

МҰРАТХАН МАРАТ

Тамақ өнімдерінің сақтау мерзімін ұзарту үшін крахмал негізіндегі биодырайтын пленкалық материалды әзірлеу

Мұратхан Мараттың 8D07202 – «Тағам қауіпсіздігі» мамандығы бойынша философия докторы (PhD) дәрежесін алу үшін диссертациялық жұмысына
АНДАТПА

Бұл диссертациялық жұмыс тағам өнімдерінің сақтау мерзімін ұзартуға арналған крахмал негізіндегі биодырайтын және бактерияға қарсы қасиеттері бар жеуге жарамды пленкалық материалды әзірлеуге бағытталған. Зерттеу барысында Қазақстанда өсірілетін табиғи крахмал көздерінің (бидай, картоп, жүгері, күріш, бұршақ және кассава) физика-химиялық, морфологиялық және құрылымдық ерекшеліктері кешенді зерттеліп, олардың тағамдық мақсаттағы биополимерлік қаптама ретінде қолдану әлеуеті бағаланды. Модификацияланған крахмал, хитозан және глицерин негізінде антибактериялық және антиоксиданттық белсенділікке ие жеуге жарамды пленка үлгілері дайындалып, олардың физикалық, механикалық, тосқауылдық және микробиологиялық қасиеттері зерттелді.

Ғылыми жұмыстың өзектілігі. Қазіргі таңда экологиялық жағдай мен азық-түлік қауіпсіздігі мәселелері биополимерлік орау материалдарын әзірлеу қажеттігін арттырып отыр. Дүниежүзі бойынша жыл сайын 400 млн тоннадан астам пластик өндіріледі, оның 30–40%-ы бір реттік қаптамаларға тиесілі, ал мұндай қалдықтардың 90%-ы қайта өңделмей, қоршаған ортада жүздеген жылдар бойы ыдырамай қалады. Пластикалық микробөлшектердің тағам, су және ауа арқылы адам ағзасына түсуі түрлі созылмалы аурулардың (эндокриндік, жүйке және ас қорыту жүйелерінің бұзылыстары) көбеюіне себеп болып отыр.

Қазақстан Республикасының 2021–2030 жылдарға арналған агроөнеркәсіптік кешенін дамыту тұжырымдамасында және Президент Қ. К. Тоқаевтың жолдауларында азық-түлік қауіпсіздігін қамтамасыз ету, терең өндеуді дамыту және экологиялық таза өндірістерді қолдау негізгі стратегиялық бағыттар ретінде айқындалған. Осыған сәйкес, тағам өнімдерінің сапасын сақтай отырып, экологиялық қауіпсіз орау материалдарын шығару – елдің ғылым мен өндірісті интеграциялау бағытына толық сәйкес келетін өзекті міндет.

Халықаралық стандарттар (ЕО Regulation (EC) №1935/2004, ТР ТС 021/2011, ISO және ГОСТ талаптары) тағаммен жанасатын материалдарға қатаң шектеулер қояды: көші-қон деңгейі, улы қалдықтардың болмауы, микробиологиялық қауіпсіздік және толық биодырағыштық. Сондықтан тағаммен бірге тұтынуға жарамды және бактериялардың өсуін тежейтін пленка әзірлеу тағам қауіпсіздігі мен экологиялық тұрақтылықтың тоғысында тұрған ғылыми әрі практикалық маңызды мәселе болып табылады.

Диссертациялық жұмыстың мақсаты - модификацияланған крахмалдар негізінде бактерияға қарсы қасиеттері бар, тағаммен жанасуға және қауіпсіздік стандарттарына толық сай келетін жеуге жарамды биодырайтын пленкалық материалды әзірлеу және оның негізгі қасиеттерін кешенді түрде зерттеу.

Алға қойылған мақсатқа жету үшін келесі міндеттер қойылды:

1. Қазақстанда өсірілетін әртүрлі ауылшаруашылық дақылдарынан

(бидай, картоп, бұршақ, күріш, жүгері, кассава) алынған крахмалдың физика-химиялық және морфологиялық қасиеттеріне салыстырмалы талдау жүргізу арқылы тағамдық мақсаттағы биополимерлік пленканы жасауға ең қолайлы көздерді анықтау.

2. Тағам өнімдерін қорғауға арналған пленка түзуші композициялардың жарамдылығын арттыру мақсатында крахмалдың құрылымдық қасиеттерін жетілдіру үшін құрғақ жылумен физикалық түрлендіру әдісін қолданудың тиімділігін зерттеу.

3. Патогенді микрофлораны басу және тағам өнімдерінің сақтау мерзімін ұзарту мақсатында табиғи функционалдық қоспаларды енгізу арқылы антибактериалдық қасиеттерге ие жеуге жарамды пленканың рецептурасын және технологиялық үрдісін әзірлеу.

4. Жасалған жеуге жарамды бактерияға қарсы пленкалардың физика-химиялық, құрылымдық-механикалық және микробиологиялық қасиеттерін зерттеп, оларды азық-түлікке тікелей қолдануға және тағамның сақтау мерзімін қауіпсіз ұзартуға жарамды қаптама ретінде бағалау;

5. Жасалған жеуге жарамды бактерияға қарсы пленкалардың тағамдық қауіпсіздігін ХАССП принциптері негізінде кешенді бағалау, оның ішінде жалпы және арнайы көшу көрсеткіштерін, ауыр металдар мен пестицидтердің қалдық мөлшерін, микробиологиялық тазалығы мен уыттылық деңгейін анықтау арқылы адамның денсаулығына қауіпсіздігін эксперименттік тұрғыда дәлелдеу;

6. Тағам өнімдерінің қауіпсіздігі туралы Кеден одағының техникалық регламентінің ТР ТС 021/2011 талаптарына сәйкес жеуге жарамды антибактериалды пленканың нормативті -техникалық құжаттаманы (ҰС және ТН) әзірлеу және оны өндірістік жағдайда сынақтан өткізу.

Зерттеу нысандары - Қазақстанның әртүрлі аймақтарынан алынған бидай, картоп, жүгері, күріш, бұршақ және кассава крахмалдары таңдалып, олардың физика-химиялық қасиеттері мен пленка түзуге жарамдылығы салыстырмалы зерттелді. Крахмал құрылымын жетілдіру үшін экологиялық қауіпсіз құрғақ жылумен модификациялау әдісі қолданылды. Осы негізде тағаммен бірге тұтынуға жарамды, биологиялық ыдырайтын және бактерияға қарсы қасиеті бар пленкалар әзірленді. Пленка құрамына хитозан мен глицерин қосылды. Бактерияға қарсы белсенділік *E. coli* және *S. aureus* модельді микроорганизмдерімен анықталды. Тағам қауіпсіздігі тағам симуляторларымен жалпы көшу, ауыр металдар мен пестицидтер қалдығы арқылы бағаланды. Пленкалардың пісірілген және шикі ет және балық өнімдерін қаптауда сақтау мерзіміне әсері де зерттелді.

Зерттеу әдістері. Физика-химиялық қасиеттер (ылғалдылық, күл, ақуыз, мөлдірлік, ісіну, клейстеризация температурасы) стандартты әдістермен анықталды (ААСС, ISO 6869, ISO 6491). Құрылымдық және морфологиялық зерттеулер FT-IR, SEM, XRD және AFM әдістерімен жүргізілді. Механикалық және тосқауылдық қасиеттер ASTM E96 және ГОСТ 12302 бойынша анықталды. Бактерияға қарсы белсенділік *E. coli* және *S. aureus* штамдарына қарсы анықталды, ал тағамдық қауіпсіздік көрсеткіштері ТР ТС 029/2012 регламентімен анықталды.

Жұмыстың ғылыми жаңалығы. Алғаш рет жүгері мен кассава крахмалдарының физика-химиялық, морфологиялық және минералдық

сипаттамалары салыстырмалы түрде зерттеліп, олардың пленка түзу жүйелерінде қолдануға жарамдылығы анықталды.

Құрғақ жылулық модификация әсерінен крахмалдардың құрылымы мен функционалдық қасиеттерінің өзгеру заңдылықтары айқындалып, олардың термиялық тұрақтылығының, ерігіштігінің және пленка түзу қабілетінің артатыны дәлелденді.

Модификацияланған жүгері мен кассава крахмалдары негізінде жеуге жарамды батареяға қарсы пленканың алу технологиясы әзірленіп, алынған материалдардың механикалық, тосқауылдық және бактерияға қарсы қасиеттері жақсартылды.

Алынған пленкалардың тағамдық қауіпсіздігі тәжірибелік тұрғыда расталып, олардың микробиологиялық тазалығы, көшу деңгейі және улы заттардың болмауы бойынша ұлттық және халықаралық стандарттарға толық сәйкестігі дәлелденді.

Қорғауға шығарылатын негізгі ережелер:

– Қазақстанның әртүрлі өңірлерінен алынған табиғи крахмал көздерінің (бидай, картоп, бұршақ, күріш, жүгері, кассава) физика-химиялық, морфологиялық және минералдық қасиеттерінің салыстырмалы талдауы олардың пленка түзуге жарамдылығы мен физикалық модификацияға бейімділігін айқындайды.

– Табиғи крахмалдарды құрғақ жылумен модификациялау әдісінің тиімділігі құрылымдық өзгерістер арқылы крахмалдың функционалдық қасиеттерін жақсартып, биологиялық ыдырайтын пленка алуға мүмкіндік беретіндігін дәлелдейді.

– Модификацияланған крахмал негізінде алынған пленкалардың құрылымдық-механикалық сипаттамалары мен *E. coli* және *S. aureus* патогендеріне қарсы бактерияға қарсық белсенділігі олардың тағам өнімдерін орауға жарамдылығын көрсетеді.

– Жегуге жарамды, құрылымдық және технологиялық қасиеттері жақсартылған, *E. coli* мен *S. aureus*-қа қарсы айқын антимикробтық әсері және антиоксиданттық белсенділігі бар термомодификацияланған кассава және жүгері крахмалдары негізіндегі антибактериялық пленканың технологиясы мен рецептурасы әзірленді.

Жұмыстың тәжірибелік маңыздылығы. КДиссертациялық жұмыс барысында алынған ғылыми нәтижелер модификацияланған крахмал негізінде жасалған жаңа буындағы бактерияға қарсы жеуге жарамды биологиялық ыдырайтын пленканы әзірлеуге жол ашты. Аталған пленка жоғары құнды жартылай фабрикат өнімдерді – стейк, балық филесі сияқты тағамдарды қаптауға арналған. Ол микробтардың өсуін тиімді тежеп, өнімнің сақтау мерзімін ұзартуға және жоғары сапасын сақтауға мүмкіндік береді. Сонымен қатар, пленка жеуге жарамды, табиғи жағдайда толық ыдырайды және тұрақты даму талаптарына сай келеді. Осы сипаттамалар оны тағам өнеркәсібінде кеңінен қолдануға және өнеркәсіптік ауқымда енгізуге мүмкіндік береді.

Бұл пленкаларды тек орау материалы ретінде ғана емес, сонымен қатар дайын өнімді қаптамада тікелей термиялық өңдеуге пайдалану арқылы өнімнің органолептикалық сапасын сақтау және тағам дайындау үдерісін жеңілдету мақсатында қолдануға болады. Мұндай тәсіл тамақ өнеркәсібінде экологиялық таза, функционалды орау материалдарын кеңінен енгізуге жол ашады.

Жұмыста ұсынылған шешімдер экологиялық қауіпсіз тағам орау материалдарын өндіретін кәсіпорындарда тәжірибелік-өндірістік деңгейде енгізуге жарамды. Зерттеу нәтижелері жоғары оқу орындарының оқу процесінде, ғылыми-зерттеу жобаларында және инновациялық бағдарламаларда қолданыс таба алады.

«KazEcoSoil» ЖШС базасында жеуге жарамды бактерияға қарсы пленканың технологиясы өндірістік жағдайда апробациядан өткізілді (Б қосымшасы).

Жеуге жарамды бактерияға қарсы пленканың өндіруге арналған нормативтік-техникалық құжаттаманың жобалары әзірленді СТ ТОО 210940019323-001-2024 (В қосымшасы Ұйым стандарты және технологиялық нұсқау).

Әзірленген шешімдердің техникалық жаңалығы Қазақстан Республикасының № 7307 пайдалы моделіне патентімен расталды (Г қосымшасы).

Автордың жеке үлесі. Теориялық және эксперименттік зерттеулерді, алынған деректерді өңдеуді, ғылыми-өнеркәсіптік сынақтарды жүргізуді және алынған нәтижелерді іс жүзінде қолдануды, нормативтік құжаттаманы әзірлеуді қамтиды..

Жұмысты апробациялау. «ШЫҰ Жастар ғылыми-техникалық инновациялық форумы Кедейшілікті азайтудағы ынтымақтастық және ауылды дамыту бойынша параллель форум» (Қытай Халық Республикасының Сиань қаласындағы 2022 ж.); «Сейфуллин оқулары-21: «Органикалық және регенеративті ауыл шаруашылығы: жаһандық сын-қатерлер және жергілікті шешімдер» (С.Сейфуллин атындағы Қазақ агротехникалық зерттеу университеті, 2025 ж.).

Басылымдар. Ғылыми жұмыстың нәтижелеріне қатысты 18 (он сегіз) ғылыми еңбек жарияланды. Олар Қазақстан Республикасы Ғылым және жоғары білім министрлігінің Ғылым және жоғары білім саласындағы сапаны қамтамасыз ету комитеті ұсынған журналдарда 2 мақала, Web of Science және Scopus базасына кіретін, импакт-факторы нөлден жоғары журналдарда 16 мақала, Халықаралық ғылыми тәжірибелік конференция материалдарында 2 мақала жарық көрді, ҚР пайдалы моделіне 1 патент алынды.

Жұмыстың құрылымы мен көлемі. Диссертациялық жұмыс мазмұн, кіріспе, әдебиеттерге аналитикалық шолу, зерттеу әдістері, зерттеу нәтижелері, зерттеу нәтижелерін талдау, қорытынды, қосымша материалдардан тұратын бөлімдерден құрылған. Жұмыс 179 бетте берілген компьютерлік мәтіннен, 34 кесте, 31 сурет және 14 Формуладан тұрады. Қолданылған әдебиет тізімі 131 әдебиет көзінен тұрады.

Қойылған міндеттердің шешімдерінің толықтығын бағалау. Алынған мәліметтер диссертациялық жұмыстың мақсатына сай және барлық тапсырмалар келесідей орындалды деп санауға мүмкіндік береді:

1. Қазақстанда өсірілетін әртүрлі ауылшаруашылық дақылдарынан (бидай, картоп, бұршақ, күріш, жүгері, кассава) алынған крахмалдардың амилоза/амилопектин қатынасы 17,9–28,6% аралығында, мөлдірлік 54–90%, су сіңіру қабілеті 0,65–0,84 г/г, май сіңіру қабілеті 0,59–0,76 г/г диапазонында екені анықталды. Мұздату еру тұрақтылығы 80–92% аралығында өзгерді. Кассава мен картоп крахмалы су мен май сіңіруі төмен ($WAC = 0,65$ г/г, $OAC = 0,61$ г/г),

мөлдірлігі жоғары (88–90%) және пленка түзуге бейімділігі жоғары болып танылды. SEM талдау нәтижесінде кассава крахмалының түйіршіктері сопақша пішінді және беті тегіс екені анықталды, бұл оның пленка түзу қабілетін арттырады.

2. Крахмалды құрғақ жылумен модификациялау әдісінің (168 °C, 18 сағат) құрылымдық, термиялық (DSC, TGA), молекулалық (RVA, Mw) және морфологиялық (SEM, XRD) сипаттамаларға әсері анықталды. Модификацияланған крахмалдар гель түзу, механикалық беріктік пен су буын өткізбейтін қасиеттер бойынша артықшылық көрсетті. Кассава крахмалының RDS азайып, RS артуы оның тағамдық функционалдық құндылығын арттырды.

3. Крахмал негізіндегі жеуге жарамды бактерияға қарсы пленканың технологиясы мен рецептурасына бактерияға қарсы әсері бар функционалдық қоспа – хитозанды пленка құрамына қосу арқылы әзірленді. Оңтайлы құрам: 5,0% крахмал, 28,2 мин клейстерлеу уақыты, 2,8% глицерин, 1,4% хитозан. Бұл комбинация пленка қасиеттерінің үйлесімділігін қамтамасыз етті. Сонымен қатар, пленка экстрактыларының антиоксиданттық белсенділігі (DPPH – 26,6%, ABTS – 22,8%) және антибактериялық әсері (*E. coli* – 47%, *S. aureus* – 42%) анықталды, CLSM суреттерінде бактерия жасушаларының зақымдануы дәлелденді.

4. Алынған пленканың морфологиялық қасиеттері CLSM және AFM микроскопиясы арқылы бағаланып, пленка бетінің тығыз әрі біркелкі құрылым түзетіні дәлелденді. Пленкалардың мөлдірлігі 88–90 %, созылу беріктігі $14,2 \pm 0,5$ МПа, созылу ұзақтығы $31,6 \pm 2,4$ %, ал су буының өткізгіштік коэффициенті $3,8 \times 10^{-10} \text{ г} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{Па}^{-1}$ болды. Жеуге жарамды пленкамен қапталған сиыр еті, тауық еті, форель, шұжық және қызанақ үлгілерінде микробиологиялық ластану деңгейі 1,3–2,2 log бірлікке төмендеп, салмақ жоғалту 6–8 % азайды, түстің тұрақтылығы мен сыртқы сапасы сақталды. Өнімдердің сақтау мерзімі орта есеппен 36 сағатқа ұзартылды.

5. Зерттеу нәтижелері бойынша жалпы және арнайы көшу көрсеткіштері ТР ТС 021/2011 және ТР ТС 029/2012 талаптарына толық сәйкес келді: 10 % этанолда 1,87 мг/дм², 3 % сірке суында 2,13 мг/дм², 50 % этанолда 2,92 мг/дм² ($\leq 3 \text{ мг/дм}^2$). Ауыр металдар мөлшері Pb – 0,021 мг/кг, Cd – 0,004 мг/кг, Hg – анықталмады; барлығы рұқсат етілген нормадан төмен. Микробиологиялық талдау бойынша жалпы микробтар саны $3,1 \times 10^2$ КОЕ/г, ашытқы мен зең $8,5 \times 10^1$ КОЕ/г, *E. coli*, *S. aureus*, *Salmonella* және *L. monocytogenes* анықталмады. Радионуклидтер бойынша Cs-137 – 3,4 Бк/кг, Sr-90 – 2,7 Бк/кг, уыттылық көрсеткіші *Daphnia magna* сынағында 0 % өліммен анықталды. Нәтижесінде пленкалардың тағаммен тікелей жанасуға қауіпсіз, адам денсаулығына зиянсыз және ХАССП жүйесінің қағидаттарына толық сәйкес екенін дәлелдеді.

6. Жеуге жарамды бактерияға қарсы пленканың технологиясы «KazEcoSoil» ЖШС базасында өндірістік жағдайда апробациясы жүргізілді. Жеуге жарамды бактерияға қарсы пленканың нормативтік-техникалық құжаттамасы (ҰС СТ ТОО 210940019323-001-2024 және Техникалық нұсқаулық) әзірленіп бекітілді. Алынған пленка өндірістік енгізуге дайын және тағам қауіпсіздігі талаптарына толықтай сай келеді.

фабрикаты құрамына қосылған мөлшерін артқан сайын ақуыздың мөлшері (17,21%-дан 18,57 %-ға дейін), көмірсудың мөлшері (3,48%-дан 7,69 %-ға дейін), күлдің мөлшері (1,35%-дан 2,14%-ға дейін) жоғарлағаны, керсінше майдың мөлшері (16,84%-дан 7,01 %-ға дейін) азайғандығы анықталды. Жартылай ет фабрикаатының құрамына қосылған балқарағай күнжарасының 10 %-дық мөлшері оның химиялық құрамын, құрылымды-механикалық және функционалды-технологиялық көрсеткіштерін жақсартады.

7. Зерттеу жұмыстары мен математикалық моделдеу негізінде функционалды бағыттағы «Аршаты» котлетінің рецептурасы мен технологиясы әзірленді. «Аршаты» котлетінің негізгі шикізаттары: бұзау еті – 50 %, тауық еті – 25 %, балқарағай күнжарасы – 10 % құрайды. «Аршаты» котлетінің аминқышқылдық скоры бойынша ДДСҰ бекіткен эталонды ақуыз шкаласына жақын екендігі анықталды.

022/2011 КО ТР талаптарына сәйкес

«Аршаты» котлеті жоғары ақуыз мөлшері бар және дәрумендер мен минералды заттардың қайнар көзі болып табылатын, құрамында қаныққан май қышқылдарының мөлшері төмен айрықша белгілері бойынша функционалды ет өнімі екендігі анықталды. Яғни, жаңа өнімнің энергетикалық құндылығының 44 %-ы ақуызбен қамтамасыз етіледі. Өнімдегі Е және В тобындағы дәрумендер мен Са, Fe минералды заттары ағзаның тәуліктік қажеттілігінің 15 %-нан астам мөлшерін қанағаттандырады. Сондай-ақ 100 г өнімде қаныққай май қышқылдарының мөлшері 1,5 н-нан аспайды.

6. Гистологиялық зерттеулер нәтижесінде салқындатылған және мұздатылған, балқарағай күнжарасы қосылған және қосылмаған жартылай ет фабрикааты үлгілерінің қима суреттері алынып, микроқұрылымдарына талдау жүргізілді. Талдау нәтижесінде «Аршаты» құрамына қосылған балқарағай күнжарасы ет турамасында біркелкі таралып, жинақы масса түзілетіндігі анықталды. Ол қима суреттерде анық көрсетілген.

7. Функционалдық бағыттағы «Аршаты» котлетінің тағамдық қауіпсіздік көрсеткіштері «Ет және ет өнімдерінің қауіпсіздігі туралы» 034/2013 кеден одағының техникалық регламенті бекіткен нормалардан аспайтыны анықталды. «Аршаты» котлеті -18 °С температурада 90 тәулік сақталады.

8. «Аршаты» котлетінің бақылау өнімімен салыстырғанда өзіндік құны 100 кг шаққанда 4580 тенгеге экономикалық жағынан тиімді екендігі есептелді. Өнімнің нормативті-техникалық құжаттамасы әзірленіп, бекітілді. «Dagiya» шұжық цехы кәсіпорынында өндірістік апробациядан өткізілді.