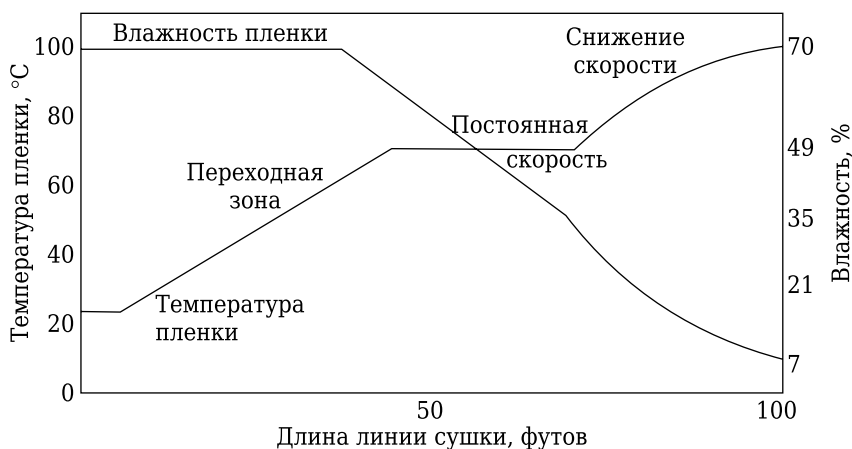


Рис. 2.55. Диаграмма процесса сушки пленки

Нами было показано, что для таких полимеров, как крахмал, повышение температуры влажной пленки, т. е. фактически температуры формовочного раствора, влияет не только на улучшение условий сушки, но и на механические свойства готовой пленки. Это связано с тем, что при более низких температурах происходит гелеобразование и кристаллизация крахмала, что увеличивает адгезию к подложке и приводит к падению прочности. В этом случае введение в композицию вместо 20 % крахмала другого полисахарида, например АН, позволяет устранить столь сильное влияние температуры на прочность пленок.

При этом, как следует из рис. 2.56, влияние АН сказывается именно при низких температурах формирования (ниже 55 °С). Формование пленки из крахмала без добавок в условиях проведенного лабораторного эксперимента путем нанесения формовочного раствора с определенной температурой на подогретую стеклянную подложку оказалось невозможным при температурах ниже 65 °С.

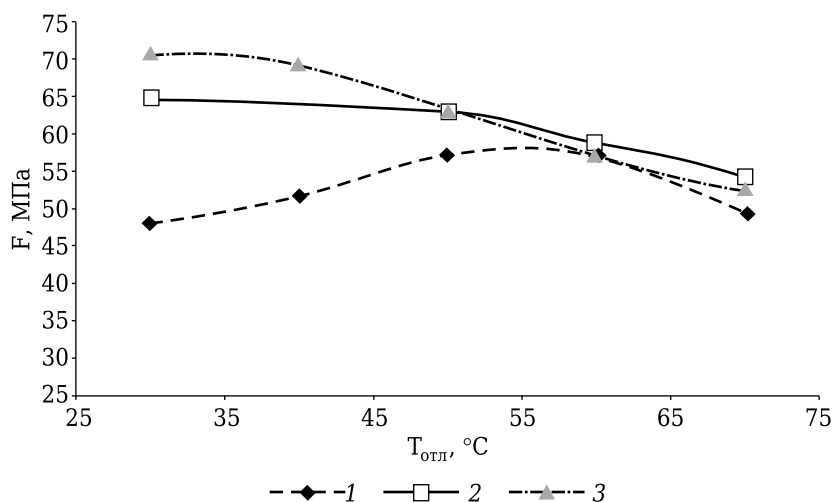


Рис. 2.56. Зависимость удельной прочности бикомпонентных пленок от температуры формирования для растворов кукурузного крахмала с: 1 – 10 %; 2 – 20 %; 3 – 30 % добавкой АН

При получении композиционных пленок, содержащих несколько полимерных компонентов, например полисахариды и белки, их смешивают в общем растворителе с последующим формованием пленки из двух- или более компонентного раствора, в котором, в случае совместимости полимеров, может быть достигнуто их распределение друг в друге на молекулярном уровне с образованием истинного раствора, а в случае отсутствия термодинамической совместимости распределение будет осуществлено на уровне надмолекулярных структур при условии высокой кинетической устойчивости системы. При невысокой кинетической устойчивости в системе будет наблюдаться разделение фаз [230] (рис. 2.57). В смесях разноименно заряженных макроионов может еще наблюдаться «комплексная коацервация», когда оба компонента будут взаимодействовать с образованием нерастворимого соединения и концентрироваться в одной фазе.

Как следует из рис. 2.57, при смешении двух полимеров в растворе их взаимодействие может быть сегрегативным в случае, если они термодинамически несовместимы и агрегативны, когда будут взаимодействовать друг с другом.

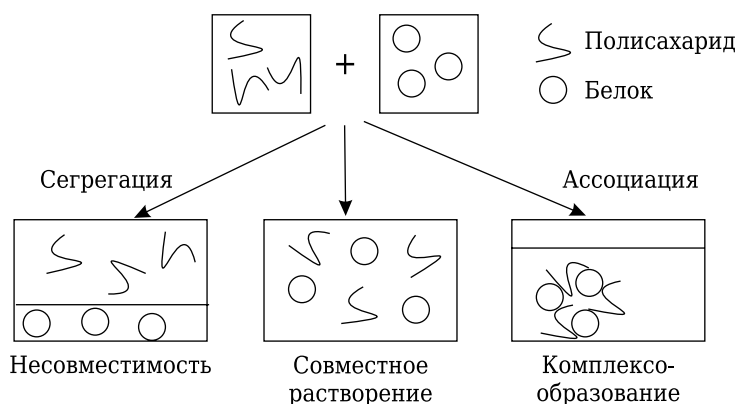


Рис. 2.57. Возможные варианты поведения раствора смеси полисахарида и белка в общем растворителе [230]

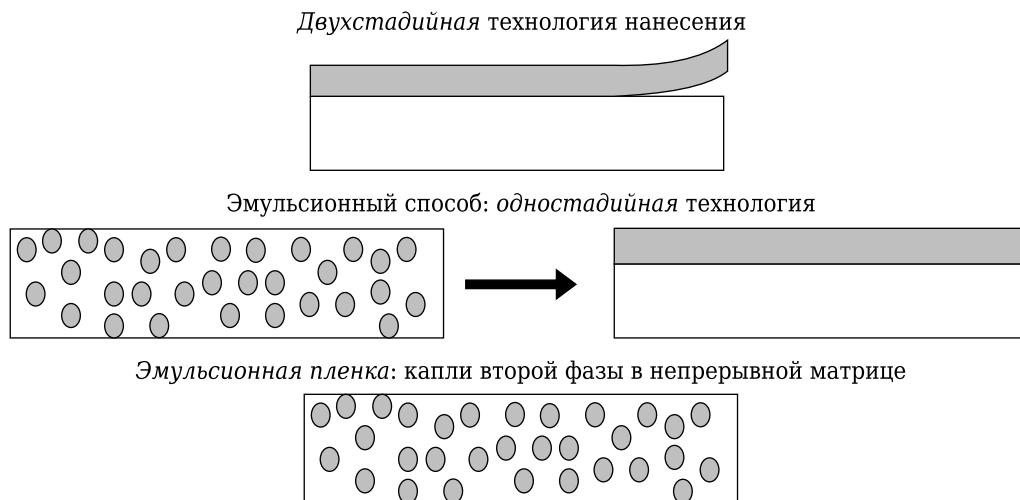
Оптимальным вариантом для получения пленок является случай взаимной растворимости (совместимости) полимеров. Однако число истинно совместимых пар полимеров весьма ограничено, и взаимная растворимость может наблюдаться только в области разбавленных растворов, кинетическая стабильность которых обусловлена доминированием энтропийного фактора. Вследствие низкой концентрации полимеров такие растворы непригодны для формирования пленок. В случае ассоциативного взаимодействия, возможного в растворах смесей полиэлектролитов, макромолекулы которых являются комплементарными, могут образовываться интерполиэлектrolитные комплексы. Они либо растворимы (и это наилучший вариант для получения пленки), либо нерастворимы. В последнем случае комплекс выпадает из раствора в виде осадка или геля.

В случае если формовочная композиция содержит одновременно гидрофильные полисахариды, белки и гидрофобные липиды, для получения пленок или покрытий с необходимыми барьерными свойствами можно использовать либо смешение компонентов с образованием гетерогенной пленкообразующей композиции (эмульсии), либо ламинирование или же формирование многослойного покрытия [231]. Например, используют технику «слой-за-слоем», нанося липидный слой на полисахаридную или белковую основу. Композитные пленки могут быть получены также нанесением белкового покрытия на полисахаридную пленку или наслаиванием растворов двух разноименно заряженных полиэлектролитов друг на друга с образованием интерполиэлектrolитных комплексов [232].

Способ получения съедобных пленок из формовочных композиций на основе гидрофильных и гидрофобных компонентов в виде эмульсии по сравнению с получением двухслойных пленок дешевле, но прочность пленок меньше. Однако пока нет достаточных данных для сравнения, что выгоднее и эффективнее: изготавливать двухслойную пленку или осуществлять формирование непосредственно из эмульсии. В некоторых работах содержатся указания на то, что двойные (бислойные) пленки обеспечивают лучшую защиту продуктов, а в других – приводятся данные о большей экономической целесообразности формирования пленок из эмульсий (получение многослойных покрытий обходится дороже, поскольку растут энергозатраты в связи с наличием как минимум двух стадий нанесения раствора и соответственно двух стадий последующей сушки).

Было установлено, что иногда формирование пленок из эмульсии может также завершиться получением двухслойной пленки.

Схематически структура получающихся пленок представлена на рис. 2.58.



*Рис. 2.58. Схематическое изображение структуры пленок, полученных методом нанесения и формированием из эмульсии, образованной растворами двух полимеров, которое может завершиться образованием бислойной пленки или пленки с включениями второго полимера (эмульсионной)*

Формование пленок из эмульсии возможно в том случае, если кинетическая устойчивость эмульсии невысока, и в тонком слое формовочного раствора задолго до испарения растворителя происходит фазовое разделение, завершающееся образованием наслоенных друг на друга растворов индивидуальных компонентов. Например, водная эмульсия, содержащая 10 % казеина, 1 % альгиновой кислоты и 15 % ацелированного моноглицерида, нанесенная на яблоки, обеспечивала в течение трех дней на 75 % более эффективное уменьшение потери влаги по сравнению с яблоками без покрытия. Здесь следует отметить, что достаточно устойчивыми считаются эмульсии, содержащие капли второй фазы размером 0,5 мкм, но стремиться следует к созданию термодинамически стабильных микроэмульсий с размерами капель от 1 до 100 нм [147]. Исходя из размеров частиц такие эмульсии часто называют наноэмульсиями. Для их получения раствор гидрофобного полимера подогревают и подвергают диспергированию в объеме раствора гидрофильного полимера в присутствии эмульгатора, действуя ультразвуком.

Например, в работе [233] двухслойные съедобные пленки были получены с использованием техники эмульсий. В этом случае жирные кислоты (стеариновая или смесь стеариновой и пальмитиновой кислот) были непосредственно добавлены в пленкообразующий раствор (200 частей 95 % этилового спирта, 100 частей дистиллированной воды, 9 частей гидроксипропилметилцеллюлозы, 1 часть полиэтиленгликоля 400). Раствор готовили путем растворения полимера в дистиллированной воде (при температуре около 90 °С) с последующим добавлением (после полного растворения полимера) 95 % этилового спирта и, после интенсивного перемешивания, ПЭГ 400. Затем раствор был нагрет для расплав-



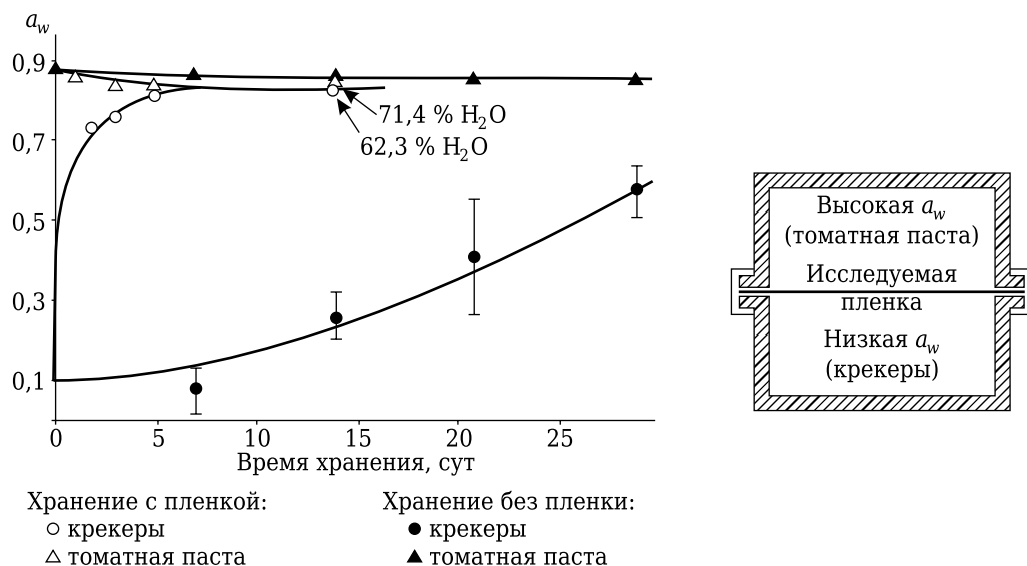
ления кислот. Основные представители природных масел и жиров, в которых содержатся соответствующие предельные и непредельные жирные кислоты, указаны в табл. 2.12. Полученную эмульсию наносили на стеклянные пластинки и высушивали в шкафу при 90 °С в течение 15 мин. После охлаждения пленки снимали и определяли влагопроницаемость по модифицированному стандарту ASTM.

Таблица 2.12

**Характеристика жирных кислот, содержащихся в природных продуктах**

Тривиальное название	Систематическое название	Количество атомов углерода	Количество двойных связей	Точка плавления, °С	Основные представители природных продуктов, масел и жиров
Каприловая	Декановая	10	0	31,3	Пальмовое масло, молочный жир
Лауриловая	Додекановая	12	0	41,9	Кокосовое масло
Миристиновая	Тетрадекановая	14	0	62,9	Масло какао, сливочное масло, пальмовое масло
Пальмитиновая	Гексадекановая	16	0	69,6	Твердый жир, масло какао, сало, сливочное масло
Стеариновая	Октадекановая	18	0	16,3	Оливки, орехи, пальмовое масло, кукуруза, семена рапса
Олеиновая	9-октадеценовая	18	1	–5	Соевое, подсолнечное, кукурузное, хлопковое масло
Линолевая	9,12-октадекадиеновая	18	2	–5	Соевое, рапсовое масло, сало
Линоленовая	9,12,15-октадекантриеновая	18	3	–11	Льняное масло, сало
Арахидоновая	5,8,11–14-эйкозатетраеновая	20	4	–49,5	Красное мясо, свинина, яйца, молочный жир
Бегеновая	Декозагексае-новая	22	0	80	Рапсовое масло, масло репы, масло кожуры семян арахиса

Такие съедобные пленки были испытаны в качестве разделяющего барьера, предотвращающего влагообмен между слоями продуктов с сильно различающейся влажностью. В качестве слоев были использованы измельченные соленые крекеры и томатная паста. Как следует из данных рис. 2.59, бислойная пленка по сравнению с бумажным фильтром является эффективным барьером для влаги и позволяет поддерживать градиент паров воды между слоями продуктов [234]. Этот вывод следует из того, что значения активности воды  $a_w$  для продуктов, разделенных пленкой, не изменяются (см. рис. 2.59). Схему ячейки, в которой проводили оценку трансфера влаги, см. на рис. 2.59.



Однако в более поздних работах [235] этих же авторов отмечается, что эмульсионный способ получения может привести к образованию сквозных отверстий в пленке на основе производного целлюлозы с добавкой вышеупомянутых жирных кислот, а также к потере некоторого количества кислоты при снятии пленки. Совершенно очевидно, что это является следствием несовместимости компонентов водной и органической фаз в эмульсиях, которое может завершиться либо образованием двух слоев, либо, что чаще всего, образованием включений фазы добавки в непрерывную матрицу пленкообразующего компонента. На рис. 2.60 подобная структура представлена на примере хитозановой пленки с добавкой кедрового масла.

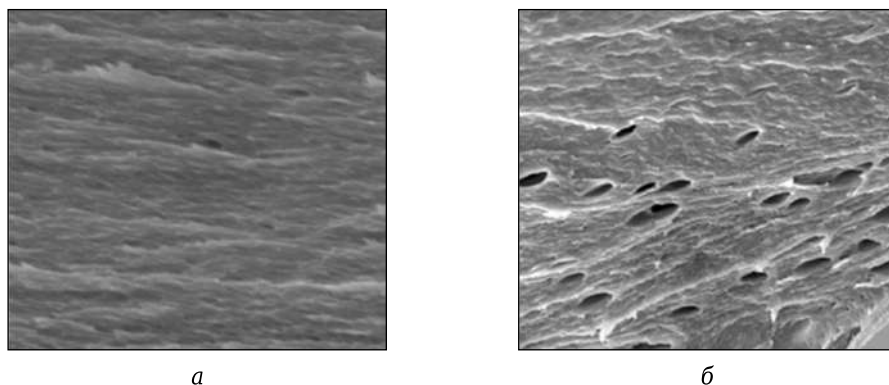


Рис. 2.60. СЭМ-изображения хитозановой пленки (а) и пленки с 30 % добавкой эфирного масла (б). Увеличение  $\times 6500$

Для повышения однородности распределения компонентов было предложено усовершенствовать метод нанесения, например, бислойной пленки на основе эмульсии жирной кислоты (смеси кислот) в растворе кукурузного зеина на подложку из метилцеллюлозы [236]. При этом было установлено, что в случае пальмитиновой кислоты, а также смеси пальмитиновой и стеариновой кислот прочность пленок уменьшается, а удлинение растет с увеличением количества кислоты, в то время как для лауриновой кислоты зависимость прочности от содержания кислоты проходит через максимум (табл. 2.13).

Таблица 2.13

**Влияние жирных кислот на свойства пленок на основе кукурузного зеина, сформированных на подложку из метилцеллюлозы**

Содержание жирной кислоты, %	Прочность пленки, МПа		
	лауриновая	пальмитиновая	лауриновая/стеариновая
0	33,00 ± 4,39	33,00 ± 4,39	33,00 ± 4,39
10	18,31 ± 2,61	24,92 ± 2,61	19,90 ± 1,79
20	16,25 ± 1,74	21,28 ± 3,74	19,91 ± 2,25
30	23,43 ± 4,40	18,49 ± 2,59	18,55 ± 1,91
40	20,96 ± 3,23	17,78 ± 2,06	18,88 ± 1,57
	Удлинение, %		
0	28,41 ± 13,04	28,41 ± 13,04	28,41 ± 13,04
10	68,38 ± 4,53	37,35 ± 11,62	61,89 ± 7,27
20	72,64 ± 3,83	50,22 ± 7,52	60,89 ± 9,59
30	59,57 ± 7,09	52,62 ± 7,18	61,77 ± 7,09
40	57,40 ± 4,48	65,21 ± 5,82	69,03 ± 8,43

При получении съедобных пленок по эмульсионной технологии для создания непрерывного слоя пленки (без дефектов) необходимо соблюдать определенные условия удаления растворителя. Как правило, рекомендуется осуществлять сушку при температуре окружающей среды или в других, но строго контролируемых условиях. При получении эмульсионных пленок температура раствора должна быть выше температуры плавления соответствующего липида, но ниже температуры испарения растворителя.

### 2.3.2. Способы получения покрытий

Съедобные покрытия, в отличие от пленок, получают непосредственным нанесением раствора полимера на поверхность продукта. Получение съедобных покрытий сводится к нанесению жидкости или порошка на пищевой продукт. При этом ключевую роль в получении хорошего покрытия играют свойства поверхности. Процесс создания покрытий включает четыре стадии: нанесение раствора, суспензии, эмульсии или порошка посредством распыления, распределения по поверхности, полива, погружения или кистью; адгезию нанесенного слоя к поверхности пищевого продукта; коалесценцию (этап образования пленки); стаби-

лизацию (закрепление) непрерывного покрывающего слоя путем сушки, охлаждения, нагревания, коагуляции.

Различают технику глазировки (*enrobing*), включающую нанесение толстого покрывающего слоя на продукт путем его погружения в жидкий кляр или расплав липида. Такие покрытия позволяют сохранить аромат, вкус, уменьшить потерю влаги и, например, сократить поглощение масла при жарке продукта. Нанесение покрытий погружением (*dipping*) применяется для покрытия фруктов, овощей, мяса и др. Процесс включает следующие стадии: погружение и выдерживание в растворе (*immersion* и *dwelling*), извлечение из раствора для удаления лишнего количества раствора и формирование на поверхности жидкой пленки (*deposition*) с последующим испарением растворителя. Например, описано продление срока хранения устриц путем нанесения покрытия на основе АН с добавкой ацетата натрия и последующего хранения в модифицированной атмосфере ( $0,75 \text{ O}_2 : \text{CO}_2$ ) MAP (*modified atmosphere packaging*).

Более распространена техника нанесения покрытия распылением (*spray-coating* или *spraying*), которая используется в различных модификациях, включая распыление в режиме закрученной струи, распыление в псевдооживленном слое и т. п. Способ пригоден для нанесения как тонких, так и толстых покрытий из водных растворов, суспензий или расплавов (для липидов) [237]. В процессе нанесения ключевую роль играет конструкция сопла (форсунки). Эффективность распыления также зависит от скорости, размера капель, расстояния от поверхности, угла нанесения и т. п. Таким способом можно получить покрытие на основе гидрофильного и гидрофобного компонентов, используя или эмульсию на их основе, или нанося слой за слоем. Технология распыления позволяет осуществлять температурный контроль, поддается автоматизации и может быть масштабирована до промышленной. При использовании невязких растворов возможно осуществление распыления под давлением. Поскольку процесс формирования сплошного покрытия из отдельных капелек, на которые распыляется раствор, протекает быстро, а реагенты расходуются эффективно, распылительная технология нанесения покрытий считается достаточно дешевой. Для увеличения срока хранения этим же методом наносили покрытия из каррагинана на ломтики папайи и из АН на морковь.

Техника нанесения покрытий распределением по поверхности (*spreading* от *spread* – намазывать или *brushing* от *brush* – наносить кистью) предполагает нанесение раствора и последующую сушку. Этот метод приемлем для растворов полисахаридов и белков. Два главных параметра, которые контролируются в этом процессе, – это степень смачивания и скорость нанесения. На них влияют рельеф поверхности, ее природа: гидрофильная или гидрофобная, температура, относительная влажность, поверхностное натяжение и плотность [238].

Использование эмульсий двух компонентов (гидрофобного и гидрофильного) позволяет создавать покрытия, имеющие хорошую адгезию к поверхности пищевого продукта при сохранении однородности покрытия. Особенно трудно обеспечить хорошую адгезию в случае, если покрытие наносится на свеженарезанные фрукты. Для улучшения адгезии можно добавить пищевое ПАВ, чтобы снизить поверхностное натяжение [239]. Предложен оригинальный прием нанесения на поверхность фруктов или ягод не раствора, а порошка карбоксиметилцеллюлозы, которая адсорбирует влагу из пор, набухает и создает барьерное покрытие, предотвращающее не только потерю влаги, но и препятствующее про-

никновению кислорода и изменению цвета продукта [240]. Для улучшения адгезии к влажной поверхности пищевого продукта вместо пленок, которые имеют в своем составе липиды, предложено использовать двухслойные покрытия, что, безусловно, решает задачу, но удорожает стоимость конечного продукта.

### 2.3.3. Способы введения непленкообразующих компонентов

Пленки на основе самого распространенного компонента для производства съедобных пленок – крахмала – можно получить с применением нескольких технологий: поливом, распылением (напылением), экструзией и термоформованием. В лабораторных условиях чаще всего пленки получают методом полива пленкообразующего крахмального раствора с пластификатором на гладкую поверхность, после чего пленка сушится. Экструзия позволяет смешивать в экструдере несколько компонентов и получать не только пленки (рис. 2.61), но и листы, которые сушатся между двумя нагретыми пластинами. В термопластичный крахмал для улучшения переработки можно вводить добавки масел, в том числе смешанных с пластификатором в количестве до 5 % [241].

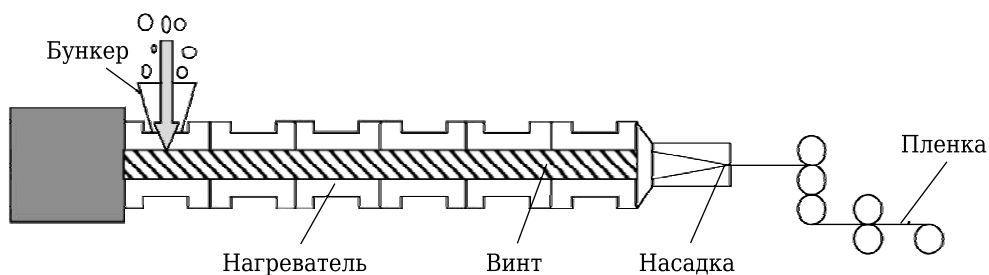


Рис. 2.61. Схема экструдера и экструзионного процесса

Некоторыми авторами технология отливки пленок из раствора оценивается как лабораторная, поскольку для промышленного использования в этом случае неоправданно большими становятся расходы по удалению растворителя сушкой [134]. Для крупномасштабного производства рекомендуются экструзионные процессы. Например, с помощью одношнекового экструдера можно получить пеллеты крахмала с глицерином. Для этого в экструдер, состоящий из бункера, цилиндра и подающего устройства, загружают крахмал и глицерин. В процессе нагрева и действия сдвигового напряжения разрушается кристаллическая структура крахмала, и он превращается в аморфную массу, которая затем экструдирована, охлаждается, и экструдат нарезается на пеллеты длиной 5 мм (рис. 2.62). При этом могут быть получены пеллеты крахмала, содержащие различные добавки, например, наноглину, синтетический полимер и т. п.

Из пеллет полученного экструзионным способом термопластичного крахмала (рис. 2.63) пленку получить можно, например, раздувом в виде рукава. Здесь следует отметить, что аналогичный прием – получение пеллетированного полимера, содержащего пластификатор в качестве прекурсора для получения пленки, – было предложено использовать и для такого пленкообразующего полимера для производства съедобных пленок, как казеинат натрия [242].

Еще один способ получения пленки из термопластичного крахмала – отливка пленки из суспензии (см. рис. 2.63). Для этого готовят суспензию из крахмала, воды и глицерина при нагревании. В процессе нагрева гранулы крахмала подвергаются желатинизации. Нагретую суспензию наносят на твердую платформу (подложку).

В процессе нагревания необходимо строго соблюдать температурный режим, поскольку в течение 5–15 мин при температуре 130–150 °С происходит деструкция крахмала, приводящая к фрагментации полученной пленки. При этом определяющее влияние оказывает температура, а не время нагрева.

Предлагается также способ получения пленок из крахмала посредством прессования при нагревании [243]. Для этого смесь, содержащая крахмал, воду и глицерин в соотношении 10 : 200 : (0,5–2), нагревается до 55 °С при перемешивании. Затем она переносится на тефлоновую пластинку с алюминиевой направляющей и термопрессуется с помощью гидравлического пресса при давлении 1 МПа и температуре 80 °С в течение 5 мин. Далее алюминиевая направляющая удаляется, и снова проводится термопрессовка при 80 °С в течение 5 мин при давлении приблизительно 1 МПа для получения пленки определенной толщины. Потом пленка сохнет при 25 °С в течение 8 ч. Столь длительная сушка делает этот способ пригодным только в лабораторном масштабе.

Помимо основных компонентов в состав композиции для получения покрытия или пленки должны входить пластификаторы (глицерин, пропиленгликоль, сорбитол, сахароза, полиэтиленгликоль, кукурузный сироп, вода), при необходимости – эмульгаторы (лецитин, твины (Tweens), спаны (Spans)); эмульсии липидов (съедобных восков, жирных кислот); вкусовые, антиоксидантные, антимикробные добавки, витамины, красители и др.

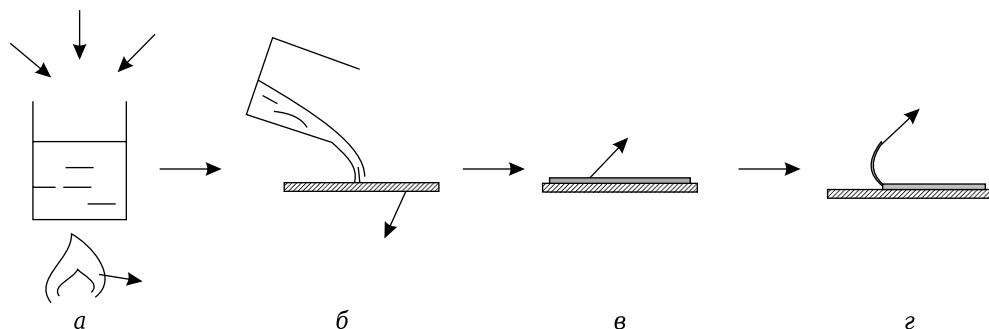


Рис. 2.63. Процесс отливки пленки из суспензии для получения пластифицированного крахмала:

- а – смешение компонентов суспензии крахмала и ее нагревание;
- б – отливка на платформу; в – охлаждение и сушка;
- г – снятие сухой пленки с платформы

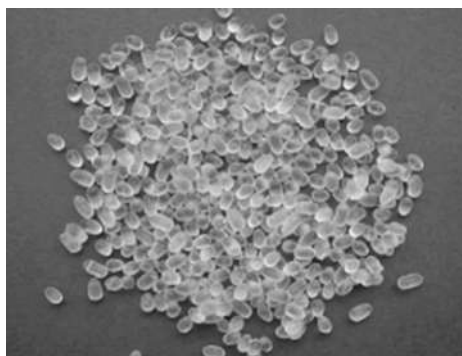


Рис. 2.62. Пеллеты из картофельного крахмала, содержащие 25 % глицерина



Иногда в композицию дополнительно вводят сшивающие агенты [244]. Например, в формовочный раствор для производства пленки на основе желатина с глицерином в качестве пластификатора вводят диальдегидкарбоксиметилцеллюлозу в качестве сшивающего агента. В результате увеличивается прочность и термостабильность, но уменьшается удлинение, водопроницаемость и набухание в воде вследствие сшивки макромолекул желатина. Как новое качество у полученных прозрачных пленок появляются барьерные свойства по отношению к ультрафиолету. Упаковка пищевых продуктов в такую пленку позволяет увеличить срок их хранения за счет предотвращения реакций окисления, инициируемых УФ-излучением.

Способы введения функциональных добавок в формовочные растворы зависят от их агрегатного состояния и совместимости с основными полимерными компонентами. Так, если в водный раствор полисахарида или белка вводятся растительные масла, не растворимые в воде, то для их равномерного распределения в пленке необходимо эмульгирование, приводящее к образованию стабильных эмульсий. Причем наилучший эффект по равномерному распределению масла в растворе полимера обеспечивает получение наноэмульсий. Стандартный метод получения наноэмульсий – ультразвуковое диспергирование гидрофобного компонента с растворенным в нем эмульгатором в объеме дисперсной фазы: водного раствора полисахарида или белка. При высоком значении электрокинетического потенциала такие эмульсии могут быть стабильны в течение длительного времени. Описано получение наноэмульсий масел тимьяна, шалфея и лимонника (1 % об.) в водных 3 % растворах АН с глицерином в присутствии эмульгатора TWEEN 80. Для получения наноэмульсий предложен специальный микрофлюидизатор, работающий при давлении 150 МПа. Модифицированные пленки по сравнению с исходной альгинатной пленкой имеют практически такую же прочность, но существенно большее относительное удлинение (до  $78 \pm 5$  % в случае масла шалфея). Для пленок, содержащих масла, был установлен факт снижения паропроницаемости и появления антимикробных свойств [245].

Нами был разработан способ получения композиционных пленок для обжарки мяса и рыбы на основе кукурузного крахмала, АН и оливкового масла. Для получения пленкообразующей композиции готовили раствор смеси крахмала и АН в воде, к которому затем при перемешивании добавляли глицерин и смесь масла с пищевым эмульгатором на основе жирных растительных кислот «Палсгард 0093» или эмульсию масла в воде, стабилизированную этим же эмульгатором. Помимо механического перемешивания композицию гомогенизировали с помощью ультразвуковой обработки.

С коллоидно-химической точки зрения приготовленные композиции для формирования пленок (формовочные композиции) в соответствии с условиями их получения представляют собой дисперсные системы типа эмульсий, в которых в одном случае дисперсная фаза – растительное масло (эмульсия 1), а в другом – эмульсия воды в масле (эмульсия 2). Дисперсионная среда в обоих случаях – раствор смеси полисахаридов: кукурузного крахмала и АН при различных концентрациях полимеров (4 % и 8 %). Эмульсии первого вида являются прямыми, а второго – множественными, поскольку дисперсная фаза в них также представлена эмульсией, в данном случае обратной. На рис. 2.64 показаны кинетические кривые фазового разделения формовочных композиций, в которых с течением времени происходило разделение на два слоя: нижний, представляющий собой

множественную эмульсию, где дисперсная фаза – водный раствор КК : АН (массовое отношение 80 : 20), а дисперсионная среда – обратная эмульсия состава растительное масло : эмульгатор : вода (массовое отношение 20 : 2 : 10), и верхний – прямую низкоконцентрированную эмульсию масла в водной фазе. Характеристика процесса фазового разделения – изменение во времени высоты столба водного слоя, выраженной в процентах от высоты столба исходной эмульсии.

Как следует из рис. 2.64, кинетическая стабильность композиций существенно зависит от концентрации полимерных компонентов, поскольку повышение вязкости раствора полисахаридов замедляет процесс фазового разделения. Так, для раствора с меньшей концентрацией наблюдается довольно быстрое разделение фаз, скорость которого растет с течением времени. Для эмульсии с более концентрированным раствором полисахаридов в качестве дисперсионной среды разделения на фазы практически не происходит.

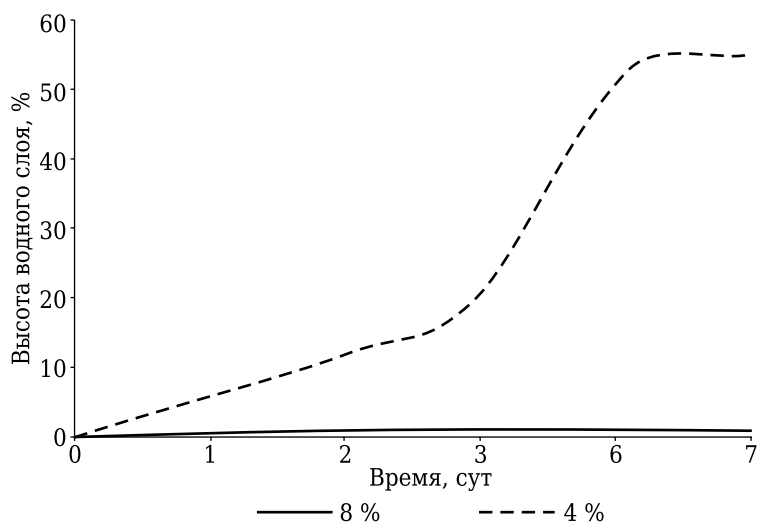
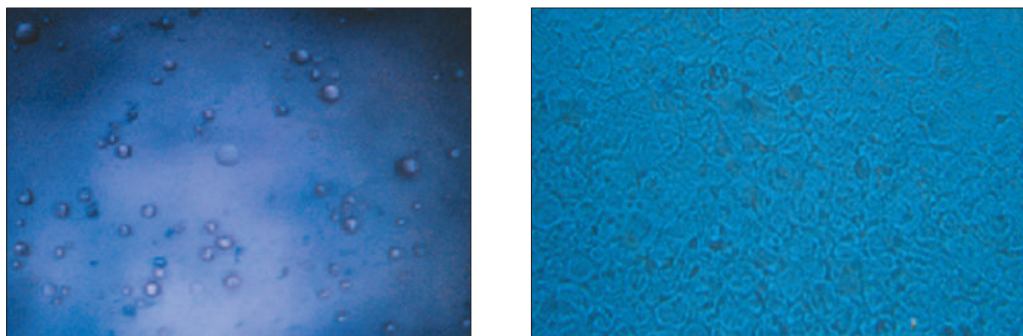


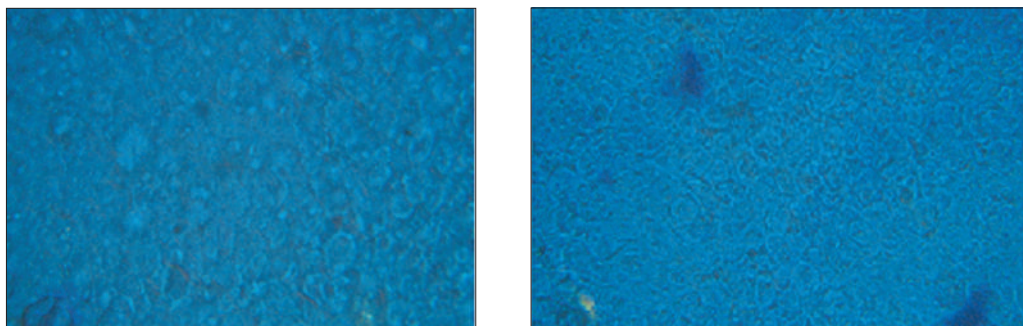
Рис. 2.64. Зависимость высоты водного слоя, формирующегося во множественных эмульсиях состава КК : АН : Н<sub>2</sub>О : оливковое масло с 4 % и 8 % раствором смеси КК : АН = 80 : 20 в качестве дисперсионной среды, от времени хранения

Формование пленок проводилось методом нанесения тонкого слоя раствора на стеклянную поверхность с последующей сушкой. Пленки также были сформованы с помощью автоматической установки для нанесения покрытий MSK-AFA-L800-H на различные полимерные подложки. На рис. 2.65 представлены полученные с помощью оптического микроскопа Carl Zeiss Jena фотографии пленок, сформованных из прямой эмульсии растительного масла в растворе смеси КК с АН (слева) и множественной эмульсии, которая представляет собой эмульсию капель обратной эмульсии «вода в масле» в растворе смеси КК с АН (справа). Для прямых эмульсий, в которых дисперсионной средой служил менее вязкий 4 % раствор КК : АН, размер частиц дисперсной фазы составил 30–48 мкм, а в случае 8 % раствора – 15–5 мкм. Для множественных эмульсий с ростом концентрации полимеров в дисперсионной среде также происходило уменьшение размеров частиц дисперсной фазы и формирование более равномерной структуры (рис. 2.66).

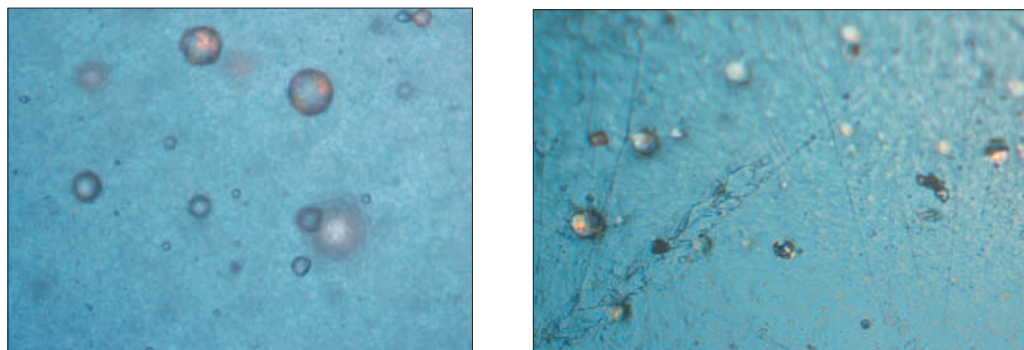
С использованием разработанной методики введения оливкового масла в композицию КК : АН были также получены пленки с добавкой масла корицы. Микрофотографии композиции и полученной на ее основе пленки представлены на рис. 2.67.



*Рис. 2.65.* Микрофотографии, полученные с помощью оптического микроскопа, для прямой (слева) и множественной (справа) эмульсии оливкового масла в 8 % растворе КК : АН = 80 : 20

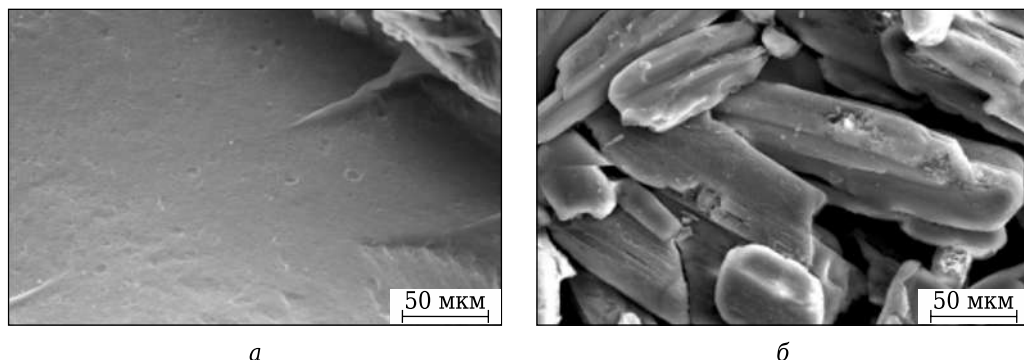


*Рис. 2.66.* Микрофотографии множественных эмульсий, полученные с помощью оптического микроскопа: с дисперсионной средой, представляющей собой раствор КК : АН с суммарной концентрацией полимеров 4 % (слева) и 8 % (справа)



*Рис. 2.67.* Микрофотографии формовочной композиции, полученной из 7 % водного раствора КК : АН с добавлением масла корицы в присутствии эмульгатора «Палсгаард 0093» (слева), и пленки на ее основе (справа)

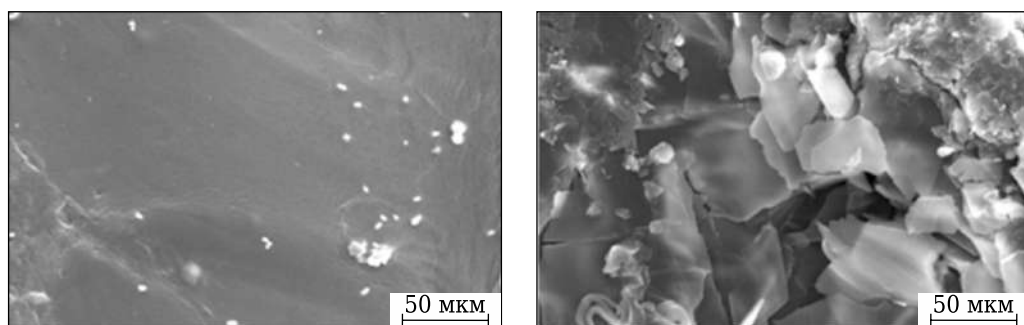
Введение в полимерную формовочную композицию добавок в виде твердых частиц также требует во многих случаях разработки оптимального способа, обеспечивающего их равномерное распределение в пленке. Например, для введения в пленку хитозана нерастворимого в воде лекарственного препарата ибупрофена разработан процесс, позволяющий вводить его из раствора в сверхкритическом диоксиде углерода под давлением. Сначала пленку хитозана получали методом сухого формования из раствора в 1 % уксусной кислоте (рис. 2.68).



*a*

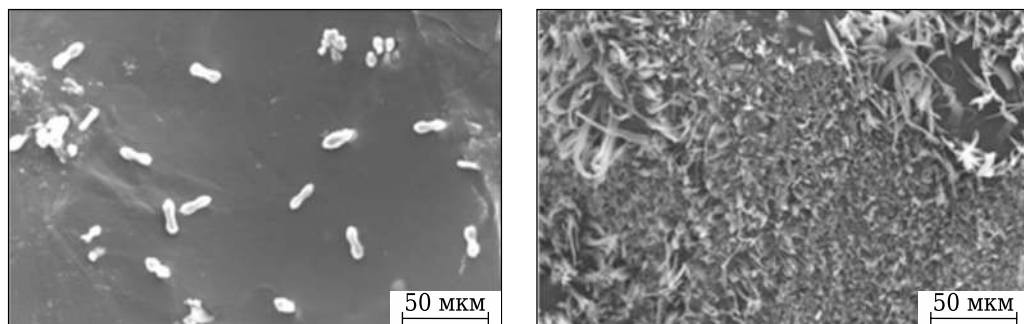
*б*

Рис. 2.68. Морфология поверхности пленки хитозана без ибупрофена (*a*) и исходной субстанции ибупрофена (*б*)



*a*

*б*



*в*

*г*

Рис. 2.69. Морфология поверхности пленок хитозана с ибупрофеном:  
*a* – пленка 1 (10 МПа, 40 °С); *б* – пленка 2 (15 МПа, 40 °С);  
*в* – пленка 3 (20 МПа, 40 °С); *г* – пленка 4 (25 МПа, 40 °С) [246]



Затем осуществляли введение ибупрофена при давлениях 10 МПа, 15 МПа, 20 МПа и 25 МПа при 40 °С в специальной ячейке, где пленку помещали на дно ячейки на специальной подставке, оборачивали бумагой и вводили раствор ибупрофена в сверхкритическом СО<sub>2</sub>. Полученные пленки предназначались для пероральной доставки ибупрофена через слизистую оболочку полости рта.

Как следует из рис. 2.69, морфология частиц ибупрофена зависит от рабочего давления. Так, на поверхности пленки 1 ибупрофен выглядит в виде микрочастиц, пленки 2 – в виде хлопьев, на пленках 3 и 4 наблюдались соответственно палочковидные и игольчатые частицы ибупрофена [246].

Нами для получения композитных съедобных пленок на основе КК и АН, содержащих антибактериальные добавки нерастворимых в воде натуральных компонентов (корицы, гвоздики, мускатного ореха, куркумы), разработана методика введения добавки, включающая ультразвуковое диспергирование на установке BANDELIN SONOPULS HD 3200 на мощности 10 % в течение 5 мин после введения нерастворимых компонентов в формовочную композицию.

### **2.3.4. Стандартизация и промышленное производство пищевых пленок и покрытий**

Для обеспечения безопасности и качества все пленкообразующие компоненты, а также любые функциональные добавки, такие как консерванты (антимикробные агенты), антиоксиданты, стабилизаторы, красители, эмульгаторы, подсластители и т. д., должны быть пищевыми и нетоксичными. Все оборудование должно быть приемлемым для пищевой промышленности согласно правилам организации производства и контроля (GMP, Good Manufacturing Practice) [247; 248].

Согласно Европейской директиве (European Parliament and Council Directive EPCD 95/2 EC, 1995; 1998) и стандартам США (US Regulations FDA, 2012; 2014) съедобные пленки и покрытия могут быть классифицированы как пищевые продукты, пищевые ингредиенты, пищевые добавки, контактирующие с пищевыми продуктами вещества, или как пищевые упаковочные материалы. При этом в Европе ингредиенты, которые могут быть добавлены в съедобные пленки, рассматриваются большей частью как пищевые добавки. Недавно эта Директива была дополнена введением конкретных критериев чистоты для пищевых добавок. В соответствии со Сводом федеральных нормативных актов США (кодифицированный сборник основных постановлений и приказов органов федеральной исполнительной власти США, опубликованных в Федеральном регистре США, Code of Federal Regulations) количество ингредиентов в составе съедобного покрытия должно быть только таким, которое необходимо для обеспечения заявляемого эффекта, и все ингредиенты обязаны соответствовать нормам GRAS и быть включены в вышеупомянутый документ.

Международной комиссией FAO/WHO (Food Agricultural Organization / World Health Organization) сформулированы и приняты пищевые международные стандарты, объединенные в Кодекс Алиментариус (Codex Alimentarius) [161].

В законодательстве большинства стран химические вещества, добавляемые в качестве антимикробных, рассматриваются как пищевые ингредиенты в том случае, если они предназначены для продления срока службы продукта. Одна-

ко каждая страна имеет свой собственный список таких веществ. Например, согласно законодательству США такие вещества, как органические кислоты, включая уксусную, молочную, лимонную, яблочную, пропионовую, винную и их соли, считаются GRAS. Но, с другой стороны, многие эфирные масла, широко используемые не только в пищевой, но и в фармацевтической промышленности, в производстве средств индивидуального ухода, также классифицируются как GRAS и разрешены как пищевые добавки. Согласно Европейской директиве к ингредиентам, которые могут быть включены в состав формовочных композиций для съедобных покрытий, отнесены аравийская камедь, камедь карайи, пектин, шеллак, пчелиный, карнаубский и кандалильский воски. Эта же Директива была дополнена в 1998 г. новыми ингредиентами, среди которых – лецитин, полисорбаты, жирные кислоты и их соли. Кроме того, добавки, разрешенные Управлением по контролю качества пищевых продуктов и лекарственных препаратов США (FDA) для покрытия свежих овощей и фруктов, включают морфолин, полидекстрозу, сорбитан моностеарат, эфиры жирных кислот и сахарозы, масло какао и касторовое масло (FDA, 2012). В Индии с 2006 г. покрытие свежих овощей и фруктов пчелиным или карнаубским воском должно быть отражено на этикетке продукта. Это делается для того, чтобы вегетарианцы и другие покупатели, избегающие использования продуктов животного происхождения, были проинформированы. В США необходимость информирования потребителя о наличии съедобного покрытия на продуктах законодательно введена с 1994 г. FDA.

Требования международных стандартов, а также национальных стандартов каждой страны должны учитываться при организации промышленного производства съедобных пленок и покрытий, которое должно соответствовать строгим нормам стандарта GMP. Именно высокий уровень требований, необходимых для создания новых производственных линий или для интегрирования нового процесса в уже существующие технологические линии, ограничивает развитие промышленного сектора производства съедобной упаковки.

Обычно организации промышленного производства должна предшествовать разработка лабораторной технологии, когда будут подобраны все необходимые ингредиенты для составления композиции. Тот факт, что все они должны соответствовать требованиям GRAS, ограничивает возможность выбора. В табл. 2.14 представлены пластификаторы, которые могут быть использованы для получения съедобных пленок. Пластификаторы необходимы для придания пленкам мягкой текстуры, эластичности, прозрачности, термостойкости. Иногда необходимо введение нескольких пластификаторов, суммарное содержание которых возможно в пределах от 5 до 50 % с учетом заявляемых свойств пленки.

Помимо пластификаторов обязательными компонентами являются стабилизаторы эмульсии для композиций, содержащих ингредиенты на основе масла или воска, противовспениватели, необходимые на стадии приготовления раствора, которые добавляются в воду, пеногасители, которые добавляются на стадии деаэрации перед литьем раствора на подложку, смачиватели для обеспечения равномерного смачивания подложки (стальная лента, полиэфирная пленка). Для этих целей предлагается широкий выбор ПАВ, которые добавляются в количестве 1 % от веса полимера. Наиболее широко используемыми являются сорбитан моноолеат, сорбитан моностеарат, лаурилсульфат натрия, моноолеат глицерина и лецитин.



**Пищевые пластификаторы**

Название	Молекулярная формула	Форма выпуска	Другие названия
Глицерин	$C_3H_5(OH)_3$	Жидкость	Глицерин, пропан-1,2,3-триол
Пропиленгликоль	$C_3H_8O_2$	Жидкость	Пропан-1,2-диол
Полиэтиленгликоль	$C_{2n}H_{(4n+1)}O_{(n+1)}$	Твердое вещество	
Ацетилированные моноглицериды	$C_4O_3H_7OR$		Моноглицерол
1,4-бутандиол	$C_4H_8O_2$	Жидкость	
Триацетин	$C_9H_{14}O_6$	Жидкость	1,3-диацетоксипропан-2-ол-ацетат
Сорбитол	$C_6H_{14}O_6$	Твердое вещество	
Гидрогенизированный гидролизат крахмала		Твердое вещество	

Кроме этого, в съедобные пленки добавляют растворимые или нерастворимые волокна, которые придают прочность, сохранение размера, матовую поверхность для улучшения внешнего вида, растворимость, обеспечивают удерживание в пленке компонентов, например жирорастворимых витаминов. В некоторых случаях эти волокна добавляют питательную ценность или улучшают перевариваемость пленки. Количество волокон может достигать от 5 до 25 % от веса полимера. Это могут быть целлюлозные волокна, микрористаллическая целлюлоза, волокна овсяных отрубей и т. п. В пленку также можно вводить различные активные добавки в количестве от 5 до 20 % от количества полимера, например витамины. В табл. 2.15 представлен состав пленки на основе гидроксипропилметилцеллюлозы (ГПМЦ), содержащей в качестве активной добавки витамины.

Таблица 2.15

**Состав композиции для получения съедобной пленки, содержащей витамины**

Ингредиент	Функция	Масса, г
ГПМЦ	Полимер	38,95
Глицерин	Пластификатор	10,00
Пропиленгликоль	Пластификатор	6,00
Полиэтиленгликоль	Пластификатор	6,00
Файберсол (целлюлозные волокна)	Растворимое волокно	5,00
Авицел	Нерастворимое волокно	5,00
Пропиленгликольмоноостеарат	ПАВ	0,50
Смесь витаминов	Активная добавка	20,0
Вода	Растворитель	800,00
Ментол	Ароматизатор	2,00
Ароматическое масло	Ароматизатор	5,00

Ингредиент	Функция	Масса, г
Полисорбат 80	ПАВ	0,50
Ксантановая камедь	Стабилизатор	0,50
Куркумин	Краситель	0,05
Сукралоза	Подсластитель	0,50
Вода	Растворитель для добавок	100,0 1000,0

Кстати, именно процесс получения пленки на основе ГПМЦ [249] считается исторически первым процессом производства съедобной полимерной пленки. В 1960 г. из пленки на основе ГПМЦ производства Dow Chemical Company были изготовлены мешочки, в которые упаковали витамины и минералы для их порционной добавки в выпечку. За прошедшие с этого момента годы практически все известные съедобные полимеры использованы для производства пленок в большем (эфир целлюлозы, крахмалы, альгинаты, пектины, желатин, пуллулан и их смеси) или меньшем объеме (экстракты белков сои, арахиса и т. п.). При этом производством оборудования для получения таких пленок, которое должно соответствовать стандартам GMP, в мире занимается всего несколько компаний. Они сосредоточены в основном в США.

Среди крупных компаний с большим объемом выпуска и продаж съедобных пленок выделяется компания Watson Inc.: Custom Nutrient Premixes and Ingredients [250], подразделение которой, производящее съедобные и растворимые пленки, сегодня известно как Polymer Films Co., Inc. и представляет регион Северной Америки.

Ее производственные цеха оснащены двумя линиями длиной по 30 м с несколькими зонами контролируемой сушки, на которых можно производить пленку толщиной от 0,03 до 0,15 мм (рис. 2.70). Функциональные добавки вводятся в формовочный раствор или в пленку на стадии формования и могут составлять



Рис. 2.70. Технологическая линия производства съедобных пленок компании Watson Inc.

до 25 % от массы пленки. Компания выпускает продукцию с конца 60-х гг. XX в. и предлагает пленки для упаковки разнообразных продуктов: от сэндвичей до пиццы (рис. 2.71), а также съедобные глиттеры (маленькие цветные кусочки пленки) для украшения пищевых продуктов.



Рис. 2.71. Рулоны съедобной пленки, выпускаемой компанией Watson Inc.

Таблица 2.16

**Примеры съедобных пленок и покрытий для увеличения сроков хранения продуктов питания различных производителей**

Марка	Производитель/ Разработчик	Материал пленки	Продукты питания	Страна
Tal-ProLong™	TALChemicalsCom-pany; Courtauldst Group	Полиэфир саха-розы	Свежие фрукты	Великобри-тания
FreshSeal®	Planet Polymer Technologies, Inc.	Гидрохлорид хито-зана	Свежие фрукты	США
NatureSeal®	Mantrose-HaeuserCo., Inc.	Метилцеллюлоза		США
ProFruit	Production and In-novation on Edible Coatings S.L.	Полисахариды с добавлением ор-ганических кис-лот	Свежие фрукты и овощи, мя-со, рыба, оре-хи, сладости, торты, пи-рожные	Испания
Provegetable				
Vere-Coat	Garuda International Inc.	Кукурузный белок (зеин)	Оре-хи и мя-со, сладкие про-дукты, пи-щевые до-бавки и таб-летки	США
Z*Coat™	Zumbro, Inc.	Кукурузный белок (зеин)	Оре-хи, покры-тые шоко-ладом	США
Myvacet	QuestInt.	Ацети-лиро-ван-ный мо-ногли-це-рид	Оре-хи	Ни-дер-лан-ды
Articoat DLP2	Chemital S.A. ; Mantrose-Haeuser Co., Inc.	Пек-тин с диа-це-та-том на-трия и ор-га-ниче-скими кис-ло-та-ми	Лом-тики мя-са, сосисок, колбас и пи-ццы	Испания, США
MycoStopGel	AEBGroup	Съе-добная ка-медь	Сыр	Ар-гентина

В табл. 2.16 представлены некоторые виды съедобной упаковки, предназначенной для увеличения сроков хранения продуктов питания, которые производятся в разных странах.

## 2.4. СВОЙСТВА И ФУНКЦИИ СЪЕДОБНЫХ ПЛЕНОК

Съедобные пленки и покрытия должны выполнять те же функции, что и традиционные упаковочные материалы: служить барьером для паров воды, газов и ароматических соединений, улучшать структурную целостность и механические свойства продуктов. В то же время съедобные упаковочные материалы являются универсальными и имеют уникальные преимущества для создания экологически чистой инновационной упаковки, которая позволит решить проблему уменьшения отходов и/или улучшения стабильности, качества, безопасности, разнообразия и удобства для потребителей. Съедобные пленки и покрытия также смогут увеличить пищевую ценность упакованных в них продуктов, придать им новый вкус и расширить область применения. Например, пищевые покрытия могут содержать функциональные ингредиенты, такие как антиоксиданты, антимикробные вещества, питательные вещества и ароматизаторы, для дальнейшего повышения стабильности, качества, функциональности и безопасности пищевых продуктов.

Съедобные упаковочные материалы могут также использоваться в составе несъедобной упаковки в качестве кислородо- или жирорудерживающего слоя для улучшения защитных функций и биоразлагаемости многослойной упаковки. В частности, описана возможность повышения барьерных свойств по отношению к кислороду у таких полимеров, как ПЭ и ПП, в случае нанесения на их поверхность после ее обработки в условиях коронного разряда барьерного слоя белка молочной сыворотки [251]. Такие комбинированные пленки существенно дешевле, чем упаковочные материалы на основе сополимера этилена с виниловым спиртом (ЭВС), поливинилиденхлорида (ПВДХ) и полиамида-6 (ПА-6), которые широко используются в качестве упаковки, замедляющей окисление пищевых продуктов, но стоят очень дорого. Конечно, решением проблемы могло бы стать нанесение слоя этих полимеров на ПЭ и ПП, однако в этом случае возникают сложности с рециклингом такой двухслойной пленки. Комбинированная же пленка на основе биоразлагаемого белка и полиолефинов имеет с точки зрения повторной переработки несомненное преимущество.

Таким образом, съедобные пленки и покрытия не предназначены для полной замены традиционной упаковки. Они, с одной стороны, имеют свою нишу для использования в тех областях, где есть несомненное преимущество перед несъедобной упаковкой (улучшение защитных свойств, комфортность потребления, сокращение отходов), а с другой – эффективность защиты продуктов питания может быть усилена путем объединения первичной (ближайшей к пище) съедобной и вторичной несъедобной упаковки. В этом случае они могут также снизить стоимость и сложность упаковочных систем, предназначенных для защиты пищевых продуктов [252]. Предлагается, например, убрать внутреннюю полиэтиленовую пленку, в которую запаивается печенье, перед тем как его упаковывают в картонную коробку. Печенье с соответствующим съедобным покрытием можно помещать прямо в картонную коробку.

Съедобные пленки и покрытия обычно получают на основе возобновляемых природных биополимеров, таких как полисахариды, белки (в англоязычной литературе используется термин «протеины», *proteins*), липиды и их композиции. Использование композиционных материалов обусловлено тем, что каждый из вышеперечисленных классов полимеров придает композиции определенные свойства: полисахариды ответственны главным образом за механические свойства, белки – за газопроницаемость, липиды – за влагонепроницаемость. Таким образом, создавая композиционные материалы на основе смесей пищевых полимеров, можно регулировать функциональность съедобных пленок и покрытий, в то время как такие методы модификации индивидуальных полимеров, как химические (сшивание) или физические (ультразвуковая, термическая или радиационная обработка), приводят только к изменению их технологических свойств, не обеспечивая новое качество.

Наиболее популярными белками с точки зрения получения съедобных пленок и покрытий являются коллаген, желатин, казеин, белок молочной сыворотки, кукурузный зеин, пшеничный глютен, соевый белок, яичный белок, миофибриллярный белок, белок квиноа (кинва) и кератин. Крахмал, целлюлоза и ее производные, пектин, хитозан, альгинат, каррагинан, пуллулан и геллановая камедь (полисахарид, производимый микроорганизмами *Pseudomonas elodea* или синтезируемый искусственно) относятся к наиболее часто используемым полисахаридам. В качестве липидов обычно применяются различные растительные масла (кукурузное, оливковое, подсолнечное, рапсовое), рассматриваемые как источник мононенасыщенных жирных кислот, введение которых в пищевую пленку или покрытие у потребителя ассоциируется с преимуществами здорового питания, а также эфирные масла (чесночное, орегано, лимонное, тимьяна, розмарина и др.) и воски, являющиеся эфирами длинноцепных алифатических кислот и спиртов. Они в большей степени, чем другие компоненты съедобных пленок и покрытий, уменьшают диффузию воды вследствие особенностей своего химического строения: малое количество полярных групп и длинноцепочечные гидрофобные фрагменты. В качестве липидов используются также природные воски растительного (карнаубский, канделильский, из сахарного тростника, рисовых отрубей), минерального (парафин и микрокристаллические воски) происхождения и производимые животными, включая насекомых (пчелиный воск, ланолин, гусиный жир).

#### 2.4.1. Барьерные свойства по отношению к парам воды

Поскольку одной из главных функций съедобной упаковки является уменьшение трансфера влаги между продуктом и окружающей средой, проницаемость паров воды для пленки или покрытия должна быть как можно меньше. Однако низкие для большинства съедобных пленок на основе полисахаридов барьерные свойства по отношению к парам воды ограничивают их применение, и требуется создание композиционных материалов для решения этой проблемы. Полисахаридные пленки целесообразно использовать в качестве защитного барьерного слоя, ограничивающего влагообмен с окружающей средой при кратковременном хранении продуктов или при хранении продуктов с низким содержанием влаги. Кроме того, необходимо учитывать, что влагонепроницаемость пленок существенно зависит от влажности окружающей среды, температуры и может изменяться со временем. На рис. 2.72 представлены данные по скорости проницаемости

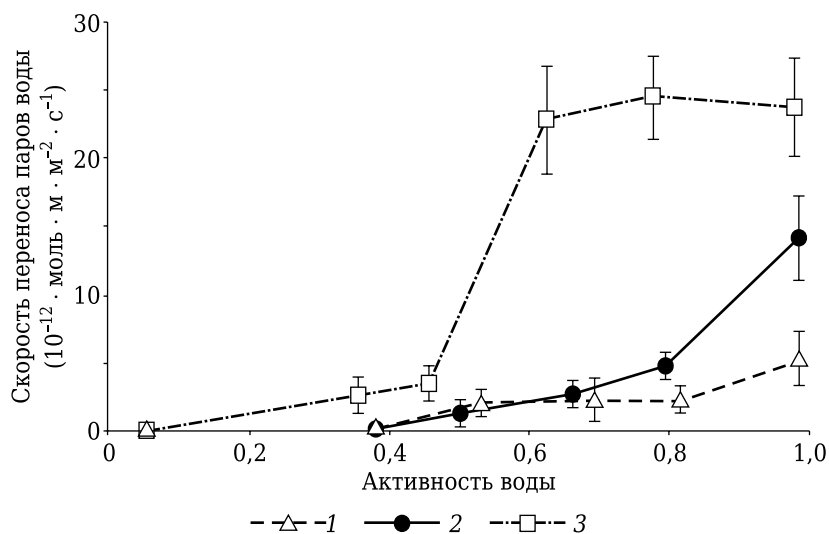


Рис. 2.72. Влияние активности воды на скорость проницаемости паров воды через пленку на основе микрофибриллярного белка при различных температурах [253]:  
1 – 5 °С; 2 – 20 °С; 3 – 50 °С

паров воды через пленку на основе микрофибриллярного белка в зависимости от активности воды ( $a_w$ , отношения давления паров воды над данным материалом к давлению паров чистой воды при одинаковой температуре) [253]. Из данных рисунка следует, что при низких значениях  $a_w$  проницаемость паров воды остается достаточно низкой, но по мере увеличения содержания влаги в пленке за счет адсорбции паров воды барьерные свойства ухудшаются, и тем в большей степени, чем выше температура.

При определении влагопроницаемости съедобных пленок при 38 °С и 90 % относительной влажности было установлено, что *плохие* барьерные свойства по отношению к влаге (10–100 г · м/м<sup>2</sup>) имеют пленки из высокоамилозного крахмала, коллагена, желатина, протеина сои, казеина, протеина сыворотки, *средние* (0,1–10 г · м/м<sup>2</sup>) – характерны для пленок из метилцеллюлозы, гидроксипропилцеллюлозы, зеина, альгината натрия, глютенa, казеина в сочетании с пчелиным воском, *хорошие* (0,01–0,1 г · м/м<sup>2</sup>) – проявили пленки из пчелиного воска и композиции гидроксипропилметилцеллюлоза – пальмитиновая кислота – воск [134] (табл. 2.17). Для сравнения влагопроницаемость полиэтилена низкой плотности составляет 0,08 г · м/м<sup>2</sup>. Поэтому покрытие на основе зеина, например, было предложено использовать для изюма, который входит в состав сухих зерновых завтраков, для того чтобы предотвратить миграцию влаги из изюма и сохранить качество сухой смеси. Аналогичный продукт под торговой маркой Cozeen от компании Zumbro Inc. Hayfield сегодня используют для покрытия орехов, мяса, конфет [254]. В качестве примера приводятся данные об увеличении срока хранения орехов pekan в три раза при температуре 25 °С и относительной влажности 50 %. Для сравнения в табл. 2.17 наряду с данными для съедобных пленок представлены также данные для пленок на основе синтетических полимеров.



**Механические свойства и газопроницаемость съедобных пленок**

Низкая	Средняя	Высокая	Сверхвысокая
Прочность (МПа)			
< 1	1–10	10–100	> 100
Концентрат орехового белка*	Коллаген : целлюлоза* Na-казеинат* Са-казеинат* Сывороточный белок : сорбит Яичный белок* Соевый белок* Зеин : ПЭГ Глутен* Сывороточный белок : пчелиный воск* Соевый белок : жирные кислоты* Гороховый белок*	Сывороточный белок* Рыбный (ихтио) белок* Зеин* Гороховый крахмал*	МЦ ГПМЦ Амилоза
Удлинение, %			
< 1	1–10	10–100	> 100
Са-казеинат*	МЦ ГПМЦ Сывороточный белок : пчелиный воск*	Коллаген : целлюлоза* Na-казеинат* Сывороточный белок* Сывороточный белок : сорбит Рыбный белок* Яичный белок* Яичный белок : ПЭГ Соевый белок* Зеин : ПЭГ Гороховый белок* Амилоза	Зеин* Глутен* Соевый белок : жирные кислоты* Гороховый крахмал*
Кислородопроницаемость, $\text{см}^3 \cdot \text{мкм}/\text{м}^2 \cdot \text{сут} \cdot \text{КПа}$			
> 1000	1000–100	100–10	< 10
Крахмал*	МЦ ГПМЦ Шеллак Пчелиный воск Большинство восков	Коллаген Зеин* Соевый белок* Яичный белок* Ореховый белок*	Глутен* Соевый белок* Сывороточный белок : сорбит Гороховый крахмал*

Низкая	Средняя	Высокая	Сверхвысокая
Проницаемость для паров воды, г · мм/м <sup>2</sup> · сут · КПа			
> 10	10–1	1–0,1	< 0,1
На-казеинат* Са-казеинат* Сывороточный белок : сорбит Яичный белок* Сывороточный белок* Ореховый белок* Соевый белок* Соевый белок : жирные кислоты* Зеин* Гороховый белок* Гороховый крахмал*	Глютен* Глютен : пчелиный воск* Са-казеинат : пчелиный воск Сывороточный белок : Пчелиный воск : сорбит Сывороточный белок : пчелиный воск*	Шеллак Шоколад	Сывороточный белок : пчелиный воск* Соевый белок : жирные кислоты* Пчелиный воск Парафин Большинство восков

Примечание. *Сывороточный белок* – изолят белка сыворотки; *соевый белок* – изолят соевого белка; *зеин* – кукурузный зеин; *глютен* – пшеничный глютен; *рыбный белок* – рыбный миофибриллярный белок; *гороховый крахмал* – высокоамилозный гороховый крахмал; *ореховый белок* – концентрат орехового белка; МЦ – метилцеллюлоза; ГПМЦ – гидроксипропилметилцеллюлоза; ПЭГ – полиэтиленгликоль.

Влагопроницаемость можно регулировать, используя композиционные пленочные материалы, различающиеся по способности пропускать пары воды. Так, хитозан, как и крахмал, является гидрофильным полимером. Однако было показано, что для композитных пленок хитозана, содержащих добавки крахмала маниоки, желатина и глицерина, на проницаемость паров воды влияет только содержание крахмала и глицерина. При увеличении содержания крахмала этот показатель возрастает вследствие высокого сродства крахмала к воде, обусловленного образованием водородных связей. Увеличение концентрации глицерина в области его достаточно высоких концентраций приводит к формированию более плотной структуры пленок и, соответственно, вызывает снижение влагопроницаемости [255]. В то же время смешение хитозана с высокоамилозным крахмалом, в качестве которого был использован гибрид кукурузного крахмала NylonVII (содержание амилозы 70 %), позволило снизить влагопоглощение и влагопроницаемость пленок [256]. Кроме того, было установлено, что получение бислойной пленки путем нанесения раствора хитозана в 2 % уксусной кислоте на пленку из крахмала маниоки дало возможность повысить блеск, прозрачность и гидрофобность крахмальной пленки, которую оценивали по увеличению краевого угла смачивания. Значения краевого угла смачивания увеличивались с ростом концентрации хитозана в растворе, который использовался для нанесения покрытия, но уменьшались при увеличении содержания в нем глицерина. Так, увеличение концентрации глицерина от 2 до 6 % приводило к снижению краевого угла от 85 до 42°. Для композитных и бислойных пленок на основе хитозана и желатина было установлено снижение проницаемости паров воды при сохранении механической прочности и увеличении удлинения для композитных пленок на 40 % [257].

Во многих работах описывается снижение проницаемости паров воды за счет введения в состав пленки на основе гидрофильного полимера липидов и восков. При этом конечный результат зависит не только от состава, но и от способа, с помощью которого в пленке совмещаются гидрофильный и гидрофобный компоненты. Например, при введении ацетилированного моноглицерида в пленку на основе сывороточного белка влагопроницаемость падает в 0,5 раза в случае эмульгирования липидного компонента в белковой матрице и в 70 раз при формировании бислойной пленки [258]. В данном случае причиной менее эффективного изменения барьерных свойств пленки является плохая совместимость компонентов и отсутствие гомогенного распределения дисперсной фазы эмульсии в непрерывной протеиновой матрице. Однако пленки из эмульсионной композиции выигрывают по сравнению с бислойными с точки зрения простоты процесса получения и лучших механических свойств. При этом чем меньше размер капель эмульсии, тем меньше влагопроницаемость пленки. С этой точки зрения пленки, полученные из наноэмульсионных композиций, рассматриваются как перспективные съедобные упаковочные материалы. Здесь также следует отметить, что введение липидов в композицию на основе протеина молочной сыворотки приведет к ее удешевлению (табл. 2.18). В табл. 2.18 сопоставлены барьерные, механические свойства пленок на основе пищевых и биоразлагаемых, но не съедобных полимеров, а также указана их стоимость [259].

Таблица 2.18

**Барьерные и механические свойства биоразлагаемых пленок  
на основе съедобных и несъедобных полимеров**

Материал	Барьерные свойства		Механические свойства <sup>в</sup>	Стоимость, долл. США/фунт <sup>г</sup>
	влага <sup>а</sup>	кислород <sup>б</sup>		
Целлофан	С	Х	Х	2,2
НЦ-В/целлофан	Х	Х	Х	2,4
Ацетат целлюлозы	С	П	С	1,60–2,10
Крахмал/ПВС	П	Х	Х	1,50–3,00
Поли-3-гидроксibuтират-со-3-гидроксивалерат	Х	Х	С	3,00–6,00
Полилактид	С	П	Х	1,00–5,00
Метилцеллюлоза	С	С	С	4,50–7,00
Гидроксипропилметилцеллюлоза	С	С	С	4,75–7,00
Гидроксипропилметилцеллюлоза/стеариновая кислота/пальмитиновая кислота-воск	Х	С	НД	НД
Высокоамилозный крахмал	П	С	С	0,60–0,70
Коллаген	П	Х	С	49,00–54,00
Желатин	П	Х	НД	2,40–2,60
Зеин	С	С	С	10,25–15,50
Глютен	С	Х	С	0,80–0,90
Протеин сои	П	Х	С	1,30–1,70
Казеин	П	Х	НД	2,75–3,25
Казеин/пчелиный воск	С	Х	НД	НД

Материал	Барьерные свойства		Механические свойства <sup>в</sup>	Стоимость, долл. США/фунт <sup>г</sup>
	влага <sup>а</sup>	кислород <sup>б</sup>		
Протеин сыворотки	П	Х	С	6,00–12,00
Протеин сыворотки/пчелиный воск	С	П	НД	НД
Пчелиный воск	Х	П	П	3,00–4,50
Шеллак	С	П	П	3,50–6,00

<sup>а</sup>Условия тестирования:

38 °С, 90 % отн. влажность;

Плохая = 10–100 г · мм/м<sup>2</sup> · сут · КПа;

Средняя = 0,1–10 г · мм/м<sup>2</sup> · сут · КПа;

Хорошая = 0,01–0,1 г · мм/м<sup>2</sup> · сут · КПа, (ПЭНП: 0,08 г · м/м<sup>2</sup>)

<sup>б</sup>Условия тестирования:

25 °С, 50 % отн. влажность;

Плохая = 100–1000 см<sup>3</sup> · мкм/м<sup>2</sup> · сут · КПа;

Средняя = 10–100 см<sup>3</sup> · мкм/м<sup>2</sup> · сут · КПа;

Хорошая = 1–10 см<sup>3</sup> · мкм/м<sup>2</sup> · сут · КПа;

(сополимер этилена и винилового спирта: 0,1 см<sup>3</sup> · мкм/м<sup>2</sup> · сут · КПа)

<sup>в</sup>Условия тестирования:

25 °С, 50 % отн. влажность;

Средняя прочность TS = 10–100 МПа;

Среднее удлинение E = 10–50 %;

(ПЭНП: TS = 13 МПа, E = 500 %);

(ОПП: TS = 1165 МПа, E = 60 %)

<sup>г</sup> Для биodeградируемых пленок: сравнение долл. США за 1 фунт полимера (конечной пленки) для ПЭНП: 0,50 (1,00); ПС: 0,55 (2,00); ПЭТФ: 0,75 (3,00). Ценовой диапазон от поставщика.

*Барьер для предотвращения миграции влаги в многокомпонентных гетерогенных продуктах* – еще одна функция съедобных пленок. Для сохранения вкусовых качеств и внешнего вида сложных многокомпонентных продуктов при переходе от хранения к приготовлению (например, при приготовлении замороженных пицц, пирогов) необходимо избежать миграции влаги между слоями продуктов. Для этого были предложены бислойные пленки на основе эфиров целлюлозы, их композиций (метилцеллюлоза и гидроксипропилметилцеллюлоза) и жирных кислот типа стеариновой, пальмитиновой и их смесей. В отдельных случаях бислойную пленку дополнительно покрывали слоем пчелиного воска [260]. На примере модельной системы, состоящей из слоя белого хлеба и соуса для пиццы, было установлено, что наличие пленки между ними предотвращает перераспределение влаги.

#### 2.4.2. Барьерные свойства по отношению к различным газам

Одной из наиболее полезных функций съедобных пленок и покрытий является наличие барьерных свойств не только по отношению к влаге, но и к кислороду, диоксиду углерода, а также этилену. На рис. 2.73 показаны функции съедобной упаковки для свежих фруктов и овощей.

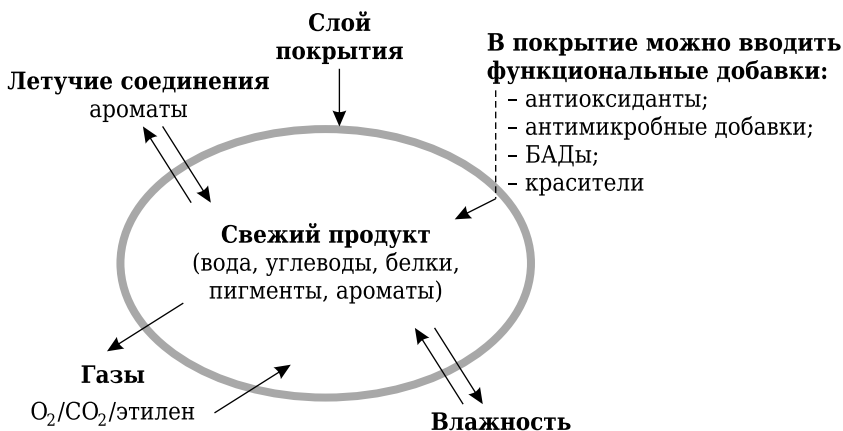


Рис. 2.73. Основные функции съедобной упаковки для свежих фруктов и овощей

Съедобные покрытия предложено использовать для упаковки свежих фруктов и овощей в целях увеличения срока их сохранности (shelf-life) за счет регулирования трансфера газов, ароматических веществ, влаги, для улучшения структурной целостности замороженных фруктов и овощей, а также для предотвращения поглощения влаги и окисления лиофилизированных овощей. Например, для уменьшения поверхностной дегидратации свеженарезанных яблок успешно применяют покрытие на основе эмульсии казеината кальция и ацетилированного моноглицерида. Покрытие на основе АН предотвращает вытекание сока из свеженарезанных ананасов. Для уменьшения потери влаги свеженарезанными яблоками их также заворачивают в пленки, изготовленные из яблочного пюре с добавками липидов. Приводится пример барьерных свойств пленки метилцеллюлозы с добавками стеариновой кислоты для предотвращения потери влаги ломтиками груши [261; 262]. Интересно отметить, в этом случае помимо барьерных свойств упаковка становится активной: она создает условия для улучшения качества продукта. Например, в ломтиках груши, покрытых слоем метилцеллюлозы с добавками стеариновой кислоты, со временем растет содержание ароматного гексанолацетата. Аналогичный эффект наблюдают и у ломтиков яблок, покрытых композицией из АН с линолевой кислотой. Это не случайно – жирные кислоты служат предшественниками для синтеза гексанола. Если в хитозановую пленку добавить витамин Е (он служит антиоксидантом и улучшает защиту от испарения) и соли кальция, увеличивающие прочность пленки, а потом завернуть в эту пленку клубнику, то часть витамина и кальция перейдет из пленки на ягоду. У грейпфрутов, покрытых хитозаном, усиливается синтез фенольных соединений – знаменитых антиоксидантов. Альгинатная пленка, покрывшая свеженарезанные яблоки, – прекрасный субстрат, поддерживающий при хранении в холодильнике жизнеспособность полезных бактерий *Bacillus lactis*, которые улучшают микрофлору кишечника.

Для свежих фруктов и овощей пленка должна создавать атмосферу, обогащенную диоксидом углерода, но обедненную кислородом (рис. 2.74).

Однако если кислорода будет мало, то может проявиться анаэробное «дыхание», при котором сахар превратится в спирт и появится запах. Если же кислоро-

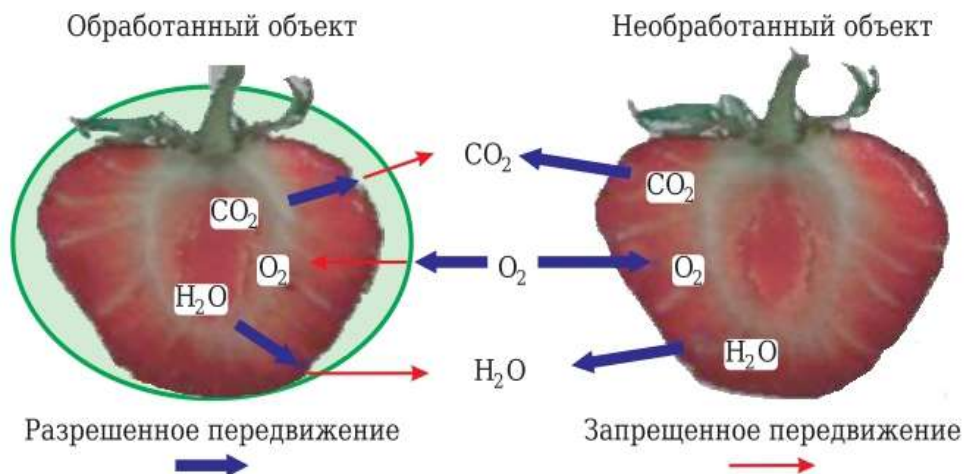


Рис. 2.74. Схема газовых потоков при хранении продуктов с пленкой и без пленки [263]

да будет более 9 %, то начнет происходить окисление растительных тканей и вырабатываться этилен, который способствует созреванию фруктов и овощей [263]. В целом функционирование съедобной пленки или покрытия как газового барьера может замедлять ферментативное окисление и защищать свежие овощи и фрукты от обесцвечивания и размягчения текстуры при хранении.

Было установлено, например, что содержание крахмала и желатина оказывает влияние на проницаемость по кислороду и углекислому газу пленок состава хитоза : крахмал : желатин. При увеличении содержания крахмала эти показатели растут, а желатина – падают. При этом газопроницаемость тем выше, чем лучше газ взаимодействует с полимерной матрицей. В данном случае происходит уплотнение структуры мембраны вследствие формирования системы межмолекулярных водородных связей между группами  $\text{NH}_3^+$  хитозана,  $\text{OH}^-$  крахмала и функциональными группами белковой цепи. При этом проницаемость пленок по  $\text{CO}_2$  ниже, чем по  $\text{O}_2$ , что связывают с меньшими значениями коэффициента диффузии и растворимости  $\text{CO}_2$  в тройной пленке [255]. Таким образом, одним из факторов, влияющих на газопроницаемость, помимо химического состава является структура пленки, в частности плотность упаковки макромолекул. Например, было показано, что введение ПАВ в состав крахмальных пленок, так же как и введение жирных кислот, приводит к уменьшению проницаемости паров воды по сравнению с пленками без ПАВ. Это можно связать с меньшим размером кристаллических комплексов амилозы, которые тем меньше, чем больший ГЛБ (гидрофильно-липофильный баланс) имеет ПАВ. Кислородопроницаемость при этом растет, поскольку растет содержание в пленке гидрофобных фрагментов.

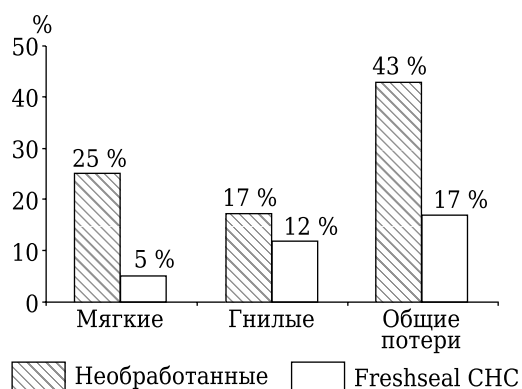
Как следует из данных табл. 2.18, барьерные свойства по отношению к кислороду, которые оценивали при 25 °С и 50 % относительной влажности, оказались *хорошими* (проницаемость по кислороду  $1\text{--}10\text{ см}^3 \cdot \text{мкм}/\text{м}^2 \cdot \text{сут} \cdot \text{КПа}$ ) для пленок коллагена, желатина, глютена, протеина сои, казеина, смеси казеина с пчелиным воском, протеина сыворотки, *средними* ( $10\text{--}100\text{ см}^3 \cdot \text{мкм}/\text{м}^2 \cdot \text{сут} \cdot \text{КПа}$ ) – для пленок высокоамилозного крахмала, зеина, альгината натрия и *плохими* ( $100\text{--}1000\text{ см}^3 \cdot \text{мкм}/\text{м}^2 \cdot \text{сут} \cdot \text{КПа}$ ) – для протеина сыворотки, пчелиного воска, шеллака. Для сравнения: пленка на основе сополимера этилена и винилового спирта имеет проницаемость по кислороду в этих условиях всего лишь  $0,1\text{ см}^3 \cdot \text{мкм}/\text{м}^2 \cdot \text{сут} \cdot \text{КПа}$ .



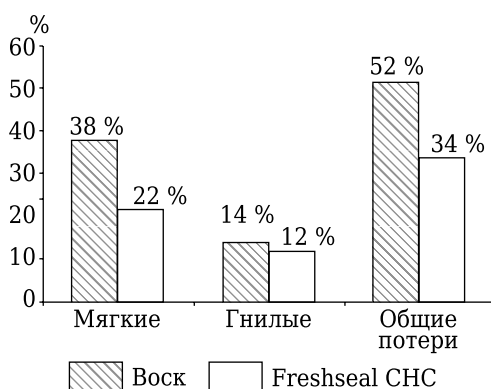
Из представленных в табл. 2.17 и 2.18 пленок заслуживает внимания съедобная пленка на основе глютена. Глютен в последнее время стал своего рода запретным продуктом для потребителей, хотя большинство из них не знает, с чем это связано. Объясняется же это тем, что приблизительно 0,5–1,0 % населения в мире имеют склонность к заболеванию целиакией (глюиеновая энтеропатия), которая выражается в нарушении пищеварения, вызванного присутствием в продуктах глютена. Глютен (сухая пшеничная клейковина) получается методом влажной экстракции из муки всех небелковых компонентов. Он относится к глобулярным белкам, не растворимым в воде и растворимым в средах с высоким значением pH. Описано покрытие на основе глютена, которое увеличивает срок хранения яиц до 30 сут [264]. Такими же глобулярными белками, как и глютен, являются протеины сои. Большинство из них не растворимы в воде, но растворимы в нейтральных солевых растворах. Кислородопроницаемость у соевых пленок мала и соизмерима с кислородопроницаемостью пленок из распространенных полимеров, однако их паропроницаемость слишком велика, и это ограничивает возможность их широкого использования. В целях снижения паропроницаемости в состав композиций вводят жирные кислоты (лауриновую, миристиновую, пальмитиновую, олеиновую). Уменьшение паропроницаемости одновременно приводит и к некоторому снижению растворимости пленок в воде. Полученные композиции рекомендованы для упаковки пищевых продуктов из мяса, птицы, рыбы, сухих завтраков, десертов и др. Например, на основе водной дисперсии, состоящей из соевого и некоторых других белков, в частности казеина, коллагена, яичного белка, желатина, полисахаридов (крахмала или производных целлюлозы), а также многоатомных спиртов (глицерина, сорбита, манита, пропиленгликоля), в настоящее время производят съедобный упаковочный материал для ветчин, сосисок и других мясных продуктов. Упакованная в такой материал ветчина может успешно храниться без отделения влаги при температуре –5 °С. Как следует из табл. 2.17, хороший барьер для влаги представляют липидные покрытия, но именно благодаря гидрофобной неполимерной природе они имеют низкие механические свойства. В таблице они представлены различными восками, из которых самым гидрофобным является пчелиный воск. Помимо него, используют и другие натуральные воски, например карнаубский (*carnauba wax*), экстрагируемый из листьев пальмы (*Ceroenica cerifera*), а также из листьев мексиканского кустарника (*Candelilla shrub*). Они используются для уменьшения газо- и влагопроницаемости (покрытия на коже фруктов), придания блеска поверхности конфет и т. д. Если покрытия толстые, то они не являются съедобными и их перед употреблением продукта следует удалить. Съедобны только тонкие покрытия. Здесь следует отметить, что вполне возможно, что в недалеком будущем благодаря интенсивным исследованиям, которые сегодня ведутся в области создания съедобной упаковки, можно будет полностью отказаться от восковых покрытий и не задумываться о том, какова их толщина. Так, компания BASF предложила съедобное покрытие Freshseal CHC на основе природного биополимера для упаковки зеленых томатов и перцев и их созревания в атмосфере этилена. Проведенные испытания показали, что, по сравнению с необработанными овощами, потери при хранении овощей, покрытых Freshseal CHC, были меньше в 2,5 раза, в то время как овощи, покрытые синтетическим воском, имели потерь всего в 1,5 раза меньше, чем необработанные. В итоге через две недели хранения образцы в съедобной упаковке были не только более твердыми, но и, что очень важно для массового производства, созревали более равномерно, а при разрезании оказались более сочными (рис. 2.75 и 2.76) [265].



Рис. 2.75. Томаты обработанные (справа) и не обработанные (слева) покрытием Freshseal CHC



а



б

Рис. 2.76. Результаты исследования качества и внешнего вида томатов сорта *Mature Green*, обработанных и не обработанных покрытием Freshseal CHC, на 14-й день хранения (а); обработанных воском и покрытием Freshseal CHC на 18-й день хранения (б)

Вполне возможно, что в данном случае для создания покрытия на поверхности томатов использовался хитозан, который образует на поверхности овощей и фруктов гибкие однородные пленки, способные регулировать газообмен и воздействовать на фитопатогенную микрофлору, угнетая ее [266].

### 2.4.3. Съедобные пленки и покрытия как антижировой барьер

Съедобные пленки и покрытия могут также применяться в качестве антижирового барьера при обжарке продуктов. При этом приемлемы два способа их нанесения, первый из которых заключается в формировании пленки на поверхности продуктов, а второй – во введении полимеров, чаще гидроколлоидов, в состав жидкого теста для панировки (кляра). К покрытию для продуктов, обжариваемых во фритюре, предъявляются жесткие требования. Оно должно иметь низкую влаго- и маслопроницаемость, быть эластичным, прочным и не образовывать

трещин в процессе хранения. Такая оболочка сглаживает поверхность продукта (рис. 2.77), уменьшает количество пустот в нем, что позволяет сократить количество испаряемой влаги и снизить уровень впитывания жира. Для данной цели наиболее подходят простые эфиры целлюлозы, такие как метилцеллюлоза и гидроксиметилпропилцеллюлоза. Использование съедобных пленок для уменьшения поглощения жира при жарке во фритюре в настоящее время достаточно популярно в связи со стремлением определенных слоев населения к здоровому питанию, которое предполагает сокращение употребления жиров.

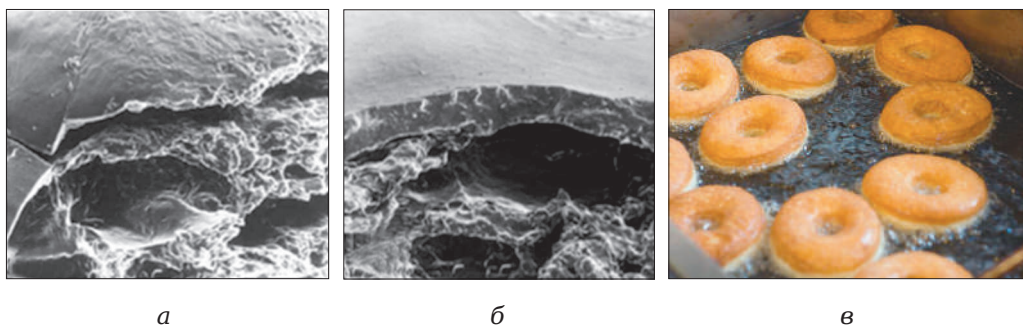


Рис. 2.77. Микрофотографии пончиков, обжаренных в течение 12 мин:  
а – поверхность образцов без покрытия; б – с покрытием; в – фотография пончиков [267]

Пленки на основе метилцеллюлозы, гидроксипропилметилцеллюлозы, гидроксипропилированного крахмала, пектина и др. используют в качестве покрытия мясных, рыбных продуктов, картофеля, луковых колец и прочего при жарке для двукратного уменьшения поглощения масла. Для этого предлагаются оригинальные композиции, например, компания Beloit разработала покрытие FryShield, которое получается при смешении раствора низкометоксилированного пектина с хлебными крошками, содержащими хлорид кальция [268]. В Японии для аналогичной цели начали использовать микробиальный полисахарид – геллановую камедь Kelgogel, которую производят микроорганизмы *Pseudomonas elodea* [269–271]. Этот полимер стал известен только в последнее десятилетие, но по своим свойствам, в частности способности образовывать гели в присутствии солей, он похож на АН, хотя в отличие от него может образовывать гели с различными ионами, например с ионами натрия, а не только кальция. Предлагается использовать смесь ацилированной и деацилированной форм геллановой камеди с аскорбиновой кислотой для получения съедобной пленки с антиоксидантными свойствами [272]. Показано, что увеличение содержания в пленке деацилированного полимера и ионов кальция повышает способность аскорбиновой кислоты подавлять процесс ферментативного побурения, которое приводит к появлению коричневого цвета, например при хранении нарезанных яблок. Такое изменение цвета продукта не влияет на вкус, но не удовлетворяет эстетическим потребностям покупателя. Еще одно направление применения съедобных пленок – упаковка свежесмытых ягод, нарезанных фруктов и других продуктов RTE, т. е. готовых к употреблению. Расширение возможностей использования RTE продуктов связано с еще одной важной функцией съедобных пленок и покрытий – антимикробной.

#### 2.4.4. Антимикробные свойства съедобных пленок и покрытий

Антимикробная функция съедобной упаковки, предполагающая наличие бактерицидных и фунгицидных свойств, весьма востребована сегодня вследствие изменения образа жизни современных покупателей, готовых к употреблению очищенных пищевых продуктов. Такие продукты должны иметь длительный срок хранения, быть микробиологически безопасными, так как являются наиболее скоропортящимися и наиболее подвержены заражению патогенными микроорганизмами. В этом случае они могут стать причиной появления проблем со здоровьем и распространения массовых заболеваний, поэтому съедобные антибактериальные пленки и покрытия привлекают пристальное внимание исследователей и компаний пищевой промышленности [273]. Самостоятельно или в качестве компонентов антимикробных составов используются химические соединения, антибиотики, бактериоцины (специфические белки, вырабатываемые некоторыми бактериями и подавляющие жизнедеятельность клеток других штаммов того же вида или родственных видов бактерий) микробного и растительного происхождения, ионы металлов, обладающие биоцидным действием, специи, эфирные масла и др.

Антимикробные съедобные пленки и покрытия имеют ряд преимуществ и представляют собой инновационную концепцию биоразлагаемых активных упаковок с большими перспективами применения в области консервирования пищевых продуктов. Они сегодня разрабатываются для того, чтобы ингибировать рост микроорганизмов на поверхности продуктов. Конечно, необходимо понимать, что использование таких упаковочных материалов не может заменить соблюдение необходимых санитарных требований, однако может повысить безопасность продуктов, поскольку они дополнительно препятствуют росту патогенных микроорганизмов. На создании съедобных пленок и покрытий с антимикробными свойствами в последнее десятилетие сосредоточены усилия многих ученых. Проводимые исследования направлены на введение в пленки на основе полисахаридов или белков природных или синтетических пищевых добавок, уменьшающих рост микроорганизмов в свежих и прошедших обработку продуктах.

Исследования по оценке антимикробной активности съедобных пленок и покрытий, наносимых на пищевые продукты, проведены на популяциях *L. monocytogenes*, *Salmonella* и *E. coli* (табл. 2.19), так как именно эти патогены вызывают вспышки болезней пищевого происхождения, появляясь на продуктах как в результате недостаточной предпродажной обработки, так и в результате загрязнения во время обработки. Представленные в табл. 2.19 пленки и покрытия ингибируют рост аммонифицирующих (гнилостных) микроорганизмов за счет создания атмосферы, обеспечивающей физико-химическую и микробиологическую стабильность продукта, путем замедления проникновения влаги, ароматических веществ и регуляции газообмена. Как следует из табл. 2.19 и литературных данных, особое внимание разработчиков и исследователей уделяется такому полисахариду, как хитозан. В зависимости от молекулярной массы он проявляет как бактериостатические, так и бактерицидные свойства. Его растворы дают однородные, гибкие пленки, которые обладают антибактериальными свойствами. На продуктах с таким покрытием микробы и другие микроорганизмы не размножаются. Это свойство используют для увеличения срока хранения свежих фруктов и расширения экспорта местных продуктов, в частности манго, нарезанных яблок и черники [274].

## Антибактериальные свойства съедобных пленок и покрытий

Состав		Продукт	Патогенный микроорганизм
пленка	покрытие		
Изолят сывороточного белка (WPI)	Изолят сывороточного белка (WPI)	Болонская колбаса, сырокопченая колбаса, хот-доги, сосиски из индейки, копченый лосось, сыр	<i>L. monocytogenes</i> , <i>E. coli</i> O157:H7, <i>Salmonella typhimurium</i> , <i>Staphylococcus aureus</i> , <i>Pseudomonas spp.</i>
Молочный белок	–	Мясо говядины	<i>E. coli</i> O157:H7, <i>Pseudomonas spp.</i>
Хитозан	Хитозан	Жареная говядина, мясо индейки, жареная индейка	<i>L. monocytogenes</i> , <i>L. innocua</i>
Желатин	–	Свинина	<i>E. coli</i> O157:H7, <i>L. monocytogenes</i>
Соевый белок	–	Говяжий фарш	<i>E. coli</i> O157:H7, <i>Staphylococcus aureus</i> , <i>Pseudomonas aeruginosa</i>
Альгинат	–	Бекон	<i>E. coli</i> O157:H7, <i>L. monocytogenes</i>
–	Кукурузный глютен (Zein)	Куриные грудки	<i>L. monocytogenes</i>
Желатин	Желатин	Болонская колбаса, ломтики лосося холодного копчения и филе	<i>L. monocytogenes</i>
Картофельный крахмал	–	Лосось холодного копчения	<i>L. monocytogenes</i>
–	Альгинат	Свежие яблоки, дыни, лосось холодного копчения и филе; ломтики говядины, жареная индейка	<i>L. monocytogenes</i> , <i>Salmonella anatum</i> ; <i>L. innocua</i> , <i>Salmonella enteritidis</i> ; <i>E. coli</i> O157:H7; <i>Staphylococcus aureus</i>
Хитозан	Хитозан	Свинные колбаски, свинина, сыр, гамбургеры, куриные грудки, нарезанное манго, атлантическая треска, сельдь, индийская сардина, морской окунь	<i>Mesophilic microorganisms</i> , <i>psychrotrophic</i> , <i>yeasts and molds</i> , <i>lactic acid bacteria</i> , <i>coliforms</i> , <i>H2S-producer organisms</i> , <i>luminescent organisms</i> , <i>Pseudomonas</i> , <i>Enterobacteriaceae</i> , <i>Brochothrix thermosphacta</i>



К сожалению, одним из недостатков хитозановых покрытий является их относительно низкая устойчивость к воде и кислороду. Кроме того, они легко отслаиваются от поверхности продукта, поэтому для преодоления этих недостатков разработаны композитные или многослойные покрытия на основе хитозана [275].

В съедобные пленки и покрытия на основе полисахаридов и белков добавляют бензоаты, сорбаты, пропионаты и соответствующие им кислоты, а также такие органические кислоты, как лимонная, яблочная, лауриновая, винная и т. д., и их соли, которые инактивируют рост микроорганизмов, проникая в липидный бислой мембран, ферменты (лизоцим, овотрансферин), растительные экстракты, эфирные масла растений (орегано, коричное, лимонное, горчичное, чесночное и др.). Все больше внимания в последние годы привлекают такие антимикробные добавки, как металлические наночастицы, например наносеребро. Так, исследовано влияние съедобной пленки на основе АН с добавлением наносеребра на культивируемый в Китае гриб шиитаке (*Lentinula edodes*). Результаты показали, что данные пленки оказывают благотворное влияние на качество гриба и, следовательно, могут быть использованы для увеличения срока его годности [276].

Довольно часто для придания съедобным пленкам и покрытиям антибактериальных свойств в состав композиции вводят бактериоцин микробного происхождения – низин (продуцируемый определенными штаммами молочнокислых бактерий *Lactococcus lactis*). Например, описан синергетический антимикробный эффект съедобного покрытия на основе хитозана, в которое включены низин, диацетат натрия и сорбат калия, по отношению к *L. Monocytogenes* и бактериальной флоре приготовленного филе тунца [277].

Пленки крахмала с повышенной гидрофобностью и антимикробными свойствами были изготовлены из наноземulsionей олеиновой кислоты в амилозном, ацетилированном или окисленном крахмале [278]. Эти композиции содержали три природных антимикробные добавки: лактоновую кислоту (ЛК), низин (НИЗ) и лаурилARGINAT (ЛА) (рис. 2.78). Как следует из рис. 2.79, антимикробные добавки в композиции проявляют ту же активность, что и сами добавки.

Методика приготовления наноземulsionей включала растворение олеиновой кислоты в горячей воде в присутствии Tween 80. Затем систему подвергали ультразвуковой обработке. Вследствие высокого значения электрокинетического потенциала ( $-35,08 \pm 1,26$  мВ) полученные наноземulsionии были стабильны в течение четырех месяцев. Средний размер частиц олеиновой кислоты составил  $95,9 \pm 4,8$  нм. Антимикробиальную активность формовочных композиций для получения съедобных покрытий оценивали *in vitro* методом диффузии в агар. На основании полученных данных построили треугольные диаграммы, на которых изображены линии, соответствующие составам тройной системы антибактериальных добавок, обеспечивающим одинаковую эффективность действия (диаметр зоны ингибирования роста бактерий *Brochotrix thermosphacta* в геле агара – цифры на кривых). Как указано ранее, активность смесей добавок в пленке не уменьшилась.

Включение в состав крахмальных пленок антимикробных белков (лактоферрина и лизоцима) оказало влияние на структурные и физические свойства пленок картофельного крахмала и повлияло на их термическое поведение. В работе [279] повышение температуры стеклования рассматривается как свидетельство определенной совместимости компонентов, хотя с этим вряд ли можно согласиться, поскольку часть белковых молекул мигрировала к поверхности, где они были зафиксированы в виде сферических образований. Введение белков привело к умень-



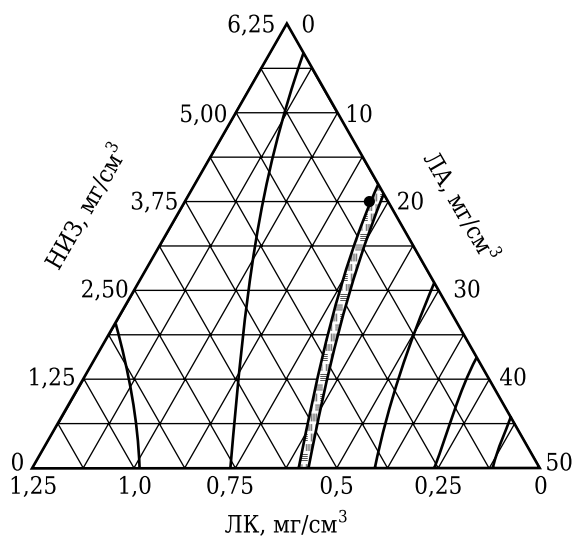


Рис. 2.78. Треугольная диаграмма состав-свойство, характеризующая микробиологическую активность тройных смесей ЛК, НИЗ и ЛА.

Черная точка соответствует составу  
ЛК – 1,25 мг/дм<sup>3</sup>, НИЗ – 6,25 мг/дм<sup>3</sup>, ЛА – 50 мг/дм<sup>3</sup>

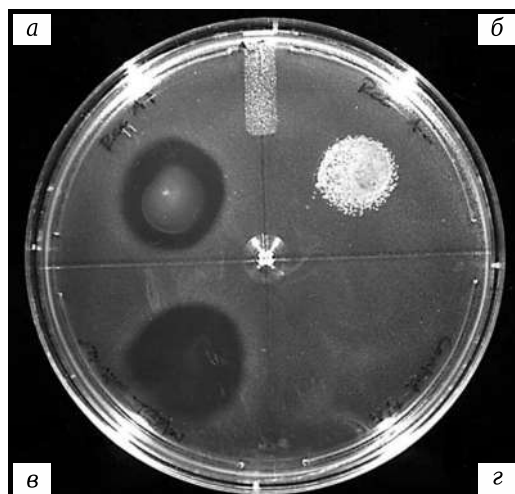


Рис. 2.79. Ингибирование *L. monocytogenes*:  
а – наноземulsion с антимикробными добавками;  
б – без антимикробных добавок; в – смесь анти-  
микробных добавок ЛК, НИЗ и ЛА; г – контроль

шению прозрачности, повышению хрупкости, хотя и повысило температуру разложения модифицированных пленок. Это может способствовать расширению температурной области их переработки и эксплуатации. Упаковка в пленки позволила снизить общее число колиформных бактерий в свином фарше. Одновременно снизилась степень окисления жира при длительном (до пяти недель) хранении.

Из антимикробных компонентов растительного, животного и микробного происхождения наибольшей популярностью в последнее время пользуются эфирные масла растений. В отличие от жирных растительных масел эфирные масла представляют собой многокомпонентные смеси летучих органических соединений (ароматических, алициклических и алифатических карбонильных соединений, спиртов, кислот, эфиров и т. д.), вырабатываемых в особых клетках различных растений и обуславливающих их запах. Часто в этой смеси преобладают один или несколько основных компонентов. Называются эфирные масла, как правило, по видам растений, из которых они получают (розовое, гераниевое, лавандовое и т. д.), реже – по главному компоненту (камфорное, эвгенольное, терпентинное). Существует классификация, согласно которой эти антимикробные вещества делят на синтетические и натуральные. Классификация не является строгой, поскольку одни и те же вещества могут быть как химически синтезированы, так и выделены из натуральных продуктов.

Например, формовочные композиции на основе зеина готовят его растворением в этиловом спирте (зеин в воде не растворим) с добавлением глицерина, затем в систему вводят органическую кислоту из группы галловая, ванилиновая, коричная в количестве от 0,03 до 0,9 г на грамм раствора. Наряду с кислотами вводили эфирные масла (тимоловое, эвгеноловое, цитралевое) или растительные экстракты чеснока, орегано, артишока, скорлупы грецких орехов. Для большинства исследованных пленок введение активных соединений привело к уменьшению прочности при растяжении и снижению модуля Юнга при увеличении относительного удлинения. Значительное снижение наблюдалось только при высоких концентрациях добавки: до 4 мг/см<sup>2</sup> в готовой пленке [280].

В работе [281] исследовано влияние эфирных масел мексиканского орегано, коры корицы и лимонника на антибактериальные свойства пленок крахмала, амарантовой муки и хитозана по отношению к микроорганизмам *Penicillium digitatum* и *Aspergillus niger*. Как и следовало ожидать, наибольший антибактерицидный эффект оказали хитозановые пленки толщиной от  $5,33 \pm 0,836$  до  $13,26 \pm 0,414$  мкм, а среди них – пленки, содержащие масла мексиканского орегано и коры корицы (рис. 2.80). Покрытия на основе гидрофобизованного

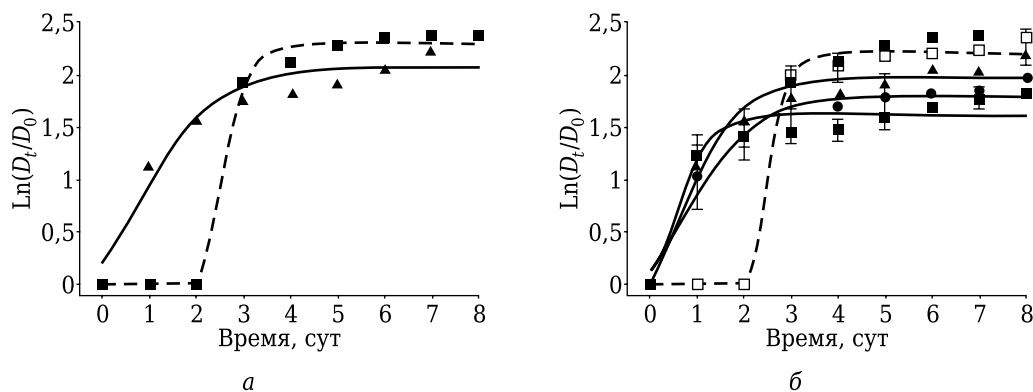


Рис. 2.80. Влияние исходных (▲) и содержащих добавки эфирных масел хитозановых пленок: масла коры корицы 0,25 % (■), мексиканского орегано 0,25 % (●), лимонника 4,00 % (□) – на рост *Aspergillus niger* (а) и *Penicillium digitatum* (б):

$D_t$  – средний диаметр колонии в момент времени  $t$ ;

$D_0$  – средний диаметр колонии в начальный момент времени

хитозана, имеющие в своем составе в качестве антимикробной добавки лимонен (1-метил-4-изопропенилциклогексен-1), позволили существенно увеличить срок хранения клубники (рис. 2.81) [266].



Рис. 2.81. Внешний вид клубники, покрытой гидрофобизованной пальмитоилхлоридом хитозановой пленкой, содержащей в качестве антимикробной добавки лимонен (1-метил-4-изопропенилциклогексен-1) и Tween 80 в качестве эмульгатора [266]

Изучено влияние съедобных пленок на основе альгината натрия с добавлением эфирного масла лемонграсса на сохранность свеженарезанного ананаса [282]. Результаты показали, что введение 0,3 % (от объема раствора АН) эфирного масла в пленку увеличивает срок годности и улучшает качество ломтиков очищенного ананаса при хранении. На рис. 2.82 представлены СЭМ-изображения поверхности ананаса, из которых следует, что на восьмые сутки хранения без пленочного покрытия поверхность фрукта сильно деформируется вследствие дегидратации. В другом исследовании [283] в альгинатную пленку добавляли смесь органических кислот, экстракт розмарина и эфирные масла азиатских и итальянских специй. Ингибирующее действие каждой пленки по отношению к бактериям *Escherichia coli*, *Salmonella typhimurium* и *Listeria monocytogenes* исследовали на брокколи при температуре 4 °С. Результаты показали хорошую ингибирующую способность исследованных пленок к указанным бактериям.

Использование эфирных масел в последнее время становится своего рода трендом для производителей съедобной упаковки. Они стараются выбирать антимикробные добавки, полученные из природных источников, и использовать только вещества, признанные безопасными в соответствии со стандартом GRAS, так как это удовлетворяет спрос покупателей на полезные для здоровья (healthy) продукты без химических добавок.

В состав эфирных масел входит множество разнообразных соединений, среди которых фенолы, альдегиды, простые и сложные эфиры, кетоны, терпены и т. д.

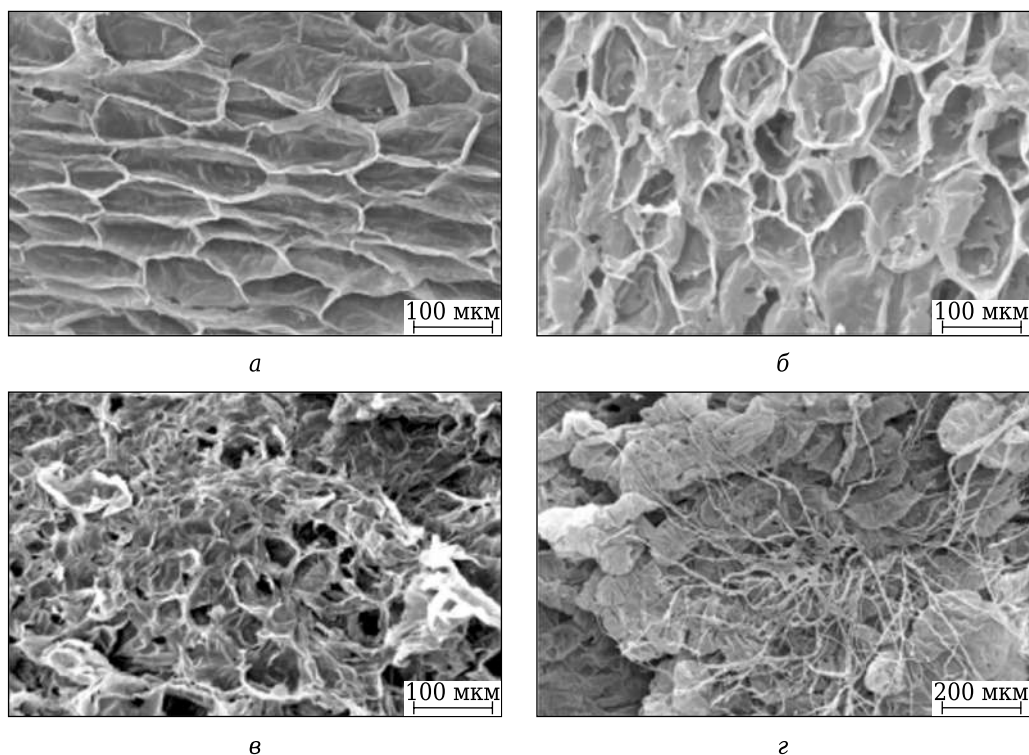


Рис. 2.82. СЭМ-изображения свеженарезанного ананаса (0 сут) (а), ананаса с нанесенным покрытием АН, содержащим 0,3 % лемонграсса (б), непокрытого ананаса через 8 сут хранения при 10 °С и 65 % относительной влажности (в, г) [282]

Высказано предположение, что механизм антибактериального действия фенолов связан с дестабилизацией мембраны бактериальных клеток, в частности снижением ее потенциала или ограничением подвижности протона, что влияет на синтез АТФ.

Антибактериальной активностью также обладают такие съедобные лекарственные растения и специи, как орегано, розмарин, тимьян, шалфей, базилик, куркума, имбирь, чеснок, корица, мускатный орех, гвоздика, фенхель, различные грибы, которые можно успешно использовать отдельно или в сочетании с другими антимикробными добавками [284]. Среди этих растений можно выделить куркуму, имбирь, мускатный орех, гвоздику и корицу, как наиболее распространенные и придающие съедобным пленкам красивую окраску, специфичный запах и вкус. Стоит также отметить антибактериальную активность зеленого чая и чая ройбуш, настои которых можно использовать вместо воды при приготовлении формовочных растворов полисахаридов и белков.

**Куркума** – корневище травянистого растения семейства имбирных. Используется в медицине в качестве противовоспалительного, желчегонного, противоревматического, антибактериального, противовирусного, спазмолитического, антидиабетического, антисептического, антиоксидантного препарата, а также в составе специй. Основное действующее вещество – куркумин  $C_{21}H_{20}O_6$ . Установлена антибактериальная активность куркумы в опытах *in vitro* и *in vivo* против многих микроорганизмов, таких как *Micrococcus pyogenus*, *Staphylococcus*

spp., *Paramaecium caudatum*, *Trichophyton gypseum*, *Mycobacterium tuberculosis*, *Salmonella tupa*, *Vibrio cholerae*, *Corynebacterium diphtheriae*, *Aspergillus Niger* и т. д. Она также эффективна против различных патогенов, таких как *Ralstoniasolan acearum*, *Xanthomonas oryzae*, *Helminthosporium sacchari*, *Colletotrichum gloesporoides*, *Rhizoctonia solani* и т. д. [285–287].

**Мускатный орех** – плоды Мускатного дерева (*Myristica fragrans*). Используется в медицине, в пищевой и парфюмерно-косметической промышленности. Кожура мускатного ореха увеличивает срок годности конфет и желе. Основные действующие вещества – миристицин  $C_{11}H_{12}O_3$  и сафрол  $C_{10}H_{10}O_2$ . Мускатный орех ингибирует рост таких микроорганизмов, как *Aspergillus Niger* (Ascomycota), *Fusarium sambucinum* (Ascomycota), *Pythium sulcatum* (Oomycota) и *Rhizopus stolonifer* (Zygomycota), обладает сильными антибактериальными свойствами против *B. Subtilis* и *Saccharomyces cerevisi*, *S. Aureus* и еще 17 видов бактерий. Спиртовой экстракт кожуры мускатного ореха обладает антибактериальными свойствами против бактерий, приводящих к кариесу. Он является сильным природным ингибитором таких бактерий, как *S. Mutans*, *C. Sanguis* и *Actinomyces viscosus*. Быстрая антибактериальная активность мускатного ореха против бактерий ротовой полости свидетельствует о том, что он может быть использован в качестве природного антибактериального агента в функциональных пищевых продуктах или продуктах по уходу за полостью рта [288–290].

**Гвоздика** – высушенные нераскрывшиеся цветочные почки (бутоны) тропического гвоздичного дерева *Syzygium aromaticum* семейства миртовых. Применяется в качестве ароматизатора для колбас, хлебобулочных и кондитерских изделий и т. д., а также для консервирования продуктов. Гвоздичное масло используется в парфюмерии и фармацевтике. Основное действующее вещество – эвгенол  $C_{10}H_{12}O_2$ . Эфирное масло гвоздики обладает антимикробной активностью по отношению к таким пищевым патогенам, как *Campylobacter jejuni*, *Salmonella enteritidis*, *Salmonella typhimurium*, *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, *Listeria monocytogenes*, *Vibrio parahaemolyticus*, *Bacillus cereus*, *Bacillus subtilis*, и бактериям *Pseudomonas aeruginosa*, *Pseudomonas putida*, *Alcaligenes faecalis* и *Aeromonas hydrophila*. Хорошо ингибирует рост таких грибов, как *Penicillium spp.*, *A. parasiticus*, *Eurotium spp.*, *Aspergillus spp.*, *Candida Albicans*, *A. Niger* [291–293].

**Имбирь** – подземные стебли или корневища травянистого тропического многолетнего растения, принадлежащего к семейству *Zingiberaceae*. Увеличивает срок годности конфет, сохраняет шоколад в кондитерских изделиях, используется для джемов и мармелада. Основное действующее вещество – цингиберен  $C_{15}H_{23}$ . Обладает антимикробной активностью по отношению к *Bacillus subtilis* и *E. coli*, *Mycobacterium*. Также была доказана ингибирующая активность имбиря против бактерий кариеса, таких как *Streptococcus mutans* и *Lactobacillus acidophils* [294–296].

**Корица** – высушенная кора деревьев, относящихся к семейству лавровых. Исследования *in vitro* показали, что экстракты корицы ингибируют рост 27 штаммов *Vibrio cholerae*, а также *Shigella*. Основные действующие вещества – эвгенол  $C_{10}H_{12}O_2$  и сафрол  $C_{10}H_{10}O_2$ . Масло корицы подавляет грамположительные бактерии, такие как *Bacillus cereus*, *Micrococcus luteus* и *Staphylococcus aureus*; грамотрицательные бактерии *Alcaligenes faecalis*, *Enterobacter*



*cloacae*, *Escherichia coli* и *Pseudomonas aeruginosa*; грибы *Aspergillus niger* и *Rhizopus solios porous*; дрожжи *Candida albicans*. Молотая корица эффективна против *Yersinia enterocolitica* и *Aspergillus parasiticus* [297–300].

Зеленый чай содержит в своем составе такие вещества, как катехины, полифенолы, проантоцианидины и гидролизуемые танины, которые обладают антимикробной активностью. Эффективность чая против различных бактерий зависит от вида бактерий и структуры полифенола. Основные действующие вещества – полифенолы. Доказано, что экстракты чая подавляют рост пищевых патогенов, в том числе *Staphylococcus aureus*, *Shigelladis enteriae*, *Vibrio cholerae*, *Campylobacter jejuni*, *Listeria monocytogenes*, *Salmonella enterica*, а также бактерий *B. Cereus*, *M. Luteus*, *P. Aeruginos*, бактерий ротовой полости, таких как *Streptococcus mutans*, *Streptococcuss obrinus* [301–303].

Чай *пойбуш* – чай, полученный из растения семейства бобовых *Aspalafhus Lineari*, которое выращивается в Южной Африке. В его состав входят антиоксиданты, которые обладают омолаживающими свойствами, и целый ряд витаминов (С, Е, Р, А) и микроэлементов, таких как калий, фтор, цинк, железо и многие другие. Основное действующее вещество – тетрациклин  $C_{22}H_{24}N_2O_8$ . По некоторым данным, он предотвращает заболевания сердечно-сосудистой системы, рак и преждевременное старение организма, оказывает тонизирующее действие, укрепляет иммунитет. Имеет очень сильную антибактериальную активность по отношению к штаммам *E. coli*, *S. aureus*, *L. monocytogenes*, *S. mutans*, *B. cereus*, *S. cerevisiae* [304].

Синий чай – чай, полученный из вечнозеленого травянистого растения семейства бобовых *Clitoriaternatea*, которое растет в тропической части Азии. Широко распространен в Индии, в Юго-Восточной Азии цветы используются для окрашивания пищи в синий цвет, поскольку являются натуральным природным красителем. Синий чай применяется в традиционной медицине как средство, повышающее память, а также как антистрессовое, противосудорожное, транквилизирующее и седативное. Сообщается о противовоспалительных, обезболивающих и жаропонижающих свойствах. Содержит полифенолы, тритерпеноиды, флавонольные гликозиды, антоцианы и стероиды. Была доказана сильная противомикробная активность против *Escherichia coli*, *Klebsiella pneumonia* и *PAeruginosa*. Экстракты синего чая проявляют активность против *A. formicans*, *A. Hydrophilia*, *B. subtilis* и *P. Aeruginosa* [305–307].

Гриб *Ganoderma lucidum*, или гриб бессмертия, широко используется в китайской медицине уже более 2000 лет. Среди многочисленных лечебных свойств, приписываемых этому грибу, наиболее важные – увеличение продолжительности жизни, усиление иммунитета, борьба с раковыми заболеваниями и улучшение здоровья почек. Имеются доказательства того, что *Ganoderma* эффективен при лечении диабета и осложнений, связанных с высоким уровнем холестерина. Основными биологически активными компонентами, содержащимися в грибе, являются тритерпеноиды и полисахариды. Тритерпеноиды, извлеченные из *Ganoderma lucidum*, обеспечивают антибактериальные свойства, а полисахариды активируют иммунные клетки. Сообщается об ингибирующих свойствах гриба против таких грамположительных организмов, как *Staphylococcus aureus*, *Corynebacter iumdiphtheriae*, *Bacillus subtilis*, и таких грамотрицательных организмов, как *Proteus mirabilis*, *Escherichia coli*, *Klebsiella pneumoniae*, *Salmonella typhi* [308–310].



**Антимикробные добавки для съедобных пленок и покрытий**

Пищевые консерванты			
Химические соединения	Е-код	Природные соединения	Е-код/ Reg. номер
Органические кислоты		Белки	
Уксусная	Е-260	Лизоцим	Е-1105
Бензойная	Е-210	Пероксидаза	–
Лимонная	Е-330	Лактопероксидаза	–
Молочная	Е-270	Лактоферин	–
Яблочная	Е-296	Низин	Е-234
Пропионовая	Е-280	Натамицин	Е-235
Сорбиновая	Е-200		
Винная	Е-334		
Соли органических кислот		Растительные экстракты, эфирные масла, специи	
Ацетат натрия	Е-262(I)	Корица	182.10
Диацетат натрия	Е-262(II)	Перец	182.10
Бензоат натрия	Е-211	Лимонник	182.20
Цитрат натрия	Е-331(I)	Орегано	182.10
Формиат натрия	Е-237	Розмарин	182.20
Формиат кальция	Е-238	Чеснок	184.1317
Лактат натрия	Е-325	Ваниль	182.10
Пропионат натрия	Е-281	Карвакрол	172.515
Пропионат кальция	Е-282	Цитраль	182.60
Сорбат калия	Е-202	Коричный альдегид	182.60
Тартрат натрия	Е-335(I)	Ванилин	182.60
Парабены			
Метилпарабен	Е-218		
Этилпарабен	Е-214		
Пропилпарабен	Е-216		
Натриевая соль метилпарабена	Е-219		
Натриевая соль этилпарабена	Е-215		
Натриевая соль пропилпарабена	Е-217		
Минеральные соли			
Бикарбонат натрия	Е-500		
Бикарбонат аммония	Е-237		
Карбонат натрия	Е-500		
Другие			
ЭДТА-CaNa <sub>2</sub>	Е-385		

Основные антимикробные добавки, как натуральные, так и синтетические, применяемые при получении съедобных пленок и покрытий, приведены в табл. 2.20 [273]. Для их обозначения в странах Евросоюза используется классификация с буквой Е, а в США – полное название: уксусная кислота и т. п.

## 2.4.5. Съедобные пленки и покрытия терапевтического действия

В последние годы применение съедобных пленок ориентируется не только на упаковку пищевых продуктов, но и на упаковку веществ терапевтического действия: пробиотиков, лекарств. При введении в съедобную пленку лекарственных веществ разработчики обычно решают одну из двух задач: создание лекарственной формы для перорального введения, которую могли бы использовать пациенты с дисфагией, или доставку в организм лекарств, которые подвергаются разрушению в среде желудка. Соединить лекарственное вещество и съедобную пленку можно двумя способами. Внедрением активного вещества в состав пленки или созданием в лекарственной форме пустот со стенками из съедобной пленки, которые затем заполняются лекарством. При этом для облегчения проглатывания в лекарственной форме может быть предусмотрено второе отделение, заполненное водной жидкостью [311].

Описано введение пробиотиков, т. е. микроорганизмов, применяемых в терапевтических целях, в пленки для покрытия хлеба. В состав пленки входят альгинат натрия и концентрат белка молочной сыворотки, содержащий лактобактерии *L. rhamnosus* GG. После нанесения раствора распылением покрытие сушат на воздухе при 60 °С в течение 10 мин или при 180 °С в течение 1 мин. В итоге не наблюдается никаких визуальных различий между хлебной корочкой покрытого и контрольного образца хлеба. Установлено, что хлебная матрица не инактивирует действие пробиотика после попадания в желудочно-кишечный тракт, а присутствие пробиотика не изменяет физико-химических, термических и структурных характеристик процесса черствения хлеба. После нанесения покрытия индивидуальный ломтик хлеба массой 30–40 г может дополнительно поставить в организм 7.57–8.98 и 6.55–6.91 КОЕ (колониеобразующих единиц), что полностью отвечает рекомендациям ВОЗ [312].

Съедобные пленки были предложены также в качестве эффективного транспортного средства для инкапсулирования пробиотических живых клеток, поскольку они не требуют охлаждения при хранении. Например, успешно ввели в пленку выделенный из кефирных грибков полисахарид кефиран, способный образовывать гибкие прозрачные пленки. В присутствии лактобактерий *L. Plantarum* и дрожжей *K. Marxianus*, а также их смесей механическая прочность и удлинение пленок хотя несколько и уменьшались, но жизнеспособность микроорганизмов и дрожжей в пленке только возрастала [313].

Из съедобных пленок изготовили оболочки лекарственных средств для их доставки в толстый кишечник [314; 315]. При этом в целях улучшения механических свойств и снижения гидрофильности крахмала использовали его смеси с другими полимерами. Пленки крахмала с добавками агар-агара, глицерина, хитозана изучены с помощью сканирующей электронной микроскопии, световой микроскопии, модулированной дифференциальной сканирующей калориметрии, ИК-Фурье-спектроскопии, рентгенофазового и термического анализов.

В результате добавления хитозана в крахмальные пленки значительно улучшились механические и морфологические свойства, а также термостабильность. Антибиотик антофлоксацин (*antofloxacin*) был испытан в качестве модели при изучении кинетики высвобождения лекарственного вещества. Установлено, что с увеличением содержания хитозана понижаются коэффициент диффузии антибиотика и растворимость пленки в воде [316].

Крахмальные пленки с добавками ксантановой камеди и триполифосфата натрия испытаны на контролируемое выделение таких лекарственных препаратов, как ибупрофен, кофеин, инулин и других, и установлено, что, образуя в условиях среды организма прочные гели, эти пленки проявляют селективность в зависимости от химической природы лекарства: менее проницаемы для анионных лекарств по сравнению с нейтральными [317]. Зафиксирована высокая устойчивость пленок на основе смесей крахмала с пектином по отношению к панкреатическим ферментам, поэтому они привлекательны как покрытия твердых лекарственных форм, предназначенных для доставки лекарств [318]. Выделение ибупрофена из хитозановых и бикомпонентных пленок хитозана с крахмалом в буферные растворы, моделирующие среды организма, проводили *in vitro* в специальной ячейке и *in ex vivo*, когда образец пленки был прикреплен к эпителиальной стороне ткани полости рта кролика. Как следует из рис. 2.83 и 2.84, кинетика выделения зависит от условий инкорпорирования ибупрофена в пленку [246]. При этом во всех случаях диффузия ибупрофена через эпителиальную ткань из пленки была замедлена по сравнению с диффузией из исходной субстанции.

Вышеописанное направление использования съедобных пленок для создания пленочных лекарственных форм различных препаратов взамен таблеток и пилюль развивается интенсивно и целенаправленно. Например, известная компания Monosol RX, LLC запатентовала способ получения съедобных пленок из водных растворов полимеров, согласно которому достигается равномерное

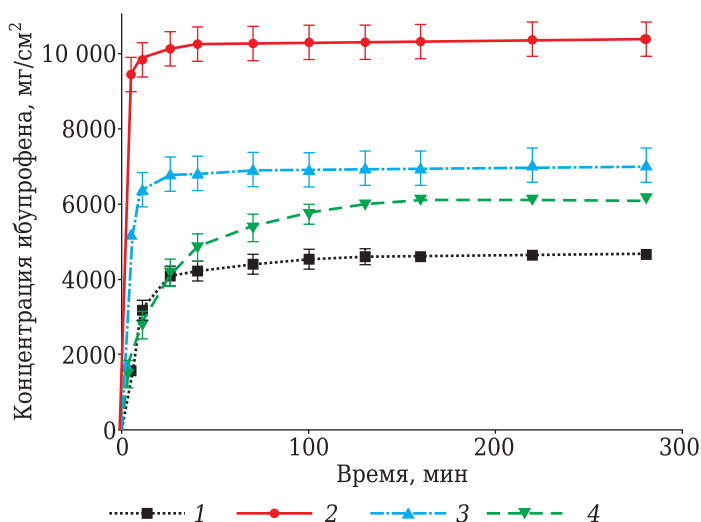


Рис. 2.83. Профиль выделения ибупрофена из хитозановых пленок в опыте *in vitro*:

1 – пленка 1 (10 МПа, 40 °C); 2 – пленка 2 (15 МПа, 40 °C);  
3 – пленка 3 (20 МПа, 40 °C); 4 – пленка 4 (25 МПа, 40 °C)

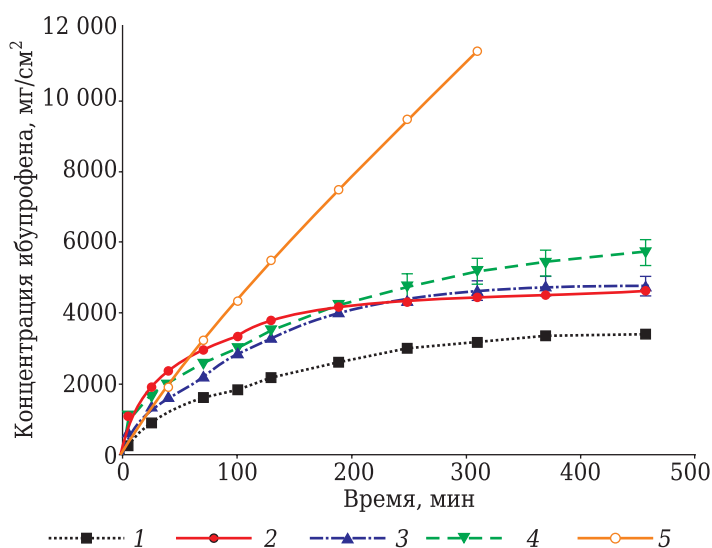


Рис. 2.84. Профиль выделения ибупрофена из хитозановых пленок в опыте *in ex vivo*:  
 1 – пленка 1 (10 МПа, 40 °С); 2 – пленка 2 (15 МПа, 40 °С);  
 3 – пленка 3 (20 МПа, 40 °С); 4 – пленка 4 (25 МПа, 40 °С);  
 5 – высвобождение препарата

распределение лекарственного вещества в пленке при минимальном его контакте с формовочной композицией. Тот факт, что в качестве вводимого лекарственного компонента компания заявила практически все наиболее часто применяемые лекарственные препараты из групп анальгетиков, антацидов,  $H_2$ -блокаторов, антигистаминных, антигипертензивных средств и т. д., свидетельствует о том значении, которое она придает будущему развитию этого продукта [319].

## 2.5. НАПРАВЛЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ И ПРИМЕРЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СЪЕДОБНЫХ ПЛЕНОК И ПОКРЫТИЙ

Исследования съедобных пленок и покрытий продолжают более пятидесяти лет, и к настоящему времени в литературе можно найти множество примеров их использования для упаковки продуктов питания.

В табл. 2.21 приведены примеры, иллюстрирующие как широкий круг продуктов, так и полимеров, из которых съедобная упаковка была получена.

Таблица 2.21

Примеры использования съедобных пленок и покрытий

Материал съедобных пленок и покрытий	Продукты питания
<i>Фрукты и овощи</i>	
Альгинат натрия + пектин + коричный альдегид	Ананас [320]
Альгинат натрия	Грибы [321], вишня [322]
Альгинат натрия + подсолнечное масло + аскорбиновая и лимонная кислоты	Манго [323]

Материал съедобных пленок и покрытий	Продукты питания
Альгинат натрия + сорбат калия	Хурма [324]
Альгинат натрия + подсолнечное масло/альгинат натрия + геллановая камедь	Ананас [325]
Альгинат натрия + циклодекстрин + пектин + коричный альдегид + лактат кальция	Арбуз [326]
Альгинат натрия + пюре черешни + кукурузный сироп	Черешня (барбадосская вишня) [327]
Крахмал маниоки	Клубника [328]
Крахмал маниоки + перманганат калия + лактат кальция + глицерин + полиэтиленгликоль	Хурма [329]
Крахмал маниоки + минеральное масло	Мандарины [329]
Крахмал маниоки + кукурузный крахмал	Тыква [330]
Рисовый крахмал + кокосовое масло + экстракт чая	Томат [331]
Крахмал тапиоки + аскорбиновая кислота + масло корицы	Морковь [332]
Кукурузный крахмал + пчелиный воск	Малина [333]
Крахмал + цветок мускатного ореха + растительное масло	Гранат [334]
Хитозан + уксусная кислота	Спаржевая фасоль [335], гранат [336], нарезанные яблоки [340]
Хитозан	Брокколи [337], хурма [338]
Хитозан + уксусная кислота + олеиновая кислота/пчелиный воск + казеинат кальция + олеиновая кислота	Сушеный ананас [339]
Хитозан + пальмовый стеарин + уксусная кислота	Карамбола (фрукт) [341; 342]
Хитозан/многослойный пектин	Папайя [343]
Хитозан + крахмал	Апельсин [344]
Хитозан + арабская камедь	Банан, папайя [345]
Карбоксиметилцеллюлоза + подсолнечное масло	Муртилла [346]
Карбоксиметилцеллюлоза	Клубника [347], дуриан [348]
Карбоксиметилцеллюлоза + лимонная кислота	Мандарины [349]
Карбоксиметилцеллюлоза + лимонная кислота + полиэтиленгликоль 400	Хурма [324]
Карбоксиметилцеллюлоза + каррагинан	Грибы [350]
Гидроксипропилметилцеллюлоза + шеллак + пчелиный воск	Мандарины [351]
Каррагинан	Папайя [352]
Пектин + лактат кальция	Дыня [353]
Пектин + эфирное масло корицы	Персик [354]

Продолжение табл. 2.21

Материал съедобных пленок и покрытий	Продукты питания
Пектин + пчелиный воск	Манго [355]
Пальмовое масло	Гуава [356]
Трагакантовая камедь + алоэ вера + лимонная кислота	Грибы [357]
Казеинат кальция + пчелиный воск + олеиновая кислота	Сушеный ананас [339]
Казеинат кальция + изолят белка молочной сыворотки	Клубника [358]
Изолят соевого белка	Яблоки [359]
Желатин + сорбат калия + глицерин	Хурма [324]
Желатин + карбоксилметилцеллюлоза	Гуава [360]
Белок рисовых отрубей + экстракт семян грейпфрута	Клубника [361]
Воск + кокосовое масло/горчичное масло/кунжутное масло/касторовое масло	Лайм [362]
Карнаубский воск + минеральное масло	Томат [363]
Эмульсия пчелиного воска	Сладкий перец, манго и авокадо [364]
Многослойный нанополиэлектrolит	Манго [365]
Полимер на основе сахарозы	Мандарины [366]
<i>Бобовые и орехи</i>	
Карбоксиметилцеллюлоза, камедь кордии	Кедровый орех [367]
Карбоксилметилцеллюлоза, метилцеллюлоза, изолят белка молочной сыворотки	Арахис [368]
Изолят соевого белка + карбоксилметилцеллюлоза + катехин	Грецкий орех [369]
Гороховый крахмал + изолят белка молочной сыворотки + карнаубский воск	Грецкий орех, кедровый орех [370]
<i>Молочные изделия и закуски</i>	
Изолят белка молочной сыворотки	Сыр [371]
Пектин + карбоксилметилцеллюлоза + гуаровая камедь + ксантановая камедь	Жареные картофельные полоски [372]
Красные водоросли	Сыр [371]
<i>Мясо, птица и рыба</i>	
Выделенный сывороточный протеин + эфирные масла	Сушеная рыба [373]
Хитозан + уксусная кислота + чайный полифенол	Карп [374]
Хитозан + гидролизат рыбных мышц	Карп [375]
Крахмал (картофельные отходы) + эфирное масло орегано	Копченый лосось [376]



Материал съедобных пленок и покрытий	Продукты питания
Белок ячменных отрубей + желатин	Лосось [377]
Карбоксиметилцеллюлоза + экстракт розмарина	Говядина [378]
Белок молочной сыворотки	Замороженный анчоус [379], замороженный лосось [384]
Белок из семян хлопка + наноглина + карвакрол	Бекон [380]
Желатин + пробиотики	Охлажденный хек [381]
Яблочное/томатное пюре + коричный альдегид/карвакрол	Запеченная курица [382]
Обезжиренная горчичная мука + ксантановая камедь	Копченый лосось [383]
Красные водоросли + экстракт семян грейпфрута	Бекон, сыр [385]
Альгинат натрия + эфирное масло мяты	Радужная форель [386]

Необходимо отметить, что за всю современную историю получения и применения съедобных покрытий, несмотря на большое разнообразие предлагаемых вариантов, порой достаточно неожиданных, не возникало проблем с уменьшением питательной ценности пищевых продуктов или ухудшением здоровья потребителей [387; 388]. Например, было предложено использование съедобных пленок в качестве клеевой основы для приправ. При этом сначала на орехи, крекеры и другие закуски наносили слой раствора полимера, а затем приправы, не используя жир. Разработчики съедобных пленок из Белорусского государственного университета предложили использовать съедобные пленки на основе крахмала для жарки мяса, рыбы [389].

Сегодня интенсивно ведутся работы по поиску новых композиций, по изучению зависимости основных свойств съедобных пленок от состава формовочных растворов: прочности при разрыве и относительного удлинения, влаго- и газопроницаемости, термостойкости, антибактериальной активности, скорости диффузии компонентов как из пленки в пищевой продукт, так и из него в пленку. Ученые проводят ИК-спектроскопические исследования взаимодействия компонентов, составляющих пленку, изучают морфологию поверхности и особенности структуры [390–392], которые зависят как от состава пленки, так и от способа приготовления формовочной композиции. Например, было показано [393], что при медленном перемешивании в композиции водный раствор метилцеллюлозы : масло гвоздики или орегано образуется эмульсия с размером капель 1,3–1,5 мкм, в то время как при ультразвуковом диспергировании масла размер капель составляет 180–250 нм. Полученные на основе этих эмульсий пленки различались по прозрачности и гомогенности, однако в обоих случаях они уменьшили количество дрожжей и плесени на ломтиках хлеба, обеспечив его сохранность в течение 15 сут, тогда как пленка с добавкой пропионата кальция (традиционный консервант для хлеба) обеспечила только 10-суточную сохранность.

Каким требованиям должна удовлетворять идеальная съедобная пленка? Она не должна содержать токсичных, аллергенных, неусваиваемых (неперевариваемых) компонентов; должна обеспечивать стабильность структуры продукта и предотвращать механические повреждения при транспортировке, хране-

нии, обработке; обеспечивать полупроницаемость газов, включенных в аэробное и анаэробное дыхание, чтобы создать внутреннее равновесие газовой среды в упаковке; предотвращать потерю или поступление извне компонентов; стабилизировать ароматические, питательные, органолептические характеристики, важные для восприятия продукта потребителем; обеспечивать биохимическую стабильность поверхности продукта; защищать его от загрязнения, разложения; улучшать внешний вид и сенсорные характеристики; служить носителем желаемых добавок; ее производство должно быть простым и экономически целесообразным. Зная уже апробированные варианты применения пленок на основе различных пищевых полимеров, можно составлять композиции для получения упаковочного материала с заданными свойствами. В табл. 2.22 представлены примеры выполняемых функций и назначения покрытий на основе полисахаридов [259].

Таблица 2.22

**Съедобные покрытия на основе полисахаридов: назначение и функции**

Материал и применение	Функции покрытия
<i>Метилцеллюлоза</i>	
Свинина и куски птицы	Адгезия к панировке
<i>Метилцеллюлоза и гидроксипропилметилцеллюлоза</i>	
Продукты на основе картофеля, кольца лука	Барьер для масла
Кусочки пищи для жарки	Адгезия к жидкому тесту
<i>Метилцеллюлоза и пчелиный воск</i>	
Пирожные	Барьер для влаги
<i>Гидроксипропилцеллюлоза</i>	
Ядра орехов	Барьер для влаги и кислорода
Конфеты	Барьер для влаги
<i>Карбоксиметилцеллюлоза</i>	
Бананы	Барьер для кислорода и диоксида углерода
Яблоки	Барьер для кислорода и диоксида углерода
Свежие фрукты и овощи	Барьер для кислорода и диоксида углерода
Твердый сыр, твердая колбаса	Mold suppression
Свеженарезанный сельдерей	Барьер для влаги
Груши	Барьер для кислорода и диоксида углерода
Томаты	Барьер для кислорода и диоксида углерода
Апельсины	Барьер для кислорода и диоксида углерода
<i>Крахмал</i>	
<i>Амилоза</i>	
Сушеный изюм	Предотвращение слеживания и прилипания
Картофельные чипсы, свежий жареный картофель, другие картофельные продукты	Барьер для кислорода

Материал и применение	Функции покрытия
<i>Гидроксипропилированный крахмал</i>	
Кондитерские изделия	Барьер для масла
Ядра миндаля	Барьер для кислорода
Желированные конфеты, карамель	Предотвращение прилипания
<i>Декстрины (гидролизаты крахмала)</i>	
Миндаль	Барьер влаги
Свеженарезанные яблоки	Барьер кислорода
<i>Полимеры, экстрагируемые из водорослей</i>	
<i>Альгинаты</i>	
Бифштексы, свиные отбивные, куриные ножки	Улучшение текстуры и барьер для влаги
Хлебобулочные изделия, наполненные мучные изделия	Барьер для влаги, кислорода
Замороженные креветки	Сохранение запаха, цвета, текстуры
Мясо, рыба, фрукты, овощи	Адгезия к жидкому тесту
Мороженое	Предотвращение образования капель
Ягненок туши	Подавление роста микробов
Свиной фарш, котлеты	Барьер для кислорода
Куски говядины, стейки	Барьер для кислорода и влаги
<i>Каррагинан</i>	
Нарезанный грейпфрут	Барьер для влаги
Замороженная рыба	Защита от механического повреждения. Барьер для влаги
Кусочки птицы	Продление срока службы при хранении на холоде
Кусочки птицы	Барьер для кислорода
Сыры умеренной влажности	Уменьшение роста микробов на поверхности
<i>Пектинаты</i>	
Кондитерские продукты	Барьер для масла
Пищевые продукты	Носитель витаминов, антиоксидантов
Сыры, сухая колбаса, ветчина, рыба, замороженные продукты	Барьер для влаги
Цукаты	Предотвращает прилипание
Миндаль	Барьер для масла
<i>Хитин, хитозан</i>	
Яблоки, груши, персики, сливы	Барьер для кислорода и диоксида углерода
Свежая клубника	Сохранение сорванных ягод

Материал и применение	Функции покрытия
Свежие огурцы, свежий перец	–
Семена пшеницы	Повышение урожайности
Орехи, лапша, сухие кондитерские изделия, сухие сардины, сухие мясные продукты	Барьер для кислорода
<i>Микробиальные полисахариды</i>	
<i>Пуллулан</i>	
Сухие овощи	Защита от механических повреждений, барьер для кислорода

Введение в формовочные композиции для получения съедобных пленок различных добавок открывает широкие возможности для их функционализации. Однако необходимо принимать во внимание, что функциональные добавки могут ухудшать механические свойства пленок. В частности, добавление сахара, придающего крахмальной пленке приятный сладковатый вкус, ухудшает прочностные показатели (рис. 2.85).

При этом добавка сахара снижает прочность сильнее, чем добавление глицерина как пластификатора. Так, прочность падает в 1,5 раза при добавлении 5 % сахара или 10 % глицерина. Кроме того, нами было показано, что пленки, полученные из смеси полисахаридов, содержащей 80 % крахмала и антибактериальную добавку, выбранную из группы куркума, корица, мускатный орех, гвоздика и гриб *Ganoderma lucidum* в концентрациях 10 % и 30 %, приобретают характерный цвет: от желто- до темно-коричневого – и имеют характерный запах и вкус добавки, ровную или шероховатую поверхность с включениями

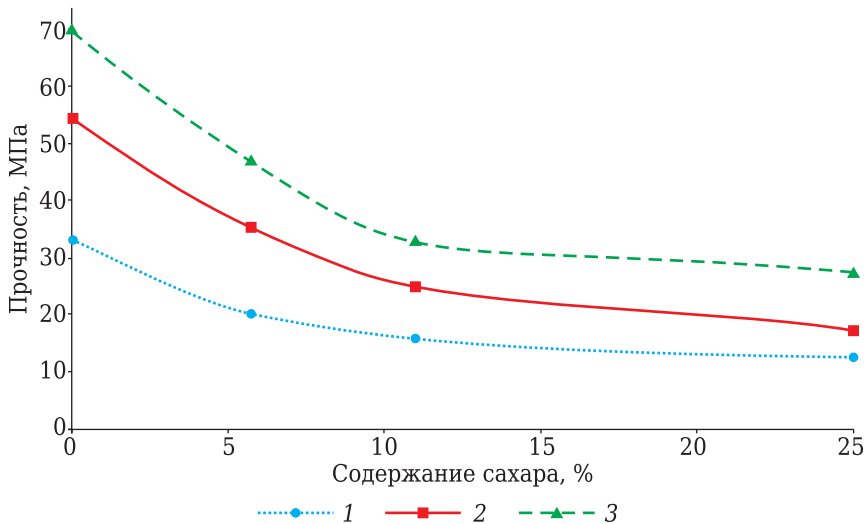


Рис. 2.85. Влияние концентрации сахара в пленках на основе смесей полисахаридов, содержащих: 1 – 100 %; 2 – 80 %; 3 – 60 % кукурузного крахмала, на значение их прочности при разрыве

твердых частиц. Пленки, при приготовлении которых были использованы композиции, содержащие добавки в виде водных экстрактов (зеленый, синий и ройбуш чай), а также масло корицы, имели соответственно коричневый, светло-коричневый, желто-серый, синий цвета, обладали слабым запахом. Значения прочности и удлинения экспериментальных пленок представлены в табл. 2.23.

Таблица 2.23

**Физико-механические свойства пленок  
на основе КК–АН с антимикробными добавками**

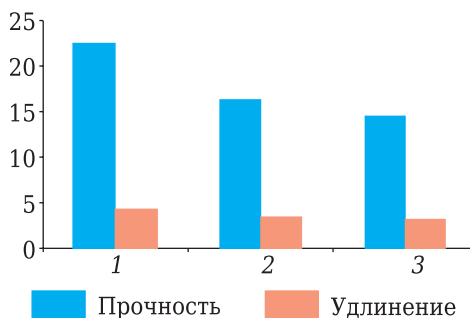
Добавка	Количество добавки, %	Толщина, мм	$F_{\max}$ , МПа	$\epsilon_{\max}$ , %	Влагосодержание, %
Без добавки	–	0,056	52,2	10,1	9,2
Корица	30	0,091	9,6	1,9	7,9
	10	0,075	14,6	2,3	11,1
Гвоздика	30	0,091	17,3	3,6	9,7
	10	0,067	18,0	2,4	9,5
Куркума	20	0,061	14,2	1,8	9,6
	10	0,078	12,3	2,2	8,9
Мускатный орех	30	0,057	20,1	2,0	8,7
	10	0,054	27,0	2,6	9,8
Имбирь	30	0,035	45,7	4,7	7,9
Зеленый чай	100	0,038	37,6	2,8	8,5
	30	0,033	40,0	3,4	9,1
Гриб <i>Ganoderma lucidum</i>	30	0,048	27,9	4,4	9,5
	10	0,038	40,0	4,9	11,4
Чай ройбуш	100	0,034	36,3	2,3	10,1
	30	0,037	42,9	5,1	8,6
Синий чай	100	0,037	45,3	5,3	8,4
Орегано	100	0,036	31,1	3,8	8,9

Как видно из табл. 2.23, максимальное значение удельной прочности имеет пленка с добавкой имбиря (45,7 МПа), чая ройбуш (42,9 МПа), а также пленка, приготовленная на экстракте синего чая как растворителе (45,3 МПа). Наименьшую прочность в этих условиях имеет пленка с добавкой 30 % корицы (9,6 МПа). Аналогичная зависимость наблюдается и для относительного удлинения: максимальное значение имеет пленка на синем чае (5,3 %) и на чае ройбуш (5,1 %). Минимальное удлинение характерно также для пленки с добавкой 30 % корицы (1,9 %). Таким образом, при увеличении концентрации добавки удельная прочность и относительное удлинение пленок падают.

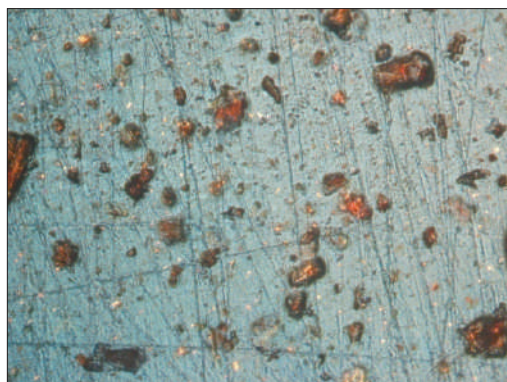
На примере пленок, содержащих в качестве добавки корицу, показано, что их механические характеристики зависят от агрегатного состояния вводимой добавки (рис. 2.86). В частности, наилучшие показатели имеет пленка с добавкой масла корицы, полученная по эмульсионному способу с ультразвуковым диспергированием дисперсной фазы.

Рис. 2.86. Прочность на разрыв и относительное удлинение пленок КК : АН, содержащих *Cinnamomum verum* (цейлонский коричник или корица):

1 – пленка с добавлением масла корицы; 2 – коричного спиртового экстракта; 3 – 10 % измельченной корицы



На рис. 2.87 приведены микрофотографии образцов пленки, содержащей ча-стицы измельченной корицы и пленки, полученной из формовочной композиции, в которую корица была добавлена в виде экстракта.



а



б

Рис. 2.87. Микрофотографии образцов пленки КК с АН:  
а – с добавлением 10 % измельченной корицы;  
б – полученной на коричном экстракте. Увеличение  $\times 126$

Как следует из рис. 2.88, пленка, приготовленная на чае ройбуш, пропускает пары воды в наибольшей степени, а пленка на зеленом чае – в наименьшей. Пленка без добавок имеет промежуточное значение влагопроницаемости, которую определяли в соответствии со стандартом ASTM E 96-95 [394]. Это можно объяснить тем, что добавки формируют более или менее плотную структуру относительно пленки без добавки.

В результате пленки имеют разный свободный объем для миграции молекул воды. Из рис. 2.89 следует, что для пленки с добавкой гвоздики и пленки без добавок значения влагопроницаемости через 30 ч практически выходят на плато, незначительные отклонения в данных связаны с флуктуациями значений влажности окружающей среды. В то же время для пленок с добавками мускатного ореха, имбиря и зеленого чая влагопроницаемость с течением времени изменяется в большей степени, а для пленок с добавками корицы, куркумы и чая ройбуш влагопроницаемость падает достаточно сильно. Для всех исследованных пленок, кроме пленки с добавкой имбиря, наблюдалось резкое уменьшение влагопроницаемости в первые 30 ч.



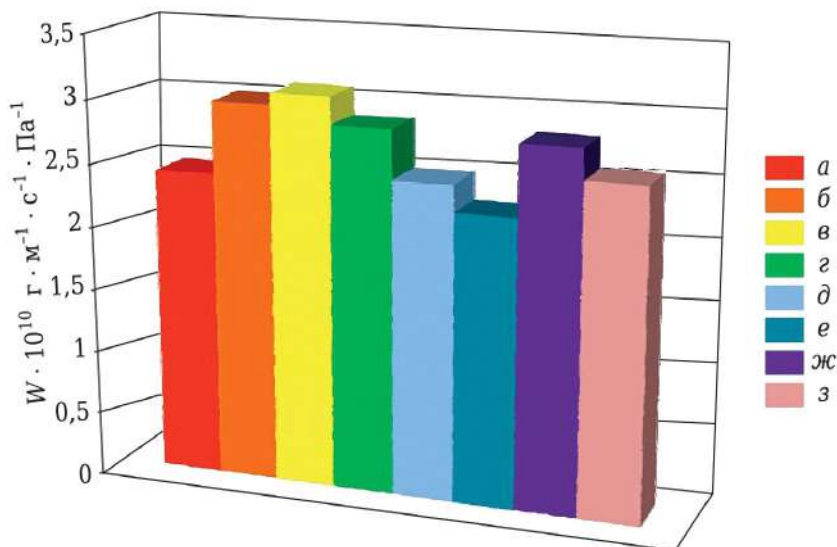


Рис. 2.88. Значения влагонепроницаемости для пленок КК с АН:  
 а – с добавкой имбиря; б – корицы; в – чая ройбуш; г – куркумы;  
 д – мускатного ореха; е – зеленого чая; жс – гвоздики; з – без добавок

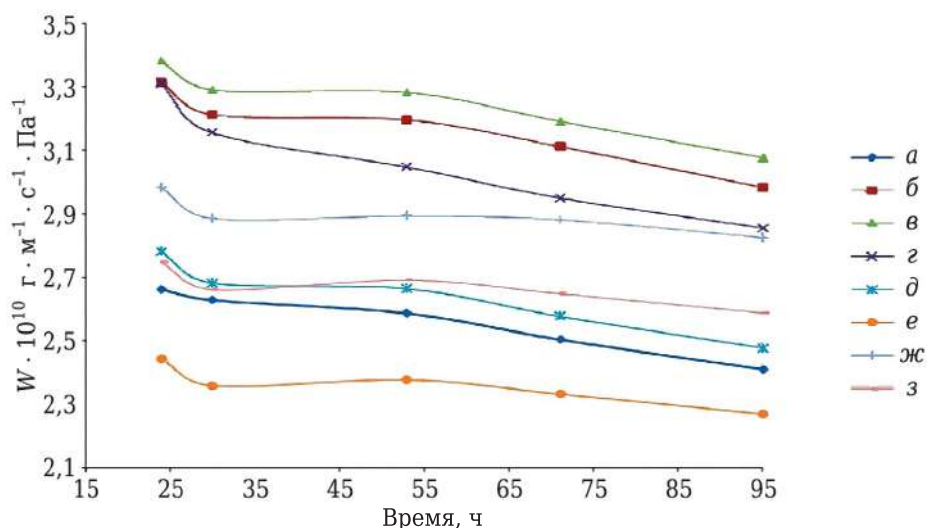


Рис. 2.89. Зависимость влагонепроницаемости от времени для пленок КК с АН:  
 а – с добавкой имбиря; б – корицы; в – чая ройбуш; г – куркумы;  
 д – мускатного ореха; е – зеленого чая; жс – гвоздики; з – без добавок

Введение в формовочные композиции на основе полисахаридов различных масел может быть направлено на получение съедобных пленок с антибактериальными свойствами или пленок, в которых можно не только хранить продукты, но и подвергать их тепловой обработке. В большинстве случаев добавки масел снижают прочностные характеристики пленок. Показано, что увеличение количества оливкового масла, добавленного к раствору смеси таких полисахаридов, как КК с АН, независимо от способа введения приводит к понижению прочности и удлинению пленок (рис. 2.90 и 2.91), которые определяли на анализаторе механических

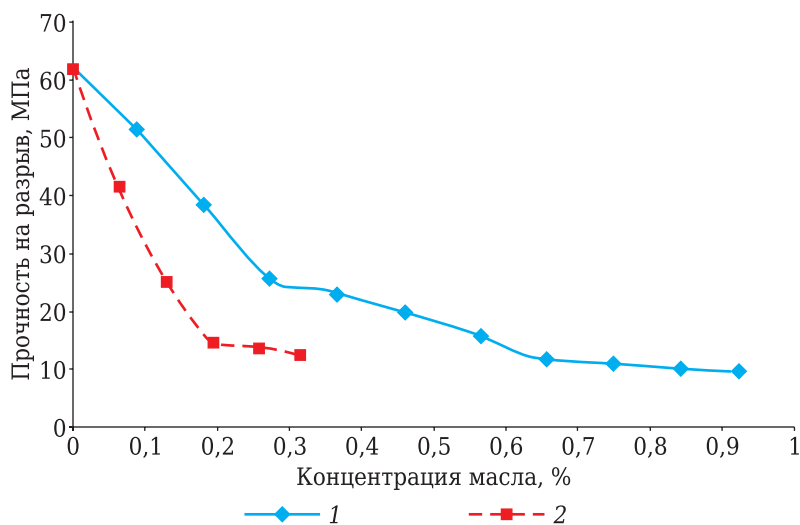


Рис. 2.90. Зависимость прочности на разрыв от количества оливкового масла в формовочной композиции КК : АН для пленок, полученных из прямой эмульсии (1) и множественной эмульсии (2)

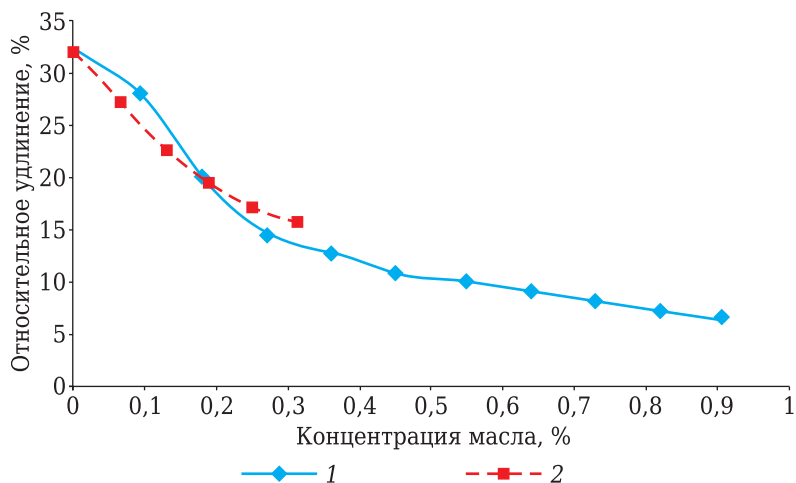


Рис. 2.91. Зависимость относительного удлинения от количества оливкового масла в формовочной композиции КК : АН для пленок, полученных из прямой эмульсии (1) и множественной эмульсии (2)

свойств пленок Zwick/Roell Z0.5. Причем более резкое падение прочности зафиксировано для пленок, полученных из множественных эмульсий, что может быть связано с более сложным фазовым составом множественной эмульсии по сравнению с обычной, обеспечивающим большую дефектность пленки. При этом пленки, полученные из множественных эмульсий, более эластичны.

Противомикробные свойства съедобных пленок обычно оценивают *in vitro*, используя различные типы микроорганизмов и методы тестирования, включающие метод диффузии в агар, основанный на способности антибактериальных веществ диффундировать из дисков пленки в гель агар-агара и вызывать задержку,

торможение или подавление роста тест-бактерий, и другие методы. Однако для оценки эффективности применения пленки или покрытия в качестве упаковки конкретного продукта необходимо оценивать развитие популяции микроорганизмов непосредственно на продукте. Например [395], болонская ветчина, упакованная в хитозановую пленку, содержащую 1 % масла орегано, при хранении при 10 °С в течение 5 сут адсорбировала 60 м. д. (ppm) масла орегано и продемонстрировала подавление роста *L. monocytogenes* и *E. coli* O157 : H7. При этом хитозановая пленка без добавки масла уменьшила количество бактерий на 1–3 порядка, а с добавкой масла – на 4 порядка для обеих бактерий.

В табл. 2.24 представлены некоторые новые данные, опубликованные в научной литературе [238] по применению антимикробных покрытий для упаковок рыбных и мясных продуктов.

Таблица 2.24

**Некоторые примеры антимикробных покрытий  
для мясных и рыбных продуктов**

Вид продукта	Продукт	Основной пленкообразующий компонент	Антимикробный агент
Рыбные продукты	Ломтики рыбы <i>Channa argus</i>	Хитозан и полиэтиленмин	Эфирное масло тимьяна
	Рыбные колбаски	Хитозан и желатин, полученный из рыбного сырья	Концентрат из креветок
	Филе форели	Хитозан	Лактопероксидаза
	Свежий индийский лосось	Желатин	Чеснок, лайм
	Филе дорады	Метилцеллюлоза	Эфирное масло тимьяна
	Свежее филе серебряного карпа	Метилцеллюлоза	Масло аниса
Мясные продукты	Приготовленные куриные грудки	Каппа-каррагинан и хитозан	Экстракт горчицы
	Сырые куриные грудки	Каппа-каррагинан и хитозан	Экстракт горчицы
	Свинина	Альгинат натрия	Тимьян и пропионовая кислота
		Крахмал с добавкой олеиновой кислоты	Молочная кислота, низин и аргенат лауриновой кислоты
		Хитозан	Масло гвоздики и/или этилендиаминтетраацетат
	Ветчина	Соевый белок	Лактопероксидаза
	Сосиски и ветчина	Альгинат натрия	Этанол
	Ростбиф	Хитозан	Молочная и леулиновая кислоты

Многочисленные исследования, направленные на повышение сохранности свежих фруктов и овощей, привели к тому, что сегодня имеется много предложений по антимикробным покрытиям, которые могут быть предложены для промышленного использования (табл. 2.25) [238].

Таблица 2.25

**Некоторые примеры антимикробных покрытий для фруктов и овощей**

Вид продукта	Продукт	Основной пленкообразующий компонент	Антимикробный агент
Фрукты	Дыня	Альгинат натрия, пектин, кальция лактат	Коричный альдегид
	Мускусная дыня	Хитозан и пектин	Коричный альдегид
	Хурма	Пектин, лимонная кислота и хлорид кальция	Низин
	Клубника	Пектин, пуллулан и хитозан	Бензоат натрия, сорбат калия
		Пектин и хлорид кальция	Эвгенол, цитраль, аскорбиновая кислота
	Малина	Пектин и хлорид кальция	Эвгенол, цитраль, аскорбиновая кислота
	Ананас	Альгинат натрия	Масло лимонника
	Голубика	Альгинат натрия	Карвакрол, коричный альдегид
Овощи	Перец	Хитозан	Масло лимонника
		Пуллулан	Спиртовой экстракт листьев гортензии
	Тыква	Крахмал	Карвакрол
		Зеин	Бензойная кислота
	Томаты черри	Зеин	Корица, масло горчицы, воск
	Свеженарезанная брокколи	Хитозан	Эфирные масла
	Зеленая фасоль	Модифицированный хитозан	Эфирное масло мандарина
	Руккола	Модифицированный хитозан	Эфирные масла лимона, мандарина, орегано или гвоздики

Как следует из табл. 2.24 и 2.25, для повышения антимикробной активности съедобной упаковки часто предлагаются не индивидуальные добавки, а их композиции. Так, например [238], для увеличения срока хранения свежупакованной брокколи предлагается введение в пленку хитозана маточной пыльцы, этанольного экстракта прополиса, экстракта сушеного граната и 7 эфирных масел

(чайного дерева, розмарина, гвоздики, лимона, орегано, календулы и алоэ вера). При проведении анализов *in vitro* масла чайного дерева и розмарина, а также прополис и пыльца продемонстрировали ингибирующее действие на популяцию *E. coli* и *L. monocytogenes*. Однако следует с осторожностью подходить к результатам тестов *in vitro*. В некоторых случаях они не подтверждаются при проведении анализов *in vivo*. Так, в частности, для масла розмарина популяция данных бактерий сократилась очень незначительно.

## 2.6. АНАЛИЗ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ РЫНКА СЪЕДОБНЫХ ПЛЕНОК И ПОКРЫТИЙ

По данным отчета «Global Flexible Packaging to 2022» агентства Smithers Pira [395], мировой рынок гибкой (flexible) упаковки в 2017 г. составил почти 230 млрд долл. США. В последующие годы прогнозируется, что его годовой рост 4,3 % и к 2022 г. он приблизится к 283 млрд долл. США. В то же время, по прогнозу «The Future of Bioplastics for Packaging to 2022» того же агентства [396], в период с 2017 по 2022 г. производство биопластиков для гибкой упаковки будет расти со скоростью 17 % в год и к 2022 г. их рынок будет оцениваться в 7,2 млрд долл. США. В 2017 г. их было произведено 1,06 млн т и объем рынка составил 3,4 млрд долл. США.

В структуре мирового рынка Европа является крупнейшим региональным рынком, который потребляет одну треть всей биопластиковой упаковки. Однако, несмотря на высокий уровень научных исследований и развития производственных мощностей, Европа в перспективе сможет обеспечить только 10 % от объема биопластиков, прогнозируемого к 2022 г. Это связано с тем, что основной объем производства в соответствии с прогнозом будет обеспечен производственными мощностями, которые запланировано построить в Таиланде, Индии и Китае. Таким образом, в 2022 г. три четверти объема биопластиков будут производиться в Азии.

Появление в последние годы на рынке биопластиков съедобной упаковки сегодня серьезно оценивается и принимается во внимание основными производителями и потребителями. В частности, по этому сегменту рынка делаются отдельные прогнозы [397]. Ожидается, что к 2023 г. объем рынка съедобной упаковки составит 1245,13 млн долл. США по сравнению с 715,34 млн в 2016 г. Это означает, что в год он в среднем будет расти на 8,2 %. Лидером по производству съедобной упаковки является Северная Америка. Специалисты связывают это в основном с ростом в данном регионе рынка кондитерских изделий. Европа также оценивается как крупный рынок в связи с развитым производством хлебобулочных и кондитерских изделий. В ближайшем будущем прогнозируется рост интереса к съедобной упаковке со стороны Китая.

Считается, что потребительский спрос на съедобную упаковку будет расти в связи с повышенным спросом на упакованные продукты питания, готовые к употреблению, повышенным вниманием к безопасности пищевых продуктов, новыми интересными предложениями по дозированию в съедобную упаковку не только сыпучих продуктов типа специй, каш быстрого приготовления, но и, например, детской зубной пасты, напитков, фармацевтических препаратов, ви-

таминов и т. п. Например, съедобные пленки, разработанные в Белорусском государственном университете, создатели предложили использовать для фасовки натурального меда по 5 г в каждой порции (рис. 2.92).



*Рис. 2.92. Мед в съедобной упаковке на основе картофельного крахмала*

Кроме того, съедобная упаковка предлагает нетрадиционное решение проблемы уменьшения количества бытовых отходов. Разумеется, процесс глобализации такого решения связан со многими трудностями. В их числе вопросы юридической легализации подобных продуктов, безопасности продукта, а также эстетические взгляды потребителей на такой продукт. При продвижении этого инновационного продукта на рынок следует иметь в виду, что, исходя из гигиенических соображений, съедобная упаковка ни в коем случае не сможет полностью заменить традиционную, хотя и сможет заметно уменьшить ее количество. Она должна быть первичной, внутренней упаковкой, которая позволит не только продлить срок хранения продуктов питания и за счет этого также уменьшить количество отходов, но и улучшить их органолептические свойства, комфортность потребления, а иногда и внешний вид. Как показывает практика последних десяти лет, все эти трудности решаемы, надо только признать перспективность идеи съедобной упаковки, целью которой является резкое уменьшение количества отходов. Недаром количество компаний, производящих или интересующихся съедобной упаковкой, постоянно растет. Ключевыми игроками на рынке съедобной упаковки сегодня являются компании Blu Wrap, Devroplc., JRF Technology LLC, MonoSol LLC, Safetraces Inc., Skipping Rocks Lab, Tate&Lyle Plc, TipaCorp, Watson Inc. и WikiCell Designs Inc.

В настоящее время рынок съедобных пленок Западной Европы еще не достиг американский, но активно начинает оживать. Недавно созданная британская компания BioFilm Holdings Limited [398] поставила на рынок быстрорастворимые пленки-полоски Listerine Pocket Paks, которые содержат освежители дыхания. Создатели считают этот продукт перспективным для внедрения таких ингредиентов, как витамин B12, мелатонин и т. д. Единственный недостаток, на который указывают конкуренты компании, – низкая доза активного веще-



ства: без потери прочности можно ввести только 30 мг на 100 мг. Однако можно использовать такие съедобные пленки для упаковки других высокоактивных лекарственных ингредиентов, тем более что в этом случае они не будут подвергаться действию пищеварительных ферментов желудочного сока, уменьшающих эффективность лекарства.

Однако компания JRF Technology LLC (США), производящая водорастворимые полимеры и пленки, уже заявила о том, что внедрение инновационных технологий в процесс производства съедобной пленки позволяет им произвести полосу весом 400 мг, содержащую 150 мг ингредиентов. Эта же компания в каталоге своих продуктов упоминает тонкие съедобные пленки, которые можно использовать для упаковки, например витаминов, весом до одного килограмма, используемых в хлебопекарной промышленности при изготовлении хлеба – весь пакет добавляется в тесто, что удобно и позволяет строго соблюдать дозировку витаминов. Потребительские приложения съедобной упаковки могут обеспечить небольшие порции кофе, порошка для приготовления горячего шоколада, овсянки, соусов и аналогичных продуктов: потребитель просто добавляет воду. Однако компания пока не возлагает больших надежд на экономическую выгодность и бум потребительского спроса для этого направления использования съедобных пленок.

Съедобные пленки японского производства в виде дисков по 200 штук в упаковке сегодня можно купить в крупнейшем интернет-магазине Amazon по цене 8,15 долл. США. К ним дополнительно предлагается устройство для сваривания пленки в домашних условиях. Эта компания также производит пакетики из съедобной пленки по 50 штук в упаковке с разными вкусами (виноградный, клубничный) по цене 6,99 долл. США за упаковку (рис. 2.93).

Инновационное решение для упаковки мясoproductов представила шотландская компания Devgo Plc., которая известна своими коллагеновыми оболочками для колбас и сосисок. В 2004 г. она демонстрировала на выставке съедобную белково-альгинатную сосисочную оболочку в виде бесшовного покрытия, которое формируется непосредственно на мясном фарше с последующей коагуляцией. Оригинальная установка для производства оболочки была разработана компанией Handmann в виде двух подающих шприцев и емкости для коагулирующих реагентов [399].



Рис. 2.93. Быстрорастворимые пленки-полоски Listerine Pocket Paks компании Bio Film Holdings Limited и съедобные пленки в виде дисков японской компании PIP Health

Прошло немногим более тридцати лет с тех пор, как появились первые обзоры по съедобным пленкам и покрытиям [135; 270]. За это время в зарубежных издательствах вышли солидные монографии [31; 32; 127; 209; 275], изобретателями разных стран защищены многочисленными патентами составы упаковочных композиций [400–431]. Предложенный на сегодня ассортимент съедобных упаковок на основе полисахаридов [402; 412; 421–425], белков [401–406; 408] или их смесей [411; 430; 431] достаточно разнообразен. Их основное предназначение заключается в продлении срока хранения пищевых продуктов за счет регулирования влаго- и газообмена, повышения микробиальной безопасности свежих и минимально обработанных фруктов и овощей путем введения бактерицидных, фунгицидных, антиоксидантных добавок, в сохранении и (или) добавлении запаха и аромата, например, чеснока [411], томатов [414], шоколада [415], кокоса [416], дыни [417], зеленого чая [418], в придании продуктам дополнительных вкусовых качеств, например вкуса кока-колы [419], а также улучшении внешнего вида. Перспективным направлением является инкорпорирование в съедобные пленки пробиотиков, лекарств, витаминов, минералов, наночастиц [420; 432]. Такие пленки, известные как тонкие полоски для перорального применения (thin oral strips), представляют несомненный интерес в качестве средства доставки этих необходимых ингредиентов в организм. Особенно это удобно для детей и животных, а также людей, которые не могут принимать таблетки. При этом создатели пленок-полосок работают не только над подбором компонентов формовочной композиции на основе полисахаридов (гидроксипропилметилцеллюлозы, гидроксипропилцеллюлозы, пуллулана, альгината натрия, пектина, карбоксиметилцеллюлозы и поливинилового спирта), но и физической формой пленки. Например, продувка через формовочный раствор инертного газа позволяет получить пленку в виде пчелиных сот. Такая конфигурация пленки улучшает ее растворимость.

Известные фармацевтические компании начали выпускать эту новую быстро-растворимую твердую лекарственную форму для многих лекарственных субстанций (табл. 2.26) [433].

Таблица 2.26

**Перечень представленных на рынке пленок, содержащих активный фармацевтический ингредиент (АФИ)**

Название продукта	Компания	АФИ	Использование
Orafilm	Apothecus	Бензоциан	Болеутоляющие
Chloraseptic relief strips	Zengen	Бензокаин	Местный анестетик, снятие боли
Triaminic	Novartis	Декстрометорфан	Простуда/аллергия
Theraflu	Novartis	Дифенилгидрамин	От кашля
Spiderman	Aquafilm	Витамин	Введение витаминов
Sudafed	Pfizer	Финилефрин	Назальное противозастойное средство
Listerine	Pfizer	Ментол	Освежитель полости рта
Orafilm	Apothecus	Бензокаин	Болеутоляющие
Benadryl	Pfizer	Дифенилгидрамин	Простуда и аллергия

К настоящему моменту съедобные полимерные пленки и покрытия уже стали инновационными продуктами. Они только вышли на рынок и поэтому представляют широкое поле деятельности. Компании, производящие съедобные пленки и покрытия, занимают ниши главным образом на внутренних рынках и пока даже не конкурируют друг с другом. Сегодня требуется объединение усилий как исследователей, так и производителей в области полимерной и пищевой химии, а также химической технологии.

Исследовательские работы в области съедобных пленок и покрытий необходимо резко расширять и разнообразить. Именно здесь можно ожидать значительных успехов и прорывных решений. До сих пор очень мало информации о химическом, микробиологическом и физиологическом воздействии компонентов съедобной упаковки на пищевые продукты, в частности на их пищевую ценность и безопасность для человека. Необходимо проведение систематических исследований по совмещению в растворе и твердой фазе нескольких полимеров, например полисахаридов и белков, по изучению их совместимости, фазового состояния и специфики взаимодействия. Имеющиеся в литературе данные по исследованию свойств формовочных растворов: установлению зависимости эффективной вязкости от состава композиций, режима деформирования, температуры, а также расчета реологических параметров – недостаточны. Исследования пленок должны быть направлены также на комплексную оценку совокупности показателей механических, термических, оптических свойств, влагопроницаемости, маслостойкости, антибактериальной активности по отношению к различным микроорганизмам и т. д.

В нашей республике есть отличный сырьевой источник для производства съедобной упаковки – это крахмал. Развитие научных исследований и прикладных разработок по производству съедобных пленок и покрытий на основе этого полимера, который хорошо совмещается с большинством других пищевых полимеров, является перспективным направлением для решения новых задач в национальной продовольственной программе Республики Беларусь. Научно-исследовательские разработки в области получения и изучения свойств съедобных полимерных пленок и покрытий в настоящее время проводятся в Белорусском государственном университете [19; 259; 434] и ОАО «Борисовский завод полимерной тары «Полимиз», где создана опытно-промышленная установка по получению съедобных пленок методом формования из раствора (рис. 2.94). На установке успешно апробирована разработанная в БГУ технология получения съедобных пленок на основе крахмала.

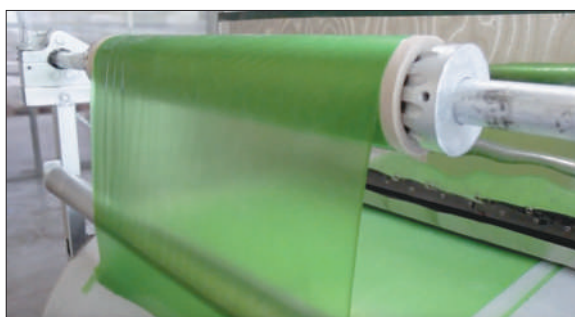
На рис. 2.95 представлены полученные в Научно-исследовательском институте физико-химических проблем БГУ водорастворимые композиционные пленки на основе крахмала, предложенные для упаковки приправ и специй для лапши быстрого приготовления. Кроме чисто крахмальных пленок, разработаны также съедобные пленки на основе композиций крахмала с другими полисахаридами и различными функциональными добавками, предложенные для упаковки приправ, специй, сладостей (рис. 2.96 и 2.97), жарки мяса и рыбы (рис. 2.98) [389]. Пленки обладают хорошими механическими свойствами, легко диспергируются в горячей или холодной воде, не изменяют вкуса упакованного в них продукта. В настоящее время продолжается поиск новых формовочных композиций, а также осуществляется мониторинг продуктов, съедобная упаковка которых придаст им новое качество и обеспечит повышенный потребительский спрос.



*а*



*б*



*в*

*Рис. 2.94. Установка по производству пленок  
(ОАО «Борисовский завод полимерной тары «Полимиз»):  
а – общий вид; б – фильера; в – намотка готовой пленки*



*Рис. 2.95. Приправы для лапши быстрого приготовления в упаковке из растворимой в горячей воде съедобной пленки на основе картофельного крахмала*

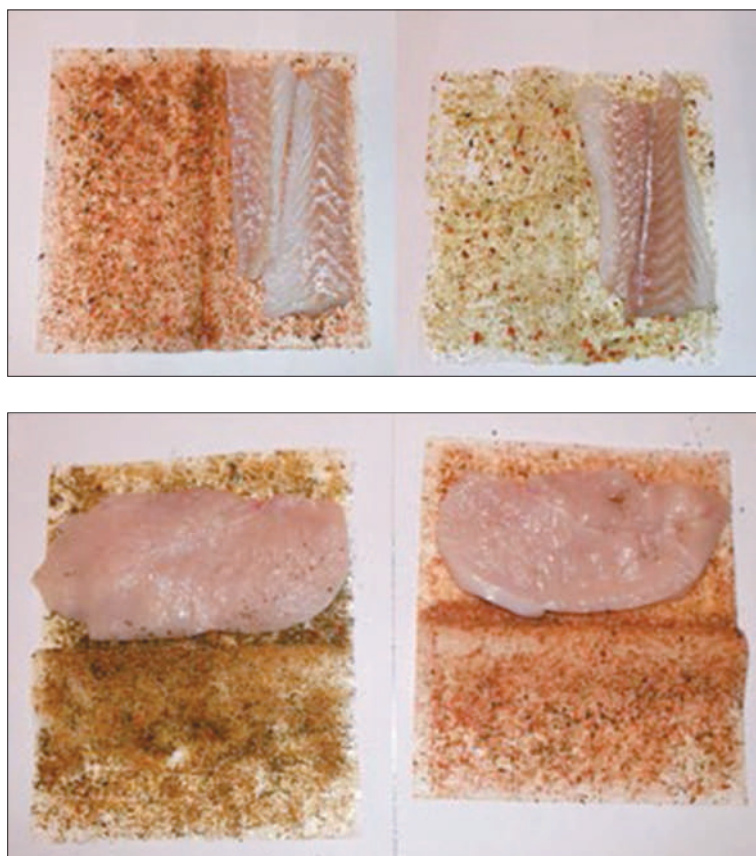




*Рис. 2.96. Конфеты в съедобной упаковке с добавлением пищевого красителя*



*Рис. 2.97. Капкейки в таргалетках из съедобной пленки*



*Рис. 2.98. Съедобная пленка со специями для жарки рыбы и мяса*

Это направление исследований новое для Республики Беларусь. Оно полностью соответствует современным тенденциям развития «зеленой» химии, призванной создавать продукты и технологии, безопасные для человека и окружающей среды, а следовательно, создает условия для реализации стратегии «зеленой» экономики в масштабах республики.

Особую актуальность ему придает и то, что 2018 г. станет переломным в борьбе Евросоюза с пластиковым мусором, поскольку Еврокомиссией активно обсуждаются меры, которые будут приняты для сокращения количества отходов пластиковых пакетов и стимулирования инновационных решений в области упаковки. Разработке этих мер способствовал, в частности, запрет Китая на импорт пакетов, подлежащих вторичной переработке. Меры будут предусматривать, с одной стороны, сокращение потребления пакетов, а с другой – новую упаковку, которая не будет создавать проблем с ее переработкой. Крупнейшая британская сеть супермаркетов Iceland (более 900 магазинов) уже заявила, что она первая в мире откажется от использования пластиковых пакетов.

Однако, переходя на полностью биоразлагаемые полимерные материалы, изготовленные из целлюлозы, ее производных, хитина, хитозана, поливинилового спирта и т. д., следует задать вопрос: а сможем ли мы себе это позволить? И не только потому, что они стоят дороже полиэтилена, а главным образом потому, что процессы их изготовления наносят огромный вред окружающей среде. Например, при изготовлении бумаги из древесины на первой стадии переработки (варке древесины) в атмосферу и сточные воды выделяется огромное количество соединений серы (оксиды серы – в воздух, неорганические сульфаты и лигносульфонаты – в воду), на второй стадии отделки (отбеливании) используются токсичные соединения хлора. При производстве целлофана (одного из лучших упаковочных материалов) в воздух выделяются сотни тысяч кубических метров трудноулавливаемых газов: сероводорода и сероуглерода, а в сточные воды – тонны сульфатов цинка и натрия. При изготовлении пленок из хитозана безвозвратно теряется огромное количество легколетучей уксусной кислоты, при синтезе поливинилового спирта применяется смертельно опасный метанол и т. д.

По этой причине сегодня можно утверждать, что организация производства съедобных пленок и покрытий – один из путей частичного решения проблемы пластикового мусора, который неизбежно приведет не только к сокращению количества бытовых отходов, но и повышению качества продуктов питания и комфорта их потребления.







## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Базунова М. В., Прочухан Ю. А. Способы утилизации отходов полимеров // Вестн. Башкир. ун-та. 2008. Т. 13, № 4. С. 875–885.
2. Environmentally degradable polymeric materials and plastics. Guidelines to standards and testing plastics / S. Humjinda [et al.] ; International Center for Science and High Technology. Trieste, 2007. 28 p.
3. Griffin G. J. L. Synthetic polymers and the living environment // Pure Appl. Chem. 1980. Vol. 52. P. 399–407.
4. Ghanbarzadeh B., Almasi H. Biodegradable Polymers // Biodegradation Life of science. 2013. Ch. 6. P. 142–185.
5. О нефтеносности гидротермальных систем, связанных с вулканизмом / Н. С. Бескровный [и др.] // Геология и геофизика. 1971. № 2. С. 3–13.
6. Костин А. Биопластики: перспективы в России // ПЛАСТИКС. 2015. № 3. С. 44–50.
7. Bioplastics Market – Global Industry Analysis, Size, Share, Growth, Trends and Forecast, 2012–2018 [Electronic resource] // Lucintel Management Consulting and Market Research Company. Dallas, Texas (USA), 2014. URL: <http://www.lucintel.com/bioplastic-market-2013-2014.aspx> (date of access: 22.08.2017).
8. Крутько Э. Т., Прокопчук Н. Р., Глоба А. И. Технология биоразлагаемых полимерных материалов. Минск : БГТУ, 2014. 105 с.
9. Тасекеев М. С., Еремеева Л. М. Производство биополимеров как один из путей решения проблем экологии и АПК. Аналитический обзор. Алматы : Нац. центр науч.-техн. информ., 2009. 191 с.
10. Oksman K., Fredrik-Selin J. Chapter 10. Plastics and composites from polylactid acid // Natural fibers, plastics and composites / ed. by F. T. Wallenberger and N. Weston. Kluwer Academic Publishers, 2004. P. 149–167.
11. Effects of ultraviolet light (315 nm), temperature and relative humidity on the degradation of polylactic acid plastic films / A. Copinet [et al.] // Chemosphere. 2004. Vol. 55, iss. 5. P. 763–773.

12. Гольдаде В. А. Технология полимерных композитов: тексты лекций. Гомель : Гомел. гос. ун-т им. Ф. Скорины, 2015.
13. Михайлин Ю. А. Конструкционные полимерные композиционные материалы. Изд. 2-е. СПб. : Науч. основы и технологии, 2013. 822 с.
14. Мэнсон Дж., Сперлинг Л. Полимерные смеси и композиты / пер. с англ. А. П. Коробко. М. : Химия, 1979. 440 с.
15. Полимерные смеси : в 2 т. / под ред. Д. Пола и С. Ньюмена ; пер. с англ. Ю. К. Годовского. М. : Мир, 1981. Т. 1.
16. Waste statistics [Electronic resource] // European Commission eurostat. 2014. URL: [http://epp.eurostat.ec.europa.eu/statistics\\_explained/index.php/Waste\\_statistics](http://epp.eurostat.ec.europa.eu/statistics_explained/index.php/Waste_statistics) (date of access: 19.04.2014).
17. Municipal Solid Waste Generation, Recycling, and Disposal in the United States: Facts and Figures for 2010 [Electronic resource] // United States Environmental Protection Agency. 2014. URL: [http://www.epa.gov/waste/nonhaz/municipal/pubs/msw\\_2010\\_rev\\_factsheet.pdf](http://www.epa.gov/waste/nonhaz/municipal/pubs/msw_2010_rev_factsheet.pdf) (date of access: 19.04.2014).
18. Охрана окружающей среды в Республике Беларусь [2005–2012] : стат. сб. / редкол.: В. И. Зиновский (председатель) [и др.]. Минск : Нац. стат. комитет Респ. Беларусь, 2013. 254 с.
19. Савицкая Т. А., Готина Е. А., По Хуо. Съедобные пленки и покрытия: помощь человека окружающей среде или новый продукт питания // Биология и химия. 2014. № 6. С. 3–9.
20. Все о пакетах, мусоре, экологии [Электронный ресурс]. URL: <http://meshki.ru/articles/zamenyat-li-bioplastiki-tradicionnie-polimeri.83.html> (дата обращения: 13.03.2017).
21. Лешина А. Пластики биологического происхождения // Химия и жизнь. 2012. № 9. С. 2–6.
22. Tharanathan R. Biodegradable films and coatings: past, present and future // Trends in Food Science and Technology. 2003. Vol. 13, iss. 3. P. 71–78.
23. Biodegradability of Selected Range of Polymers and Polymer Blends and standard methods for assessment of Biodegradation / R. Jayasekara [et al.] // J. Polym. Environ. 2005. Vol. 13, № 3. P. 231–251.
24. Greene J. Biodegradation of Compostable Plastics in Green Yard-Waste compost environment // J. Polym. Environ. 2007. Vol. 15, № 4. P. 269–273.
25. Requirements for packaging recoverable through composting and biodegradation : European Standard NF EN 13432. Введ. 01.02.2000. European committee for standardization, 2000. 28 с.
26. Рециклинг и утилизация тары и упаковки / А. С. Клинков [и др.] Тамбов : Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2010. 112 с.
27. Керницкий В. И., Жур И. А. Биополимеры – дополнение, а не альтернатива // Твердые бытовые отходы. 2015. № 1. С. 26–31.
28. Directive 94/62/ EC as regards reducing the consumption of lightweight plastic carrier bags [Electronic resource] // Directive (EU) 2015/720 of the European Parliament and of the council. 2015. URL: <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX:32015L0720> (date of access: 03.03.2016).
29. Фомин В. А., Гузеев В. В. Биодеструктурируемые полимеры: состояние и перспективы использования // Пластические массы. 2001. № 2. С. 42–46.
30. Гольдаде В. А. Современные тенденции развития полимерной пленочной упаковки // Полимерные материалы и технологии. 2015. Т. 1, № 1. С. 63–71.

31. *Han J. H.* A Review of Food Packaging Technologies and Innovations // *Innovations in Food Packaging* / ed. by J. H. Han. London : Academic Press, 2014. Ch. 1. P. 3–12.
32. *Pavlat A. E., Orts W.* Edible films and coatings: why, what and how? // *Edible Films and Coatings for Food Applications* ; ed. by M. E. Embuscado, K. C. Huber. New York : Springer, 2009. Ch. 1. P. 1–23.
33. EC ROADMAP Strategy on Plastics in Circular Economy [Electronic resource]. 2017. URL: [http://ec.europa.eu/smart-regulation/roadmaps/docs/plan\\_2016\\_39\\_plastic\\_strategy\\_en.pdf](http://ec.europa.eu/smart-regulation/roadmaps/docs/plan_2016_39_plastic_strategy_en.pdf) (date of access: 03.03.2016).
34. Properties of lotus seed starch – glycerin monostearin complexes formed by high pressure homogenization / B. Chen [et al.] // *Food Chemistry*. 2017. Vol. 226. P. 119–124.
35. *Wu A. C., Witt T., Gilbert R. G.* Characterization of methods for starch-based materials: state of the art and perspectives // *Aust. J. Chem.* 2013. № 66. P. 1550–1563.
36. *Starch. Chemistry and Technology.* 2<sup>nd</sup> ed. / ed. by R. Whistler, J. BeMiller, E. Paschall. London : Academic Press, 1984. 743 p.
37. Lintnerized Starches. Gel Filtration and Enzymatic Studies of Insoluble Residues from Prolonged Acid Treatment of Potato Starch / J. P. Robin [et al.] // *Cereal. Chem.* 1974. Vol. 51. P. 389–405.
38. *Суворова А. И., Тюкова И. С., Труфанова Е. И.* Биоразлагаемые полимерные материалы на основе крахмала // *Успехи химии*. 2000. Т. 69, № 5. С. 494–502.
39. *Menzel C.* Starch structures and their usefulness in the production of packaging materials. Doctoral thesis. Uppsala : Swedish University of Agricultural Sciences, 2014. 57 p.
40. *Ramesh M., Mitchell J., Harding S.* Amylose content of rice starch // *Starch*. 1999. Vol. 51. P. 311–313.
41. *Петюшев И. Н.* Основа переработки корнеклубнеплодов в Республике Беларусь – производство картофеляпродуктов и сахара // *Пищевая промышленность: наука и технологии*. 2015. № 1. С. 26–34.
42. *Stepto R.* Understanding the processing of thermoplastic starch // *Macromolecular Symposia*. 2006. Vol. 245–246. P. 571–577.
43. *Liu Z., Feng Y.* Effects of glycerine and glycerol monostearate on performance of thermoplastic starch // *J. Mater. Sci.* 2001. Vol. 36. P. 1809–1815.
44. *Роговин З. А.* Химия целлюлозы. М. : Химия, 1972. 520 с.
45. Cellulose: Fascinating Biopolymer and sustainable Raw Material / D. Klemm [et al.] // *Angewandte Chemie*. 2005. Vol. 44. P. 3358–3393.
46. Novel enzymes for the degradation of cellulose [Electronic resource] / S. J. Horn [et al.] // *Biotechnol. Biofuels*. 2012. Vol. 5, № 45. P. 1–12. URL: <https://biotechnologyforbiofuels.biomedcentral.com/articles/10.1186/1754-6834-5-45> (date of access: 06.11.2017).
47. *Delmer D. P.* Cellulose biosynthesis: exciting times for a difficult field of study // *Ann. Rev. Plant Physiol. Plant Mol. Biol.* 1999. Vol. 50. P. 245–276.
48. Enhancement of cellulose production by expression of sucrose synthase in *Acetobacter xylinum* / T. Nakai [et al.] // *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*. 1999. Vol. 96. P. 14–18.
49. Биосинтез целлюлозы: современный взгляд и концепции / В. В. Титок [и др.] // *Труды БГУ*. 2007. Т. 2, ч. 1. С. 54–64.

50. Visualization of cellulose synthases in Arabidopsis secondary cell walls / Y. Watanabe [et al.] // Science. 2015. Vol. 350, iss. 6257. P. 198–203.

51. *Акопова Т. А.* Твердофазный синтез, структура, свойства и перспективы применения материалов на основе полисахарида хитозана : автореф. дис. ... д-ра хим. наук : 02.00.06 / Ин-т синтез. полимер. материалов им. Н. С. Ениколопова РАН. М., 2013. 21 с.

52. Биоразлагаемые полимерные смеси и композиты из возобновляемых источников / под ред. Ю. Лонг. СПб. : Науч. основы и технологии, 2013. 464 с.

53. *Кербер М. Л., Виноградов В. М., Головкин Г. С.* Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология / под ред. А. А. Берлина. СПб. : Профессия, 2008. 560 с.

54. Структурно-механические свойства высоконаполненных полиолефиновых композиций / Н. З. Лин [и др.] // Успехи в химии и хим. технологии. 2014. Т. 28, № 3(152). С. 55–57.

55. *Полякова Е. А.* Биodeградируемые композиционные материалы на основе латексов синтетических (со)полимеров и крахмала : дис. ... канд. хим. наук : 02.00.06 / Яросл. гос. техн. ун-т. Ярославль, 2016. 147 с.

56. *Griffin G. J. L.* Starch polymer blends // Polym. Degrad. and Stability. 1994. № 45. P. 241–247.

57. *Во Тху Хоай Тху.* Модифицированные биоразлагаемые композиционные материалы на основе полиэтилена : автореф. дис. ... канд. техн. наук : 05.17.06 / МГУПБ. М., 2009. 23 с.

58. *Santayanon R.* Modification of cassava starch by using propionic anhydride and properties of the starch-blended polyester polyurethane // Carbohydrates Polymers. 2003. Vol. 51. P. 17–24.

59. *Otey F. H., Westhoff R. P., Russel C. R.* Biodegradable films from starch and ethylene-acrylic acid copolymer // Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 1977. Vol. 16, № 4. P. 305–308.

60. Biological degradation of plastics: a comprehensive review / A. A. Shah [et al.] // Biotechnol. Adv. 2008. Vol. 26. P. 246–265.

61. *Масталыгина Е. Е.* Структура, свойства и биоразлагаемость тройных полимерных композиций – полипропилен, полиэтилен низкой плотности и природные наполнители : дис. ... канд. хим. наук : 02.00.06 / Ин-т биохим. физики. М., 2015. 159 с.

62. Свойства нового биodeградируемого композиционного материала на основе акрилового сополимера и крахмала / Е. А. Полякова [и др.] // Пластические массы. 2015. № 7–8. С. 61–64.

63. *Azahari N., Othman N., Ismail H.* Biodegradation studies of Polyvinyl Alcohol/Corn starch blends films in solid and solution media // J. Phys. Sci. 2011. Vol. 22 (2). P. 15–31.

64. Comparative study on the films of poly(vinyl alcohol)/pea starch nanocrystals and poly(vinyl alcohol)/native pea starch / Y. Chen [et al.] // Carbohydrate Polymers. 2008. Vol. 73, № 1. P. 8–17.

65. Starch-based film for degradable agricultural mulch / F. N. Otey [et al.] // Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 1974. № 13 (1). P. 90–92.

66. Biodegradation of Polyvinyl alcohol-starch blend plastic film / T. Ishigaki [et al.] // World Journal of Microbiology and Biotechnology. 1999. Vol. 15. P. 321–327.

67. Зезин А. Б. Полимеры и окружающая среда // Соросов. образоват. журн. 2006. № 2. С. 57–64.
68. Degradable polymers: Principles and Application. 2<sup>nd</sup> ed. / ed. by G. Scott. Dordrecht : Kluwer Academic Publishers, 2002. 493 p.
69. Shape-selective zeolite catalysis for bioplastics production / M. Dusselier [et al.] // Science. 2015. Vol. 349, № 6243. P.78–80.
70. Shivam P. Recent development on biodegradable polymers and their future blends // Int. Res. J. of Sci. Techn. 2016. Vol. 4 (1). P. 17–26.
71. Mater-bi: Properties and biodegradability / C. Bastioli [et al.] // J. Environment. Polym. Degr. 1993. Vol. 1, № 3. P. 181–191.
72. Biodegradability and mechanical properties of poly( $\beta$ -hydroxybutyrate-co- $\beta$ -hydroxyvalerate)-starchblends / B. A. Ramsay [et al.] // Appl. Environ. Microbiol. 1993. Vol. 59. P. 1242–1246.
73. Lu D. R., Xiao C. M., Xu S. J. Starch-based completely biodegradable polymer materials // XPRESS Polymer Letters. 2009. Vol. 3, № 6. P. 366–375.
74. Структура, свойства и термическая деструкция биоразлагаемых смесей на основе целлюлозы и этилцеллюлозы с синтетическими полимерами / С. З. Роговина [и др.] // Химическая физика. 2012. Т. 31, № 6. С. 54–62.
75. Гриншпан Д. Д. Неводные растворители целлюлозы. Минск, 1991. 280 с.
76. Shan P., Pandey K. Development of packaging film using Microcrystalline Cellulose and Pro-oxidative additive using blown film technique // AnchorAcad. 2017. 57 p.
77. Ван И., Чжан У. Смеси и композиты на основе целлюлозы и природных полимеров // Биоразлагаемые полимерные смеси и композиты из возобновляемых источников : пер. с англ. / под ред. Ю. Лонг. СПб. : Науч. основы и технологии, 2013. С. 133–166.
78. Grinshpan D., Savitskaya T., Tsygankova N. G. Good real word examples of wood-based sustainable chemistry // Sustainable Chemistry and Pharmacy. 2017. Vol. 5. P. 1–13.
79. Формирование ориентационно-упорядоченных структур в волокнах и пленках смесей целлюлозы с хитозаном / Д. Д. Гриншпан [и др.] // Вес. НАН Беларусі. 2014. № 1. С. 96–100.
80. Словарь иностранных слов. Изд. 12-е. М. : Рус. яз. 1985. 608 с.
81. Kawai F. Break down of plastics and polymers by microorganisms // Biochem. Eng. 1995. Vol. 52. P. 151–194.
82. Haines J. R., Alexander M. Microbial Degradation of High-Molecular-Weight Alkanes // Appl. Microb. 1974. Vol. 28, № 6. P. 1084–1085.
83. Atlas R. M. Microbial Degradation of Petroleum Hydrocarbons: an Environmental Perspective // Microb. Rev. 1981. Vol. 45, № 1. P. 180–209.
84. Lucas N. E. Polymer biodegradation: mechanisms and estimation techniques // Chemosphere. 2008. Vol. 73. P. 429–442.
85. Кондратюк Т. А., Коваль Э. З., Рой А. А. Поражение микромицетами различных конструкционных материалов // Микробиол. журн. 1986. Т. 48, № 5. С. 57–60.
86. Лугаускас А. Ю., Левинскайте Л. И., Лушкайте Д. И. Поражение полимерных материалов микромицетами // Пластические массы. 1991. № 2. С. 24–28.

87. Видовой состав микроскопических грибов и ассоциации микроорганизмов на полимерных материалах / А. Ю. Лугаускас [и др.] // Актуальные вопросы биоповреждений. М. : Наука, 1983. С. 71–77.

88. *Tuomela M., Vikman M., Hatakka M.* Biodegradation of lignin in a compost environment: a review // *Bioresource Technol.* 2000. Vol. 72. P. 169–183.

89. Aerobic Biodegradation of Polymers in Solid-State Conditions: A Review of Environmental and Physicochemical Parameter Settings in Laboratory Simulation / S. Grima [et al.] // *J. Polymer Environ.* 2002. Vol. 8, № 4. P. 183–195.

90. Microbial degradation of plastic: a review / S. K. Kale [et al.] // *J. Biochem. Tech.* 2015. Vol. 6, № 1. P. 952–961.

91. *Кряжев Д. В.* Экологические основы диагностики процессов биодеструкции природных и синтетических полимерных материалов в условиях воздействия ряда абиотических факторов внешней среды : дис. ... д-ра биол. наук : 03.02.08 / Нижегород. гос. ун-т им. Н. И. Лобачевского. Н. Новгород, 2014. 303 с.

92. *Sivan A.* New perspectives in plastic biodegradation // *Current Opinion in biotechnology.* 2011. Vol. 22. P. 422–426.

93. *Pirt S. J.* Microbial degradation of synthetic polymers // *J. Chem. Tech. Biotechn.* 1980. Vol. 30. P. 176–179.

94. *Gu J. D.* Microbiological deterioration and degradation of synthetic polymeric materials: recent research advances // *Int. Biodeterioration and Biodegradation.* 2003. Vol. 52. P. 69–91.

95. Прикладная экобиотехнология : учеб. пособие : в 2 т. / редкол.: А. Е. Кузнецов [и др.]. Изд. 2-е. М. : Бином, 2012. Т. 1. 629 с.

96. *Prachayawarakorn J., Pomdage W.* Effect of carrageenan on properties of biodegradable thermoplastic cassava starch/low-density polyethylene composites reinforced by cotton fibers // *Materials and Design.* 2014. Vol. 61. P. 264–269.

97. *Легонькова О. А.* Биотехнология утилизации органических отходов путем создания гибридных композитов : дис. ... д-ра техн. наук : 03.00.23. М., 2014. 246 с.

98. Destruction of composite materials made of LDPE and lignocellulosic fillers / P. V. Pantyukhov [et al.] // *J. Balk. Tribol. Assoc.* 2013. Vol. 19, № 3. P. 467–475.

99. *Krishna Mohan S., Srivastava T.* Microbial deterioration and degradation of polymeric materials // *J. Biochem Tech.* 2010. Vol. 2, № 4. P. 210–215.

100. *Гумаргалиева К. З.* Деструкция полимеров в биологически активных и модельных средах. Клинические аспекты : автореф. дис. ... д-ра хим. наук : 02.00.06. М., 1997. 59 с.

101. *Gumargaliev K. Z., Zaikov G. E.* Biodeterioration of polymeric materials: generalized kinetic data // *Polym. Degrad. Stabil.* 1995. Vol. 48. P. 411–415.

102. *Weiland M., Daro A., David C.* Biodegradation of thermally oxidized polyethylene // *Polymer Degradation and Stability.* 1995. Vol. 48, № 2. P. 275–289.

103. *Cornell J. H., Kaplan A. M., Rogers M. R.* Biodegradation of photooxidized polyethylenes // *J. Appl Polym. Sci.* 1984. Vol. 29. P. 2581–2597.

104. *Leja K., Lewandovich G.* Biodegradation and biodegradable polymers a Review // *Polish Journal of Environ. Stud.* 2010. Vol. 19, № 2. P. 255–266.

105. *Vasile C., Seymour R. B.* Degradation and decomposition // *Handbook of polyolefines synthesis and properties.* New York : Marcel Dekker Inc. 1993. P. 479–509.

106. Natural polymers and composites // *Proceedings from 4th international symposium – ISNaPol 2002* / L. H. C. Mattoso [et al.]. Sao Carlos: Embrapa Agricultural Instrumentation, 2002. 507 p.



107. *Brink J., Vries R. P.* Fungal enzyme sets for plant polysaccharide degradation // *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 2011. Vol. 91. P. 1477–1492.

108. *Кряжев Д. В., Смирнов В. Ф.* Роль факторов климатического старения в оценке устойчивости полимерных материалов к действию микроскопических грибов // *Пластические массы.* 2010. № 6. С. 46–48.

109. *Rosa D., Lenz D. M.* Biocomposites: Influence of matrix nature and additives on the properties and biodegradation behaviour [Electronic resource] // Chapter 16 in «Biodegradation – Engineering and Technology» / ed. by R. Charny, F. Rosenkranz. INTECH: open access – 2013. Ch. 1. P. 1–23. URL: [https://www.intechopen.com/books/biodegradation\\_engineering\\_and\\_technology/biocomposites\\_influence\\_of\\_matrix\\_nature\\_and\\_additives\\_on\\_the\\_properties\\_and\\_biodegradation\\_behaviour](https://www.intechopen.com/books/biodegradation_engineering_and_technology/biocomposites_influence_of_matrix_nature_and_additives_on_the_properties_and_biodegradation_behaviour) (date of access: 03.03.2016).

110. Биоповреждения и защита синтетических полимерных материалов / Е. Л. Пехташева [и др.] // *Вестн. Казан. технол. ун-та.* 2012. Т. 15, № 10. С. 166–173.

111. *Carr M. E., Black L. T., Bagby M. O.* Continuous enzymatic liquefaction of Starch for Saccharification // *Biotechn. and Bioeng.* 1982. Vol. 34. P. 2441–2449.

112. *Adejumo A., Aderibigbe F., Owolabi R.* Relationship between amylose/ amylopectine content of maize starches // *Advances in Applied science research.* 2013. № 4(2). P. 315–319.

113. Mechanism of amylytic starch degradation / J. Hollo [et al.] // *Starch. Die Stärke.* 1973. Vol. 1, № 25. P. 1–12.

114. *Ulu A., Koytepe S., Ates B.* Synthesis and characterization of PMMA composites activated with starch for immobilization of L asparaginase // *J. Appl. Polym. Sci.* 2016. Vol. 133, № 19–43421. 11 p.

115. *Alonso A. M.* Cellulose degradation and biofilm formation in the developmental life cycle of the cellulytic actinomycete *Thermobifida fusca* / dissertation presented by A. M. Alonso, May 2007 doctor of philosophy Gradual school of the university of Massachusetts. 107 p.

116. Ферментативный гидролиз порошковых целлюлоз, полученных различными методами / М. А. Торлопов [и др.] // *Химия растит. сырья.* 2007. № 3. С. 69–76.

117. *Boswell J. G.* The biological decomposition of cellulose // *New Phytol.* 1941. Vol. 40, № 1. P. 20–33.

118. *Dimagorova M., Topakas E., Christakopoulos P.* Cellulose degradation by oxidative enzymes // *Computational Struct. Biotechnol. J.* 2012. Vol. 2, № 3. P. 1–6.

119. A mechanistic model of the enzymatic hydrolysis of cellulose / S. Levine [et al.] // *Biotechn. and bioengin.* 2010. Vol. 107, № 1. P. 37–42.

120. Cellulose Surface Degradation by a Lytic Polysaccharide Monooxygenase and Its Effect on Cellulase Hydrolytic Efficiency / M. Eibinger [et al.] // *J. Biol. Chem.* 2014. Vol. 289(52). P. 35929–35938.

121. *Заварзин Г. А.* Становление биосферы // *Вестн. Рос. акад. наук.* 2001. Т. 71, № 11. С. 988–1001.

122. *Hinestroza J., Netravalli A.* Cellulose based composites // *New Green Nanomaterials* / ed. by J. Hinestroza, A. Netravalli. Weinheim : Wiley VCH, 2014. 328 p.

123. *Gooday G. W.* Physiology of microbial degradation of chitin and chitosan // *Biodegradation.* 1990. Vol. 1. P. 177–190.

124. *Environmental Biodegradation Research Focus* / ed. by B. Y. Wang ; New York : Nova Science Publishers, Inc., 2007. 320 p.

125. Получение биodeградируемых материалов на основе блок- и привитых сополимеров хитозана и метакрилата / В. Ф. Смирнов [и др.] // Вестн. Нижегород. ун-та. № 5. С. 95–102.
126. Съедобная упаковка: состояние и перспективы / В. А. Кудрякова [и др.] // Упаковка и логистика. 2007. № 6. С. 24–25.
127. *Bourtoom T.* Edible films and coatings: characteristics and properties // International Food Research Journal. 2008. Vol. 15, iss. 3. P. 1–12.
128. Edible films and coatings: structures, active functions and trends in their use / V. Falguera [et al.] // Trends in Food Science and Technology. 2011. Vol. 22, iss. 6. P. 292–303.
129. *Janjarasskul T., Krochta J. M.* Edible Packaging Materials // Annual Review of Food Science and Technology. 2010. Vol. 1. P. 415–448.
130. *Bhattacharya T.* Techniques of preparing edible protein films: review // Asian Journal of Science and Technology. 2013. Vol. 1, iss. 7. P. 415–448.
131. *Monteiro H., Azeredo C.* Edible coatings // Advances in Fruit Processing Technologies / ed. by S. Rodrigues, F. Fernandes. Boca Raton : CRC Press, 2012. P. 345–356.
132. *Комаров С. М.* Мечты о съедобной упаковке // Химия и жизнь. 2014. № 9. С. 30–34.
133. *Melvin A., Lin S.* The Application of edible polymeric films and coatings in the food industry // Journal of Food Processing & Technology. 2013. Vol. 4. P. 115–116.
134. *Han J. H.* Edible films and coating: a review // Innovations in Food Packaging / ed. J. H. Han. Academic Press, 2014. Ch. 3. P. 214–257.
135. *Donhowe G., Fennema O.* Edible films and coatings: characteristics, formation, definitions, and testing methods // Edible Coatings and Films to Improve Food Quality / ed. by J. Krochta, E. Baldwin, M. Nisperos-Carriedo. Boca Raton : CRC Press, 1994. P. 1–23.
136. Hydrocolloids in Food Processing / ed. by T. Laaman. Oxford, UK : Wiley-Blackwell, 2010. 360 p.
137. Edible films from Polysaccharides / A. Dhanapal [et al.] // Food Science and Quality Management. 2012. Vol. 3. P. 9–18.
138. Edible films and coatings sources, properties and application / D. Suput [et al.] // Food and Feed Research. 2015. Vol. 42, iss. 1. P. 11–22.
139. Nanocomposite edible films from mango puree reinforced with cellulose nanofibers / H. Azaredo [et al.] // Journal Food Science. 2009. Vol. 74, iss. 5. P. 31–35.
140. Scientists create edible packaging films [Electronic resource] // Portal Embrapa. 2015. URL: <https://www.embrapa.br/en/busca-de-noticias/-/noticia/2411923/scientists-create-edible-packaging-films> (date of access: 03.03.2016).
141. *Касьянов Г. И.* Биоразрушаемая упаковка для пищевых продуктов // Наука. Техника. Технологии. 2015. № 3. С. 1–20.
142. *Rahman M. S.* Handbook of Food Preservation. 2<sup>nd</sup> ed. Boca Raton : CRC Press, 2007. 524 p.
143. Системы обеспечения качества и безопасности пищи : учеб. руководство по пищевой гигиене и системе критических контрольных точек при анализе опасного фактора / Продовольственная и сельскохозяйственная организация ООН (ФАО). Рим, 2003. 227 с.

144. Mechanical properties and water permeability of hydrolysed collagen-cocoa butter edible films plasticized with sucrose / A. L. Fadina [et al.] // Food Hydrocolloids. 2013. Vol. 30, № 2. P. 625–631.
145. Kester J., Fennema O. Edible films and Coating: a review // Food Technol. 1986. Vol. 48, iss. 12. P. 47–59.
146. Zhao Y. Application to commercial coating // Edible Coatings and Films to Improve Food Quality. 2<sup>nd</sup> ed. Boca Raton : CRC Press, 2012. P. 319–334.
147. Shit S. C., Shah P. M. Edible polymers: challenges and opportunities [Electronic resource] // J. Polymers. 2014. Vol. 2014. 13 p. URL: <https://www.hindawi.com/journals/jpol/2014/427259/> (date of access: 03.03.2016).
148. Drinking Coffee Just Got Sweeter with Lavazza's Edible Cookie Cup [Electronic resource] // The cultureist. 2012. URL: <http://www.thecultureist.com/2012/09/19/lavazza-edible-coffee-cup-cookie/> (date of access: 03.03.2016).
149. Improved process for preserving meat, fowls, fish etc. : U. S. patent 90 944 / C. Havard, M. X. Harmony ; publ. date: 1869.
150. Labuza T. P., Contreras-Medellin R. Prediction of moisture protection requirements for foods // Cereal Foods World. 1981. Vol. 26, № 7. P. 335–340.
151. Biquet B., Guilbert S. Relative diffusivities of water in model intermediate moisture foods // LWT – Food Science and Technology. 1986. Vol. 19. P. 208–214.
152. Съедобная упаковка [Электронный ресурс] // Newchemistry.ru – Новые химические технологии : аналит. портал хим. промышленности. URL: [http://www.newchemistry.ru/letter.php?n\\_id=1646](http://www.newchemistry.ru/letter.php?n_id=1646) (дата обращения: 02.03.2016).
153. MonoSol: Dissolvable film for food ingredients [Electronic resource] // Packaging world. 2014. URL: <http://www.packworld.com/company/monosol-llc/products> (date of access: 03.03.2016).
154. Brazilian Fast-Food Chain Cuts Waste By Serving Up Burgers Wrapped In Edible Paper [Electronic resource] // Inhabitat. 2014. URL: <http://inhabitat.com/brazilian-fast-food-chain-cuts-waste-by-serving-up-burgers-wrapped-in-edible-paper> (date of access: 03.03.2016).
155. Land Rover дает свой справочник на съедение [Электронный ресурс] // Adver Tology. 2012. URL: <http://www.advertology.ru/article104740.htm> (дата обращения: 03.03.2016).
156. Водорастворимая биodeградируемая съедобная упаковочная пленка : пат. 2525926 РФ / А. В. Пленкин [и др.] ; дата публ.: 2014.
157. McHugh T. New, Incredible Edible Packaging Films! [Electronic resource] / Food Technical Source. 2014. URL: <http://www.foodtechsource.com/emag/015/trend.htm> (date of access: 03.03.2016).
158. WikiPearl [Electronic resource] // WikiFoods. 2014. URL: <http://www.wikipearl.com> (date of access: 03.03.2016).
159. Students Design Edible «Ooho» Water Bottle [Electronic resource] // Inhabitat. 2014. URL: <http://inhabitat.com/london-students-design-the-edible-ooho-water-bottle-that-you-can-cook-up-in-your-own-kitchen> (date of access: 03.03.2016).
160. Кузнецова Л. С., Михеева Н. В. Съедобная упаковка в мясных технологиях // Мясные технологии. 2007, № 12. С. 4–8.
161. Кодекс Алиментариус. Пищевые добавки и контаминанты. М. : Весь мир, 2007. 534 с.

162. *Garti N., Reichman D.* Hydrocolloids as food emulsifiers and stabilizers // Food Structure. 1993. Vol. 12. P. 411–426.

163. *Kontominas M.* Bioactive Food Packaging // Lancaster : DEStech Publications, Inc. 2015. P. 381–385.

164. Effects of controlled storage on thermal. Mechanical and barrier properties of plasticized films from different starch sources / S. Mali [et al.] // J. Food Eng. 2006. Vol. 75, № 4. P. 453–460.

165. Characterization of Starch and Composite Edible Films and Coatings / M. A. García [et al.] // Edible Films and Coatings for Food Applications / ed. by M. E. Embuscado, K. C. Huber. New York : Springer, 2009. № 6. P. 169–209.

166. Effects of plastisizers on the properties of oat starch films / M. C. Galdeano [et al.] // Mater. Sci. Eng. : C. 2009. Vol. 29. P. 532–538.

167. *Arvanitoyannis I. S., Psomiadou E., Nakayama A.* Edible films made of sodium caseinate, starches, sugars or glycerol. Part 1 // Carbohydr. Polym. 1996. Vol. 31. P. 179–192.

168. *Arvanitoyannis I. S.* Totally and partially biodegradable polymer blends based on natural and synthetic macromolecules preparation, physical properties and potential as food packaging materials // JMS Rev. Macromol. Chem. Phys. 1999. Vol. 39, № 2. P. 265–271.

169. *Laohakumjit N., Noomhorm A.* Effect of plasticizers on Mechanical and Barrier Properties of rice starch films // Starch. 2004. Vol. 56, № 8. P. 348–356.

170. Thermoplastic starches: properties, challenges and prospects / A. M. Nafchi [et al.] // Starch. 2013. Vol. 65. P. 61–72.

171. *Halley P., Avérous L.* Starch polymers. From genetic engineering to green applications // Burlington. Elsevire. 2014. 485 p.

172. *Ortega-Toto R., Jimenez A., Chiralt A.* Effect of the incorporation of surfactants on the physical properties of corn starch films // Food Hydrocolloids. 2014. Vol. 38. P. 66–75.

173. *Любешкина Е. Г.* Полимерные материалы для упаковки пищевых продуктов: требования и принципы выбора // Полимерные материалы. 2009. № 4. С. 4–10.

174. Effect of MW and concentration of chitosan on antibacteric activity of Escherichia coli / N. Liu [et al.] // Carbohydrate Polymers. 2006. Vol. 64. P. 60–65.

175. In Industrial Gums: Polysaccharides and Their Derivatives. 3rd ed. / J. Clare, K. Algin ; ed. by R. L. Whistler, J. N. BeMiller. Academic. Press, Inc., 1993. P. 105–145.

176. *Rhim J. W.* Physical and mechanical properties of water resistant sodium alginate // LWT – Food Sci. Techn. 2004. Vol. 32, № 3. P. 323–330.

177. *Никулина М. А., Нугманов А. Х., Титова Л. М.* Технология создания водорастворимой биodeградируемой упаковочной пленки // Исслед. техн. наук : электрон. науч. журн. 2012. Вып. 4 (6). С. 3–5.

178. Functional properties of edible agar-based and starch-based films for food quality preservation / D. Phan [et al.] // J. Agr. Food Chem. 2005. Vol. 53, № 4. P. 973–981.

179. *Sousa A. M., Goncalves M.* Strategies to improve the mechanical strength and water resistance of agar films for food packaging applications // Carbohydrate Polymers. 2015. Vol. 132. P. 196–204.

180. *Greener I. K., Fennema O.* Evaluation of edible, bilayer films for use as moisture barrier for food // J. Food Sci. 1989. Vol. 54, № 6. P. 1400–1406.

181. *Kester J. J., Fennema O.* Edible films of lipids and cellulose esters: barrier properties to moisture transmission and structural evaluation // *J. Food Sci.* 1989. Vol. 54, № 6. P. 1383–1389.
182. Permeability and Mechanical Properties of Cellulose-based Edible films / *H. J. Park [et al.]* // *J. Food Sci.* 1993. Vol. 58, № 6. P. 1361–1364.
183. Каррагинаны в пищевой промышленности / *И. В. Сорокумов [и др.]* // *Рыбная промышленность.* 2005. № 2. С. 34–35.
184. Development and characterization of edible films from mixtures of k-carrageenan, i-carrageenan and alginate / *G. Paula [et al.]* // *Food Hydrocolloids.* 2015. Vol. 47. P. 140–145.
185. *Thakur B., Singh R., Handa A.* Chemistry and uses of pectin – A review // *Critical Reviews in Food Sci. and Nutrition.* 1997. Vol. 37, № 1. P. 43–47.
186. Edible film products and methods of making same : U. S. patent 20040096569 A1 / *D. Barkalow* ; publ. date: 2004.
187. *Ягофаров Д. Ш., Канарский А. В., Сидоров Ю. Д.* Исследование морфологических свойств картофельного крахмала // *Вестн. Казан. технол. ун-та.* 2011. № 4. С. 193–201.
188. *Jane J.* Current understanding on starch granule structure // *J. Appl. Glycosci.* 2006. Vol. 53, № 3. P. 205–213.
189. *Gallant D. J., Bouchet B., Baldwin P. M.* Microscopy of starch: evidence of a new level of granule organization // *Carbohydrate polymers.* 1997. Vol. 32. P. 177–191.
190. *Yu L., Christie G.* Microstructure and mechanical properties of orientated thermoplastic starches // *J. Mater.* 2005. Vol. 40. P. 111–116.
191. Starch Plastic Packaging and Agriculture Applications [Electronic Resource] / *G. M. Glenn [et al.]* USDA-ARS / UNL Faculty, 2014. URL: <http://digitalcommons.unl.edu/usdaarsfacpub/1459> (date of access: 15.08.2017).
192. *Shiotsubo T.* Starch gelatinization at different temperatures as measured by enzymic digestion method // *Agric. Biol. Chem.* 1983. Vol. 47, № 11. P. 2421–2425.
193. *Ottenhof M. A., Farhat I.* Starch Retrogradation // *Biotechnol. Genetic Eng. Reviews.* 2004. Vol. 21. P. 215–228.
194. The principles of starch gelatinization and retrogradation / *M. Tako [et al.]* // *Food and Nutrition Science.* 2014. № 5. P. 280–291.
195. The roles of amylose and amylopectin in the gelation and retrogradation of starch / *M. Miles [et al.]* // *Carbohydrate Research.* 1985. Vol. 135, № 2. P. 271–281.
196. Качество и безопасность пищевых продуктов / *З. В. Ловкис [и др.]*. Минск : ИВЦ Минфина, 2010. 398 с.
197. *Федосеева Е. Н., Смирнова Л. А., Федосеев В. Б.* Вязкостные свойства растворов хитозана и его реакционная способность // *Вестн. Нижегород. ун-та.* 2008. № 4. С. 56–64.
198. Гидродинамические и конформационные параметры хитозана / *Л. А. Беркович [и др.]* // *Высокомолекуляр. соединения.* 1980. Т. 22, № 8. С. 1834–1841.
199. Матрицы на основе нановолокон хитозана для клеточных технологий / *А. Ю. Хоменко [и др.]* // *Рос. нанотехнологии.* 2013. Т. 8, № 9–10. С. 41–45.
200. Свойства уксуснокислотных спиртосодержащих растворов хитозана / *С. А. Успенский [и др.]* // *Хим. волокна.* 2010. № 2. С. 11–14.

201. Причины нестабильности вязкостных свойств уксуснокислых растворов хитозана / А. В. Миронов [и др.] // Высокомолекуляр. соединения. 2007. Т. 49(Б), № 1. С. 136–138.

202. Колсанова Е. В., Орозалиев Э. Э., Шиповская А. Б. Вискозиметрические свойства растворов хитозана в уксусной кислоте и натрий-ацетатном буфере // Изв. Саратов. ун-та. Сер.: Химия. Биология. Экология. 2011. Т. 11, вып. 2. С. 26–31.

203. Исследование реологических свойств разбавленных и умеренно-концентрированных растворов хитозана / А. М. Скляр [и др.] // Высокомолекуляр. соединения. 1981. Т. 23(А), № 6. С. 1396–1403.

204. Structure of faba bean, black bean and pinto bean starches at different levels of granule organization and their physicochemical properties / P. Ambigaipalan [et al.] // Food Research International. 2011. № 44(9). С. 2962–2974.

205. Morphological, thermal and rheological properties of starch from different botanical sources / N. Singh [et al.] // Food Chemistry. 2003. Vol. 81. P. 219–231.

206. Alkcazar-Alay S. C., Meireles M. A. A. Physicochemical properties, modifications and applications of starches from different botanical sources // Food Science and Technology. 2015. Vol. 35, № 2. P. 215–236.

207. The effect of rice variety and starch isolation method on the pasting and rheological properties of rice starch pastes / F. Zhong [et al.] // Food Hydrocolloids. 2009. Vol. 23. P. 406–414.

208. Physical and bioactive properties of corn starch buttermilk edible films / O. Moreno [et al.] // J. Food Eng. 2014. Vol. 141. P. 27–36.

209. Rheological properties of casting solutions for Edible films production / H. Po, T. Savitskaya [et al.] // Open Journal of Fluid Dynamics. 2015. Vol. 5, № 1. P. 58–67.

210. Kasehagen L. J., Macosko C. W. Nonlinear Shear and Extensional Rheology of Long-Chain Randomly Branched Polybutadiene // Journal of Rheology. 1998. Vol. 42, № 9. P. 1303–1327.

211. Липатов Ю. С. Коллоидная химия полимеров. Киев : Навук. думка, 1984. 344 с.

212. Папков С. П. Физико-химические основы переработки растворов полимеров. М. : Химия, 1971. 361 с.

213. Bicomponent solutions of food polysaccharide and edible film on their basis / P. Huo, T. Savitskaya [et al.] // Food and Nutrition Sciences. 2015. Vol. 6. P. 1571–1582.

214. Starch-methylcellulose-based edible films: rheological properties of film-forming solutions / D. Peressini [et al.] // Journal of Food engineering. 2003. Vol. 59. P. 25–32.

215. Structural properties of films and rheology of film-forming solutions based on chitosan and chitosan-starch blends enriched with murta leaf extract / A. Silva-Weiss [et al.] // Food Hydrocolloids. 2013. Vol. 31. P. 458–466.

216. Воюцкий С. С. Курс коллоидной химии. М. : Химия, 1975. 513 с.

217. Матвеев В. Н., Курсанов В. А. Вязкость и структура дисперсных систем // Вестн. Моск. ун-та. 2011. Т. 52, № 4. С. 243–276.

218. Tavassoli-Kafrani E., Shekarchizadeh H., Masaudpour-Behabadi M. Development of edible films and coatings from alginates and carrageenans // Carbohydr. Polym. 2016. Vol. 137. P. 360–374.



219. *Perone N.* Role of constituents on structure and properties of polysaccharides proteins edible films : автореф. дис. ... канд. хим. наук / Неаполит. исслед. ун-т им. Фридриха II, 2011.
220. Автоматизированная система нанесения тонких полимерных пленок / В. П. Бессмельцев [и др.] // Автометрия. 2003. Т. 39, № 2. С. 48–56.
221. Preparation of casein films by a modified wet spinning process / A. Frinnault [et al.] // Journal of Food Science. 1997. Vol. 62, № 4. P. 744–747.
222. Scale-up of the production of cassava starch based films using tape-casting / J. Oliveira de Moraes [et al.] // J. Food Eng. 2013. Vol. 119. P. 800–808.
223. *Dangaran K., Tomasula P. M., Qi P.* Structure and Function of Protein-Based Edible Films and Coatings // Edible Films and Coatings for Food Applications / ed. by M. E. Embuscado, K. C. Huber. New York : Springer, 2009. Ch. 2. P. 25–52.
224. Food Hydrocolloid Edible Films and Coatings / O. Skurtys [et al.]. New York : Nova Sci. Publ., Inc., 2011. 66 p.
225. *Wittaya T.* Protein-based films: characteristics and improvement of properties // Structure and Function of Food Engineering / ed. by A. A. Eissa. In Tech, 2012. Ch. 3. P. 414.
226. From material science to avant-garde cuisine. The art of shaping liquids into spheres / H. Fu [et al.] // J. Phys. Chem. B. 2014. Vol. 118, iss. 40. P. 11747–11756.
227. *Ferran A.* Modern Gastronomy: A to Z: a scientific and gastronomic lexicon. Boca Raton : CRC Press, 2010. 247 p.
228. Spherification/reverse spherification automated and integrated system and method : U. S. patent 20130251862 A1 / M. P. Short [et al.] ; publ. date: 2013.
229. *Kaya S., Kaya A.* Microwave drying effect on properties of whey protein isolate edible films // J. Food Engineering. 2000. Vol. 43, iss. 2. P. 91–96.
230. *De Kruif C. G., Tuiner R.* Polysaccharides Protein Interaction // Food Hydrocolloids. 2001. Vol. 15, № 4–6. P. 555–563.
231. Layer-by-layer electrostatic deposition of edible coating on fresh cut melon model: anticipated and unexpected effects of alginate-chitosan combination / E. Poverenov [et al.] // Food Bioprocess Technol. 2014. Vol. 7. P. 1424–1432.
232. *McHugh T. H.* Effect of macromolecular interaction on the permeability of composite edible films // Macromolecular Interactions in Food Technology. 11 chapter: ACS Symposium Series. 1996. Vol. 650. P. 134–144.
233. *Kamper S. L., Fennema O.* Water vapor permeability of an edible, fatty acid, bilayer film // Journal of Food Science. 1984. Vol. 49, iss. 6. P. 1482–1485.
234. *Kamper S. L., Fennema O.* Use of Edible film to maintain water vapor gradients in Foods // J. Food Sci. 1985. Vol. 50, iss. 2. P. 382–384.
235. *Shen Z., Kamdem D. P.* Development and characterization of biodegradable chitosan films containing two essential oils // Int. J. Biol. Macromol. 2015. Vol. 74. P. 289–296.
236. Fatty acid effect on tensile strength, elongation, and water vapor permeability of laminated edible films / J. W. Park [et al.] // J. Food Sci. 1994. Vol. 59, № 4. P. 914–919.
237. *Debeaufort F., Voilley A.* Lipid-Based Edible Films and Coatings // Edible film and coating for food applications / ed. by M. E. Embuscado, K. C. Huber. New York : Springer, 2009. P. 135–168.
238. *Valdes A. E.* State of the art of antimicrobial edible coatings for food packaging applications // Coatings. 2017. Vol. 7, № 56. P. 1–23.

239. *Duen J., Zhao Y.* Edible coatings and films and their application on frozen foods // Handbook of Frozen Food Processing and Packaging / ed. by De-Wen Sun. Boca Raton : CRS Press, 2011. P. 875–892.

240. Produce coating : U. S. patent 3.669.691 / C. F. Delong, T. H. Shepherd ; publ. date: 1972.

241. Биоразлагаемые упаковочные материалы на основе полисахаридов (крахмала) / С. П. Рыбкина [и др.] // Пластические массы. 2012. № 2. С. 61–64.

242. *Belyamane I., Prochazka F., Assezat G.* Production and characterization of sodium caseinate edible films made by blown-film extrusion // J. Food Eng. 2014. Vol. 121. P. 39–47.

243. Biodegradable films made from raw and acetelated cassava starch / F. Laro-tonda [et al.] // Brazilian Archive of Biology and Technology. 2004. Vol. 47, № 3. P. 477–484.

244. Preparation and Properties of dialdehyde carboxymethyl cellulose crosslinked gelatine edible films / C. Mu [et al.] // Food Hydrocolloids. 2012. Vol. 27, № 1. P. 22–27.

245. Edible films from essential-oil-loaded nanoemulsions: physicochemical characterization and antimicrobial properties / A. Acevedo-Fani [et al.] // Food Hydrocolloids. 2015. № 47. P. 168–177.

246. Preparation of ibuprofen-loaded chitosan films for oral mucosal drug delivery using supercritical solution impregnation / C. Tang [et al.] // International Journal of Pharmaceutics. 2014. Vol. 473. P. 434–441.

247. *Quintero-Salazar B., Ponce-Alquieira E.* Methods for application of edible films and coatings // Handbook of Food Products Manufacturing / ed. by Y. H. Hui. New Jersey : John Willey and Sons, Inc., 2007. P. 806–814.

248. *Rossmann J.* Commercial Manufacture of Edible films // Innovations in Food Packaging / ed. by J. H. Han. London : Academic Press, 2014. Ch. 13. P. 367–391.

249. Mechanical and barrier properties of hydroxyl propyl methyl cellulose edible polymer film with plastisizer combination / A. Mahadevaiah [et al.] // J. Food Processing and Preservation. 2016. Vol. 41, № 4. P. 1–10.

250. Film Technology [Electronic resource] // Watson Inc. website. URL: <http://www.watson-inc.com/research-development/people/film-technology/> (date of access: 02.03.2016).

251. *Hong S., Krochta J. M.* Oxygen barrier performance of whey protein coated plastic films as affected by temperature, relative humidity, base film and protein type // J. Food Eng. 2006. Vol. 77. P. 739–745.

252. *Debeaufort F., Quezada-Gallo J.-A., Voilley A.* Edible films and coatings: Tomorrow's packagings: a review // Critical Reviews in Food Science. 1998. Vol. 38, № 4. P. 299–313.

253. *Guilbert S., Cuq G., Gontard N.* Recent innovation in edible and/or biodegradable packaging materials // Food Additives and Contaminants. 1997. Vol. 14, № 6–7. P. 741–751.

254. Edible coating for Food Preservation Advanced Coatings and Surface Technology [Electronic Resource] // Frost and Sullivan. URL: <http://www.frost.com/sublib/display-report.do?id=D749-00-1F-00-00> (date of access: 02.03.2016).

255. *Zhong Q., Xia W.* Physicochemical properties of Edible and Preservative films from chitosan/cassava starch/gelatin blend plastisized with glycerol // Food Techn. Biotechn. 2008. Vol. 46, № 3. P. 262–269.

256. *Elsabee M. Z., Abdou E. S.* Chitosan based edible films and coatings: a review // *Materials Sci. Eng.* 2013. Vol. 33. P. 1819–1841.
257. Chitosan-gelatin composites and bi-layer films with potential antimicrobial activity / *M. Pereda [et al.]* // *Food hydrocolloids*. 2011. Vol. 25, № 5. P. 1372–1381.
258. *Galus K., Kadzinska J.* Food applications of emulsion-based edible films and coatings // *Trends in Food Science and Technology*. 2015. Vol. 45, iss. 2. P. 273–283.
259. Съедобные пленки – будущее упаковки пищевых продуктов / *Хуо По, Т. А. Савицкая [и др.]* // *Пищевая промышленность: наука и технологии*. 2015. Т. 29, № 3. С. 87–94.
260. *Kester J. J., Fennema O.* An edible films of lipids and cellulose esters: performance in a model frozen-food system // *J. Food Sci.* 1989. Vol. 54, № 6. P. 1390–1392.
261. *Lin D., Zhao Y.* Innovations in the development and application of edible coatings for fresh and minimally processed fruits and vegetables // *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*. 2007. Vol. 6, iss. 3. P. 60–75.
262. *Baldwin E. A.* Improving storage life of cut apple and potato with edible coating // *Postharvest Biol. Technol.* 1996. Vol. 9. P. 151–163.
263. *Dhall R. K.* Advances in edible coating for fresh fruits and vegetables: a review // *Critical Rev. in Food Sci. and Nutrition*. 2013. Vol. 53, № 5. P. 435–450.
264. *Baldwin E., Hagenmaier R., Bie J.* Edible Coatings and Films to Improve Food Quality. 2<sup>nd</sup> ed. Boca Raton : CRS Press, 2011. 460 p.
265. *Kohout M. P., Ritenour M. A., Salvatore J. J.* BASF Freshseal CHC Helps Keep Packed Tomatoes firmer and Fresher Longer // *Proceedings of the Florida State Horticultural Society*. 2007. Vol. 120. P. 217–221.
266. Development of edible bioactive coating based on modified chitosan for increasing the shelf life of strawberries / *K. Vu [et al.]* // *Food Research International*. 2011. Vol. 44, iss. 1. P. 197–203.
267. *Васькина В. А., Львович Н. А., Вайншенкер Т. С.* Использование гидроколлоидов в качестве поверхностных антижировых барьеров // *Кондитерское и хлебопекарное производство*. 2014. № 1–2. С. 18–21.
268. *Phillips G. O., Williams J. A.* Handbook of Hydrocolloids. 2<sup>nd</sup> ed. Boston : CRC Press, 2009. 948 p.
269. KELCOGEL® Gellan Gum [Electronic resource] // CPKelco. 2016. URL: <http://www.cpkelco.com/markets-served/household-products/products/kelcogel-gellan-gum> (date of access: 03.03.2016).
270. *Nishinari K.* Food Hydrocolloids: Structures, Properties and Functions / ed. by K. Nishinari, E. Doi. New York : Springer US, 1993. 510 p.
271. *Albert S., Mittal G. S.* Comparative evaluation of edible coating to reduce fat uptake in a deep-fried cereal product // *Food Research International*. 2002. № 35. P. 445–448.
272. Influence of composition of edible films based on gellan polymers on L-(+)-ascorbic acid stability / *P. Leon [et al.]* // *Food Research International*. 2008. Vol. 41. P. 667–675.
273. Antimicrobial Edible films and Coatings for Fresh and Minimally Processed Fruits and Vegetables: A Review / *S. Valencia-Chamorro [et al.]* // *Critical Reviews in Food and Science Nutrition*. 2011. Vol. 51, № 9. P. 872–900.
274. *Shiekh R. A.* Chitosan as a novel edible coating for fresh fruits // *Food Sci. Technol. Res.* 2013. Vol. 19, № 2. P. 139–155.

275. Combinational Edible Antimicrobial Films and Coatings / R. Raybaudi-Massilia [et al.] // Antimicrobial Food Packaging / ed. by J. Barros-Velázquez. USA : Academic Press, 2016. C. 52. P. 633–646.

276. *Jiang T., Feng L., Wang Y.* Effect of alginate/nano-Ag coating on microbial and physicochemical characteristics of shiitake mushroom (*Lentinus edodes*) during cold storage // Food Chem. 2014. Vol. 141, № 2. P. 954–960.

277. *Neetoo H.* Synergistic Antimicrobial effect of chitosan with nisin and sodium lactate, sodium diacetate or potassium sorbate as edible coating against *Listeria monocytogenes* and bacterial flora of cooked tuna loins // Asian J. Agricultural Food Sci. 2016. Vol. 4, № 6. P. 303–311.

278. Characterization and antimicrobial effect of starch-based edible coating Suspensions / I. Samchez-Ortega [et al.] // Food Hydrocolloids. 2016. Vol. 52. P. 906–913.

279. *Moreno O., Atarés L., Chiralt A.* Effect of the incorporation of antimicrobial/antioxidant proteins on the properties of potato starch films // Carbohydrate Polymers. 2015. № 133. P. 353–364.

280. *Chaudhry N. M. A., Saeed S., Tariq P.* Antibacterial Effects of Oregano (*Origanum Vulgare*) Against Gram Negative Bacilli // Pakistan Journal of Botany. 2007. Vol. 39, № 2. P. 609–613.

281. Antifungal activity by vapor contact of essential oils added to amaranth, chitosan, or starch edible films / R. Avila-Sosa [et al.] // International Journal of Food Microbiology. 2012. № 1–2. P. 66–72.

282. Lemongrass essential oil incorporated into alginate-based edible coating for shelf-life extension and quality retention of fresh-cut pineapple / N. Azarakhsh [et al.] // Postharvest Biol. Techn. 2014. Vol. 88. P. 1–7.

283. *Takala P. N., Salmieri S., Lacroix M.* Effect of antimicrobial coating on the radiosensitization of *Escherichia coli*, *Salmonella Typhimurium*, and *Listeria monocytogenes* in fresh broccoli // J. Food Protection. 2016. Vol. 74, № 7. P. 1065–1069.

284. Antimicrobial efficiency of edible films in food industry / D. C. Vodnar [et al.] // Not. Bot. Horti. Agrobi. 2015. Vol. 43, № 2. P. 301–312.

285. *Parveen G., Jehan B.* Antimicrobial activity of turmeric extract and its potential use in food industry // Journal of Food Science and Technology. 2015. Vol. 52, № 4. P. 2272–2279.

286. Antibacterial activity of *Curcuma longa* varieties against different strains of bacteria / S. Naz [et al.] // Pakistan Journal of Botany. 2010. Vol. 42, № 1. P. 455–462.

287. *Khanna N. M.* Turmeric – Nature’s precious gift // Current Science. 1999. № 76. P. 1351–1356.

288. *Deep Gupta A., Rajpurohit D.* Antioxidant and Antimicrobial Activity of Nutmeg (*Myristicafragrans*) // Nuts & Seeds in Health and Disease Prevention. 2011. P. 831–839.

289. *Kadhim M. I., Rana K. N., Abd-Sahib A. S.* Antibacterial Activity of Nutmeg (*Myristicafragrans*) Seed Extracts Against Some Pathogenic Bacteria // Journal of Al-Nahrain University. 2013. Vol. 16, № 2. P. 188–192.

290. *Thanoon S. G., Al-Refai A., Kamal A.* Antibacterial effect and healing potential of nutmeg oil for chemically induced oral ulcerations in rabbits // Zanco Journal of Medical Sciences. 2013. Vol. 17, № 2. P. 393–399.

291. *Nzeako B. C., Zahra S. N. Al-Kharousi, Zahra Al-Mahrooqi.* Antimicrobial Activities of Clove and Thyme Extracts // Sultan Qaboos University Medical Journal. 2006. Vol. 6, № 1. P. 33–39.

292. *Javed S., Mushtaq S., Khokhar I.* Comparative antimicrobial activity of clove and fennel essential oils against food borne pathogenic fungi and food spoilage bacteria // *African Journal of Biotechnology*. 2012. Vol. 11, № 94. P. 16065–16070.
293. *Sharma S., Kaur M.* Antimicrobial activities of rhizobacterial strains of *Pseudomonas* and *Bacillus* strains isolated from rhizosphere soil of carnation (*Dianthus caryophyllus* cv. Sunrise) // *Indian Journal of Microbiology*. 2010. Vol. 50. P. 229–232.
294. Antimicrobial property and phytochemical study of ginger found in local area of Punjab / H. Riaz [et al.] // *International Current Pharmaceutical Journal*. 2015. Vol. 4, № 7. P. 405–409.
295. *Abdulzahra M. D., Mohammed H. F.* The Antibacterial Effect of Ginger and Garlic Extracts on Some Pathogenic Bacteria Isolated from Patients with Otitis Media // *International Research Journal of Medical Sciences*. 2014. Vol. 2, № 5. P. 1–541.
296. Antimicrobial activity of ginger (*Zingiber officinale*) extracts against food-borne pathogenic bacteria / K. Islam [et al.] // *International Journal of Science*. 2014. Vol. 3, № 3. P. 867–871.
297. *Hussein H. A., Abaas I. S., Ali R. H.* Antibacterial activities of cinnamon *zelenicum syzygium aromaticum* essential oil // *International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences*. 2014. Vol. 6, № 5. P. 165–168.
298. *Handbook of herbs and spices* ; ed. by K. V. Peter. 2<sup>nd</sup> ed. USA : Woodhead Publishing, 2012. Vol. 1, ch. 22. P. 399–416.
299. In vitro antibacterial activities of commonly used spices / S. N. Islam [et al.] // *American Journal of Botany*. 1990. Vol. 19, № 1. P. 99–101.
300. *Chao S. C., Young D. G., Oberg C. J.* Screening for inhibitory activity of essential oils on selected bacteria, fungi and viruses // *Journal of Essential Oil Research*. 2000. Vol. 12, № 5. P. 639–649.
301. Evaluation of Antibacterial Activity of Green Tea (*Camellia sinensis* L.) Seeds Against Some Fish Pathogens in Rainbow Trout (*Oncorhynchus mykiss*, Walbaum) / H. Boran [et al.] // *Turkish Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*. 2015. Vol. 15. P. 49–57.
302. *Wanda C. R.* The antimicrobial possibilities of green tea // *Journal Frontiers in Microbiology*. 2014. Vol. 5. P. 434.
303. *Acevedo S., Chen C., France E.* Antimicrobial properties of various green tea products with and without the addition of sugar // *Drew University*. 2011. P. 3–19.
304. *Dube P.* The antimicrobial and associated antioxidant activity of rooibos (*aspalathus linearis*) and honeybush (*cyclopia intermedia*) herbal teas // *Cape Peninsula University of Technology*, 2015. 190 p.
305. *Darsini I. P., Shamshad S.* Antimicrobial Activity and Phytochemical Evaluation of *Clitoria Ternatea* // *International Journal of Science and Research*. 2015. Vol. 5, № 5. P. 823–825.
306. The Ayurvedic medicine *Clitoria ternatea* – from traditional use to scientific assessment / P. K. Mukherjee [et al.] // *Journal of Ethnopharmacology*. 2008. Vol. 120, № 3. P. 291–301.
307. *Uma B., Prabhakar K., Rajendran S.* Phytochemical analysis and antimicrobial activity of *Clitoria ternatea* Linn against extended spectrum beta lactamase producing enteric and urinary pathogens // *Asian Journal of Pharmaceutical and Clinical Research*. 2009. Vol. 2, № 4. P. 94–96.
308. *Ganoderma Lucidum* (Reishi Mushroom) and cancer / A. Unlu [et al.] // *Journal of Balkan Union of Oncology*. 2016. Vol. 21, № 4. P. 792–798.



309. *Ganoderma Lucidum* – medical mushroom as a raw material for beer with enhanced functional properties / I. Leskosek-Cukalovic [et al.] // Food Research International. 2010. Vol. 43, № 9. P. 2262–2269.

310. *Ganoderma lucidum* and its pharmaceutically active compounds / B. Boh [et al.] // Biotechnology Annual Review. 2007. Vol. 13. P. 265–301.

311. Лекарственная форма для перорального введения : пат. № 2450797 РФ, МПК А61 J3/ 07(2006.01) / Т. Цукиока, М. Нишимура ; дата публ.: 2012 // Афіційні бюл. / Нац. центр інтелектуал. власності. 2012.

312. Probiotic edible films as a new strategy for developing functional bakery products: the case of pan bread / C. Soukoulis [et al.] // Food Hydrocolloids. 2014. Vol. 39. P. 231–242.

313. Edible kefir films as vehicle for probiotic microorganisms / J. Piermaria [et al.] // Innovative Food Science and Emerging Technologies. 2015. Vol. 32. P. 193–199.

314. Starch-based coatings for colon-specific delivery. Part II: Physicochemical properties and in vitro drug release from high amylose maize starch / C. Freire [et al.] // European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics. 2009. Vol. 72, № 72. P. 587–594.

315. Chitosan microcapsules loaded with either miconazole nitrate or clotrimazole, prepared via emulsion technique / C. M. Yuen [et al.] // Carbohydrate Polymers. 2012. Vol. 89, № 3. P. 795–801.

316. Preparation of a novel chitosan-microcapsules/starch blend film and the study of its drug-release mechanism / W. Huo [et al.] // International Journal of Biological Macromolecules. 2016. Vol. 87. P. 114–122.

317. Novel modified starch–xanthan gum hydrogels for controlled drug delivery: Synthesis and characterization / A. Shalviri [et al.] // Carbohydrate Polymers. 2010. Vol. 79. P. 898–907.

318. *Meneguín A. B., Cury B. S. F., Evangelista R. C.* Films from resistant starch-pectin dispersions intended for colonic drug delivery // Carbohydrate Polymers. 2014. Vol. 99. P. 140–149.

319. Method for manufacturing edible film : U. S. patent WO2010077780 A1; publ. date: 2010.

320. Multilayered antimicrobial edible coating and its effect on quality and shelf-life of fresh-cut pineapple (*Ananas comosus*) / N. Mantilla [et al.] // LWT Food Science and Technology. 2013. Vol. 51, № 1. P. 37–43.

321. *Jiang T.* Effect of alginate coating on physicochemical and sensory qualities of button mushrooms (*Agaricus bisporus*) under a high oxygen modified atmosphere // Postharvest Biology and Technology. 2013. № 76. P. 91–97.

322. Influence of alginate-based edible coating as carrier of antibrowning agents on bioactive compounds and antioxidant activity in fresh-cut Kent mangoes / R. M. Robles-Sanchez [et al.] // LWT – Food Science and Technology. 2013. Vol. 50, № 1. P. 240–246.

323. *Díaz-Mula H. M., Serrano M., Valero D.* Alginate coatings preserve fruit quality and bioactive compounds during storage of sweet cherry fruit // Food and Bioprocess Technology. 2012. Vol. 5, № 8. P. 2990–2997.

324. Physical and sensory characterization of edible coatings applied to minimally processed persimmon / A. C. V. Neves Jr. [et al.] // Acta Horticulturae. 2012. № 934. P. 537–542.



325. Optimization of alginate and gellan-based edible coating formulations for fresh-cut pineapples / N. Azarakhsh [et al.] // Food Research International. 2012. Vol. 19, № 1. P. 279–285.

326. Improved multilayered antimicrobial alginate-based edible coating extends the shelf life of fresh cut watermelon (*Citrullus lanatus*) / R. E. Sipahi [et al.] // LWT Food Science and Technology. 2013. Vol. 51, № 1. P. 9–15.

327. Edible films from alginate-acerola puree reinforced with cellulose whiskers / H. M. C. Azeredo [et al.] // LWT Food Science and Technology. 2012. Vol. 46, № 1. P. 294–297.

328. Effect of antimicrobial starch edible coating on shelf-life of fresh strawberries / L. C. Garcia [et al.] // Packaging Technology and Science. 2012. Vol. 25, № 7. P. 413–425.

329. Performance of edible films in comparison to the polyvinyl chloride film in the post-harvest tangerines 'ponkan.' / D. F. P. Silva [et al.] // Ciencia Rural. 2012. Vol. 42, № 10. P. 1770–1773.

330. Edible coatings from native and modified starches retain carotenoids in pumpkin during drying / E. S. Lago-Vanzela [et al.] // LWT – Food Science and Technology. 2013. Vol. 50, № 2. P. 420–425.

331. *Das D. K., Dutta H., Mahanta C. L.* Development of a rice starch-based coating with antioxidant and microbe-barrier properties and study of its effect on tomatoes stored at room temperature // LWT – Food Science and Technology. 2013. Vol. 50, № 1. P. 272–278.

332. *Lai T. Y., Chen C. H., Lai L. S.* Effects of tapioca starch/decolorized hsian-tao leaf gum-based active coatings on the quality of minimally processed carrots // Food and Bioprocess Technology. 2013. Vol. 6, № 1. P. 249–258.

333. Effect of native and acetylated-crosslinked waxy corn starch-beeswax coatings on quality attributes of raspberries during storage / A. Perez-Gallardo [et al.] // Starch. 2012. Vol. 64, № 8. P. 665–673.

334. *Oz A. T., Ulukanli Z.* Application of edible starch-based coating including glycerol plus oleum *Nigella* on arils from long-stored whole pomegranate fruits // Journal of Food Processing and Preservation. 2012. Vol. 36, № 1. P. 81–95.

335. Effect of chitosan coatings on postharvest green asparagus quality / M. Qiu [et al.] // Carbohydrate Polymers. 2012. Vol. 92, № 2. P. 2027–2032.

336. Effect of chitosan coating on maintenance of aril quality, microbial population and PPO activity of pomegranate (*Punica granatum* L. cv. Tarom) at cold storage temperature / M. Ghasemnezhad [et al.] // Journal of the Science of Food and Agriculture. 2013. Vol. 93, № 2. P. 368–374.

337. *Alvarez M. V., Ponce A. G., Moreira M. R.* Antimicrobial efficiency of chitosan coating enriched with bioactive compounds to improve the safety of fresh cut broccoli // LWT – Food Science and Technology. 2013. Vol. 50, № 1. P. 78–87.

338. Effects of chitosan-based coating and modified atmosphere packaging (MAP) on browning of sweet persimmons (*Diospy kaki linn. f*) / Z. Jiang [et al.] // Advanced Materials Research. 2012. Vol. 557–559. P. 943–946.

339. Application of edible coatings to partially dehydrated pineapple for use in fruit-cereal products / P. Talens [et al.] // Journal of Food Engineering. 2012. Vol. 112, № 1–2. P. 86–93.

340. *De Britto D., Assis O. B. G.* Chemical, biochemical, and microbiological aspects of chitosan quaternary salt as active coating on sliced apples // *Rev. Esp. Cien. Tec. Ali.* 2012. Vol. 32, № 3. P. 599–605.

341. *Hanani M. Z. N., Zahrah M. S. H., Zaibunnisa A. H.* Effect of chitosan-palm stearin edible coating on the post harvest life of star fruits (*Averrhoa carambola* L.) stored at room temperature // *International Food Research Journal.* 2012. Vol. 19, № 4. P. 1433–1438.

342. *Zaki N. H. M., Som H. Z. M., Haiyee Z. A.* Application of palm stearin-chitosan edible coating on star fruits (*Averrhoa carambola* L.) // *The Malaysian Journal of Analytical Sciences.* 2012. Vol. 16, № 3. P. 325–334.

343. Polysaccharide-based multilayered antimicrobial edible coating enhances quality of fresh-cut papaya / *I. M. A. Brasil [et al.]* // *LWT – Food Science and Technology.* 2012. Vol. 47, № 1. P. 39–45.

344. Effects of Chinese herbal medicine-starch-chitosan composite coating on fresh-keeping of ponkan / *Y. Ren [et al.]* // *Trans. Chinese Soc. Agric. Eng.* 2012. № 28. P. 300–305.

345. Efficacy of biodegradable novel edible coatings to control postharvest anthracnose and maintain quality of fresh horticultural produce / *A. Ali [et al.]* // *Acta Horticulture.* 2012. № 945. P. 39–44.

346. Effects of packaging and preservation treatments on the shelf life of murtilla fruit (*Ugni molinae* Turcz.) in cold storage [Electronic resource] / *E. Scheuermann [et al.]* // *Packaging Technology and Science.* 2013. URL: <http://dx.doi.org/10.1002/pts.2014> (date of access: 16.01.2013).

347. *Hussain P. R., Dar M. A., Wani A. M.* Effect of edible coating and gamma irradiation on inhibition of mould growth and quality retention of strawberry during refrigerated storage // *International Journal of Food Science & Technology.* 2012. Vol. 47, № 11. P. 2318–2324.

348. Carboxymethyl cellulose film from durian rind / *P. Rachtanapun [et al.]* // *LWT – Food Science and Technology.* 2012. Vol. 48, № 1. P. 52–58.

349. *Zeng R., Zhang A., Chen J.* Effects of carboxymethyl cellulose coating enriched with bacteriostatic preparation on cold preservation of Nanfeng mandarin // *Trans. Chinese Soc. Agric. Eng.* 2012. Vol. 28, № 12. P. 281–287.

350. *Wang X., Yan C., Liu C. Z.* Effect of edible coatings on physiology and quality of mushrooms (*Agaricus bisporus*) // *Trans. Chinese Soc. Agric. Mach.* 2012. Vol. 43, № 1. P. 141–145.

351. *Contreras-Oliva A., Rojas-Argudo C., Perez-Gago M. B.* Effect of solid content and composition of hydroxypropyl methylcellulose-lipid edible coatings on physico-chemical and nutritional quality of 'Oronules' mandarins // *Journal of the Science of Food and Agriculture.* 2012. Vol. 92, № 4. P. 794–802.

352. Carrageenan as an alternative coating for papaya (*Carica papaya* L. cv. *Eksoitika*) / *H. M. Hamzah [et al.]* // *Postharvest Biology and Technology.* 2013. № 75. P. 142–146.

353. Effect of osmotic dehydration and pectin edible coatings on quality and shelf life of fresh-cut melon / *C. C. Ferrari [et al.]* // *Food and Bioprocess Technology.* 2013. Vol. 6, № 1. P. 80–91.

354. Pectin-cinnamon leaf oil coatings add antioxidant and antibacterial properties to fresh-cut peach / *J. F. Ayala-Zavala [et al.]* // *Flavour and Fragrance Journal.* 2013. Vol. 28, № 1. P. 39–45.

355. *Moalemiyan M., Ramaswamy H. S., Maftoonazad N.* Pectin-based edible coating for shelf-life extension of Ataulfo mango // *Journal of Food Process Engineering*. 2012. Vol. 35, № 4. P. 572–600.

356. Utilisation of palm-based and beeswax coating on the postharvest-life of guava (*Psidium guajava* L.) during ambient and chilled storage / I. Ruzaina [et al.] // *International Food Research Journal*. 2012. Vol. 20, № 1. P. 265–274.

357. Suitability of aloevera and gum tragacanth as edible coatings for extending the shelf life of button mushroom / M. Mohebbi [et al.] // *Food and Bioprocess Technology*. 2012. Vol. 5, № 8. P. 3193–3202.

358. Development of bioactive coatings based on  $\gamma$ -irradiated proteins to preserve strawberries / K. D. Vu [et al.] // *Radiation Physics and Chemistry*. 2012. Vol. 81, № 8. P. 1211–1214.

359. Effect of edible coating and modified atmosphere packaging on enzymatic browning of fresh-cut apple / C. Ghidelli [et al.] // *Acta Horticulturae*. 2012. № 934. P. 515–522.

360. Characterization and application of gelatin carboxymethylcellulose based films for the preservation of guava fruits / M. A. Aguilar-Mendez [et al.] // *Superficies y Vacío*. 2012. Vol. 25, № 1. P. 1–7.

361. *Shin Y. J., Song H. Y., Song K. B.* Effect of a combined treatment of rice bran protein film packaging with aqueous chlorine dioxide washing and ultraviolet-C irradiation on the postharvest quality of 'Goha' strawberries // *Journal of Food Process Engineering*. 2012. Vol. 113, № 3. P. 374–379.

362. *Bisen A., Pandey S. K., Patel N.* Effect of skin coatings on prolonging shelf life of kagzi lime fruits (*Citrus aurantifolia* Swingle) // *Journal of Food Science and Technology*. 2012. Vol. 49, № 6. P. 753–759.

363. Effect of edible coatings on bioactive compounds and antioxidant capacity of tomatoes at different maturity stages / J. E. Davila-Avina [et al.] // *Journal of Food Science and Technology*. 2014. Vol. 51, iss. 10. P. 2706–2712.

364. *Bustan A., Lahav J.* Influence of organic beeswax-based coating emulsion on the poststorage quality of sweet pepper, mango, and avocado fruit // *Acta Horticulturae*. 2012. № 934. P. 807–814.

365. *Kittitheeranun P., Dubas S. T., Dubas L.* Layer-by-layer surface modification of fruits with edible nano-coatings // *Applied Mechanics and Materials*. 2012. P. 229–231, 2745–2748.

366. Effect of sucrose-based polymers on quality of Satsuma mandarin fruit (*Citrus unshiu* Marc. cv. Miyagawa Wase) / N. G. Tao [et al.] // *International Journal of Food Science & Technology*. 2012. Vol. 47, № 5. P. 997–1003.

367. *Haq M. A., Hasnain A.* Studies on shelf life extension of chilgoza (*Pinus gerardiana*) // *Asian Journal of Chemistry*. 2013. Vol. 25, № 1. P. 343–348.

368. Preserving sensory attributes of roasted peanuts using edible coatings / C. G. Reveros [et al.] // *International Journal of Food Science & Technology*. 2013. Vol. 48, № 4. P. 850–859.

369. Inhibitory effect of soy protein coating formulations on walnut (*Juglans regia* L.) kernels against lipid oxidation / H. J. Kang [et al.] // *LWT – Food Science and Technology*. 2013. Vol. 51, № 1. P. 393–396.

370. Characterization of edible coatings consisting of pea starch, whey protein isolate, and carnauba wax and their effects on oil rancidity and sensory properties of walnuts and pine nuts / G. F. Mehyar [et al.] // *Journal of Food Science*. 2012. Vol. 77, № 2. P. 52–59.

371. Effect of whey protein purity and glycerol content upon physical properties of edible films manufactured there from / O. L. Ramos [et al.] // Food Hydrocolloids. 2013. Vol. 30, № 1. P. 110–122.

372. Production of low fat french-fries with single and multi-layer hydrocolloid coatings [Electronic resource] / A. Daraei Garmakhany [et al.] // Journal of Food Science and Technology. 2012. P. 1–8. URL: <http://dx.doi.org/10.1007/s13197-012-0660-9> (date of access: 22.02.2012).

373. *Matan N.* Antimicrobial activity of edible film incorporated with essential oils to preserve dried fish // International Food Research Journal. 2012. Vol. 19, № 4. P. 1733–1738.

374. Effects of chitosan coatings enriched with different antioxidants on preservation of grass carp (*Ctenopharyngodon idellus*) during cold storage / L. Zhang [et al.] // Journal of Aquatic Food Product Technology. 2012. Vol. 21, № 5. P. 508–518.

375. Effect of silver carp (*Hypophthalmichthys molitrix*) muscle hydrolysates and fish skin hydrolysates on the quality of common carp (*Cyprinus carpio*) during 4 °C storage / S. Hu [et al.] // International Journal of Food Science and Technology. 2013. Vol. 48, № 1. P. 187–194.

376. *Tamminen N., Ünlü G., Min S. C.* Development of antimicrobial potato peel waste-based edible films with oregano essential oil to inhibit *Listeria monocytogenes* on cold-smoked salmon // International Journal of Food Science and Technology. 2013. Vol. 48, № 1. P. 201–214.

377. *Song H. Y., Shin Y. J., Song K. B.* Preparation of a barley bran protein-gelatin composite film containing grapefruit seed extract and its application in salmon packaging // Journal of Food Engineering. 2012. Vol. 113, № 4. P. 541–547.

378. Antimicrobial and antioxidant activities of carboxymethyl cellulose edible films incorporated with rosemary extracts on fresh beef during refrigerated storage / Q. Liu [et al.] // Advanced Materials Research. 2012. P. 554–556, 1187–1194.

379. *Motalebi A. A., Seyfzadeh M.* Effects of whey protein edible coating on bacterial, chemical and sensory characteristics of frozen common Kilka (*Clupeonella delitula*) // Iranian Journal Of Fisheries Sciences. 2012. Vol. 11, № 1. P. 132–144.

380. Preparation of a cotton seed meal protein/nanoclay composite film containing carvacrol and its effect on the growth of *Escherichia coli* O157:H7 inoculated on bacon during storage / W. S. Jo [et al.] // Journal of the Korean Society for Applied Biological Chemistry. 2012. Vol. 55, № 5. P. 651–656.

381. Functionality of *Lactobacillus acidophilus* and *Bifidobacterium bifidum* incorporated to edible coatings and films / A. M. Lopez de Lacey [et al.] // Innovative Food Science and Emerging Technologies. 2012. Vol. 16. P. 277–282.

382. Sensory evaluation of baked chicken wrapped with antimicrobial apple and tomato edible films formulated with cinnamaldehyde and carvacrol / W. X. Du [et al.] // Journal of Agricultural and Food Chemistry. 2012. Vol. 60, № 32. P. 7799–7804.

383. Development of a defatted mustard meal-based composite film and its application to smoked salmon to retard lipid oxidation / I. H. Kim [et al.] // Food Chemistry. 2012. Vol. 133, № 4. P. 1501–1509.

384. *Rodriguez-Turienzo L., Cobos A., Diaz O.* Effects of edible coatings based on ultrasound-treated whey proteins in quality attributes of frozen Atlantic salmon (*Salmosalar*) // Innovative Food Science and Emerging Technologies. 2012. Vol. 14. P. 92–98.

385. Preparation of red algae film containing grapefruit seed extract and application for the packaging of cheese and bacon / Y. J. Shin [et al.] // Food Science and Biotechnology. 2012. Vol. 21, № 1. P. 225–231.

386. *Hamzah A., Rezaei M.* The effects of sodium alginate on quality of rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) fillets stored at  $4 \pm 2$  °C // Journal of Aquatic Food Product Technology. 2012. Vol. 21, № 1. P. 14–21.

387. *Nussinovitch A.* Water – Soluble Polymers Applications in Food. Blackwell Science, 2003. 240 p.

388. Development of edible coatings for fresh fruits and vegetables: possibilities and limitations / M. Vargas [et al.] // Fresh Produce. 2008. Vol. 2, iss. 2. P. 32–40.

389. The future of eco-friendly packaging [Electronic resource] // Deutsche Welle Top Stories. Interview of T. Savitskaya with DW. URL: <http://www.dw.com/en/edible-film-the-future-of-eco-friendly-packaging/a-19165362> (date of access: 02.10.2017).

390. Characterization and antimicrobial properties of water chestnut starch-chitosan edible films / J. Mei [et al.] // International Journal of Biological Macromolecules. 2013. № 61. P. 169–174.

391. Properties of lysozyme/*Arthrospira platensis* (Spirulina) protein complexes for antimicrobial edible food packaging / S. Benelhadj [et al.] // Algal Research. 2016. Vol. 15. P. 43–49.

392. Development of naturally activated edible films with antioxidant properties prepared from red seaweed *Porphyra columbina* biopolymers / R. E. Cian [et al.] // Food Chemistry. 2014. Vol. 146. P. 6–14.

393. Edible films from methylcellulose and nanoemulsions of clove bud (*Syzygium aromaticum*) and oregano (*Oreganum vulgare*) essential oils as shelf life extenders for sliced bread / C. G. Otoni [et al.] // J. Agricultural and Food chemistry. 2014. Vol. 62, № 22. P. 5214–5219.

394. Standard Test Method for Water Vapor Transmission of Materials: American Standard Testing Method International ASTM E96-95. Введ. 01.02.1995. American National Standards Institute, 1995. P. 8.

395. Global Flexible Packaging to 2022 [Electronic resource]. URL: <http://www.smitherspira.com/industry-market-reports/packaging/flexible-packaging-to-2022> (date of access: 02.10.2017).

396. The Future Bioplastics for Packaging to 2022 [Electronic resource]. URL: <http://www.smitherspira.com/industry-market-reports/packaging/the-future-of-bioplastics-for-packaging-to-2022> (date of access: 02.10.2017).

397. Global Edible Packaging Market 2017 Share, Trend, Segmentation, Forecast to 2023 [Electronic resource]. URL: [http://www.abnewswire.com/pressreleases/global-edible-packaging-market-2017-share-trend-segmentation-and-forecast-to-2023\\_141758.html](http://www.abnewswire.com/pressreleases/global-edible-packaging-market-2017-share-trend-segmentation-and-forecast-to-2023_141758.html) (date of access: 02.10.2017).

398. Nutraceutical World. Online Exclusives. Emerging Edible Films. [Electronic resource]. URL: [http://www.nutraceuticalsworld.com/contents/view\\_online-exclusives/2008-01-01/emerging-edible-films](http://www.nutraceuticalsworld.com/contents/view_online-exclusives/2008-01-01/emerging-edible-films) (date of access: 02.03.2016).

399. *Корж А. П.* Инновационные решения в области упаковки современных мясoproductов [Электронный ресурс] // Портал «Мясной эксперт», 29.06.2015. URL: <http://www.meat-expert.ru/forums/topic/8289-innovatcionnye-resheniia-v-oblasti-upakovki-sovr> (дата обращения: 28.02.2016).



400. Fruit and vegetable films and uses thereof : пат. WO 2006029128 США / M. Debord, T. Mchugh, C. Olsen ; дата публ.: 16.03.2006. URL: <https://patents.google.com/patent/WO2006029128A2/en>

401. Edible paper packing of fluid or semifluid food : пат. CN 104260991A Китай / Dai Qin, Tian, Yali ; дата публ.: 07.01.2015. URL: <https://patents.google.com/patent/CN104260991A/en>

402. A vegetable protein complex konjac gum production technology of biodegradable edible films : пат. CN 102311647B Китай / LivelyTu, FangYing ; дата публ.: 11.01.2012. URL: <https://patents.google.com/patent/CN102311647A/en>

403. High-barrier isolated soybean protein edible membrane liquid as well as preparation method and application thereof : пат. CN 104448845A Китай / Zheng Universal, Hanjian Chun, Gao Shan [et al.] ; дата публ.: 25.03.2015. URL: <https://patents.google.com/patent/CN104448845A/en>

404. Preparation method of yak milk casein edible film China : пат. CN 102532569B Китай / Gamber Li, Yinhi High [et al.] ; дата публ.: 02.10.2013. URL: <https://patents.google.com/patent/CN102532569B/en>

405. Seaweed flavored tuna fish bone gelatin Edible film and method : пат. CN 104558648A Китай / Chi Long Feng, Wang Bin, Chen Yam [et al.] ; дата публ.: 29.04.2015. URL: <https://patents.google.com/patent/CN104558648A/en>

406. Edible membrane by taking proanthocyanidins crosslinked with collagen as matrix and preparation method thereof : пат. CN 101787214B Китай / Zhang Qian, Li Defu, Lin Wei [et al.] ; дата публ.: 25.04.2012. URL: <https://patents.google.com/patent/CN101787214B/en>

407. Edible film preparation method : пат. CN103709424A Китай / Zhang Huiyun, Kanghuai Bin, CHEN Jun-Liang [и др.] ; дата публ.: 09.04.2014. URL: <https://patents.google.com/patent/CN103709424A/en>

408. A preparing method of an edible peanut protein film : пат. CN 104479153A Китай / Paul Yeung, Sun Jie, Li Peng [et al.] ; дата публ.: 01.04.2015. URL: <https://patents.google.com/patent/CN104479153A/en>

409. Method for making an edible film and for retarding water transfer among multi-component food products : пат. US 4915971A США / Owen R. Fennema Susan L. Kamper Jeffrey J. Kester ; дата публ.: 10.04.1990. URL: <https://patents.google.com/patent/US4915971A/en>

410. Process for obtaining sturgeon caviar analog, and product thus obtained : пат. WO1998042212A1 Испания / Garcia Palacios Irene, Pertsovoy Fiodor Vsevolodovich, Pivovarov Pavel Petrovich [et al.] ; дата публ.: 01.10.1998. URL: <https://patents.google.com/patent/WO1998042212A1/en>

411. Edible film preparation method based on compound of protein and polysaccharide : пат. CN 103588997A Китай / Katherine Yang, Wang Shaoyun, Wen-Ping Liu ; дата публ.: 19.02.2014. URL: <https://patents.google.com/patent/CN103588997A/en>

412. Edible films : пат. EP 0547551A1 Германия / Laurent Lazard, Albert Doreau, Jeffrey Nadison ; дата публ.: 23.06.1993. URL: <https://patents.google.com/patent/EP0547551A1/en>

413. Edible packaging film for garlic : пат. CN 103589168A Китай / Song Linxia ; дата публ.: 19.02.2014. URL: <https://patents.google.com/patent/CN103589168A/en>

414. Edible tomato film : пат. CN 103602076A Китай / Song Linxia ; дата публ.: 19.02.2014. URL: <https://patents.google.com/patent/CN103602076A/en>



415. Edible film with chocolate flavor : пат. CN 103589170A Китай / Song Linxia ; дата публ.: 19.02.2014. URL: <https://patents.google.com/patent/CN103589170A/en>
416. Edible film with coconut flavor : пат. CN 103589166A Китай / Song Linxia ; дата публ.: 19.02.2014. URL: <https://patents.google.com/patent/CN103589166A/en>
417. Edible film with pumpkin flavor : пат. CN 103589167A Китай / Song Linxia ; дата публ.: 19.02.2014. URL: <https://patents.google.com/patent/CN103589167A/en>
418. Edible film with green tea flavor : пат. CN 103589169A Китай / Song Linxia ; дата публ.: 19.02.2014. URL: <https://patents.google.com/patent/CN103589169A/en>
419. Edible film-shaped preparation with cola taste : пат. US 20140272069A1 США / Hans-Rainer Hoffmann, Bodo Asmussen, Holger Piotrowski [et al.] ; дата публ.: 18.09.2014. URL: <https://patents.google.com/patent/US20140272069A1/en>
420. Edible slow dissolving film for treating oral ulcerations : пат. U. S. 20150037388A1 США / Sonia Longo ; дата публ.: 05.02.2015. URL: <https://patents.google.com/patent/US20150037388A1/en>
421. Fast dissolving orally consumable films containing a modified starch for improved heat and moisture resistance : пат. WO 2004096193A1 США / David John Fadden, Neema Mahesh Kulkarni, Albert Frank Sorg ; дата публ.: 11.11.2004. URL: <https://patents.google.com/patent/WO2004096193A1/en>
422. Edible potato starch powder composite food packaging film and its preparation method : пат. CN 1410481A Китай / Shi Mian, Ji Ping Yi, Zheng Zhengjiong ; дата публ.: 16.04.2003. URL: <https://patents.google.com/patent/CN1410481A/en>
423. Technology for producing degradable and edible film by utilizing pea starch : пат. CN 102311553A Китай / Lively Tu, Fang Ying ; дата публ.: 11.01.2012. URL: <https://patents.google.com/patent/CN102311553A/en>
424. Purple potato starch edible film and preparation method thereof : пат. CN 103739883A Китай / Zeng Shao, Liu Jun, Zhang Longtao [et al.] ; дата публ.: 03.02.2016. URL: <https://patents.google.com/patent/CN103739883B/en>
425. Edible Film Formulations containing maltodextrin : пат. U. S. 6656493B2 США / Michael R. Dzija [et al.] ; дата публ.: 02.12.2003. URL: <https://patents.google.com/patent/US6656493B2/en>
426. Edible film : пат. EP2436271A1 Япония / Misao Nishimura, Tadao Tsukioka ; дата публ.: 04.04.2012. URL: <https://patents.google.com/patent/EP2436271A1/en>
427. Edible Film : пат. EP1589067A1 Япония / Hiroyuki Kataoka, Kosei Kitamura, Kazuhiro Okuma [et al.] ; дата публ.: 26.10.2005. URL: <https://patents.google.com/patent/EP1589067A1/en>
428. Edible film and method of making the same : пат. EP0400484A1 Япония / Hirofumi Ninomiya, Shoji Suzuki, Kazuhiro Ishii ; дата публ.: 05.12.1990. URL: <https://patents.google.com/patent/EP0400484A1/en>
429. A kind of edible seaweed flavor of tuna fish bone film and its preparation method : пат. CN 104558648A Китай / Changfeng Chi, Bin Wang, Yin Chen, Hongyu Luo ; дата публ.: 29.04.2015.
430. Edible film coating composition for food production : пат. DE 602005001881T2 Германия / Red Toronto MacQuarrie ; дата публ.: 08.04.2008.
431. Edible films : пат. EP 0547551A1 США / Lazard Laurent, Albert Doreau, Jeffrey Nadison ; дата публ.: 23.06.1993.
432. Tzia C. Future new trends in the edible coatings field // Handbook of Food Processing Food Preservation / ed. by T. Varzakas, C. Tzia. Boca Roton : CRS Press, 2015. P. 562–566.

433. Review on oral strip / K. M. Raval [et al.] // J. Drug Discovery and therapeutics. 2013. № 1(3). P. 49–56.

434. *Савицкая Т. А.* Съедобные полимерные пленки и покрытия: история вопроса и современное состояние : обзор // Полимерные материалы и композиции. 2016. Т. 2, № 2. С. 6–36.



## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ В ПРОБЛЕМУ И ТЕРМИНОЛОГИЯ .....	3
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ .....	15

### Глава 1. ПОЛИСАХАРИДЫ КАК МАТЕРИАЛ И СУБСТАНЦИЯ ДЛЯ БИОТРАНСФОРМАЦИИ

1.1. Важнейшие природные полисахариды, используемые для получения биоразлагаемых композиционных материалов .....	17
1.2. Основные принципы создания и свойства биodeградируемых полимерных композиционных материалов на основе полисахаридов .....	27
1.3. Обобщенные механизмы и особенности биодеструкции природных полимеров и их роль в жизненном цикле биоразлагаемых композиционных материалов .....	34

### Глава 2. БИОРАЗЛАГАЕМЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИСАХАРИДОВ, УСВОЯЕМЫЕ ЖИВЫМИ ОРГАНИЗМАМИ

2.1. Съедобные пленки и покрытия для упаковки пищевых продуктов .....	55
2.1.1. Основные термины и определения. История развития .....	55
2.1.2. Полисахариды как пленкообразующие компоненты композиций для производства съедобных пленок и покрытий .....	62
2.2. Свойства растворов полисахаридов и композиций на их основе для формирования съедобных пленок и покрытий .....	72
2.2.1. Приготовление растворов полисахаридов .....	72
2.2.2. Реологические свойства растворов крахмала и его смесей с другими полисахаридами .....	80

2.3. Способы получения съедобных пленок и покрытий .....	110
2.3.1. Способы получения пленок .....	110
2.3.2. Способы получения покрытий .....	122
2.3.3. Способы введения непленкообразующих компонентов .....	124
2.3.4. Стандартизация и промышленное производство пищевых пленок и покрытий .....	130
2.4. Свойства и функции съедобных пленок .....	135
2.4.1. Барьерные свойства по отношению к парам воды .....	136
2.4.2. Барьерные свойства по отношению к различным газам .....	141
2.4.3. Съедобные пленки и покрытия как антижировой барьер .....	145
2.4.4. Антимикробные свойства съедобных пленок и покрытий .....	147
2.4.5. Съедобные пленки и покрытия терапевтического действия .....	157
2.5. Направления исследований и примеры использования съедобных пленок и покрытий .....	159
2.6. Анализ и перспективы развития рынка съедобных пленок и покрытий .....	172
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ.....	180

Научное издание

**Савицкая** Татьяна Александровна

**БИОРАЗЛАГАЕМЫЕ КОМПОЗИТЫ  
НА ОСНОВЕ ПРИРОДНЫХ ПОЛИСАХАРИДОВ**

Ответственный за выпуск *Е. А. Логвинович*

Художник обложки *Т. Ю. Таран*

Технический редактор *Л. В. Жаборовская*

Компьютерная верстка *С. Н. Егоровой*

Корректор *Л. С. Мануленко*

Подписано в печать 27.03.2018. Формат 70×100/16. Бумага офсетная.  
Печать офсетная. Усл. печ. л. 16,77. Уч.-изд. л. 20,1. Тираж 100 экз. Заказ 138.

Белорусский государственный университет.  
Свидетельство о государственной регистрации издателя, изготовителя,  
распространителя печатных изданий № 1/270 от 03.04.2014.  
Пр. Независимости, 4, 220030, Минск.

Республиканское унитарное предприятие  
«Издательский центр Белорусского государственного университета».  
Свидетельство о государственной регистрации издателя, изготовителя,  
распространителя печатных изданий № 2/63 от 19.03.2014.  
Ул. Красноармейская, 6, 220030, Минск.