Казахский агротехнический исследовательский университет имени Сакена Сейфуллина

УДК 664.23; 664.28; 62.13.99 На правах рукописи

ЕРМЕКОВ ЕРНАЗ ЕРМЕКОВИЧ

Разработка новых биодеградируемых пленочных материалов на основе крахмала

8D07201 – «Технология продовольственных продуктов»

Диссертация на соискание степени
доктора философии (PhD)

Научные консультанты:
к.б.н., Оспанкулова Г.Х.,
НАО «КАТИУ им. С.Сейфуллина»

PhD, Игенбаев А.К.,
НАО «КАТИУ им. С.Сейфуллина»

Зарубежный научный консультант:
PhD, ассоциированный профессор, Li Wenhao
Северозападный университет сельского и лесного хозяйства, КНР

Республика Казахстан
Астана, 2025 год

СОДЕРЖАНИЕ

НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

В настоящей докторской диссертации были использованы следующие ссылки на стандарты:

ГОСТ Р 53501-2009 – Крахмал пшеничный. Технические условия.

ГОСТ 9.060–75 – Метод лабораторных испытаний на устойчивость к микробиологическому разложению.

ГОСТ 3816-61 – Определение влажности почвы.

ГОСТ 14236 – Прочность на растяжение.

ГОСТ 6433.2 – Удельное поверхностное электрическое сопротивление.

ГОСТ 21472 – Паропроницаемость пленки.

ОПРЕДЕЛЕНИЯ

В настоящей диссертации применяются следующие термины с соответствующими определениями:

Амилоза	– продукт фракционирования крахмала, макромолекулы которого имеют в основном линейную структуру
Амилопектин	– продукт фракционирования крахмала, макромолекулы которого имеют в основном ветвистую структуру
Амфифильность	– свойство молекул веществ (как правило, органических), обладающих одновременно лиофильными (в частности, гидрофильными) и лиофобными (гидрофобными) свойствами
Биодеградация	– разложение сложных веществ, материалов, продуктов в результате деятельности живых организмов
Гидрофильность	– характеристика интенсивности молекулярного взаимодействия вещества с водой, способность хорошо впитывать воду, а также высокая смачиваемость поверхностей водой.
Желатинизация	– разбухание крахмала при добавлении к горячей воде
Кислотность	– концентрация условной кислоты в крахмале
Массовая доля	– отношение массы растворенного вещества к массе раствора
Пластификаторы	– вещества, которые вводят в состав полимерных материалов для придания (или повышения) эластичности и (или) пластичности при переработке и эксплуатации.

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

В настоящей диссертации применяются следующие сокращения и обозначения:

ГОСТ	- Межгосударственный стандарт
СТ РК	- Государственный стандарт Республики Казахстан
СВ	- сухие вещества
СЗ	- степень замещения
pH	- водородный показатель
мл	- миллилитр
см	- сантиметр
кг	- килограмм
%	- процент
^{0}C	- градус Цельсия
ПЭ	- полиэтилен
ПЭВД	- полиэтилен высокого давления
ПТР	- прочность текучести расплава
σ, МПа	- прочность при разрыве
E, %	- относительное удлинение
TPS	- термопластичный крахмал
LDPE	- полиэтилен низкой плотности
HDPE	- полиэтилен высокой плотности
EVA	- этиленвинилацетат
PLA	- полимолочная кислота
PCL	- поли (ε-капролактон)
PGA	- полигликолевая кислота
PBS	- полибутиленосукцинат
PBSA	- полибутиленсукцинатадипинат
PHA	- полигидроксиалканоат
PVA	- поливиниловый спирт
PHB	- полигидроксибутират

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность исследований. Пищевая промышленность занимает ключевое место в современной экономике, а упаковочные материалы играют важнейшую роль в обеспечении сохранности, безопасности и качества продуктов питания. Пластиковая упаковка широко используется для упаковки хлебобулочных изделий, молочной продукции, замороженных продуктов и напитков, благодаря своим свойствам, таким как устойчивость к влаге, механическая прочность и герметичность. Исследования показывают, что около 40% пластиковых отходов связано с упаковкой продуктов питания и напитков [1]. Однако использование пластиковых упаковок, основанных на нефтепродуктах, сопровождается значительным экологическим ущербом из-за их долгого периода разложения и недостаточной переработки. По данным исследований, значительная часть упаковочных отходов попадает в окружающую среду, где они создают барьеры для устойчивого развития и безопасности пищевых продуктов [2]. Ожидается что ежегодное производство пластмасс достигнет 1,1 миллиарда тонн к 2060 году, а накопленное количество не разлагаемых пластиковых отходов в Мире достигнет 12 миллиардов тонн к 2050 году, что повлечет за собой значительное разрушение морских и наземных экосистем. [3]. В пищевой промышленности, где пластик используется в основном для обеспечения сохранности и безопасности продуктов, такие материалы представляют собой особую опасность для окружающей среды. Один из побочных продуктов разложения пластиков — микропластики — обнаруживается во всех слоях экосистемы, включая пищевые продукты. Эти частицы пластика проникают в цепочку питания через загрязнённые воду, почву и воздух, что представляет серьёзную угрозу для здоровья человека [4]. Наибольший риск микропластики представляют для пищевых продуктов, таких как морепродукты, овощи и соль. Потребление этих продуктов может привести к накоплению токсичных веществ в организме, включая пестициды и тяжелые металлы. Это делает разработку биодеградируемых альтернатив синтетическим пластикам одной из важнейших задач стоящих перед Республиканской и мировой наукой [5].

В условиях глобальной экологической угрозы, включая требования к биодеградируемым упаковочным материалам, Казахстан сталкивается с необходимостью разработки собственных технологий производства биодеградируемой упаковки. Предлагаемая работа актуальна в контексте решения проблемы пластикового загрязнения и создания отечественных биодеградируемых материалов с высокой долей локализации для пищевой промышленности Казахстана. В частности, акцент в данной работе делается на использование возобновляемого сырья - зернового крахмала, для создания материалов, способных разлагаться до безопасных компонентов.

Основания и исходные данные для разработки темы. Проблема переработки осложняется сложной структурой многослойных пластиковых пленок, используемых в пищевой промышленности. Эти материалы не только трудно перерабатываются, но и их отходы часто загрязнены пищевыми остатками, что делает их переработку менее эффективной [6].

Биодеградируемые упаковочные материалы становятся перспективной альтернативой традиционным пластикам в пищевой промышленности. В отличие от обычных пластиков, они разлагаются на безопасные для окружающей среды компоненты, такие как углекислый газ и вода, под действием микроорганизмов. Среди всех типов биодеградируемых материалов крахмал является наиболее перспективным благодаря его доступности, низкой стоимости и экологичности [7].

Научный интерес сосредоточен на использовании природных полимеров, таких как крахмал, целлюлоза и хитозан, которые обладают уникальными свойствами биодеградации и применяются для разработки упаковки в пищевой промышленности. Крахмал, благодаря своей низкой стоимости, доступности и возобновляемости, является одним из наиболее перспективных материалов [8]. Крахмал активно используется для производства пленок, которые могут применяться для упаковки хлебобулочных изделий, фруктов и овощей. Однако его природные ограничения, такие как низкая механическая прочность и высокая чувствительность к влаге, требуют улучшения свойств путем модификации. Например, добавление сополимеров или его модификация позволяет создавать более устойчивые пленки с высокими барьерными свойствами, подходящими для продуктов питания [9].

В последние годы наблюдается значительное увеличение интереса к разработке биодеградируемых упаковочных материалов, особенно в странах с высокими требованиями к экологической безопасности, таких как страны ЕС, где биодеградируемая упаковка активно внедряется в продовольственные сектора экономики связанные с производством продуктов питания [10].

Исследования показывают, что биодеградируемые пленки не только безопасны для экосистем, но и способствуют сохранению качества упакованных продуктов благодаря своим антибактериальным и антиоксидантным свойствам [11].

Использование биодеградируемых материалов на основе крахмала не только снижает объемы пластиковых отходов, но и стимулирует развитие сельского хозяйства и перерабатывающих отраслей. Переход на упаковочные материалы из крахмала может уменьшить зависимость от импортных пластиков и создать новые рабочие места в пищевой промышленности [12].

Биодеградируемые упаковочные материалы на основе крахмала представляют собой важное направление для решения экологических и технологических вызовов в пищевой промышленности. Они обеспечивают сохранность и безопасность продуктов, способствуют сокращению отходов и формируют основу для более устойчивого развития экономики [13].

Обоснование необходимости проведения работы. Несмотря на множество исследований в области биодеградируемых материалов, остаются нерешенные вопросы, связанные с улучшением влагостойкости, механических характеристик и снижением себестоимости упаковки. Также необходимо изучить особенности использования местного сырья, таких как крахмал производимый на отечественных производствах, включая побочный продукт глубокой переработки пшеницы – пшеничный крахмал В, для минимизации зависимости от импортного сырья.

Научно-технический уровень. Исследования на мировом уровне показывают, что химическая модификация крахмала, например, ацетилирование и пропионирование, является наиболее эффективным методом улучшения его функциональных свойств. Также перспективно использование смесей крахмала с полимолочной кислотой (PLA) и поли(ε-капролактоном) (PCL), которые повышают механическую прочность и влагостойкость материалов.

Метрологическое обеспечение диссертации. Для исследования свойств материалов будет использована система метрологического контроля, включающая определение физико-химических, термодинамических и механических характеристик композитов. Методы, такие как дифференциальная сканирующая калориметрия, анализ вязкости и микроскопия, будут применены для подтверждения качества разработанных материалов.

Научная новизна. Впервые в отечественной практике разработана технология получения биодеградируемых пленочных материалов на основе модифицированного пшеничного А и В крахмала и поли(ε-капролактона) (PCL), обеспечивающая улучшенные механические и барьерные свойства, а также высокую степень биодеградации.

Цель и задачи исследований.

Разработка композиционных гранул на основе пшеничного крахмала для производства биодеградируемых пленок с целью использования в пищевой промышленности.

Задачи исследований:

- Исследование физико-химических свойств нативного и модифицированного пшеничного крахмала.
- Определение оптимальных составов получения гранул и биодеградируемой пленки на основе композиций модифицированных крахмалов с PCL – поли-(ε-капролактон)
- Исследование свойств биодеградируемости полученных пленок
- Разработка технологии получения биодеградируемых материалов

Личный вклад соискателя. Соискатель является непосредственным участником при разработке методики исследований, закладке и проведении опытов, разработке и оптимизации разрабатываемой технологии, а также при получении лабораторных данных по физико-химическим и механическим исследованиям полученных образцов пленок упаковочных материалов, также автором выполнена математическая обработка данных и в соавторстве опубликованы полученные результаты.

Практическая значимость исследований. Разработанные пленки могут быть использованы в качестве альтернативы традиционным пластиковым упаковкам. Экспериментальные данные подтверждают их достаточные механические и барьерные свойства, а также высокую степень биодеградируемости. Используемая технология позволяет адаптировать процесс производства к промышленным масштабам и предлагает эффективное решение для экологически устойчивого упаковочного материала.

Подобраны и обоснованы оптимальные составы крахмально-полимерных пленок, включающие ацетилированный крахмал и PCL, построены контурные карты влияния состава композиционных пленок на их прочность, что позволило достичь оптимального баланса между механической прочностью от 15 до 30 МПа.

Разработаны и экспериментально подтверждены рациональные технологические режимы получения пленок, обеспечивающие однородность структуры и повышение эксплуатационных характеристик. Подтверждена возможность промышленного внедрения разработанной технологии, проведена апробация технологии на производстве ТОО «СП Ұлы дала».

Установлено что пленки с 30% ацетилированного пшеничного А и В крахмала разлагаются на 35,92–43,75% в течение 10 дней в условиях компостирования, что подтверждает их пригодность для экологически безопасного применения.

Апробация работы. Опытно-промышленная апробация разработанной технологии производства биодеградируемого пленочного материала проведена в ТОО «СП Ұлы дала».

В результате научных исследований изданы научные публикации, в том числе рекомендованные КОКСНВО МНиВО РК:

- Оспанкулова Г.Х., Мұратхан М., Ли В., Евлампиева Е.П., Ермеков Е.Е. Биоразложение и экотоксикологическая оценка пищевых пленок на основе поликапролактона и модифицированного крахмала // Вестник Университета Шакарима. Серия технические науки. 2025;(1(17)):217-225. https://doi.org/10.53360/2788-7995-2025-1(17)-28
- Оспанкулова Г.Х., Мұратхан М., Ли В., Байкадамова А.М., Ермеков Е.Е. Математическое моделирование прочностных характеристик пищевых биоразлагаемых пленок на основе пшеничного крахмала и PCL. Вестник Университета Шакарима. Серия технические науки. 2025;(1(17)):187-195. https://doi.org/10.53360/2788-7995-2025-1(17)-24
- Ермеков Е., Оспанкулова Г.Х., Тоймбаева Д.Б., Садуахасова С.А., Айдарханова Г.С. Исследования морфологии и физико-химических свойств крахмалов различного происхождения как сырья для производства биоразлагаемых пленочных материалов // Известия НАН РК. Серия химии и

технологии. — 2021. — № 5-6. — С. 84-92. (рекомендованный КОКСНВО МНиВО РК);

- Оспанкулова Г. Х., Ермеков Е.Е., Тоймбаева Д. Б., Каманова С.Г., Мурат Л.А., Мұратхан М., Айдарханова Г.С. Исследование влияния ацетилирования на физико-химические свойства картофельного и пшеничного крахмалов // Вестник науки Казахского агротехнического университета им. С. Сейфуллина (междисциплинарный). – 2022. – Т.2 (113). – Ч.1. – С.35-45, doi: https://doi.org/10.51452/kazatu.2022.2(113).1033. (рекомендованный КОКСНВО МНиВО РК);

- Yermekov Y.Y., Toimbayeva D.B., Kamanova S.G., Murat L.A., Muratkhan M., Saduakhasova S.A., Aidarkhanova G.S., Ospankulova G.Kh. Investigation of the effect of acetylation on the physicochemical properties of grain starches // Вестник Карагандинского государственного университета имени академика Букетова. Серия «Биология. Медицина. География». – 2021. – Т.4(104). – С.22-28, doi: 10.31489/2021BMG4/22-30. (рекомендованный КОКСНВО МНиВО РК);

В журналах в базе данных Web of Science:

- Ospankulova G., Khassanov V., Kamanova S., Toimbayeva D., Saduakhasova S., Bulashev B., Aidarkhanova G., Yermekov Y., Murat L., Shaimenova B., Muratkhan M., Li W. Effect of infection of potato plants by Potato virus Y (PVY), Potato virus S (PVS), and Potato virus M (PVM) on content and physicochemical properties of tuber starch //Food Science & Nutrition. – 2023. – Т. 11. – №. 7. – С. 4002-4009.;

В рамках исследований получен 1 патент на полезную модель № 7307 «Способ получения ацетилированного крахмала». Опубликовано 29.07.2022;

Диссертация выполнена в рамках научного проекта АР08857439 «Разработка новых биодеградируемых пленочных материалов на основе крахмала» (2020-2022 гг.) по приоритету «Устойчивое развитие агропромышленного комплекса» в рамках подпрограммы 101 «Грантовое финансирование научных исследований» в Казахском агротехническим исследовательском университете имени С. Сейфуллина.

Положения, выносимые на защиту:

- Обоснованы морфологические, термодинамические и физико-химические особенности нативного и модифицированного пшеничного крахмала типов А и В как сырья для производства биодеградируемых материалов, установлены их отличия по степени замещения, растворимости, набухаемости и способности к термопластической переработке.

- Разработаны и оптимизированы рецептуры композиционных гранул и пленок на основе ацетилированного пшеничного крахмала и поли(ε-капролактона), обеспечивающие улучшенные механические, барьерные и технологические свойства биополимерных материалов.

- Установлены закономерности биодеградации пленочных материалов в условиях компостирования, подтверждена высокая степень разложения пленок (до 43,75 %) в зависимости от состава и вида модифицированного крахмала, что свидетельствует об их экологической безопасности.

- Разработана технология производства биодеградируемых пленок на основе композиций модифицированного крахмала и PCL, включающая этапы модификации, гранулирования и формования.

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, 3 разделов, заключения, списка использованных источников и приложений. Список использованных источников состоит из 239 наименований. Текст диссертации проиллюстрирован 28 таблицами, 25 рисунками.

1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 Современные материалы для биодеградируемой упаковки

Современные исследования в области биодеградируемой упаковки фокусируются на разработке материалов, сочетающих экологичность, функциональность и экономическую целесообразность. Основное внимание уделяется полисахаридам (крахмал, целлюлоза, хитозан, альгинат), которые модифицируются химически, физически либо добавлением наночастиц или природными добавками для улучшения барьерных и механических свойств [14–17]. Особую значимость имеют крахмалы, благодаря их доступности, полной биодеградируемости и способности формировать плёнки с заданными свойствами. Например, композиты содержащие крахмал демонстрируют снижение влагопоглощения [14, с. 850] и повышение прочности, что делает их перспективными для упаковки пищевых продуктов [18]. Полиэфиры, такие как полилактид (PLA), полигидроксиалканоаты (PHA) и поликапролактон (PCL), активно исследуются так как обладают свойствами биодеградации. PCL, в частности, отличается высокой эластичностью и медленной деградацией, что расширяет его применение в упаковке [19, 20]. Белковые материалы (казеин, желатин) демонстрируют потенциал в активной упаковке за счёт включения антимикробных и антиоксидантных компонентов [21, 22].

1.1.1 Экологические проблемы синтетических пластиков

На современном этапе развития синтетические пластики остаются доминирующим материалом благодаря их низкой стоимости, универсальности и высоким эксплуатационным характеристикам, таким как прочность, химическая устойчивость и лёгкость обработки [23]. Однако их экологическая устойчивость, достигающая сотен лет, превратилась в глобальную угрозу. По данным ОЭСР, ежегодно в мире образуется более 400 млн тонн пластиковых отходов, из которых лишь 9% перерабатывается, 19% сжигается, а остальные 72% накапливаются на полигонах, в водных экосистемах и почвах [24]. Пластиковое загрязнение затрагивает все экосистемы: от глубоководных желобов Марианской впадины до арктических льдов, где микропластик обнаруживается в концентрациях до 12 000 частиц на литр льда [25].

Особую опасность представляют микропластики (частицы <5 мм), которые образуются при распаде крупных фрагментов под действием УФ-излучения и механического истирания. Исследования демонстрируют их присутствие в организмах 90% морских птиц и 100% видов черепах, что приводит к нарушению пищеварения, эндокринным сбоям и гибели животных [26]. Микропластик проникает в пищевые цепи: его обнаруживают в рыбе, моллюсках и даже в питьевой воде. К примеру, в Бенгальском заливе концентрация микропластика в креветках достигает 4,5 частиц на грамм ткани, что создаёт риски для здоровья миллионов людей, зависящих от морепродуктов [27]. В наземных экосистемах пластиковое загрязнение снижает плодородие почв, нарушая деятельность дождевых червей и микробных сообществ, ответственных за разложение органики [28].

Синтетические пластики служат векторами для токсичных химических добавок (фталаты, бисфенол А, антипирены), которые мигрируют в окружающую среду и накапливаются в тканях живых организмов, включая человека [29]. Например, исследование 2022 года выявило корреляцию между уровнем бисфенола А в моче и риском развития сердечно-сосудистых заболеваний [30]. Пластиковые отходы также адсорбируют тяжёлые металлы (свинец, кадмий) и устойчивые органические загрязнители (ПХБ, ДДТ), усиливая их токсичность. Эксперименты in vitro подтверждают, что микропластик с адсорбированными токсинами вызывает окислительный стресс и повреждение ДНК в клетках млекопитающих [31–35].

Экономические последствия пластикового кризиса катастрофичны: ежегодные затраты на ликвидацию загрязнения, по оценке ООН, оцениваются в 13 миллиардов долларов США, а ущерб для рыболовства и туризма превысит 2,5 трлн к 2030 году [36]. Пластиковая индустрия ответственна за 6% глобальных выбросов CO_2, что сопоставимо с угольной энергетикой [37]. При этом менее 10% компаний соблюдают принципы расширенной ответственности производителя (РОП), а системы сбора и переработки в развивающихся странах в том числе в Казахстане остаются фрагментированными [38]. Например, в Юго-Восточной Азии 75% пластиковых отходов попадает в неконтролируемые свалки или реки из-за отсутствия инфраструктуры [39].

Региональные различия в пластиковом загрязнении колоссальны. Азия генерирует 55% мировых отходов, при этом 86% речного пластика, попадающего в мировой океан, происходит из 10 рек, 8 из которых расположены в Азии [40]. В Африке рост потребления одноразового пластика вырос на 250% за последнее десятилетие, положение усугубляется отсутствием перерабатывающих мощностей, что приводит к образованию «пластиковых озёр» в городах, таких как Лагос и Найроби [36, с. 15]. Даже в ЕС, где внедрены строгие регуляторные меры, перерабатывается только 32% пластиковых отходов, а 25% экспортируется в страны с низким уровнем экологического контроля [41].

Перспективы решения проблемы связаны с переходом к биодеградируемым аналогам, но их внедрение ограничено высокой себестоимостью, отсутствием инфраструктуры для компостирования и несовершенством нормативной базы [42]. Например, оксо-разлагаемые пластики, позиционируемые как «экологичные», распадаются на токсичные микрочастицы, усугубляя проблему [43–45].

Ключевые направления государственного контроля развитых экономик включают стандартизацию методов оценки биодеградируемости (ISO 14855, ASTM D6400) для предотвращения зелёного камуфляжа. Создание замкнутых циклов через внедрение моделей циркулярной экономики, где 95% пластика повторно используется [46]. Регуляторное давление в виде запрета одноразовых изделий (как в ЕС с 2021 года) и налоговые стимулы для «зелёных» материалов [47].

Инновации, такие как ферментативная деградация пластика с помощью бактерий *Ideonella sakaiensis*, пока неэффективны в промышленных масштабах из-за низкой скорости разложения [48]. Биопластики на основе полимолочной кислоты (PLA) требуют специализированных компостеров, которых недостаточно даже в развитых странах [49–51]. Альтернативы, такие как упаковка из водорослей или мицелия, сталкиваются с проблемами масштабирования и конкуренцией с традиционными материалами по цене [52–55].

1.1.2 Основные типы биодеградируемых полимеров

Рост экологической осознанности и ужесточение [47, с. 10] регуляторных требований [24, с. 17] (например, директив ООН по устойчивому развитию) стимулируют переход от традиционных пластиков к биодеградируемым аналогам [56]. В пищевой промышленности такие материалы особенно востребованы для производства упаковочных пленок, которые должны сочетать функциональность, безопасность и способность к деградации в природных условиях [57–60]. Среди ключевых биодеградируемых полимеров выделяются поликапролактон (PCL), полилактид (PLA), полигидроксибутират (PHB) и крахмалосодержащие композиты [61–65].

PCL — синтетический полиэфир, получаемый путем полимеризации ε-капролактона. Он отличается высокой эластичностью, низкой температурой плавления (60°C) и медленной скоростью разложения (2–4 года) [66]. Благодаря гибкости PCL часто комбинируют с хрупкими полимерами, такими как PLA, для улучшения механических свойств пленок. Исследования показывают, что пленки на основе PCL обеспечивают хорошую барьерную защиту от влаги, но ограничены в термостойкости [67]. В пищевой упаковке PCL используют в композитах для производства биодеградируемых пакетов и покрытий [68].

PLA — наиболее распространенный биодеградируемый полимер, получаемый из возобновляемого сырья (кукуруза, сахарный тростник). Он обладает высокой прочностью и прозрачностью, что делает его пригодным для производства пленок для упаковки фруктов, овощей и кондитерских изделий [69]. Однако PLA хрупок при комнатной температуре и имеет низкую термостойкость (деформируется при >55°C). Для решения этих проблем его модифицируют пластификаторами (например, цитратами) или смешивают с PCL [70–73]. По данным ОЭСР, рынок PLA растет на 15% ежегодно [74].

PHB относится к полигидроксиалканоатам (PHA), синтезируемым бактериями. Его преимущества — полная биодеградируемость в почве и морской среде (3–6 месяцев), а также высокая барьерная способность к кислороду [75–77]. Однако высокая кристалличность PHB делает пленки хрупкими. Для пищевой упаковки используют сополимеры PHB с валератом (PHBV), которые более эластичны. Исследования подтверждают, что PHB-пленки эффективны для увеличения срока годности пищевых продуктов, но их высокая стоимость ограничивает массовое применение [78–81].

Помимо PHB, к семейству PHA относятся сополимеры, такие как полигидроксибутират-валерат (PHBV) и полигидроксигексаноат (PHHx). PHBV [79, с. 2936], содержащий 5–20% валерата, менее хрупок, чем PHB, и подходит для изготовления многослойных упаковочных материалов пленок с высокой кислородной барьерной способностью [82]. PHBV синтезируемый с добавлением графеновых наночастиц, демонстрирует улучшенную гидрофобность, что снижает водопоглощение пленок [83]. PHA-материалы перспективны для упаковки морепродуктов, где требуется устойчивость к соленой среде [84].

Крахмал — дешевый и доступный биополимер, но его гидрофильность и низкая механическая прочность требуют модификации. В композитах с PLA или PCL крахмал (20–30%) снижает стоимость материала и ускоряет биодеградацию [85–88].

PBS — алифатический полиэфир, синтезируемый из возобновляемого сырья (например, янтарной кислоты). Он обладает высокой термостойкостью (до 100°C) и эластичностью, что делает его пригодным для производства гибких упаковочных пленок. PBS биодеградирует в почве за 6–12 месяцев и совместим с другими полимерами, такими как PLA, для улучшения механических свойств [89–92].

PBAT — биодеградируемый сополиэфир на основе нефтехимического сырья, сочетающий гибкость и высокую прочность на разрыв. Его часто комбинируют с крахмалом или PLA для снижения стоимости и ускорения деградации. Пленки PBAT/крахмал применяются для производства компостируемых пакетов и сельскохозяйственной мульчи [93–96].

PVOH — водорастворимый полимер, который, несмотря на синтетическое происхождение, биодеградирует в присутствии специфических микроорганизмов. Его используют для производства пленок, растворяющихся в горячей воде, что удобно для упаковки быстрорастворимых продуктов (супы, напитки) [97–99]. Однако гидрофильность PVOH ограничивает применение во влажных условиях, поэтому его комбинируют с восками или PLA [100].

Несмотря на прогресс, биодеградируемые полимеры сталкиваются с вызовами: высокая стоимость PHB, ограниченная термостойкость PLA, гидрофильность крахмала. Однако комбинирование материалов и новые технологии (нанонаполнители, ферментативная модификация) расширяют их применение. Как отмечает ООН, переход на такие материалы критически важен для достижения целей устойчивого развития (ЦУР 12) [56, с. 20].

Расширение ассортимента биодеградируемых полимеров (PBS, PBAT, PHA-семейство, PVOH) позволяет решать узкоспециализированные задачи в пищевой упаковке. Однако ключевыми вызовами остаются стоимость производства (особенно для PHA) и необходимость адаптации инфраструктуры для компостирования. Как подчеркивает ОЭСР, инвестиции в технологии переработки и стандартизацию критически важны для масштабирования этих материалов [101, 102].

1.2 Крахмал как компонент биодеградируемых материалов

По данным Zhong и Godwin на сегодняшний день на рынке представлены нижеперечисленные типы биодеградируемых полимеров [103]. Полисахариды представляют собой одну из наиболее важных групп биодеградируемых полимеров, получаемых из возобновляемых источников. Эти природные биополимеры, включая крахмал, целлюлозу, хитозан, камеди и альгинат, выделяются своей уникальной структурой и функциональными свойствами, что делает их перспективными материалами для широкого спектра применений — от упаковки и пищевой промышленности [60, с. 145] до медицины и экологии [104].

Крахмал - один из наиболее широко изученных биодеградируемых полимеров, применяемых для упаковки пищевых продуктов, поскольку он подходит для контакта с пищевыми продуктами, производится в большом количестве и имеет невысокую стоимость. В нативном виде крахмал не применяется, поэтому крахмал модифицируют физическими или химическими методами.

Крахмал, как один из наиболее доступных и дешёвых природных полимеров, способен стать основой для экологически безопасной упаковки. Его уникальные свойства, включая гидрофильность и биодеградацию, делают его идеальным кандидатом для создания альтернатив синтетическим пластикам [105].

1.2.1 Свойства и ограничения крахмала

Крахмал чувствителен к воде, и его пленочные свойства сильно зависят от содержания влаги, что вызывает относительно низкое механическое сопротивление. Кроме того, из-за высокой температуры плавления и более низкой температуры термического разложения крахмала он имеет плохую термическую обрабатываемость.

Плохая водостойкость и низкая прочность являются ограничивающими факторами для использования материалов, изготовленных из крахмала [106]. Поэтому путем модификации крахмала химическим, либо физическим способом можно добиться свойств гидрофобности, пластичности и т.д., что позволит использовать его в структуре биодеградируемых материалов.

Если говорить об основных свойствах и ограничениях крахмала то для всех типов крахмалов свойственны гидрофильность: Крахмал активно поглощает воду (до 50% массы), что приводит к набуханию и деформации пленок во влажных условиях [107], но гидрофильность делает крахмал непригодным для упаковки продуктов с высоким содержанием воды (мясо, рыба) без дополнительной модификации. Температура стеклования (Tg) крахмала составляет около 60°C, а при нагреве выше 150°C происходит его разложение с выделением CO_2 [108] и воды пленки на основе крахмала деградируют при стерилизации или горячей фасовке [109, 110].

Нативные пленки крахмала хрупкие (прочность на разрыв ≤ 1 МПа) и имеют низкую эластичность (удлинение при разрыве < 10%) [111]. Крахмал обеспечивает хорошую защиту от кислорода (OTR ≈ 38 см^3/м^2·сут·атм) [112], но высокую проницаемость для водяного пара (WVTR ≈ $0{,}392\times10^{-10}$ г/ms·Па) [113], подвержены ретроградации — перекристаллизации амилозы, ведущей к растрескиванию материала [114].

Пшеничный крахмал получают из эндосперма пшеничных зерен (Triticum aestivum). Его гранулы имеют линзовидную форму диаметром 5–40 мкм и содержат 20–30% амилозы, что ниже, чем у картофельного крахмала [115]. Пшеничный крахмал представлен бимодальным распределением гранул по размерам: крахмалы типа A (>10 мкм в диаметре) и более мелкие гранулы типа B (<10 мкм в диаметре) [116, 117]. Высокое содержание амилопектина (70–80%) обеспечивает вязкость и клейкость, но ограничивает термостабильность.

Пшеница имеет большую долю общего крахмала (TS) и крахмала A (AS) и меньшую долю крахмал B (BS) [118–120]. A- и B-гранулы пшеничного крахмала имеют различные поверхностные характеристики и формы, так A-гранулы имеют линзовидную и дискообразную форму, в то время как B - гранулы имеют сферическую или полигональную морфологию [121]. В дополнение к морфологическим различиям, A - и B - гранулы значительно различаются по химическому составу и функциональным характеристикам [119, с. 544], в том числе молекулярной структуре амилопектина и амилозы [122, 123], липидов и белков [124], а также свойствам желатинизации, набухания [125], гидролизным свойствам, усвояемости и кристалличности [126]. Как правило, A-крахмалы демонстрируют более низкую температуру желатинизации и более высокое содержание амилозы, в то время как, B-крахмалы обладают большим содержанием липидов и высокой водопоглотительной способностью [127].

Кукурузный крахмал является природным биополимером, широко используемым в пищевой, фармацевтической и упаковочной промышленности. Он состоит из амилозы (20–30%) и амилопектина (70–80%) [128], что определяет его термические и реологические свойства. Гранулы кукурузного крахмала имеют размеры от 2 до 30 мкм, а их форма варьируется от многогранников до сфер [129].

Кукурузный, как и все крахмалы, нерастворим в холодной воде, но при нагревании образует вязкую пасту [108, с. 79]. Температура его желатинизации составляет 60–70°C [130]. Для улучшения свойств кукурузного крахмала применяют физические, химические и ферментативные модификации, влияющие на растворимость, вязкость и устойчивость к ретроградации, обусловленные высоким содержанием амилозы (до 70%) используется как источник крахмала, сохраняющего структуру при выпечке и термообработке [131].

Кукурузный крахмал используется в качестве биополимера для получения наночастиц и нанокристаллов, обладающих высокой кристалличностью. Они находят применение в фармацевтической промышленности, упаковке и пищевой индустрии [132–134].

Согласно ООН, массовое производство кукурузного крахмала в США и Китае связано с рисками монокультурного земледелия, но его доступность снижает стоимость биодеградируемых материалов [135, 136].

1.2.2 Методы модификации крахмала

Для устранения недостатков крахмала, таких как слабая влагостойкость и ограниченная прочность, широко используются смеси с другими биополимерами: Композиции с полимолочной кислотой (PLA) позволяют увеличить механическую прочность и термостойкость, делая такие материалы пригодными для упаковки пищевых продуктов. Поликапролактон (PCL) придаёт смеси эластичность и влагостойкость, однако увеличивает стоимость материала. Добавление активных компонентов Биологически активные добавки, такие как эфирные масла, антиоксиданты и антимикробные агенты, позволяют создавать функциональные упаковочные материалы, которые продлевают срок хранения продуктов и предотвращают их порчу [137].

Химическая модификация включает такие процессы, как этерификация, ацетилирование и карбоксилирование. Эти методы улучшают влагостойкость и механические свойства материалов. Например, ацетилирование позволяет создать барьерные свойства, сравнимые с полиэтиленом [105, с. 1126].

Физическая модификация подразумевает использование высоких температур и давления для разрушения кристаллической структуры крахмала и формирования термопластичного материала (TPS). Это упрощает переработку крахмала и улучшает его эластичность.

Крахмал, может быть подвергнут модификации с использование высоких температур и давления для разрушения кристаллической структуры крахмала и формирования термопластичного материала (TPS). Это упрощает переработку крахмала и улучшает его эластичность TPS образует однородные и прозрачные пленки, с высоким барьером для кислорода, углекислого газа и липидов [138]. Однако у него есть определенные недостатки, ограничивающие его потенциальное применение, такие как высокая степень чувствительности к воде и паропроницаемость, ее ограниченные механические свойства и нестабильность из-за ретроградации во время хранения. Устранения данных недостатков проводят путем добавления армирующих агентов [139], включающих сшивающие агенты, типа лимонной кислоты; добавления пластификаторов для уменьшения межмолекулярного притяжения и повышения гибкости; смешивания с другими полимерами [42, с. 262].

Эффективным методом модификации крахмала является этерификация. Этерифицированный крахмал обычно получают обработкой нативного крахмала карбоновой кислотой в водной среде в присутствии щелочного катализатора. В этерифицированном крахмале часть гидроксильных групп, приходящиеся на один глюкозный остаток замещены сложноэфирными группами, что может предотвратить образование водородных связей между гидроксильными группами крахмала, и приводит к улучшению пластичности и водостойкости материала. Однако, из-за низкой реакционной способности гидроксильных групп крахмала с карбоновой кислотой степень замещения (DS) может составлять всего 0,01–0,2, поэтому его механические свойства все еще недостаточно хороши.

Ацетилирование — это этерификация крахмала путем введения ацетатных групп для замены гидроксильных функциональных групп в крахмале. Ацетилированный крахмал с низким DS (0,1–0,2) находит применение в пленках, связующих, клеях, загустителях и стабилизаторах [140]. С другой стороны, ацетилированные крахмалы с высоким содержанием DS находят более широкое применение в качестве материалов из-за таких свойств, как гидрофобность, технологичность в расплаве, растворимость в некоторых растворителях, таких как ацетон и хлороформ, и термопластичность [141].

Singh и др. [142] изучали влияние ацетилирования на кукурузный и картофельный крахмалы в присутствия гидроксиде натрия. Они показали, что ацетилирование снижает температуры термического перехода, увеличивает способность набухания, улучшает светопропускание при незначительных ретроградационных свойствах приготовленной крахмальной пасты. Авторы сообщили, что наблюдаемые свойства были выше у картофельного крахмала по сравнению с кукурузным крахмалом, что было приписано более высокой кристалличности кукурузного крахмала. Следовательно, был сделан надежный вывод, что изменение функциональных свойств ацетилированного крахмала зависит от морфологии природного крахмала (связанный с растительным происхождением), а также других факторов, включая концентрацию реагентов, время реакции и pH.

Hong L.F. и др. (2018) исследовали пропионат крахмала со степенью замещения (DS) от 0,21 до 0,73 с использованием различного мольного отношения крахмала к пропионовому ангидриду (от 1: 3 до 1: 6). Все полученные пропионат крахмала (DS 0,21–0,73) были способны стабилизировать эмульсию. Пропионат крахмала представляет собой устойчивый крахмал 4 типа. Annison, Illman, & Topping (2003) показали, что при ферментации пропионат крахмала в толстом кишечнике крыс высвобождается большое количество короткоцепочечных жирных кислот (SCFA), особенно пропионовой кислоты [143]. Производство короткоцепочечных жирных кислот может снизить pH кишечника и защитить толстый кишечник от серьезных заболеваний. Согласно Cheng и Lai (2000), пропионат, высвобождаемый из резистентного крахмала в толстой кишке, был связан со снижением холестерина в сыворотке и печени у крыс [144]. Кроме того, пропионат был способен убить кишечную палочку или сальмонеллу при низком pH - 5 [145].

Пленки и листы из крахмала, обычно используемые для упаковки и сельскохозяйственной мульчи, заменяют пленки из синтетических полимеров, тем самым решая проблему загрязнения, возникающую в результате использование неразлагаемых полимеров. Кроме того, широкий спектр крахмалов наряду с их реакционной природой допускает физическую и химическую дериватизацию, позволяет производить пленки и листы, адаптированные к конкретному конечному использованию. Общим недостатком немодифицированного крахмала для пластиковых пленок и листов являются их плохие механические свойства (хрупкость и негибкость). Чтобы преодолеть это, в процессе термопласта вводятся внешние пластификаторы. Пластификаторы обычно представляют собой низкомолекулярные полимерные добавки, используемые для повышения технологичности и гибкости полимеров за счет снижения температуры стеклования и других температур перехода второго рода [146, 147]. Однако большинство термопластичных крахмалов, производимых с использованием внешних пластификаторов (например, глицерин) страдает плохой влагостойкостью, слишком быстрой деградацией и старением из-за выщелачивания пластификаторов. Альтернативой использованию пластификаторов может быть химически модифицированный крахмал для изготовления пленок и листов. Несколько исследователей сообщили об использовании модифицированного крахмала для получения пленок и листов.

Zhou и др. [148] изучили поверхностное сшивание листов кукурузного крахмала с помощью ультрафиолетового облучения, используя бензоат натрия в качестве фотосенсибилизатора. Результаты этого исследования с точки зрения угла смачивания измерения и оценка влагопоглощения показали улучшение водонепроницаемости. Пленкообразующая способность ацетилированного крахмала была изучена Лопесом и др. с различными концентрациями пластификатора глицерина для улучшения их механических свойств. Они показали, что для снижения проницаемости для водяного пара и гибкости на 87% и 34%, соответственно, требуется концентрация ацетилированного крахмала 5% по весу, а по весу глицерина 1,5%. Фанг и др. [149] модифицировали нативный картофельный крахмал и картофельный крахмал с высоким содержанием амилозы (HA), используя лауроилхлорид на различных уровнях. Результаты исследования показали, что все модификации улучшали гидрофобность крахмала независимо от DS. Модифицированный крахмал с DS 1,5–3,0 может быть, экструдирован и переработан как традиционные синтетические полимеры для получения (а) прочных пленок с ограниченной растяжимостью из нативного картофельного крахмала или (б) низкой прочности с хорошим удлинением из модифицированного высокоамилозного крахмала; (с) смесь высокоамилозного и нативного картофельного крахмала 50:50 со сбалансированными свойствами. Lafargue и др. [150] подготовили и охарактеризовали пленки из смеси гидропропилированного горохового крахмала/карагинана для изучения механических и калориметрических свойств крахмальных пленок. Они сообщили о резком увеличении реологии смеси, однако модификация не повлияла на свойства пленки. Также исследовались пленки на основе диоксида кремния и крахмала, модифицированного поливинилацетатом. Характеристики полученных пленок показали увеличение прочности на разрыв, удлинения при разрыве и пропускания в среднем на 79,4%, 18% и 15% соответственно, что сопровождалось снижением кристалличности с 41,2 до 32,9% и водопоглощения на 70%. Это было связано с образованием межмолекулярных водородных связей в композите крахмал-ПВС и прочными химическими связями, образованными в смеси нано-SiO_2/крахмал/ПВС, тем самым формируя сетчатую структуру, которая увеличивала водостойкость и механические свойства [151–153].

D. Domene-Lypez и другие изучали использование 1-этил-3-метилимидазолия ацетата ([emim +] [Ac-]) в качестве пластификатора. Пленки крахмала из трех различных растительных источников (картофель, кукуруза и пшеница) были успешно обработаны с использованием техники литья. Гранулированные компоненты крахмала (моноэфиры амилозы и фосфата) и молекулярная масса крахмала оказали значительное влияние на некоторые физические и химические свойства конечных пленок [emim +] [Ac -] - пластифицированного крахмала. Кристалличность пленок сильно зависела от содержания амилозы, молекулярного веса и содержания моноэфира фосфата в крахмале. Зерновые крахмалы (пшеничный и кукурузный) приводят к образованию пленок с более кристаллической структурой из-за их более низкой молекулярной массы и содержания моноэфира фосфата, который обеспечивает более высокую перегруппировку крахмала цепи. Более выраженная кристаллическая структура отвечает за улучшение механических свойств. Полученные пленки зернового крахмала имели механические свойства, сопоставимые с другими распространенными полимерами с высоким уровнем растворимости, что напрямую связано с биодеградируемостью пленок, подчеркивающая их способность заменять синтетические и небиодеградируемые полимеры [154].

Исследования Xiaoyong Song и др. описывают микроструктуру, физические (прочность на разрыв, удлинение при разрыве, проницаемость для водяного пара, оптические характеристики) и антимикробные свойства биодеградируемой пленки, полученной путем включения различных концентраций эфирного масла лимона и поверхностно-активных веществ (Span 80, Tween 80) в пленку из кукурузного и пшеничного крахмалов. Результаты показали, что введение масла лимона вызвало снижение содержания воды, прозрачности, индекса белизны, проницаемости для водяного пара, растворимости и прочности на разрыв. Более высокие значения удлинения и матовости наблюдались в композитных пленках крахмала кукурузы и пшеницы – масло лимона. Пленки с маслом лимона, особенно при высоких концентрациях, были более эффективными против всех тестируемых бактерий, чем контрольные пленки. Морфология поверхности и поперечного сечения пленок различалась в зависимости от содержания масло лимона. По сравнению с пленкой крахмала кукурузы - и пшеницы/–масло лимона добавление поверхностно-активных веществ значительно увеличило антимикробную активность, растворимость, матовость, шероховатость поверхности и пористость; заметно снизились прочность на разрыв и прозрачность. Пленка, содержащая только Tween 80, показала более высокое содержание воды, растворимость и проницаемость для водяного пара, более низкий индекс белизны и удлинение по сравнению с пленкой, содержащей только Span 80 [155].

1.2.3 Смеси крахмала с другими полимерами

Для целевого применения крахмала необходимо добавление других полимеров. Свойства полимеров можно изменять или модифицировать путем смешивания [156, 157]. Смеси крахмала с полимерами обладают повышенной водостойкостью и высокими прочностными свойствами. Такие упаковочные материалы являются не только способны к биодеградации, но и экономичны. Термопластические материалы на основе крахмала, смешанные с полимерами, такими как полиолефины, PHA, PLA и PCL, получили широкое промышленное применение, начиная от выдувания пленки, экструзии, формования раздувом, литья под давлением и вспенивания [158].

Смеси с более гидрофобными полимерами, такими как полимолочная кислота (PLA), были широко изучены с целью минимизировать недостатки крахмала, хотя отсутствие совместимости полимеров делает необходимым использование компатибилизаторов [159]. Смешивание крахмала с полимерами способными к биодеградации, такими как полимолочная кислота, поликапролактон, полипропиленкарбонат и т.д., является обычным подходом для устранения недостатков, связанных с гидрофобными и механическими свойствами [160].

Некоторые коммерческие биодеградируемые пластмассы (например, Mater-BiTM или BioflexTM) получают путем смешивания до 45% крахмала с разлагаемым поли- (ε-капролактоном) (PCL). Вязкость смесей PCL/крахмал увеличивается с увеличением содержания крахмала [161]. Исследование

Koenig и Huang (1995) [162] показало, что смешивание любого вида крахмала с PCL увеличивало модуль и уменьшало общую прочность по сравнению с полимером перед смешиванием. PCL можно было смешивать с кукурузным крахмалом с высоким содержанием амилозы до 25 мас. % С небольшим (20%) снижением прочности. Исследователи [163] обнаружили, что присутствие увеличивающихся количеств трех неспецифических типов в смесях с PCL обычно снижает механические свойства PCL - уменьшая растягивающее напряжение при разрыве, относительное удлинение при разрыве.

Крахмалы с линейной структурой имели меньший предел прочности при разрыве и более высокое удлинение при разрыве. Микрофотографии показали, что смеси образуют двухфазную систему с хорошей дисперсией. Термический анализ показал, что в смесях, содержащих 25%, 50% и 75 мас. % крахмала, линейные крахмалы обладают большей кристалличностью, чем разветвленный крахмал. Добавление крахмала, вероятно, способствовало кристаллизации PCL.

1.3 Синтетические биодеградируемые полимеры и их смеси с крахмалом

На данный момент на рынке доминируют биопластики такие как PLA, полученные путем синтеза мономеров на биологической основе или такие мономеры небиологического происхождения как поли(ε-капролактон)(PCL), поливиниловый спирт (PVA) и полибутиленосукцинат (PBS) [164–168].

1.3.1 Полимолочная кислота

Полимолочная кислота представляет собой линейный алифатический термопластический полиэфир, производный из молочной кислоты, которая получается в результате ферментации возобновляемых источников таких как кукурузный или рисовый крахмал и сырье с высоким содержанием сахара. Его можно получить путем химического превращения этих источников углеводов в декстрозу; декстроза ферментируется до молочной кислоты с последующей поликонденсацией мономеров молочной кислоты [169]. PLA является биодеградируемым, возобновляемым и биосовместимым; он также прозрачен и обладает отличными барьерными свойствами для водяного пара, эти характеристики сравнимы с характеристиками пластмасс на нефтяной основе, таких как полиэтилентерефталат (ПЭТ) или полистирол (ПС). Благодаря новым технологиям, доступным в области промышленного производства, PLA имеет очень конкурентоспособную цену на рынке. Однако у него есть определенные ограничения, такие как низкая кислородная барьерная способность и хрупкость, несмотря на высокую устойчивость к растяжению [170].

В работе Helena и др. (2019), использованная холодная плазма атмосферного воздуха повышала адгезию между слоями PCL или PLA и крахмалом для получения многослойных пленок. Многослойные пленки (PCL-, PLA-крахмал) производились после плазменной обработки. Адгезия крахмальных пленок к поверхностям PCL и PLA была улучшена с помощью плазменной обработки и сопротивление расслаиванию увеличивалось со временем обработки. Наилучшая адгезия была получена для крахмальной пленки PLA после 10 мин плазменной обработки, что привело к отсутствию расслоения. Барьер для водяного пара у многослойных пленок был значительно выше, чем у крахмальных пленок, в то время как механические свойства были аналогичны тем, которые были обнаружены для пленок PCL/PLA, что показывает, что эти многослойные пленки являются многообещающими для применения в упаковке [171].

1.3.2 Полигидроксиалканоаты

Еще одним многообещающим материалом, применяемым в упаковке, медицине и сельском хозяйстве, является PHA, который представляет собой сложный полиэфир различных гидроксиалканоатов, синтезируемый при микробной ферментации. PHA — это нетоксичные кристаллические термопластичные эластомеры с более низкой температурой плавления. Они биосовместимы, обладают хорошей устойчивостью к ультрафиолету, необходимыми физическими и химическими свойствами. Эти свойства зависят от состава мономеров PHA. Применение PHA ограничено из-за слабых механических свойств, чувствительности к методам термической обработки, склонности к термической деградации [172]. Смеси пластифицированных PLA-PHB с добавлением катехина получали смешиванием в расплаве. Материалы с добавлением PHB улучшали механические свойства смесей, пластифицированных PLA-PHB, тем самым повышая потенциал в качестве активной упаковки на биологической основе для жирной пищи [173].

Daniel Garcia-Garcia и др. исследовали добавляли различные количества (3, 5 и 7 мас. %) нанокристаллов целлюлозы из шишек сосны в смеси PHB/PCL (75/25) литьем из растворителя с последующей экструзией и термокомпрессией. Добавление нанокристалов целлюлозы улучшило оптические свойства пленок PHB75/PCL25 за счет увеличения их прозрачности и ускорения распада пленки в контролируемых условиях почвы [174]. Hubackova и др. изучали влияние различных типов крахмала на анаэробную биодеградацию смесей PCL/крахмал. Смеси PCL с крахмалом, пластифицированные глицерином, показывают улучшенные механические свойства и более высокую степень биодеградации в анаэробной среде, смеси PCL с чистыми формами крахмала были признаны довольно устойчивыми к анаэробной водной среде [175].

1.3.3 Поликапролактон

PCL — это термопластичный биодеградируемый полиэстер с хорошей термической обрабатываемостью, низкой температурой плавления и низкой вязкостью. Он синтезируется путем полимеризации ε-капролактона. Это насыщенный алифатический полиэфир с повторяющимися звеньями гексаноата, который может быть классифицирован как полукристаллический со степенью кристалличности до 70% в зависимости от средневесовой молекулярной массы (Mw), обычно в диапазоне от 3000 до 800000 г моль $^{-1}$. Кристалличность материала снижается с увеличением молекулярной массы - из-за складывания цепей, при Mw $2*10^5$ г/моль наблюдается 33% кристалличность [176]. Из-за слабых барьерных свойств и низких прочностных свойств PCL, связанные с низкой температурой плавления, применение PCL в качестве биодеградируемого полимера в упаковочной промышленности ограничено. Чтобы расширить область применения, PCL обычно смешивают с другими полимерами (например, пропионатом целлюлозы, полимолочной кислотой и бутиратом ацетата целлюлозы) для улучшения устойчивости к растрескиванию под напряжением, окрашиваемости и адгезии [177]. Смеси крахмала и PCL, обладающие сопоставимыми свойствами, были синтезированы и изучены различными исследователями [178–181], чтобы обеспечить экологически безопасную замену используемым в настоящее время синтетическим и неразлагающимся полимерам.

Arolkar и др. провели воздушно-плазменную обработку кукурузного крахмала/поли (ε-капролактон) (CSPCL) в течение разного времени, в результате было замечено, что такие модификации поверхности увеличивают скорость биодеградации, повышают потенциал применения в области упаковки, обеспечивая тем самым экологичное решение для увеличения использования упаковок и решения экологических проблем [118, с. 266]

Один из первых всплесков интереса к PCL произошел, когда было обнаружено, что материалы PCL могут быть полностью разложены бактериальными и грибковыми ферментами, что делает его особенно интересным при получении биодеградируемых композитных материалов. Помимо ожидаемой деградации эстеразами, имеется много доказательств того, что PCL подвержен ферментативной деградации липазами [182]. Однако цена PCL слишком высока для использования в качестве обычного пластика. Многие исследователи ожидают что, PCL/крахмал может понизить стоимость биопластика [183, 184]. Одна из основных проблем, количественное содержание крахмала в общем композите ниже 40 мас. %, все еще присутствует. Чтобы получить термопластичные биодеградируемые пластмассы с низкой себестоимостью, Sun и др. исследователи сначала изготовили этерифицированный крахмал с высоким DS на основе стеарилхлорида и нативного крахмала. Затем биопластик был приготовлен смешиванием в расплаве этерифицированного крахмала (80 мас. %) и PCL (20%). Во время смешивания в расплаве было обнаружено, что момент силы смеси PCL/этерифицированный крахмал был значительно ниже, чем у PCL/нативный крахмал без какого-либо пластификатора, и дополнительно уменьшался с увеличением DS. Композиты PCL/этерифицированный крахмал проявляли более высокую упругость при растяжении чем композиты PCL/нативный крахмал [185].

В исследованиях [186, 187] биодеградируемые полиэфиры, такие как поли-капролактон (PCL), были функционализированы полярными группами, такими как эпоксид или ангидрид, способные положительно взаимодействовать с гидроксильными группами цепей крахмала, оказывая положительное влияние на совместимость полимера. Эти соединения, таким образом, действуют как связывающие агенты между обоими материалами, улучшая их совместимость из-за их амфифильной природы.

Системы на основе коллоидных PCL вызвали большой интерес за последние три десятилетия в связи с их применением в качестве средств доставки лекарств [188, 189]. Поскольку гидрофильность крахмала затрудняет его использование в качестве упаковочного материала, его комбинация с синтетическими полимерами способными к биодеградации такими как поликапролактон (PCL), полилактид (PLA) представляет интерес в качестве альтернативы.

Tomy J. и др. (2021) разработали три системы пленок на основе термопластичного глютена (TPG) в условиях реактивной экструзии (REx) с последующим термоформованием: TPG, TPG/poly (ε-капролактон) (PCL) и TPG/PCL, плюс октаноат хрома в качестве потенциального пищевого катализатора (TPG/PCL + Cat). Пленки TPG/PCL и TPG/PCL + Cat были рекомендованы в качестве потенциальных упаковочных материалов для пищевых продуктов с памятью формы. В частности, добавление Cat вызывало сшивание цепей TPG и PCL через реакции оснований Шиффа, что приводило к повышению гидрофобности материала, который оказался кинетически менее подвержен биодеградации, чем другие разработанные пленки. Однако следует отметить, что все материалы подверглись полной биодеградации после 90 дней в растительных компостных условиях, а также ни один из них не оказался экотоксичным. Таким образом, все материалы, изготовленные в этом исследовании, могут называться компостируемыми материалами [68, с. 106255]. Поли-(ε-капролактон) (PCL) (полностью биодеградируемый алифатический полиэфир) [190] был объединен с термопластичным кукурузным крахмалом, образуя биослои с улучшенными барьерными свойствами по сравнению с чистыми крахмальными пленками [191]. Такие многослойные пленки обладали антимикробными свойствами за счет включения карвакрола, инкапсулированного в слои электропряденого PCL [192].

Карвакрол (КА) представляет собой фенольный монотерпен, один из основных компонентов эфирных масел душицы и тимьяна [193]. Он проявляет значительную антимикробную [194] и антиоксидантную активность in vitro [195, 196] и был одобрен в качестве пищевой добавки Объединенным комитетом ФАО/ВОЗ [197] и в качестве ароматизатора EFSA [198]. В настоящее время он используется в качестве биологически активного вещества в упаковочных материалах [199, 200].

Таким образом, добавление активных соединений к биополимерным слоям придает антимикробные и/или антиоксидантные свойства, делая эти материалы более привлекательными в качестве кандидатов для упаковки пищевых продуктов.

1.4 Биодеградация композитов

Согласно стандартам ЕС, биодеградируемый пластик должен в течение 6 (или 9) месяцев после компостирования разложиться на углекислый газ, воду и гумус. Эти вещества не должны содержать более 10% частиц размером более 2 мм [201]. Биодеградация композиций PCL-крахмал начинается с потребления крахмала микроорганизмами, а ее скорость увеличивается с увеличением содержания крахмального наполнителя. Мониторинг толщины образца в целях определения степени биодеградации оказался полезным для измерения поверхностной эрозии и дополнением к сканирующей электронной микроскопии [202]. Также для оценки биодеградации можно записать количество образовавшейся двуокиси углерода, полученной в результате биодеградации исследуемого материала, сравнить с теоретическим максимальным количеством и записать как процент биодеградации [203]. Смесь пшеничного крахмала/алифатического полиэфира, исследованная Lim и др. [204] продемонстрировали отличную биодеградируемость. Испытания на заложение в почве показали полную биодеградацию в течение восьми недель. Bastioli и др. (1995) [205] сообщили об усилении биодеградации PCL в присутствии крахмала за счет увеличения площади поверхности для микробной атаки. Компост, полученный из биодеградируемых пластиков вместе с другими органическими продуктами, увеличивает содержание органического углерода в почве, удерживает воду и питательные вещества, одновременно сокращая внесение удобрений и подавляя болезни растений. При компостировании биодеградируемых пластиков также происходит переработка веществ, а не их «фиксация» в стойких материалах, особенно когда не разлагаемые пластики отправляются на свалку [206].

Rivard и др. [207] изучали анаэробное разложение ацетилированных крахмалов с DS в диапазоне от 0,3 до 2,4 в течение 98-дневного инкубационного периода. Авторы сообщили о резком снижении уровней деградации для образцов с уровнями DS от 1,2 до 1,7. При DS выше 1,7 ацетилированные крахмалы не поддаются биологическому разложению. Устойчивость ацетилированных крахмалов к разложению может быть результатом плохого смачивания и, следовательно, ограниченного контакта микробов с поверхностью полимера в результате повышенной гидрофобности ацетилированных крахмалов или стерических затруднений со стороны присоединенных функциональных групп, которые препятствуют биоцидной активности.

1.5 Заключение по литературному обзору

В результате проведенного аналитического обзора установлено, что биодеградируемым синтетическим полимерным материалам путем смешения с природными полимерами (крахмал) и добавками можно значительно уменьшить стоимость. Выявлено, прежде чем смешивать крахмал с полимером нужно пластифицировать с глицерином или отдельно модифицировать крахмал. Среди методов модификации крахмала этерификация (ацетилирование и пропионирование) считается самым эффективным и часто применяемым методом, так как с помощью этерификации степень замещения DS увеличивается. Из всей обзорной литературы сообщается, что химическая модификация крахмала снижает скорость разложения, которая может коррелировать со степенью замещения функциональных групп в молекуле крахмала.

Проведенный обзор литературы показал, что достаточного много исследований проводится по получению биодеградируемых материалов на основе крахмала, но все еще есть проблемы и возможности по улучшению производительности и снижении затрат, в частности, по улучшению общепризнанной слабости материалов на основе крахмала: чувствительности к влаге. Также остается актуальным снижение стоимости биодеградируемых материалов и вовлечение в процесс производства отходов, например, пшеничного крахмала В.

2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1 Объекты исследования

Объекты исследования – нативный кукурузный крахмал - ГОСТ 32159-2013 «Крахмал кукурузный. Общие технические условия» (производства ТОО «Жаркентский крахмалопаточный завод» г. Жаркент); пшеничный крахмал - ГОСТ 31935-2012 «Крахмал пшеничный. Технические условия» (производства ТОО «BioOperations», г. Тайынша); нативный пшеничный крахмал; картофельный крахмал (получен лабораторно из клубней картофеля сорта «Artemis»); пробы композиционной биодеградируемой пленки, состоящие из модифицированного пшеничного А и В крахмала и PCL, контрольного образца в виде пленок из чистого PCL. Все используемые химические вещества были аналитической степени чистоты.

2.2 Методы исследований

2.2.1 Получение крахмалов и фракций пшеничного крахмала.

Крахмал извлекали из свежих клубней картофеля путем многократного промывания деионизированной водой при комнатной температуре по [208, 209]. Полученную суспензию разбавляли в 10 раз дистиллированной водой и доводили pH до 10 с помощью 0,5 м раствора NaOH. Далее крахмальную суспензию помещали на магнитную мешалку и перемешивали в течение 1 часа и фильтровали через сито 75 мкм для отделения волокон. Затем отфильтрованную суспензию центрифугировали при 10000 оборотах в течение 5 минут. Водная фаза, полученная при центрифугировании, отделялась, верхний осадок убирался, нижний осадок промывался еще 3 раза дистиллированной водой, затем промытый крахмал сушили при температуре 50^{o}C, измельчали и просеивали через сито 100 меш.

Разделение гранул пшеничного крахмала типа А и В проводили по способу, приведенному в [123, с. 2675], с изменениями. Пшеничный крахмал (100 г) суспендировали в 800 мл деионизированной воды в течение 1 ч. Затем верхнюю суспензию собирали в виде гранул В- типа, а остальной осадок в цилиндре собирали в виде гранул А- типа. Полученные фракции А- и В- центрифугировали при 3500 об/мин в течение 30 минут, а затем сушили при 30^{o}C в течение 48 часов.

2.2.2 Сканирующая электронная микроскопия

Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) Микрофотографии были получены с использованием сканирующего электронного микроскопа (JSM-6360LV, JEOL, Япония). Образец крахмала прикрепляли к стержню СЭМ с помощью двусторонней клейкой проводящей ленты, а напыление проводили золотом, чтобы сделать образец проводящим. Затем смонтированный образец помещали на предметный столик СЭМ, и изображения записывали в цифровом виде при ускоряющем напряжении 10 кВ.

2.2.3 Определение физико-химических свойств крахмалов.

Влажность крахмалов определяли по ГОСТ Р 55802-2013 "Крахмал. Методы определения влаги"

Определение содержания общей золы проводили по ГОСТ Р 55800-2013 "Крахмал. Метод определения общей золы"

Общее содержание белка определяли на полуавтоматическом комплексе (Кельтран 4005, Сибагроприбор, Россия), который включает дигестор, скрубер, блок дистилляции, титрование проводилось вручную, согласно методу AOAC 2011.11 «Белок (сырой) в животных кормах, тканях растений, зерне и масличных культурах», метод блочного озоления с использованием катализатора медного купороса с паровой дистилляцией в борную кислоту [210].

Содержание липидов определялось на автоматизированном приборе Buchi (Extraction Unit E-812). Для проведения анализа с погрешностью не более 0,1 г навеска крахмала 25-50 г, переносилась в одноразовый целлюлозный патрон и взвешивалась. Затем патрон помещался в экстракционную гильзу и устанавливался на приборе. В качестве растворителя использовался хлороформ в объеме 100 мл. Проведение анализа проходит в три этапа: 1. экстракция проходит при 100% нагреве и длится 60 мин, включает в себя 6 циклов; 2. сушка длится 60 минут при 100% нагреве; 3. промывка длительностью 25 минут, при 70% нагреве. После завершения экстракции патрон взвешивался с погрешностью не более 0,001 г и рассчитывалось процентное содержание липидов.

Содержание амилозы и амилопектина согласно методу Juliano [211, 212].

Определение содержания фосфатов. Содержание фосфатов в нативном и окисленных крахмалах определяли по ГОСТ 7698-93 «Крахмал. Правила приемки и методы анализа».

Определение реологических свойств крахмалов определено с помощью Rapid Visco Analyzer (RVA-4500, Perten Instruments, Швеция). К навескам крахмала массой 2,5 г (в сухом виде), добавляли 25 мл дистиллированной воды, далее образцы сначала уравновешивали при 50°C в течение 1 мин, затем нагревали до 95°C со скоростью 12°C/ мин, выдерживали 2,5 мин, затем охлаждали до 50°C при 12°C/мин, выдерживали 2 мин.

Термодинамические свойства крахмалов были определены с помощью дифференциальной сканирующей колориметрии DSC 1/200W (Mettler-Toledo Inc., Швейцария). Образцы крахмала (приблизительно 10,0 мг сухой массы) взвешивали непосредственно в алюминиевый лоток (тигель) (Mettler, ME-51119872) и добавляли дистиллированную воду в соотношении 1:3. Тигель герметично закрывают и уравновешивают в течение 1 ч до проведения анализа. Пустой герметично закрытый тигель был использован в качестве эталона. Затем образцы нагревают от 30°C до 170°C со скоростью нагрева 10°C/мин.

Были определены начальная температура (Тн), пиковая температура (Тп), конечная температура (Тк) и энтальпия (ΔН). Диапазон был рассчитан путем вычитания от температуры конечной температуры начальной.

2.2.4 Модификация крахмалов

Модифицированный крахмал (ацетилированный и пропионированный крахмал) получали согласно исследованием Kumoro, Amalia, Budiyati, Retnowati и Ratnawati с модификациями. 100 г крахмала диспергировали в 500 мл дистиллированной воды с получением суспензии крахмала с концентрацией 20%. Чтобы получить равномерную суспензию использовали магнитную мешалку. Далее pH суспензии поднимали до значении 8 добавлением раствора 1 М NaOH, после температуру поднимали до 50 ºС. Затем к реакционной суспензии добавляли предварительно определенное количество модифицирующего агента (уксусный ангидрид, пропионовая кислота) (1:5, 1:6, 1:7), что приводило к резкому снижению pH. Значение pH возвращали к исходному состоянию добавлением 1 М NaOH. Реакция протекала от 40 до 60 мин, после чего реакцию останавливали, доводя pH до 5,5 путем добавления 1 М HCl, после осаждения ацетилированный крахмал трижды промывали от кислоты дистиллированной водой, а затем сушили при комнатной температуре, измельчали на лабораторной мельнице ЛЗМ-1М и просеивали через сито диаметром 250 мкм, после чего анализировали степень замещения, способность набухания и растворимость [213].

2.2.5 Определение содержания ацетильных групп и степени замещения

Для определения степени замещения (DS) процентное содержание ацетильных групп - %Ac определяли титрованием, согласно методу Würzburg (1986) [214]. Ацетилированный крахмал (1,0 г) помещали в колбу на 250 мл и добавляли 50 мл 75% этанола, разбавленного в дистиллированной воде. Образцы нагревали на водяной бане при 50°С в течение 30 мин и после охлаждения добавляли 40 мл 0,5 н. NaOH, далее смесь выдерживали при перемешивании при 200 об/мин в течение 72 часов. Избыток щелочи титровали 0,5 н. HCl, используя фенолфталеин в качестве индикатора. Нейтрализованный раствор перемешивали в течение 2 ч и титровали избыток щелочи. Также использовали контрольный образец с использованием исходного не модифицированного крахмала.

$$\text{Ацетил\%} = \frac{[(\text{контрольный образец (мл)} - \text{образец (мл)}) \text{ x молярность HCL x } 0.043 \text{ x } 100}{\text{Вес образца (г)}} \quad (1)$$

$$\text{DS} = \frac{163 \text{ x Acетил (\%)}}{[4300 - (42 \text{ x Acетил (\%)})]} \quad (2)$$

Определение содержания пропионильных групп (%) и степени замещения (DS)

Степень замещения (DS) определяли с использованием метода, описанного Bhandari и Singhal [215]. 1 г нативного кукурузного крахмала или пропионата крахмала точно отвешивали в 50 мл 75% (по объему) раствора этанола и перемешивали при 60 об/мин на плитке в течение 30 мин при 50°C. Затем суспензию крахмала охлаждали до комнатной температуры (30°C) и смешивали с 40 мл 0,5 М NaOH при 60 об/мин, используя плитку в течение 2 минут. После перемешивания суспензию крахмала помещали в орбитальный шейкер при 40 об/мин и 30°C на 72 часа. Индикатор фенолфталеин добавляли по каплям к суспензии крахмала и избыток щелочи снова титровали 0,5 М соляной кислоты. Нативный кукурузный крахмал обрабатывали таким же образом для получения холостого значения. Содержание пропионила и DS рассчитывали с использованием уравнений (3), предложенных в [216]. Содержание пропионила (в%) рассчитывали по следующей формуле:

$$\text{Пропионил } w\% = \frac{[V(\text{холостой}) - V(\text{образец})) \text{ x } c\; HCL \text{ x } 57\; x\; 10^{-3}}{m\text{ (образец)}} \qquad (3)$$

где V - объем титрования в мл, m - масса в г, c - концентрация в моль/ л, 57 - формульная масса пропионильной группы и 10–3 - коэффициент преобразования мл в L.

Степень замещения (DS) определяли как среднее количество на единицу α-d-глюкозы, которая имеет группу заместителей, и рассчитывали следующим уравнением (4):

$$\text{DS\%} = \frac{180 * 0.9 * W(\text{пропионил})}{57 * 100 - (57-1) * w\text{ (пропионил)}} \qquad (4)$$

где 180 - молекулярная масса α-d-глюкозы, 0,9 - стехиометрическая константа превращения глюкозы в крахмал, 57 - формульная масса пропионильной группы, а 1-атомная масса водорода.

Пластификация модифицированных крахмалов.

В лабораторных условиях была получена пленка методом литья из раствора [217]. Пленкообразующий раствор получали добавлением 3 г модифицированного крахмала в 100 мл дистиллированной воды. Дисперсию модифицированного крахмала и дистиллированной воды выдерживали в течение 20 минут при 85°C ± 2°C при перемешивании магнитной мешалкой, добавляли пластификатор и выдерживали еще 10 минут. Полученный пленкообразующий раствор охлаждали до температуры 65°C. 35 мл пленкообразующего раствора наливали в пластиковые чашки Петри диаметром 10 см, пленки сушили при 50°C в сушильном шкафу в течение 24 ч. Высушенные пленки снимали вручную и выдерживали не менее 48 часов в эксикаторах.

2.2.6 Определение степени растворимости и набухания модифицированных и нативных крахмалов

Растворимость (WS) и набухание (SP) нативного и ацетилированного крахмала были определены согласно методу Li и Yeh (2001). Образец крахмала 1,0 г (W0) точно взвешивали и количественно переносили в прозрачную высушенную пробирку и повторно взвешивали как W1. Затем крахмал диспергировали в 50 мл дистиллированной воде. Полученную суспензию нагревали при 60°C в течение 30 мин, при постоянном перемешивании. Смесь охлаждали до 30°C и центрифугировали при 100 × g в течение 15 мин в центрифуге [218].

Аликвоты (5 мл) супернатанта сушили до постоянной массы при 110°C и обозначается как Wc. Остаток, полученный после сушки супернатант представлял количество крахмала, растворенного в воде. Растворимость рассчитывали, как г на 100 г крахмала в пересчете на сухую массу согласно формуле 5.

$$WS = \frac{WC}{WO} \text{ x } \frac{50}{5} \text{ x } 100 \qquad (5)$$

Супернатант был отделен, набухший крахмал взвешивали как осадок. Остаток, полученный в вышеупомянутом эксперименте (после центрифугирования), с сохраненной в нем водой количественно переносили в тест на чистую сушку. Пробирка, использованная ранее взвешивалась (W2). Для расчета способности к набуханию вес остатка был разделен на исходный вес после вычитания растворимости [219].

2.2.7 Приготовление биодеградируемых гранул и пленки, оптимизация состава

Планирование эксперимента и построения модели математического прогнозирования прочностных характеристик основана на полном факторном эксперименте (ПФЭ) 3^3, что соответствует трем факторам, каждый из которых варьируется на трех уровнях. Выбор данной методики обоснован необходимостью количественной оценки влияния состава смеси на прочность на разрыв (MPa), что требует системного подхода к изменению независимых переменных и их математическому моделированию. Фактор x – содержание пшеничного A или B крахмала (%), фактор Y – содержание глицерина (%), фактор Z – содержание карбоната кальция ($CaCO_3$,%) исследуется влияние этих трех факторов на выходную переменную – прочность на разрыв (MPa). Матрица эксперимента и трёхфакторный план един для композиции с обоими типами крахмалов.

Экструзия крахмала состоит из трех этапов, желатинизации, плавления и деструкции [220]. Установленные в ходе анализа литературы и технической документации данные дают основание полагать, что первая температурная зона экструдера должна быть в пределах 70 ^{O}C, вторая зона экструдера, в которой проходит плавление материалов и их смешивание, должна быть установлена на 80 ^{O}C, третья температурная зона экструдера, где происходит деградация крахмала, при которой достигается равномерное распределение крахмала и PCL, устанавливалась на 115^{O}C. Известно, что температура плавления PCL 60 ^{O}C [221], а обработка PCL при температурах выше 70^{O}C приводит к получению полукристаллической, желательной для встраивания гранул, структуры [222]. Так, температурным режимом грануляции на стренговом экструдере с тремя температурными зонами избран режим 70 ^{O}C /80 ^{O}C /115 ^{O}C. Композиты PCL/крахмал были приготовлены с использованием одношнекового экструдера SJ25 (Ø25, длина винта L /D = 1/30). PCL, крахмал глицерин и карбонт кальция смешивали вручную. Образцы подавали через бункер со скоростью вращения шнека 80 об/мин. Для сбора экструдированных листов из головки использовалось отдельное устройство для транспортировки. Выдувание композиционных гранул крахмала проводили на пленочном экструдере с 3 температурными зонами ствола подачи материала и двумя температурными зонами в формирующей головке. По данным научно-технической литературы температурный профиль получения пленки из чистого поликапролактона на фазе формирования рукава должны быть не выше 100 ^{O}C, таковой же она является для получения пленок на основе смеси поликапролактана и термопластичного крахмала [184, с. 20]. В наших исследованиях температурными режимами экструзии избраны 70 ^{O}C /90 ^{O}C /100 ^{O}C /70 ^{O}C /60 ^{O}C, на основании температуры плавления основного сополимера PCL, для вытягивания начального рукава использовали полиэтилен постепенно замещая пеллеты LDPE опытными гранулами.

2.2.8 Оценка свойств биодеградируемых пленок

Изучение деформационно-прочностных свойств пленок проводили по ГОСТ 11262-2017 Пластмассы. Метод испытания на растяжение

Термодинамические исследование

Исследование термических свойств образцов пленки проводились с использованием дифференциального сканирующего калориметра DSC 1/200W (Mettler Toledo, Switzerland). Определены температура плавления (Tm), температура кристаллизации (Tc), энтальпия плавления, энтальпия кристаллизации из кривых ДСК. Все измерения на ДСК проводились при атмосферном давлении до и после испытания на разложения в почве. Приготовленные (5 мг) образцы инкапсулировали в запечатанные алюминиевые тигли и подвергались циклом нагревания-охлаждения (heating-cooling). Сначала пробы нагревали от 30^{o}C до 120^{o}C со скоростью 10^{o}C/мин и оставляли на 1 мин. Для измерения температуры плавления пробы «в свежем виде», а затем охлаждали до 30^{o}C со скоростью 10^{o}C/мин. Затем пробы повторно нагревали до 200°C, со скоростью 10°C/мин [223, 224]. Исследование термических свойств полимеров осуществляли на приборе для синхронного термического анализа Labsys Evolution TG-DTA/DSC фирмы «Setaram» в динамическом режиме в интервале температур 30-600ºC при нагревании в тигле Al_2O_3 со скоростью 10ºC/мин в инертной среде азота со скоростью потока 30 мл/мин. Масса навесок 10-12 мг. Калибровку прибора для термогравиметрических исследовании и теплового потока производили на стандартах $CaCO_3$ и In соответственно.

Тест на водорезистентность

Водорезистентность измеряли модифицированным методом Myllymaki [225]. В стеклянную бутылку объемом 20 мл наливали 20 мл дистиллированной воды. Круглый образец диаметром 20 мм плотно помещали на прокладку с отверстием диаметром 10 мм в центре, а затем образец и прокладку затягивали на горлышке стеклянной бутылки с помощью алюминиевой крышки с отверстием диаметром 10 мм. Взвешенные бутылки помещали в закрытую камеру при 20°C, где устройство циркуляции воздуха поддерживало постоянную очень низкую относительную влажность, обеспечиваемую силикагелем. Над силикагелем помещали волосяной гигрометр Ламбрехта. Во время испытаний он зарегистрировал относительную влажность 0%. Учитывая его точность в 4%, считали реалистичным верхним пределом относительной влажности 5–6%. Скорость проникновения водяного пара через пленку измеряли в трех проворностях путем взвешивания бутылок каждый час в течение первых двух рабочих дней. В дальнейшем взвешивание производили ежедневно до тех пор, пока скорость проникновения не достигала постоянного значения. Толщину каждой пленки измеряли вручную микрометром как среднее значение пяти измерений.

Исследования по сохранности хлебобулочных изделий

Методика исследования по хранению хлеба включала сравнительный анализ влияния биодеградируемых пленок на основе поли(ε-капролактона) (PCL) с ацетилированным крахмалом и упаковочных материалах на основе чистого полиэтилена низкой плотности (LDPE). В ходе эксперимента хлеб хранили в условиях температуры 20 ± 2°C и относительной влажности 75 ± 5% в течение 7 суток.

Изменения влажности и кислотности фиксировались согласно требованиям ГОСТ 8218-89.

2.2.9 Оценка свойств биодеградируемости пленок

Биодеградация в естественных условиях проводилось в соответствии российским стандартом ГОСТ 9.060–75 "Ткани. Метод лабораторных испытаний на устойчивость к микробиологическому разложению". Почвенный компост был приготовлен из конского навоза, садовой земли и песка, взятых в равных количествах по массе в соответствии с ГОСТ 9.060 – 75 с небольшими модификациями. Компост перед испытанием выдержан 2 месяца при 20±5°C. В период хранения компост ежедневно перемешивали и раз в неделю определяли влажность по ГОСТ 3816-61. Влажность почвы должна быть 30±5%. Запас почвы должен обеспечивать проведение испытаний в течение года и сохраняться при постоянных условиях, в деревянных ящиках. Условия проведения эксперимента: влажность естественной среды была 25% и влажность компостной среды была около 100%, без доступа света, температура естественной среды – 20°C, компостной среды - 26°С, pH естественной среды – 6,5, pH компостной среды – 5,5. Ящики с грунтом хранились в лаборатории.

Тест на микроборезистентность

Микроборезистентность композиционных культур определяли на агаризованных средах (таблица 1) в соответствии с ISO EN 846.

В эксперименте были использованы культуры плесневых сапротрофных грибов *Aspergillus niger, Penicillium pinophililum, Paecilomyces varioti, Trichoderma viride, Chaetomium globosum*, оценивали по интенсивности biообрастания композиционных пленок культурами сапротрофных грибов в соответствии с ГОСТ 28206-89.

Таблица 1 – Оценка интенсивности биообрастания композиционных пленок культурами сапротрофных грибов

Степень развития сапротрофных грибов (баллы)	Оценка материала
0	Материал не является питательной средой, нейтрален, грибоустойчив. Роста не наблюдается
1	Рост грибов не заметен невооружённым глазом, однако следы роста отчетливо видны под микроскопом
2	Материал содержит питательные вещества, которые обеспечивают незначительное развитие грибов. Рост грибов локализуется в нескольких местах, охватывая в целом не более 25% поверхности образца
3	Рост спор распределен более или менее равномерно на многих участках, охватывая в целом не более 50% поверхности
4	Рост отчетливо виден невооруженным глазом и занимает более 50% поверхности. Материал содержит достаточное количество питательных веществ, которые благоприятствуют развитию грибов
5	Очень сильный рост грибов, мицелий покрывает всю поверхность материала

Экотоксикологические свойства

Для исследования 1 г компоста, использованного в процессе биодеградации, добавляли в 10 мл стерилизованной дистиллированной воды и встряхивали в течение 1 мин, затем выдерживали в течение получаса. Суспензию компоста последовательно разбавляли до коэффициента (10^{-3}), и по 100 мкл с каждого разведения использовали для посева в чашки с питательной средой. Засеянные чашки хранили при 37 °C в инкубаторе (модель EC-20/60, ООО «Биосан», Латвия) в течение 24 ч. Подсчитывали колониеобразующие единицы бактерий [226]. Микробные популяции в образцах компоста рассчитывали (Колониеобразующая единица (сокр. КОЕ) на мл суспензии) по формуле (6).

$$\frac{\text{КОЕ}}{ml} = \frac{\text{Количество колоний на мл посева}}{\text{Общий коэффициент разбавления}} \tag{6}$$

Где: КОЕ - колониеобразующая единиц на мл суспензии.

Измерения ИК-Фурье

Инфракрасные спектры образцов пленок были записаны с помощью ИК-Фурье ФСМ-1201 спектрометра при комнатной температуре, в области волн 400- 4000см$^{-1}$. Спектры были взяты в среднем на 20 последовательных сканирований с разрешением 8 см$^{-1}$. В качестве образцов использовали таблетки, полученные методом прессования. С помощью аналитических весов отвешивали 1 мг исследуемого вещества, к которому добавляли порошок KBr, доводя общий вес навески до 300 мг. Приготовленную навеску загружали в ступку и измельчали в течение 1-2 мин. В процессе измельчения происходило перемешивание исследуемого вещества с порошком KBr. В пресс-форме получали таблетки диаметром 13 мм, толщиной около 1 мм. Количество исследуемого вещества было увеличено или уменьшено в зависимости от интенсивности полученного спектра.

2.2.10 Статистический и математический анализ данных

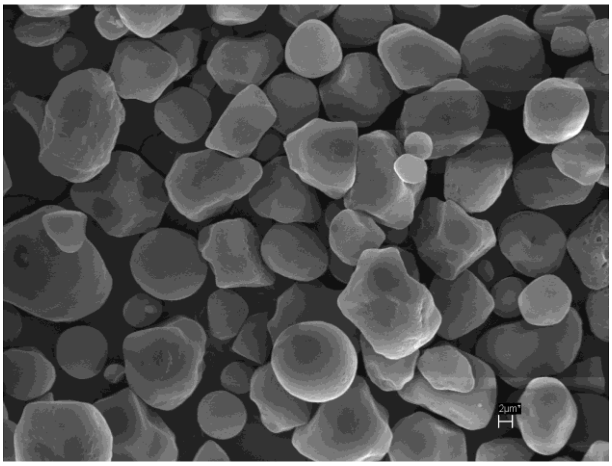
Для статистической обработки данных использовался пакет прикладных программ IBM SPSS Statistics, для математико-статистических расчетов, включая анализ средних значений, корреляционный, дисперсионный анализ (ANOVA), а также множественные сравнения. Для выполнения математического моделирования и обработки данных использовалась программная среда SigmaPlot. Для оценки статистической значимости различий между группами применялся метод множественного сравнения средних по критерию Дункана.

3 РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

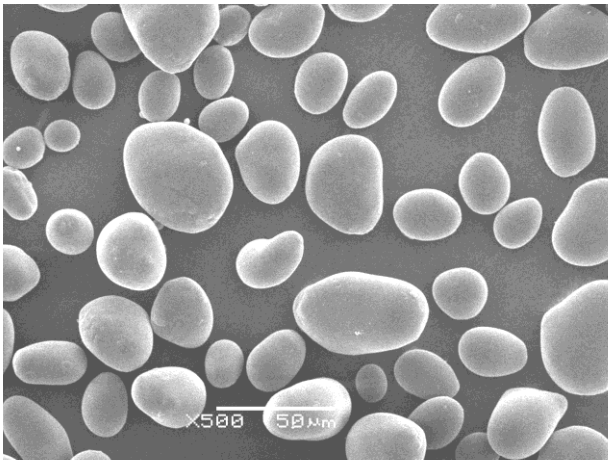
3.1 Получение и исследование физико-химических свойств кукурузного, картофельного и пшеничного А- и В-крахмала – как сырья для дальнейшей переработки

Процесс получения крахмала из различных источников, включая пшеницу, кукурузу и картофель, представляет собой сложную задачу, связанную с их уникальными физико-химическими свойствами и морфологией гранул. Для пшеничного крахмала выделение и разделение на фракции А и В дополнительно осложняется наличием глиадина и глютенина, белков, формирующих клейковину. Эти белки связывают крахмальные гранулы и требуют значительных водных ресурсов для их отделения. Кукурузный и картофельный крахмалы, напротив, характеризуются различной морфологией и составом, что открывает уникальные возможности для их применения в пищевой промышленности, биотехнологиях и других отраслях.

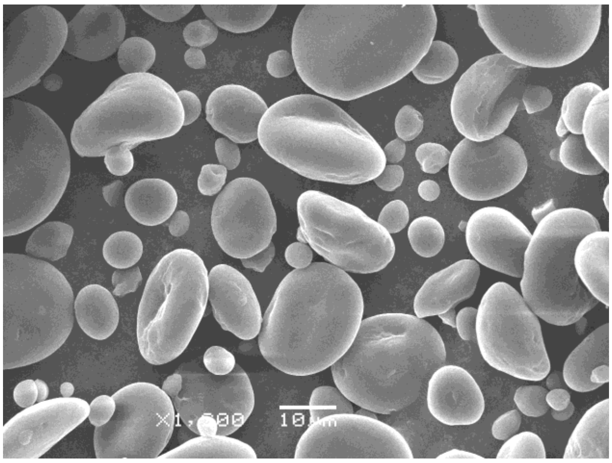
Для сравнительных исследований дополнительно с пшеничными крахмалами изучались свойства картофельного и кукурузного крахмала. Исследование морфологических характеристик нативных крахмалов показало типичные для данных крахмалов морфологические характеристики (рисунок 1). Пшеничный крахмал имеет бимодальное распределение гранул(рисунок 1 В), А-крахмал: гранулы округлой или овальной формы размером 18,0–29,5 мкм (рисунок 1 Г). В-крахмал: мелкие гранулы размером 3,5–6,0 мкм (рисунок 1 Д). Меньший размер гранул В-крахмала увеличивает его реакционную поверхность, что влияет на водопоглощение и растворимость. Кукурузный крахмал: Гранулы угловатой формы, размером 6,0–20,5 мкм. Такая структура обеспечивает стабильность гранул при термической обработке (рисунок 1 А). Картофельный крахмал: Крупные округлые гранулы размером в среднем 45,22 мкм [227]. Большой размер способствует высокой скорости набухания и хорошим свойствам гелеобразования (рисунок 1 Б). Морфология гранул крахмала существенно влияет как на выбор способов извлечения из крахмалоносов, так же на физико-химические свойства крахмала, такие как набухаемость, вязкость, температура клейстеризации, термодинамические характеристики и др.



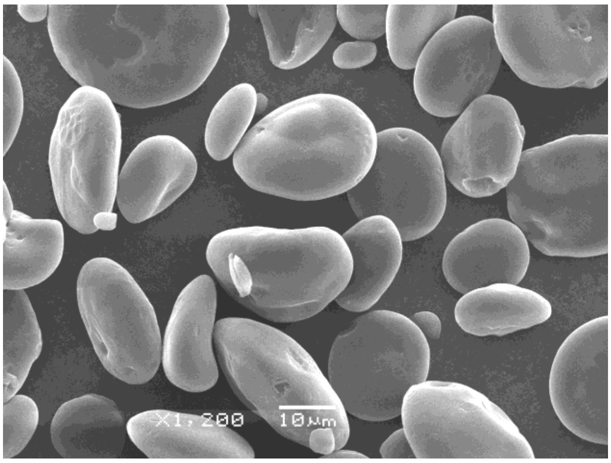
А



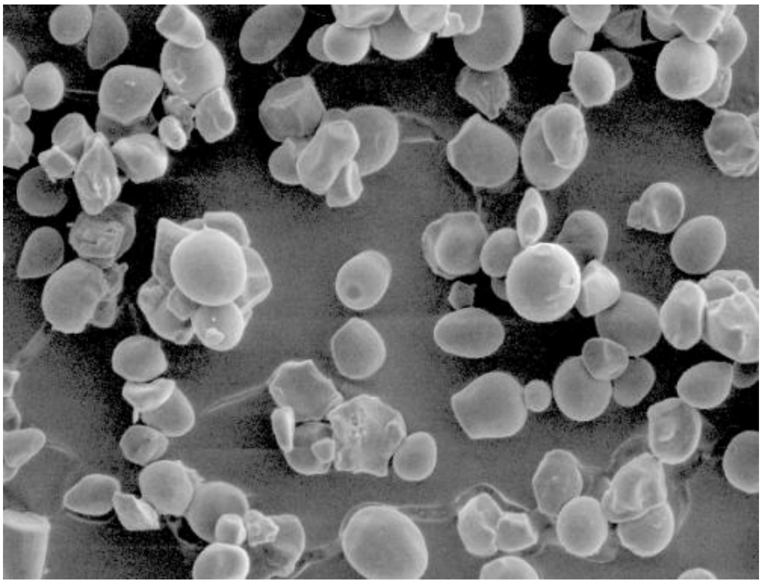
Б



В



Г



Д

А – нативный кукурузный крахмал, Б – нативный картофельный; В - нативный пшеничный крахмал, Г - пшеничный А-крахмал, Д– пшеничный В-крахмал

Рисунок 1 – Микрофотографии гранул крахмалов

Таблица 2 – Химические свойства крахмалов

Показатель	Пшеничный крахмал А	Пшеничный В крахмал	Нативный пшеничный крахмал	Нативный кукурузный крахмал	Нативный картофельный крахмал
Влажность, %	6.6800 $\pm 0.1266^{c}$	4.9500 $\pm 0.0066^{a}$	5.3800 $\pm 0.0533^{b}$	7.1933 $\pm 0.0111^{d}$	5.8700 $\pm 0.0521^{d}$
Зольность, %	0.0601 $\pm 0{,}0228^{c}$	0.1993 $\pm 0.0138^{b}$	0.2463 $\pm 0.0162^{a}$	0.2061 $\pm 0.0333^{b}$	0,5100 $\pm 0{,}0100^{b}$
Содержание фосфатов, %	0.0184 $\pm 0.0011^{b}$	0.0382 $\pm 0.0005^{a}$	0.0375 $\pm 0.0006^{a}$	0.0416 $\pm 0.0014^{c}$	0,0672 $\pm 0{,}004^{c,d}$
Содержание белка,%	1.7366 $\pm 0.0488^{b}$	6.1033 $\pm 0.0555^{a}$	1.7066 $\pm 0.0644^{b}$	1.4300 $\pm 0.0133^{c}$	-
Содержание амилозы,%	21.3666 $\pm 0.4444^{a}$	23.5833 $\pm 0.2777^{a}$	23.5100 $\pm 0{,}3399^{a}$	24.3233 $\pm 0{,}3488^{a}$	18,87 $\pm 1{,}43^{b}$
Содержание липидов,%	0.2423 $\pm 0{,}0126^{c}$	0.4679 $\pm 0{,}0160^{bc}$	0.3347 $\pm 0{,}0168^{a}$	0.5769 $\pm 0{,}0127^{b}$	-
$p < 0{,}05$; Среднее значение ± SD ($n = 3$). Значения в пределах одной строки, имеющие разные буквы, значимо различаются между собой по критерию Дункана ($p < 0{,}05$).					

В таблице 2 представлены химические свойства нативных крахмалов. Исследования показали, что уровень амилозы у зерновых крахмалов — кукурузного и пшеничного — находится на схожем уровне (24,3% и 23,5% соответственно). Это указывает на схожую способность к образованию плотных структур в растворах и важную роль амилозы в процессе гелеобразования. Наибольшее содержание амилозы зарегистрировано у кукурузного крахмала (24,3%) [228, с. 84-92], что согласуется с его устойчивостью к термическому воздействию и образованию прочных пленок.

Содержание липидов, как показано в таблице, коррелирует с уровнем амилозы. Липиды взаимодействуют с амилозой и длинными цепями амилопектина, формируя липид-крахмальные комплексы, которые влияют на растворимость и функциональные свойства крахмалов. Наивысший уровень липидов (0,5769%) отмечен у кукурузного крахмала, что делает его пригодным для применения в стабилизации эмульсий.

Зольность является индикатором содержания минеральных веществ. Среди зерновых крахмалов пшеничный В-крахмал демонстрирует относительно высокий уровень зольности (0,1993%), что может быть связано с его загрязнением белками и другими примесями. Картофельный крахмал имеет самую высокую зольность (0,5100%), а также содержание фосфатов (0,0672%), что объясняется его природной структурой и высоким уровнем гидрофильных свойств [227, с. 4003].

Содержание фосфатов особенно важно для картофельного крахмала, так как фосфатные группы улучшают водопоглощение и способствуют формированию вязких гелей. У зерновых крахмалов, включая пшеничный и кукурузный, содержание фосфатов ниже, но всё же играет важную роль в их функциональных свойствах.

Высокое содержание белков характерно для пшеничного В-крахмала (6,1033%), что почти втрое превышает аналогичный показатель для пшеничного А-крахмала (1,7366%). Это объясняет его низкую пригодность для пищевой промышленности, так как белки могут мешать процессу гелеобразования и изменять текстуру конечного продукта. Тем не менее, высокое содержание белков делает В-крахмал перспективным для технического применения, например, в биополимерных материалах, где белки могут выступать в роли пластификаторов или стабилизаторов.

Влажность крахмалов варьируется в зависимости от их происхождения. Наивысший уровень влажности отмечен у кукурузного крахмала (7,1933%), что может быть связано с его высокой гидрофильностью. Пшеничный В-крахмал имеет наименьший показатель влажности (4,9500%), что свидетельствует о его плотной структуре и низкой степени водопоглощения.

Проведённый анализ показывает, что физико-химические свойства крахмалов тесно связаны с их составом и структурой:

Реологические свойства крахмалов отражают их способность образовывать вязкие системы при нагреве и охлаждении, а также подверженность разрушению структуры под воздействием температуры и механических нагрузок. Эти свойства определяются морфологией гранул, содержанием амилозы, липидов и другими химическими характеристиками. (таблица 3, рисунок 2).

Реологические свойства крахмалов определяются их структурой, химическим составом и взаимодействиями основных компонентов, таких как амилоза, амилопектин, липиды и белки. Одним из ключевых параметров, характеризующих реологическое поведение крахмалов, является вязкость, которая изменяется в процессе нагрева, охлаждения и механического воздействия. В данном исследовании рассмотрены реологические характеристики, отражающие динамику вязкости при нагреве и охлаждении, включая пик вязкости (Peak 1), минимальную вязкость (Trough 1), разницу между этими показателями (Breakdown), конечную вязкость (Final Visc), величину возврата вязкости (Setback) и температуру клейстеризации (Pasting Temp).

Таблица 3 – Реологические свойства нативных крахмалов

Наименование образца	Peak 1	Trough 1	Breakdown	Final Visc	Setback	Pasting Temp
Пшеничный А крахмал	2858.00 ±22.00[b]	2069.33 ±17.11[a]	788.66 ±19.77[c]	3282.00 ±20.00[b]	1212.66 ±18.22[d]	79.88 ±0.55[a]
Пшеничный В крахмал	1312,33 ±14,88[c]	517.00 ±2.66[d]	795.33 ±14.22[c]	1160.66 ±13.55[c]	643.66 ±15.55[c]	70,01 ±1,65[c]
Нативный пшеничный крахмал	2998.00 ±15.33[a]	1993.33 ±3.55[b]	1004.66 ±17.77[b]	3370.33 ±28.88[a]	1377.00 ±31.33[b]	78.25 ±0.03[a]
Нативный кукурузный крахмал	2841.00 ±12.66[b]	1648.33 ±12.22[c]	1192.66 ±7.77[a]	3335.00 ±19.33[ab]	1686.66 ±7.11[a]	75.9 ±0.00[b]
Нативный картофельный крахмал	2686,00 ±12.66[b]	839 ±12.22[e]	1847,00 ±12.66[e]	865 ±12.66[d]	1821 ±12.66[d]	72.01 ±1,65[c]
$p < 0,05$; Среднее значение ± SD (n = 3). Значения в пределах одного столбца, имеющие разные буквы, значимо различаются между собой по критерию Дункана ($p < 0,05$).						

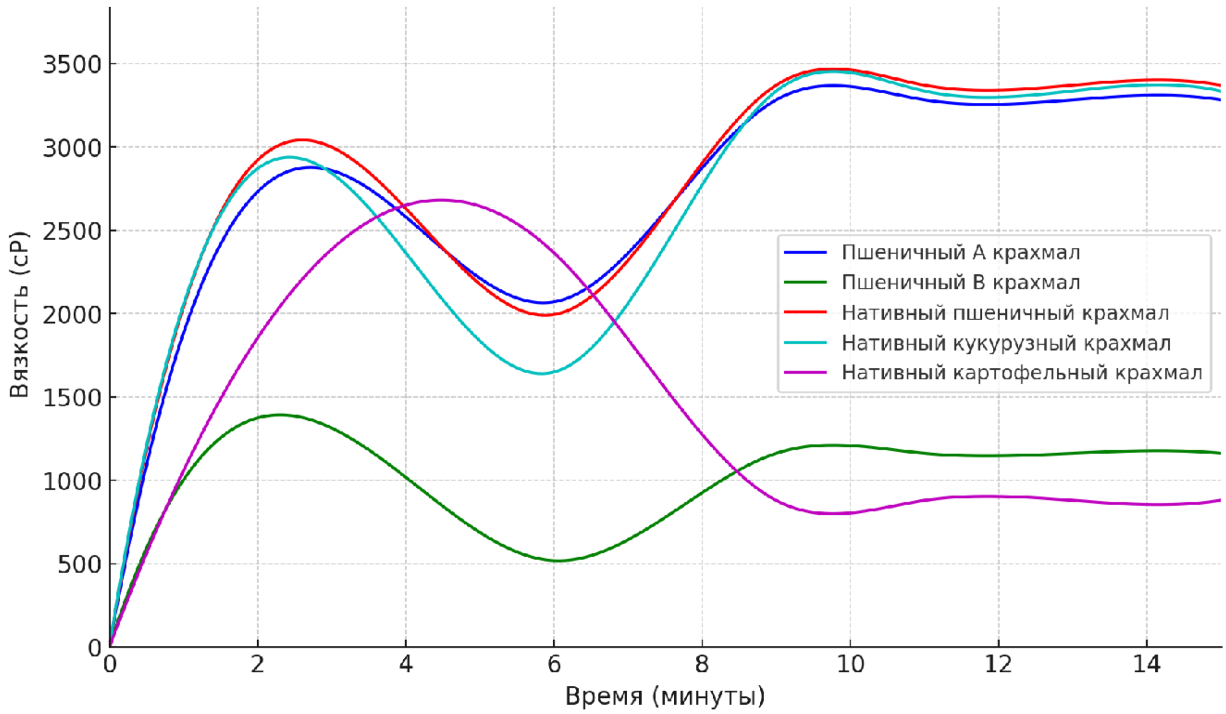


Рисунок 2 - Вискограммы нативных крахмалов

Пик вязкости (Peak 1) характеризует максимальную вязкость, достигаемую в процессе нагрева, когда крахмальные гранулы набухают и разрушаются. Наибольшее значение этого показателя зафиксировано у нативного пшеничного крахмала (2998.00 сП), что свидетельствует о его высокой способности к набуханию и образованию вязкой структуры. Схожие показатели у пшеничного А-крахмала (2858.00 сП) и кукурузного крахмала (2841.00 сП) подтверждают их сходство в поведении при нагреве. В то же время, у картофельного крахмала этот показатель несколько ниже (2686.00 сП), что может быть связано с особенностями его гранул и высокой гидрофильностью. Самый низкий пик вязкости наблюдается у пшеничного В-крахмала (1312.33 сП), что может объясняться его высоким содержанием белков, которые препятствуют набуханию гранул.

Минимальная вязкость (Trough 1) отражает разрушение структуры крахмальной пасты при длительном нагреве и перемешивании. Этот показатель наиболее высокий у нативного пшеничного крахмала (1993.33 сП), что свидетельствует о его устойчивости к механическим воздействиям. У кукурузного крахмала данный показатель ниже (1648.33 сП), что может быть связано с его высокой концентрацией амилозы и липидов, способствующих разрыву структуры. Пшеничный В-крахмал имеет наименьшую минимальную вязкость (517.00 сП), что подтверждает его низкую термостабильность и слабую способность к образованию плотных гелей.

Разница между пиком вязкости и минимальной вязкостью (Breakdown) характеризует стабильность крахмальной пасты при термообработке. Наибольшее значение этого показателя отмечено у картофельного крахмала (1847.00 сП), что свидетельствует о его высокой подверженности разрушению при нагреве. Наоборот, у пшеничных крахмалов этот показатель ниже (у пшеничного В-крахмала – 795.33 сП, у пшеничного А – 788.66 сП), что указывает на их более стабильную структуру.

Конечная вязкость (Final Visc) отражает способность крахмала образовывать гель после охлаждения. Максимальная конечная вязкость зафиксирована у нативного пшеничного крахмала (3370.33 сП), что подтверждает его высокую способность к ретроградации. Сравнимые показатели у пшеничного А-крахмала (3282.00 сП) и кукурузного крахмала (3335.00 сП) свидетельствуют об их хорошем потенциале к загущению после охлаждения. Напротив, картофельный крахмал демонстрирует значительно меньшую конечную вязкость (865.00 сП), что связано с его высокой разрушаемостью в процессе нагрева.

Величина возврата вязкости (Setback) отражает степень ретроградации крахмала, которая важна для формирования текстуры продуктов при хранении. Максимальный Setback зафиксирован у кукурузного крахмала (1686.66 сП), что объясняет его склонность к ретроградации и образованию плотных гелей при охлаждении. Высокий показатель также у нативного пшеничного крахмала (1377.00 сП), что делает его перспективным для применения в продуктах с желированной текстурой. Наименьший показатель Setback отмечен у пшеничного В-крахмала (643.66 сП), что может быть связано с его высоким содержанием белков, препятствующих ретроградации.

Температура клейстеризации (Pasting Temp) отражает температуру, при которой начинается процесс клейстеризации крахмала. Самый высокий показатель наблюдается у пшеничного А-крахмала (79.88°C) и нативного пшеничного крахмала (78.25°C), что свидетельствует о их высокой термостойкости. Кукурузный крахмал имеет несколько меньшую температуру клейстеризации (75.9°C), что может быть связано с его более высокой концентрацией липидов, снижающих температуру желатинизации. Самый низкий показатель у пшеничного В-крахмала (70.01°C), что объясняет его быструю клейстеризацию при нагреве.

Таким образом, анализ реологических свойств показывает, что разные крахмалы обладают уникальными характеристиками, влияющими на их поведение при термообработке. Пшеничный А-крахмал и нативный пшеничный крахмал демонстрируют высокую вязкость, стабильность и способность к ретроградации, что делает их перспективными для использования в пищевой промышленности. Кукурузный крахмал отличается высокой термостойкостью и склонностью к ретроградации, что делает его пригодным для применения в стабилизации эмульсий и загущении пищевых систем. Картофельный крахмал характеризуется высокой разрушаемостью при нагреве, но низкой конечной вязкостью, что ограничивает его применение в продуктах с длительным хранением [227, с. 4002-4009]. Пшеничный В-крахмал, обладая низкими показателями вязкости, демонстрирует высокую термочувствительность и низкую способность к ретроградации, что делает его менее подходящим для пищевых продуктов, но перспективным для технических применений. Для оценки взаимосвязей между основными физико-химическими характеристиками нативных крахмалов был проведен корреляционный анализ с использованием коэффициента корреляции Пирсона в программе SPSS. В таблице представлены коэффициенты корреляции между зольностью, содержанием фосфатов, белка, амилозы, жиров, влажности, а также параметрами вязкости, Peak viscosity, Through viscosity, Breakdown, Final viscosity, Setback и Pasting temperature. Результаты корреляционного анализа представлены на рисунке 3

Результаты анализа показали наличие статистически значимых корреляционных связей между рядом параметров. Например, содержание белка имеет сильную отрицательную корреляцию с параметрами вязкости (Peak viscosity – $r = -0{,}991$, $p < 0{,}01$; Final viscosity – $r = -0{,}997$, $p < 0{,}01$; Setback – $r = -0{,}916$, $p < 0{,}01$), что свидетельствует о снижении вязкостных характеристик с увеличением содержания белка. Аналогичная отрицательная корреляция наблюдается между содержанием жиров и вязкостными характеристиками (Peak viscosity – $r = -0{,}817$, $p < 0{,}01$; Through viscosity – $r = -0{,}905$, $p < 0{,}01$; Final viscosity – $r = -0{,}806$, $p < 0{,}01$). Эти данные указывают на возможное ингибирующее влияние белка и жиров на структуру крахмала, приводящее к снижению его набухаемости и реологических характеристик.

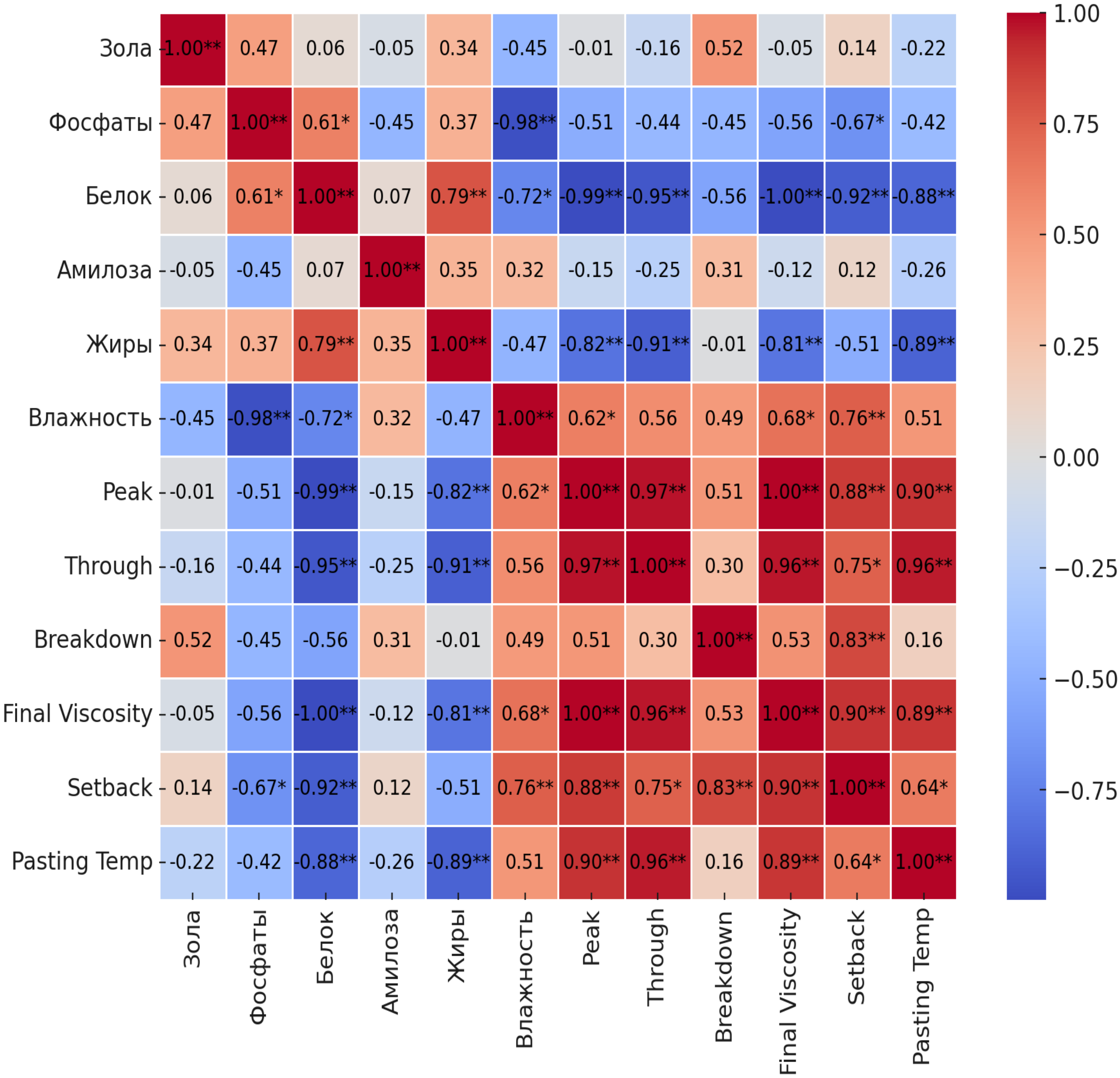


Рисунок 3 – Корреляция Пирсона для физико-химических показателей нативных крахмалов, Примечание: достоверно при уровне * = P<0,05; ** = P<0,01; *** = P<0,001.

Содержание фосфатов положительно коррелирует с белком (r = 0,612, p < 0,05) и жирами (r = 0,374), что может свидетельствовать о структурной взаимосвязи между этими компонентами в составе крахмала

В таблице 4 показаны термодинамические свойства крахмалов, такие как температура желатинизации и энтальпия (ΔH), отражают энергию, необходимую для разрушения межмолекулярных связей внутри гранул крахмала и перехода их в аморфное состояние. Эти свойства определяют, как крахмалы ведут себя при термической обработке, их растворимость и способность формировать гели.

Таблица 4 - Термодинамические свойства крахмалов

Наименование образца	Тн (°С)	Тр (°С)	Тк (°С)	ΔH (J/g)
Пшеничный А-крахмал	66,89±0.03[a]	72,66±0.06[a]	78,44±0.01[a]	9,11±0.04[a]
Пшеничный В-крахмал	67,23±0.03[a]	72,63±0.01[a]	77,50±0.02[a]	5,80±0.02[c]
Нативный пшеничный крахмал	58,97±0.07[b]	67,62±0.04[b]	78,87±0.05[a]	8,74±0.01[b]
Нативный кукурузный крахмал	56,50±0.07[b]	65,42±0.08[b]	78,64±0.06[a]	8,90±0.02[b]
Нативный картофельный крахмал	66,23±0.06[a]	69,38±0.02[ab]	73,98±0.04[b]	5,44±0.01[d]
$p < 0,05$; Среднее значение ± SD (n = 3). Значения в пределах одного столбца, имеющие разные буквы, значимо различаются между собой по критерию Дункана ($p < 0,05$).				

Температура начала желатинизации (Тн): отражает энергию, необходимую для начала набухания гранул. Самые низкие значения Тн у нативного пшеничного (58,97°С) и кукурузного (56,50°С) крахмалов, что указывает на их легкую термическую обработку. У картофельного (66,23°С) и пшеничного А-крахмалов (66,89°С) значения Тн выше, что связано с их более устойчивой структурой гранул.

Пиковая температура желатинизации (Тр): отражает температуру, при которой процесс желатинизации достигает максимума. У пшеничного А-крахмала (72,66°С) пиковая температура выше, чем у остальных, что свидетельствует о его стабильности. Кукурузный крахмал демонстрирует более низкое значение (65,42°С), что делает его идеальным для продуктов, требующих быстрого приготовления.

Конечная температура желатинизации (Тк): Температура, при которой гранулы полностью разрушаются и переходят в аморфное состояние. Значения для всех крахмалов близки (73,98°С–78,87°С), что указывает на сопоставимую устойчивость в конечной фазе термообработки.

Энтальпия желатинизации (ΔН): показывает количество энергии, необходимой для полного разрушения гранул. Наивысшая ΔН у пшеничного А-крахмала (9,11 Дж/г), что свидетельствует о прочных межмолекулярных связях и высокой стабильности. Низкая ΔН у картофельного крахмала (5,44 Дж/г) говорит о более слабых связях, что облегчает его обработку, но снижает стабильность.

Пшеничный А-крахмал: Высокие значения Тн, Тр и ΔН подтверждают его устойчивость к термической обработке. Подходит для продуктов, где требуется стабильность структуры при нагревании, например, в термостабильных соусах.

Пшеничный В-крахмал: сравнительно низкая ΔH (5,80 Дж/г) свидетельствует о менее прочных межмолекулярных связях. Похожая температура желатинизации (Тн, Тр) с А-крахмалом, но меньшая энергия разрушения делает его менее стабильным, что ограничивает применение в термостабильных продуктах.

Нативный пшеничный крахмал: Средние значения ΔH (8,74 Дж/г) и низкая Тн (58,97°С) делают его универсальным для использования в продуктах, требующих умеренной термообработки. Высокая температура завершения (Тк, 78,87°С) указывает на прочность его структуры на заключительном этапе обработки.

Нативный кукурузный крахмал: Сочетание низкой Тн (56,50°С) и высокой ΔH (8,90 Дж/г) указывает на его способность к быстрому набуханию и сохранению стабильности структуры. Идеален для продуктов быстрого приготовления и для применения в пленкообразующих материалах.

Картофельный крахмал: Самая низкая ΔH (5,44 Дж/г) и высокая Тн (66,23°С) отражают слабую кристаллическую структуру, что делает его легко разрушаемым, но менее стабильным. Подходит для текстильной промышленности и клеевых составов, где важна легкость разрушения гранул [227, с. 4002-4009].

Пшеничный А-крахмал и кукурузный крахмал обладают высокой устойчивостью, что делает их предпочтительными для продуктов с длительным сроком хранения и термостабильных материалов.

Пшеничный В-крахмал и картофельный крахмал подходят для процессов, требующих меньшей энергии разрушения, например, для создания мягких структур или материалов с ограниченной термической обработкой.

Таким образом, сравнительные исследования физико-химических свойств нативных крахмалов показали высокое качество нативных крахмалов. Физико-химические свойства крахмала В подтверждают его ценность и возможность использования для производства продукции с высокой добавленной стоимостью, например, биодеградируемых материалов [228, с. 91].

3.2 Исследование по модификации пшеничного А- и В- крахмала

На основании анализа научной литературы было выявлено, что в основном ацетилирование крахмала проводится с использованием уксусного ангидрида и винилацетата, ледяной уксусной кислоты. Для удешевления процесса ацетилирование проводили уксусным ангидридом методом суспензии с использованием дистиллированной воды в качестве диспергирующего агента и гидроксида натрия в качестве катализатора при температуре 53°С, однако ИК-Фурье анализ показал очень низкое содержание ацетильных групп. В связи с чем, ацетилирующим агентом выбран уксусный ангидрид. Влияние массовой доли уксусного ангидрида на растворимость в воде и способность к набуханию ацетилированного крахмала представлено в таблице 5.

Значения степени замещения в крахмалах растет только на начальных этапах реакции ацетилирования, что возможно связано с реологией крахмалов, общих для кукурузного и пшеничного А и В во время набухания и клейстеризации. Гранулы впитывают в себя воду и удерживают ее в себе при этом набухая и увеличивая вязкость, так как процесс ацетилирования проводился в среде с температурой 53°С, этот эффект ярко выражен в образцах где реакционная среда имеет большее количество уксусного ангидрида, вобрав в себя реакционную среду внутри гранул идет бурная реакция, но с увеличением времени реакции надмолекулярные структуры удерживающие структуры гранулы разрушаются и ацетилирующий агент больше не может вести реакцию ацетилирования, так как реакционная поверхность уже ацетилирована из-за агрессивной начальной реакции. С уменьшением количества ацетилирующего агента наблюдается более равномерное течение реакции, гранулы, разрушенные после вбирания в себя максимального количества влаги все еще имеют точки доступа для замещения ацетильными группами, реакция протекает медленнее, но глубже.

Согласно результатам таблицы 5, нативный пшеничный А крахмал обладает низкой способностью к набуханию и растворимостью в воде, которые составляют 5,39 (%) и 4,05 (г/100 г) соответственно. Содержание амилозы в пшеничном А и кукурузном крахмале составляет 23,51 и 24,32%, соответственно. Высокое содержание амилозы в гранулах крахмала приводит к тому, что молекулы амилозы в кристаллической форме становятся более компактными и переплетаются амилопектином [229]. Эти структуры образуют поверхность, гранулы крахмала становятся почти твердыми и препятствуют диффузии молекул воды в гранулы крахмала [213, с. 6617].

Таблица 5 - Влияние различного соотношения уксусного ангидрида и пшеничного А крахмала на растворимость в воде (WS), способность к набуханию (SP) и степень замещения ацетилированного крахмала при pH 8

Время (минут)	1:5			1:6			1:7		
	WS g/100g	SP %	DS	WS g/100g	SP %	DS	WS g/100g	SP %	DS
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
0	4,05 ±0,178 [a]	5,39 ±0.001 [a]	0	4,05 ±0,178 [a]	5,39 ±0.001 [a]	0	4,05 ±0,178 [a]	5,39 ±0.001 [a]	0

Продолжение таблицы 5

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
40	5,49 ±0,204 ^{b}	5,28 ±0,0007 ^{b}	2,08 ±0,017 ^{a}	4,06 ±0,011 ^{a}	4,89 ±0,0003 ^{b}	1,2 ±0,026 ^{b}	3,45 ±0,495 ^{b}	5,45 ±0,0006 ^{b}	1,93 ±0,0422 ^{a}
50	3,30 ±0,127 ^{c}	5,55 ±0,004 ^{c}	2,02 ±0,077 ^{b}	4,06 ±0,138 ^{a}	4,96 ±0,0008 ^{b}	1,97 ±0,031 ^{ab}	3,56 ±0,575 ^{b}	5,46± 0,0009 ^{b}	2,13 ±0,0178 ^{b}
60	3,28 ±0,128 ^{c}	5,88 ±0,001 ^{c}	1,95 ±0,004 ^{b}	7,73 ±0,149 ^{b}	6,18 ±0,0006 ^{c}	2,05 ±0,044 ^{a}	2,86 ±0,691 ^{c}	5,67± 0,0007 ^{c}	2,15 ±0,009 ^{b}
$p < 0,05$; Среднее значение ± SD (n = 3). Значения в пределах одного столбца, имеющие разные буквы, значимо различаются между собой по критерию Дункана ($p < 0,05$).									

Реакция модификации А крахмала протекает иначе, чем реакция в В крахмале, это зависит от размера и структуры крахмальных зерен. Пшеничный крахмал имеет бимодальное распределение гранул, крахмал А имеет размеры более 20 мкм в диаметре, тогда как гранулы В крахмала имеет размеры менее 10 мкм в диаметре. А и В гранулы демонстрировали различные характеристики поверхности и формы: А гранулы крахмала имеют линзовидную форму и дискообразную форму, в то время как гранулы В крахмала имели сферическую или полигональную морфологию.

В таблице 6 приведены данные влияния массовой доли уксусного ангидрида на растворимость в воде и способность к набуханию ацетилированного В крахмала.

Таблица 6 - Влияние различного соотношения уксусного ангидрида и пшеничного В крахмала на растворимость в воде (WS), способность к набуханию (SP) и степень замещения ацетилированного крахмала при pH 8

Время, минут	1: 5			1: 6			1: 7		
	WS g/100g	SP %	DS	WS g/100g	SP %	DS	WS g/100g	SP %	DS
0	5,94 ± 0,65 ^{a}	5,3 ± 0,001 ^{a}	0	5,94 ± 0,65 ^{a}	5,3 ± 0,001 ^{a}	0	5,94 ± 0,65 ^{a}	5,3 ± 0,001 ^{a}	0
40	3,78 ± 0,14 ^{b}	8,18 ±0,0009 ^{b}	0,96 ± 0,01 ^{a}	4,39 ± 0,268 ^{b}	7,06 ± 0,0004 ^{c}	1,2 ± 0,026 ^{a}	4,67 ± 0,38 ^{b}	7,13 ± 0,001 ^{b}	1,32 ± 0 ^{a}
50	3,73 ± 0,17 ^{b}	7,66 ± 0,001 ^{c}	1,01 ± 0,01 ^{b}	4,01 ± 0,38 ^{c}	6,76 ± 0,0004 ^{b}	1,36 ± 0,03 ^{b}	3,80 ± 0,42 ^{c}	7,13 ± 0,0007 ^{b}	1,45 ± 0,013 ^{b}
60	3,28 ± 0,13 ^{c}	7,76 ± 0,001 ^{c}	1,08 ± 0,03 ^{b}	3,86 ± 0,18 ^{d}	7,33 ± 0,0008 ^{c}	1,2 ± 0,013 ^{a}	4,54 ± 0,295 ^{d}	7,14 ± 0,001 ^{b}	1,3 ± 0,013 ^{a}
$p < 0,05$; Среднее значение ± SD (n = 3). Значения в пределах одного столбца, имеющие разные буквы, значимо различаются между собой по критерию Дункана ($p < 0,05$).									

В результате проведенных исследований можно сделать следующее заключение: с увеличением времени реакции DS варьировала незначительно при концентрации 1:5 составила - 0,96 ± 0,01–1,08 ± 0,03%, тогда как при концентрации 1:7 составила 1,3 ± 0,013–1,45 ± 0,013%. В связи с небольшими размерами крахмальных зерен реакция протекает медленнее, это связано с тем, что мелкие зерна крахмала в суспензии двигаются в хаотичном порядке и ацетилирующий агент не успевает взаимодействовать с гранулами, и даже увеличение концентрации ацетилирующего агента не позволяет получить крахмал с высокой степенью замещения.

Таблица 7 свидетельствует о том, что нативный кукурузный крахмал также, как и нативный пшеничный А и В крахмалы обладают низкой способностью к набуханию (SP) и растворимостью (WS) в воде, которые составляют 5,28 (%) и 4,4 (г/100 г) соответственно.

Данные закономерности наблюдаются и в кукурузном крахмале, но степени замещение у кукурузного крахмала меньше, чем таковые у пшеничного А и В крахмалов, возможно это связано с увеличенным содержанием амилозы в нативном кукурузном крахмале, так как в процессе ацетилирования амилоза разрушается, и разрушенная молекулярная структура амилозы далее не подвергается ацетилированию, что снижает общую степень замещения.

Таблица 7 - Влияние различного соотношения уксусного ангидрида и кукурузного крахмала на растворимость в воде (WS), способность к набуханию (SP) и степень замещения ацетилированного крахмала при pH 8

Время, минут	1:5			1:6			1:7		
	WS g/100g	SP %	DS	WS g/100g	SP %	DS	WS g/100g	SP %	DS
0	4,40 ±0,251 [a]	5,28 ±0,001 [a]	0	4,40 ±0,251 [a]	5,28 ±0,001 [a]	0	4,40 ±0,251 [a]	5,28 ±0,001 [a]	0
40	5,66 ±0,025 [b]	7,44 ±0,001 [c]	0,69 ±0,009 [a]	4,92 ±0,185 [b]	7,42 ±0,002 [b]	0,77 ± 0 [a]	4,35 ±0,421 [a]	7,99 ±0,001 [b]	0,8 ±1,1102 [a]
50	4,91 ±0,688 [a]	5,49 ±0,002 [b]	0,91 ±0,008 [b]	5,34 ±0,574 [c]	7,54 ±0,002 [b]	0,79 ±0,004 [b]	2,01 ±0,124 [b]	6,64 ±0,004 [c]	0,84 ±0,009 [b]
60	8,09 ±0,109 [c]	5,93 ±0,0008 [b]	0,88 ±0,018 [c]	4,41 ±0,176 [a]	8,14 ±0,0008 [c]	0,86 ±0,008 [c]	1,99 ±0,728 [b]	5,47 ±0,003 [d]	0,86 ±0,013 [b]
$p < 0,05$; Среднее значение ± SD (n = 3). Значения в пределах одного столбца, имеющие разные буквы, значимо различаются между собой по критерию Дункана ($p < 0,05$).									

Таблица 5, 6, 7 также показывает, что использование большего количества уксусного ангидрида для ацетилирования не всегда улучшает свойства растворимости крахмала в воде [229, с. 29]. Растворимость преимущественно зависит от времени прохождения реакции. Аналогичный результат был также получен Singh N и др. (2004) [142, с. 600] по ацетилированию кукурузного и картофельного крахмалов и Raina C и др. (2006), которые изучали ацетилирование рисового крахмала [230, с. 569]. Из данных таблиц следует, что увеличение времени реакции не всегда улучшает растворимость крахмала в воде в соответствии с увеличением степени замещения. Высокое содержание амилозы в кукурузном крахмале замедляет скорость реакции ацетилирования, а также увеличение степени ацетилирования. При низкой степени замещения крахмальные гранулы крахмала преимущественно имеют кристаллическую или ретроградную форму, которые нерастворимы в воде при температуре окружающей среды. Низкая скорость реакции ацетилирования с увеличением содержания амилозы может быть обусловлена кристаллами или комплексами амилозы [231, с. 42].

Согласно данным таблиц 5, 6, 7 DS в крахмалах, полученных ацетилированием уксусным ангидридом различными концентрациями и при различном времени, можно считать высоким, так как их предел колеблется от 0,69 до 2,15. В связи с чем увеличение набухания гранул после ацетилирования не было пропорционально введению ацетильных групп. Bartz и др. (2015) в своих исследованиях также свидетельствуют о том, что ацетилирование способствовало увеличению набухания гранул во всех модифицированных крахмалах; однако увеличение набухания гранул после ацетилирования не было пропорционально введению ацетильных групп, которые были более значительными в крахмалах с низким DS (0,047 и 0,098) и менее значимыми на крахмале с более высоким DS (0,125) [232, с. 240].

Следующим видом модифицирующего агента является пропионовая кислота. Для проведения сравнительного анализа и выбора модифицирующего агента для дальнейших исследовании реакция пропионирования проводилась аналогично методике ацетилированного крахмала.

Влияние массовой доли пропионовой кислоты на растворимость в воде и способность к набуханию пропионированного крахмала представлены в таблице 8, 9 и 10.

В сравнении с уксусным ангидридом пропионовая кислота при заданных режимах показала наименьший результат степени замещения. Так как таблицы 8, 9 и 10 указывает, что с увеличением времени степень замещения увеличивается в незначительной степени. При пропионировании крахмала на степень замещения, так же как и при ацетилировании, влияет размер зерен крахмала. Так, например, у пшеничного А крахмала степень замещения выше, чем у пшеничного В и кукурузного крахмалов.

Различия в степени замещения ацетилированных крахмалов могут быть обусловлены различиями в условиях реакции, таких как температура и тип кислоты. Повышение температуры приводит к образованию крахмала с более высоким DS, что указывает на то, что более высокая температура благоприятна.

Таблица 8 - Влияние различного соотношения пропионовой кислоты и пшеничного крахмала А на растворимость в воде (WS), способность к набуханию (SP) и степень замещения пропионированного крахмала при pH 8

Время, минут	1: 5			1: 6			1: 7		
	WS g/100g	SP %	DS	WS g/100g	SP %	DS	WS g/100g	SP %	DS
0	4,05 ±0,178 ^{a}	5,39 ±0,001^{a}	0	4,05 ±0,178^{d}	5,39 ±0,001^{a}	0	4,05 ±0,178^{d}	5,39 ±0,001^{b}	0
40	2,98 ±0,101 ^{b}	7,16 ±0,0209^{b}	0,02 ±0,011^{a}	3,88 ±0,222^{c}	6,16 ± 0,0034^{d}	0,01 ±0,0036^{a}	3,22 ±0,0038^{c}	6,15 ±0,0013^{d}	0,008 ±0,001^{a}
50	2,56 ±0,015 ^{bc}	6,99 ±0,0021^{cb}	0,12 ±0,001^{b}	3,21 ±0,0023^{b}	5,65 ±0,0014^{c}	0,09 ±0,0023^{b}	2,93 ±0,0033^{b}	5,69 ±0,006^{c}	0,07 ±0,002^{b}
60	2,75 ±0,003 ^{c}	6,45 ±0,001^{c}	0,14 ±0,003^{b}	3,06 ±0,002^{a}	5,09 ±0,0005^{b}	0,11 ±0,0003^{c}	1,16 ±0,0351^{a}	5,01 ±0,00214^{a}	0,09 ±0,0213^{c}
p < 0,05; Среднее значение ± SD (n = 3). Значения в пределах одного столбца, имеющие разные буквы, значимо различаются между собой по критерию Дункана (p < 0,05).									

Таблица 9 - Влияние различного соотношения пропионовой кислоты и пшеничного крахмала В на растворимость в воде (WS), способность к набуханию (SP) и степень замещения пропионированного крахмала при pH 8

Время (минут)	1: 5			1: 6			1: 7		
	WS g/100g	SP %	DS	WS g/100g	SP %	DS	WS g/100g	SP %	DS
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
0	0,96 ± 0,013 ^{a}	0.053 ± 0,001 ^{a}	0	0,96 ± 0,013^{a}	0,053 ± 0,001^{a}	0	0,96 ± 0,013^{a}	0,053 ± 0,001^{a}	0
40	2,65 ± 0,0024 ^{b}	6,16 ± 0,0019 ^{b}	0,005 ± 0,0021^{a}	3,31 ± 0,038^{b}	5,23 ± 0,0024^{b}	0,004 ± 0,0003^{a}	2,56 ± 0,0028^{b}	5,18 ± 0,00023^{b}	0,003 ± 0,006^{a}
50	2,01 ± 0,017 ^{c}	6,12 ± 0,0021 ^{b}	0,006 ± 0,0186^{a}	2,63 ± 0,038^{bc}	4,38 ± 0,0025^{c}	0,005 ± 0,002^{a}	2,61 ± 0,0062^{b}	5,02 ± 0,0071^{b}	0,003 ± 0,0081^{a}
60	2,32 ± 0,021 ^{bc}	5,32 ± 0,0023 ^{c}	0,006 ± 0,035^{a}	2,01 ± 0,034^{c}	4,01 ± 0,0082^{d}	0,004± 0,023^{a}	0,99 ± 0,006^{c}	4,23 ± 0,0052^{c}	0,002 ± 0,032^{a}
p < 0,05; Среднее значение ± SD (n = 3). Значения в пределах одного столбца, имеющие разные буквы, значимо различаются между собой по критерию Дункана (p < 0,05).									

В настоящем исследовании пропионат крахмала с более низким DS был получен, потому что использовалась более низкая температура реакции (53°C) [233, с. 283]. Некоторые авторы показали, что пропионовая кислота с более длинной цепью жирных кислот имеет тенденцию к образованию сложного эфира крахмала с более низким DS [234–236]. Реакция протекала с меньшей скоростью из-за стерических эффектов большего размера молекулы реагента и меньшей скорости диффузии в матрице крахмала.

Таблица 10 - Влияние различного соотношения пропионовой кислоты и кукурузного крахмала на растворимость в воде (WS), способность к набуханию (SP) и степень замещения пропионированного крахмала при pH 8

Время (минут)	1: 5			1: 6			1: 7		
	WS g/100g	SP %	DS	WS g/100g	SP %	DS	WS g/100g	SP %	DS
0	4,0 ±0,251 [a]	5,28 ±0,001 [b]	0	4,40 ±0,251 [a]	5,28 ±0,001 [a]	0	4,40 ±0,251 [a]	5,28 ±0,001 [a]	0
40	5,16 ±0,002 [c]	7,05 ±0,0023 [c]	0,003 ±0,009 [a]	4,61 ±0,085 [ab]	7,01 ±0,003 [b]	0,002 ±0,023[a]	4,05 ±0,021 [a]	7,53 ±0,0013 [b]	0,001 ±0,0101 [a]
50	4,21 ±0,658 [b]	5,01 ±0,002 [a]	0,003 ±0,008 [a]	4,21 ±0,524 [b]	6,32 ±0,0012 [c]	0,003 ±0,004[a]	1,23 ±0,102 [b]	6,23 ±0,023 [b]	0,001 ±0,016 [a]
60	6,23 ±0,001 [d]	4,26 ±0,007 [a]	0,004 ±0,023 [a]	3,18 ±0,076 [c]	7,26 ±0,0025 [b]	0,003 ±0,006[a]	1,35 ±0,095 [b]	5,01 ±0,002 [a]	0,002 ±0,023 [a]
$p < 0,05$; Среднее значение ± SD (n = 3). Значения в пределах одного столбца, имеющие разные буквы, значимо различаются между собой по критерию Дункана ($p < 0,05$).									

На основании проведенных исследований по модификации крахмала установлено, что крахмалы, полученные при модифицировании уксусным ангидридом, обладают подходящим DS и свойствами, необходимым для получения биодеградируемого полимера. Так как данные исследования проводятся с целью получения сырья для производства биодеградируемых пленок, для дальнейших исследований выбраны следующие образцы ацетилированных крахмалов:

- пшеничный A, полученный при условиях: концентрация 1:6, время реакции 50 минут;
- пшеничный B, полученный при условиях: концентрация 1:7, время реакции 40 минут.

3.3 Исследования по пластификации модифицированных пшеничных A- и B-крахмалов

Для изучения роли глицерина и поливинилового спирта в качестве пластификатора при экструзии модифицированного кукурузного и пшеничных A и B крахмалов была проведена пластификация в концентрациях 10–40%. В таблице 11 представлены растяжение при разрыве при разных концентрациях глицерина и поливинилового спирта. Увеличение количества пластификатора ведет к уменьшению растяжимости пленки при разрыве, что вероятно связано с тем, что внесение большого количества пластификатора приводит потере механической прочности полученных пленок.

Глицерин как пластификатор показывает лучшие результаты по сравнению с поливиниловым спиртом. Пленки с глицерином имели самую высокую прочность на разрыв. Наивысший показатель растяжения до разрыва в пшеничном A крахмале в процентном соотношении достигается при концентрации глицерина в 10% от сухой массы крахмала и составляет 41,57%

от изначальной длины, что при сопоставимой концентрации поливинилового спирта превышает растяжение при разрыве (31.53%) таковых пленок, полученных методом литья. Такая динамика наблюдалась в пшеничном В и кукурузном крахмале, наибольшее растяжение при разрыве отмечено в композициях с 10% глицериновым пластификаторе, которое составило в пшеничном В крахмале - 48,32%, в кукурузном – 44,24%, наименьший показатель был в пределах – 34,73 и 27,47% соответственно, тогда как композиции с поливиниловым спиртом при концентрации 10% растяжение при разрыве показал наименьший результат в пределах 18,61–35,66 по сравнению с глицериновым пластификатором.

Таблица 11 – Влияние концентрации глицерина и поливинилового спирта на растяжение при разрыве у модифицированных крахмалов

Пластификатор	Растяжение при разрыве,%			
	10%	20%	30%	40%
	Пшеничный А крахмал (1:6 - 50)			
Поливиниловый спирт	31,53 ± 6,69 [d]	28,56 ± 5,78 [c]	23,23 ± 6,34 [b]	15,10 ± 5,56 [a]
Глицерин	41,57 ± 4.36 [a]	38,74 ± 3,45 [a]	31,68 ± 5,67 [c]	22,85 ± 4,87 [b]
	Пшеничный В крахмал (1:7 - 40)			
Поливиниловый спирт	35,66 ± 4,79 [a]	32,42 ± 4,48 [a]	28,35 ± 5,22 [ab]	23,13 ± 4,85 [b]
Глицерин	48,32 ± 4.27 [a]	43,53 ± 4,43 [a]	38,37 ± 5,44 [ab]	34,73 ± 5,22 [b]
	Кукурузный крахмал (1:5-60)			
Поливиниловый спирт	33,27 ± 3,69 [a]	31,36 ± 4,12 [a]	26,34 ± 3,95 [c]	18,61 ± 4,23 [b]
Глицерин	44,24 ± 3,83 [a]	41,88 ± 4,36 [a]	35,46 ± 4,76 [b]	27,47 ± 4,56 [c]
$p < 0,05$; Среднее значение ± SD (n = 3). Значения в пределах одной строки, имеющие разные буквы, значимо различаются между собой по критерию Дункана ($p < 0,05$).				

Таким образом, выявлено, что увеличение количества пластификатора ведет к уменьшению растяжимости пленки при разрыве, что вероятно связано с тем, что внесение большого количества пластификатора приводит к потере механической прочности полученных пленок. Предпочтительным пластификатором для дальнейших исследований выбран глицерин в концентрациях не более 10%.

3.4 Определение оптимальных составов получения гранул и биодеградируемой пленки на основе композиций модифицированных крахмалов с PCL – поли-(ε-капролактон)

Анализ научной литературы показал, что композиционные пленки на основе PCL – поли-(ε-капролактон) и крахмалов различной модификации обладают необходимыми практическими свойствами, а также свойством биодеградируемости. В связи с чем, в состав композиционных пленок был введен PCL [237, с. 188].

Определение оптимальных составов получения гранул и пленки проводили вкупе с определением механических свойств получаемых пленок, так как именно механические свойства пленок играют ключевую роль в экономической и практической жизнеспособности гранул, а также пленок, полученных на их основе.

Для изучения влияния состава смеси на прочность использован трехфакторный план эксперимента (3^3-план). Факторы и уровни их варьирования с кодированными значениями представлены в таблице 12. Фактор x – содержание пшеничного А или В крахмала (%); y – содержание глицерина (%); z – содержание карбоната кальция ($CaCO_3$,%) исследуется влияние этих трех факторов на выходную переменную – прочность на разрыв (MPa). Матрица эксперимента едина для композиции с обоими типами крахмалов

Таблица 12 – Факторы и уровни их варьирования

Факторы		Уровни вариации			Интервал вариации
Критерий	Кодировка	-1	0	+1	
Крахмал,%	X	20	40	60	20
Глицерин,%	Y	5	10	15	5
Карбонат кальция,%	Z	2	3,5	5	1,5

3.4.1 Определение оптимальных составов получения гранул и биодеградируемой пленки на основе композиций модифицированного пшеничного В крахмала с PCL – поли-(ε-капролактон)

В таблице 13 приведена матрица эксперимента со всеми возможными сочетаниями факторов трехфакторного плана эксперимента в кодированном и натуральном значении, а также измеренные значения прочности на разрыв по экспериментам с пшеничным крахмалом В.

Для статистической обработки данных применялся метод множественной линейной регрессии, который позволяет установить математическую зависимость прочности на разрыв от содержания компонентов смеси.

Таблица 13 - Опытные составы композиционных смесей с пшеничным В крахмалом используемых для математического моделирования прочностно деформационных свойств в зависимости от состава смесей

№	Кодированные значения			Натуральные значения			Прочность на разрыв, MPa эмпирические данные
	x	y	z	Пшеничный В крахмал,%	Глицерин, %	$CaCO_3$,%	
1	2	3	4	5	6	7	8
1	1	1	1	60	15	5	25,66±0.12
2	0	1	1	40	15	5	30,12±0.05
3	-1	1	1	20	15	5	35,54±0.07
4	1	0	1	60	10	5	16,23±0.10
5	0	0	1	40	10	5	21,35±0.17
6	-1	0	1	20	10	5	26,47±0.27
7	1	-1	1	60	5	5	6,47±0.05
8	0	-1	1	40	5	5	11,59±0.12
9	-1	-1	1	20	5	5	14,80±0.18
10	1	1	0	60	15	3,5	22,96±0.34
11	0	1	0	40	15	3,5	28,08±0.37
12	-1	1	0	20	15	3,5	33,20±0.27
13	1	0	0	60	10	3,5	13,20±0.55
14	0	0	0	40	10	3,5	18,32±0.77
15	-1	0	0	20	10	3,5	23,44±0.35
16	1	-1	0	60	5	3,5	3,44±0.50
17	0	-1	0	40	5	3,5	8,56±0.55
18	-1	-1	0	20	5	3,5	13,68±0.24
19	1	1	-1	60	15	2	15,44±0.33
20	0	1	-1	40	15	2	20,56±0.61
21	-1	1	-1	20	15	2	25,68±0.18
22	1	0	-1	60	10	2	5,68±0.08
23	0	0	-1	40	10	2	10,80±0.06
24	-1	0	-1	20	10	2	15,92±0.09
25	1	-1	-1	60	5	2	3,00±0.16
26	0	-1	-1	40	5	2	4,06±0.25
27	-1	-1	-1	20	5	2	6,16±0.39
$p < 0,05$; Среднее значение ± SD (n = 3).							

Модель множественной линейной регрессии предсказывает зависимую переменную прочность на разрыв (MPa) на основе трех независимых переменных: содержание В крахмала (%), содержание глицерина (%) и содержание $CaCO_3$ (%). Уравнение регрессии представлено в уравнении 7.

$$\text{Прочность на разрыв} = e^{i\pi} * 2.627 + (0.230 * x) + \\ +(1.839 * y) + (3 * z) \quad (7)$$

Где: e – число Эйлера; i – мнимая единица; π – Пи; x – содержание B крахмала; y – содержание глицерина; z – содержание $CaCO_3$

Модель построена на 27 наблюдениях. Коэффициент детерминации R^2 = 0.973, что означает, что 97.3% изменчивости прочности на разрыв объясняется содержанием крахмала, глицерина и $CaCO_3$. Скорректированное R^2 равно 0.970, что свидетельствует о высокой надежности модели. Средняя ошибка оценки составляет 1.646, что указывает на небольшое среднее отклонение наблюдаемых значений от предсказанных. Оценка коэффициентов модели представлена в таблице 14.

Каждая независимая переменная оказывает статистически значимое влияние на прочность на разрыв, так как все p-значения < 0.001. В частности содержание крахмала (%) оказывает отрицательное влияние (коэффициент -0.230), что означает, что при увеличении содержания крахмала прочность уменьшается. Содержание $CaCO_3$ (%) оказывает наибольшее положительное влияние (коэффициент 3.000). Содержание глицерина (%) также увеличивает прочность (коэффициент 1.839). Все коэффициенты имеют VIF = 1.000, что подтверждает отсутствие мультиколлинеарности среди предикторов.

Таблица 14 - Оценка коэффициентов модели

Переменная	Коэффициент	Стандартная ошибка	t-значение	P-значение	VIF
Константа	2.627	1.457	-1.803	0.085	—
Содержание B крахмала (%)	-0.230	0.0194	-11.867	<0.001	1.000
Содержание глицерина (%)	1.839	0.0776	23.705	<0.001	1.000
Содержание $CaCO_3$ (%)	3.000	0.259	11.600	<0.001	1.000

Результаты дисперсионного анализа представленных в таблице 15 подтверждают, что регрессионная модель статистически значима (F = 279.098, P < 0.001), что означает, что независимые переменные в совокупности объясняют значительную долю изменчивости прочности на разрыв.

Статистическая оценка предположений модели представлена в таблице 16. Результаты теста Шапиро-Уилка показывают, что остатки модели следуют нормальному распределению (P = 0.296), а тест на гомоскедастичность подтверждает, что остаточная дисперсия постоянна (P = 0.380).

Таблица 15 – Дисперсионный анализ модели

Источник вариации	Степени свободы (DF)	Сумма квадратов (SS)	Средний квадрат (MS)	F-значение	P-значение
Регрессия	3	2267.680	755.893	279.098	<0.001
Остатки	23	62.292	2.708	—	—
Всего	26	2329.972	89.614	—	—

Таблица 16 – Статистическая оценка предположений модели

Тест	Значение P	Результат
Тест на нормальность (Шапиро-Уилка)	0.296	Пройден
Тест на гомоскедастичность (равномерность дисперсии)	0.380	Пройден

Предложенная модель множественной линейной регрессии является высокоточной и статистически значимой для предсказания прочности на разрыв (MPa) на основе содержания крахмала, глицерина и $CaCO_3$ (в процентах).

Оптимальный состав смеси, обеспечивающий прочность в диапазоне от 15 до 30 соответствующему прочности LDPE и HDPE, содержание карбоната кальция составляет 5%, а глицерина около 10%. Такой состав позволяет достичь высокой прочности за счет максимального влияния $CaCO_3$ и стабильного уровня глицерина, который обеспечивает улучшенную пластичность и механическую стойкость пленки.

С этими фиксированными параметрами математическая модель вписана в уравнение Лоренца для получения контурных графиков пар влияния пар влияния крахмал – глицерин, карбонат – крахмал которые представлены на рисунках 4, 5. При этом, изменяя содержание крахмала, можно добиться различных значений прочности: увеличение крахмала снижает прочность пленки, а уменьшение крахмала способствует её увеличению. Это позволяет адаптировать состав под конкретные требования к механическим свойствам конечного материала.

Учитывая что расчеты локальных оптимумов на основе модели подтвердило что желаемая прочность на разрыв в пределах 15- 30 МПа, сопоставимую с упаковками на основе нефтепродуктов, для дальнейших исследований были отобраны композиции: PCL+50% ацетилированный В-крахмал, 60% PCL+40% ацетилированный В-крахмал, 70% PCL+30% ацетилированный В-крахмал во все образцы вносятся 10% глицерина, 5% $CaCO_3$ к сухой массе крахмала.

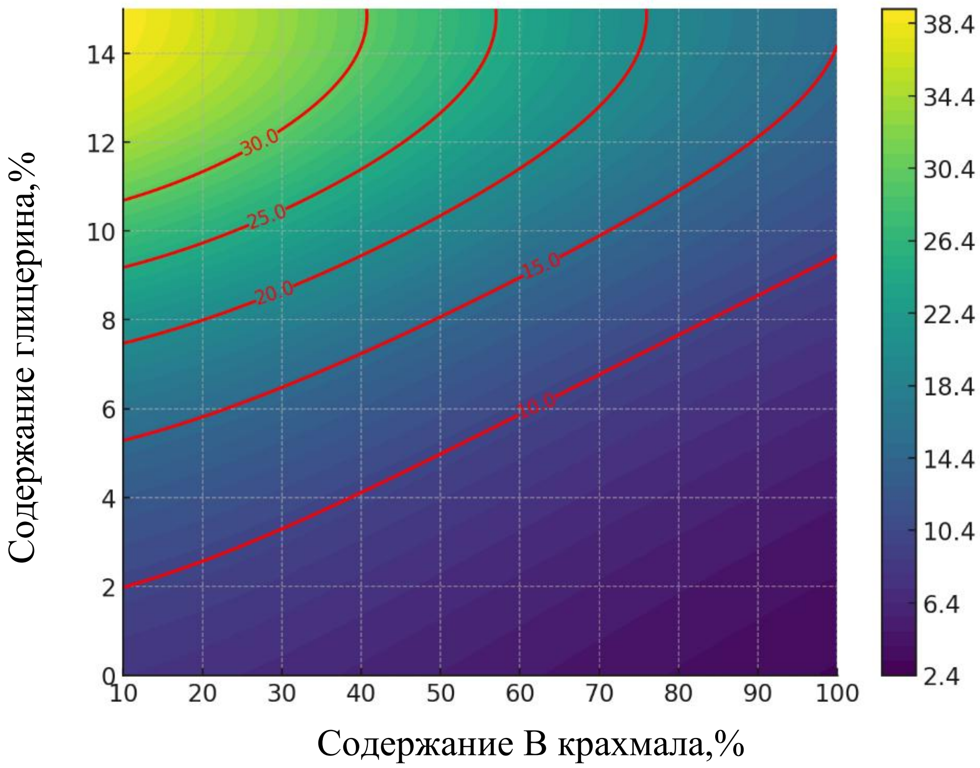


Рисунок 4 – Контурный график влияния пары глицерин - пшеничный В крахмал на прочность на разрыв получаемых пленок

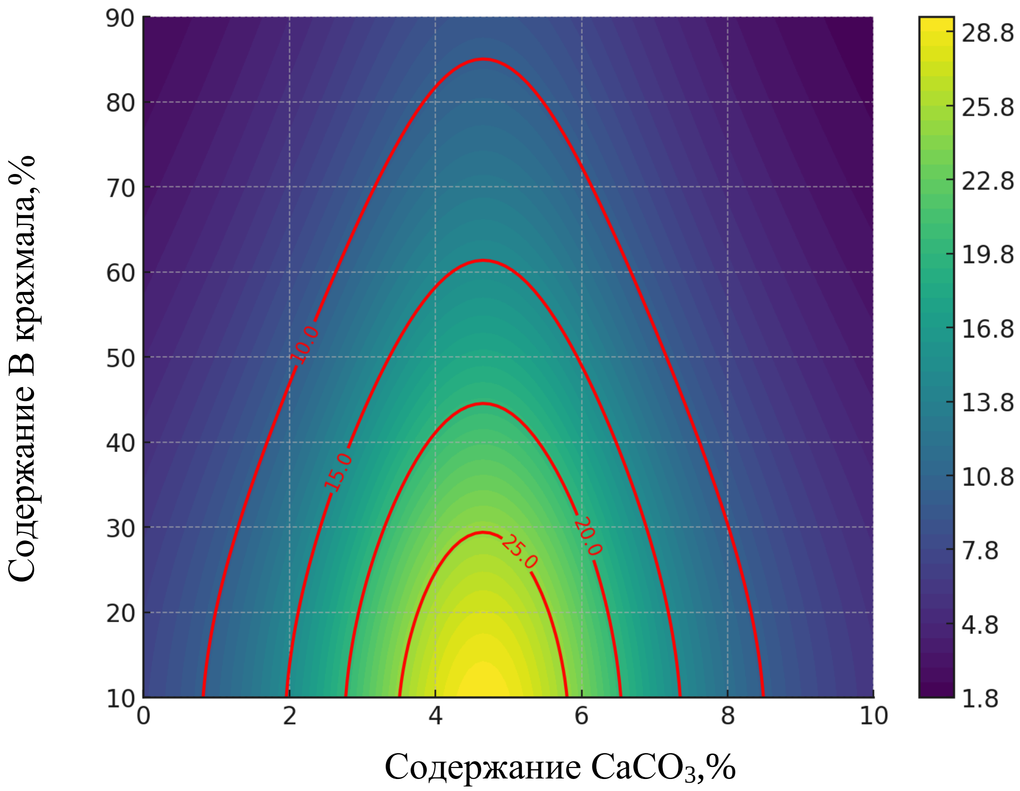


Рисунок 5 – Контурный график влияния пары $CaCO_3$- пшеничный В крахмал на прочность на разрыв получаемых пленок

Таблица 17 – Данные подтверждающего эксперимента

№	В Крахмал (%)	Глицерин (%)	$CaCO_3$ (%)	Фактическое значение (MPa)	Отклонение (MPa)	Прогноз модели (MPa)
1	30	10	5	25,11±0.14	-1,247	23,863
2	40	10	5	21,35±0.17	0,213	21,563
3	50	10	5	17,27±0.26	1,993	19,263
$p < 0,05$; Среднее значение ± SD (n = 3).						

Для подтверждения математической модели проведен подтверждающий эксперимент для сравнения предсказательной способности модели и эмпирических наблюдений. Данные подтверждающего эксперимента представлены в таблице 17.

Данные подтверждающего эксперимента доказывают состоятельность модели и ее предсказательные функции.

3.4.2 Определение оптимальных составов получения гранул и биодеградируемой пленки на основе композиций модифицированного пшеничного А крахмала с PCL – поли-(ε-капролактон)

В таблице 18 приведена матрица эксперимента со всеми возможными сочетаниями факторов трехфакторного плана эксперимента в кодированном и натуральном значении и измеренными значениями прочности на разрыв по экспериментам с пшеничным крахмалом А.

Таблица 18 - Опытные составы композиционных смесей с пшеничным А крахмалом используемых для математического моделирования прочностно деформационных свойств в зависимости от состава смесей

№	Кодированные значения			Натуральные значения			Прочность на разрыв, MPa эмпирические данные
	x	y	z	Пшеничный В крахмал,%	Глицерин ,%	$CaCO_3$, %	
1	*2*	*3*	*4*	*5*	*6*	*7*	*8*
1	1	1	1	60	15	5	28,5000±0.12
2	0	1	1	40	15	5	32,3000±0.10
3	-1	1	1	20	15	5	34,4000±0.14
4	1	0	1	60	10	5	25,0000±0.21
5	0	0	1	40	10	5	28,9500±0.12
6	-1	0	1	20	10	5	35,2000±0.33
7	1	-1	1	60	5	5	20,5000±0.34
8	0	-1	1	40	5	5	26,4500±0.68
9	-1	-1	1	20	5	5	32,7000±0.54

Продолжение таблицы 18

1	2	3	4	5	6	7	8
10	1	1	0	60	15	3,5	14,2500±0.11
11	0	1	0	40	15	3,5	18,2000±0.09
12	-1	1	0	20	15	3,5	24,4500±0.04
13	1	0	0	60	10	3,5	12,7500±0.15
14	0	0	0	40	10	3,5	16,7000±0.17
15	-1	0	0	20	10	3,5	22,9500±0.35
16	1	-1	0	60	5	3,5	10,2500±0.44
17	0	-1	0	40	5	3,5	14,2000±0.34
18	-1	-1	0	20	5	3,5	20,4500±0.06
19	1	1	-1	60	15	2	1,5000±0.09
20	0	1	-1	40	15	2	5,4500±0.15
21	-1	1	-1	20	15	2	11,7000±0.28
22	1	0	-1	60	10	2	1,2000±0.08
23	0	0	-1	40	10	2	3,9500±0.07
24	-1	0	-1	20	10	2	2,0000±0.10
25	1	-1	-1	60	5	2	2,2100±0.12
26	0	-1	-1	40	5	2	1,4500±0.15
27	-1	-1	-1	20	5	2	0,8800±0.03
p < 0,05; Среднее значение ± SD (n = 3).							

Модель множественной линейной регрессии предсказывает зависимую переменную прочность на разрыв (MPa) на основе трех независимых переменных: содержание B-крахмала (%), содержание глицерина (%) и содержание $CaCO_3$ (%). Уравнение регрессии представлено в формуле 8.

$$\text{Прочность на разрыв} = 10{,}687e^{i\pi} + (-0{,}190 * x)$$
$$+(0.463 * y) + (8{,}654 * z) \qquad (8)$$

Где: e – число Эйлера; i – мнимая единица; π – Пи; x – содержание A крахмала; y – содержание глицерина; z – содержание $CaCO_3$

Модель построена на 27 наблюдениях. Коэффициент детерминации R^2 = 0.968, что означает, что 96.8% изменчивости прочности на разрыв объясняется содержанием A-крахмала, глицерина и $CaCO_3$. Скорректированное R^2 равно 0.964, что свидетельствует о высокой надежности модели. Средняя ошибка оценки составляет 2.195, что указывает на небольшое среднее отклонение наблюдаемых значений от предсказанных. Оценка коэффициентов модели представлена в таблице 19

Таблица 19 – Оценка коэффициентов модели

Переменная	Коэффициент	Стандартная ошибка	t-значение	P-значение	VIF
Константа	-10.687	1.943	-5.500	<0.001	—
Содержание А-крахмала (%)	-0.190	0.0259	-7.364	<0.001	1.000
Содержание глицерина (%)	0.463	0.103	4.474	<0.001	1.000
Содержание $CaCO_3$ (%)	8.654	0.345	25.094	<0.001	1.000

Каждая независимая переменная оказывает статистически значимое влияние на прочность на разрыв, так как все p-значения < 0.001. В частности содержание А-крахмала (%) оказывает отрицательное влияние (коэффициент -0.190), что означает, что при увеличении содержания А-крахмала прочность уменьшается. Содержание глицерина (%) оказывает положительное влияние (коэффициент 0.463), но его влияние менее выражено по сравнению с $CaCO_3$. Содержание $CaCO_3$ (%) оказывает наиболее значительное положительное влияние (коэффициент 8.654), что указывает на его ключевую роль в повышении прочности. Все коэффициенты имеют VIF = 1.000, что подтверждает отсутствие мультиколлинеарности среди предикторов.

Таблица 20 - Дисперсионный анализ (ANOVA)

Источник вариации	Степени свободы (DF)	Сумма квадратов (SS)	Средний квадрат (MS)	F-значение	P-значение
Регрессия	3	3390.800	1130.267	234.656	<0.001
Остатки	23	110.784	4.817	—	—
Всего	26	3501.584	134.676	—	—

Результаты дисперсионного анализа представленные в таблице 20 подтверждают, что регрессионная модель статистически значима (F = 234.656, P < 0.001), что означает, что независимые переменные в совокупности объясняют значительную долю изменчивости прочности на разрыв.

Остатки модели нормально распределены (P = 0.109), что подтверждает корректность допущений линейной регрессии. Тест на гомоскедастичность (P = 0.787) подтверждает, что остаточная дисперсия постоянна.

Предложенная модель множественной линейной регрессии является высокоточной и статистически значимой для предсказания прочности на разрыв (MPa) на основе содержания А-крахмала, глицерина и $CaCO_3$. Тесты на нормальность и гомоскедастичность пройдены, что подтверждает корректность модели.

Таблица 21 – Статистическая оценка регрессионной модели

Тест	Значение P	Результат
Тест на нормальность (Шапиро-Уилка)	0.109	Пройден
Тест на гомоскедастичность (равномерность дисперсии)	0.787	Пройден

Оптимальный состав смеси, обеспечивающий прочность в диапазоне от 15 до 30 соответствующему прочности LDPE и HDPE, содержание карбоната кальция составляет 5%, а глицерина около 10%. Такой состав позволяет достичь высокой прочности за счет максимального влияния $CaCO_3$ и стабильного уровня глицерина, который обеспечивает улучшенную пластичность и механическую стойкость пленки.

С этими фиксированными параметрами математическая модель вписана в уравнение Лоренца для получения контурных графиков пар влияния пар влияния А крахмал – глицерин, карбонат – А крахмал которые представлены на рисунках 6, 7.

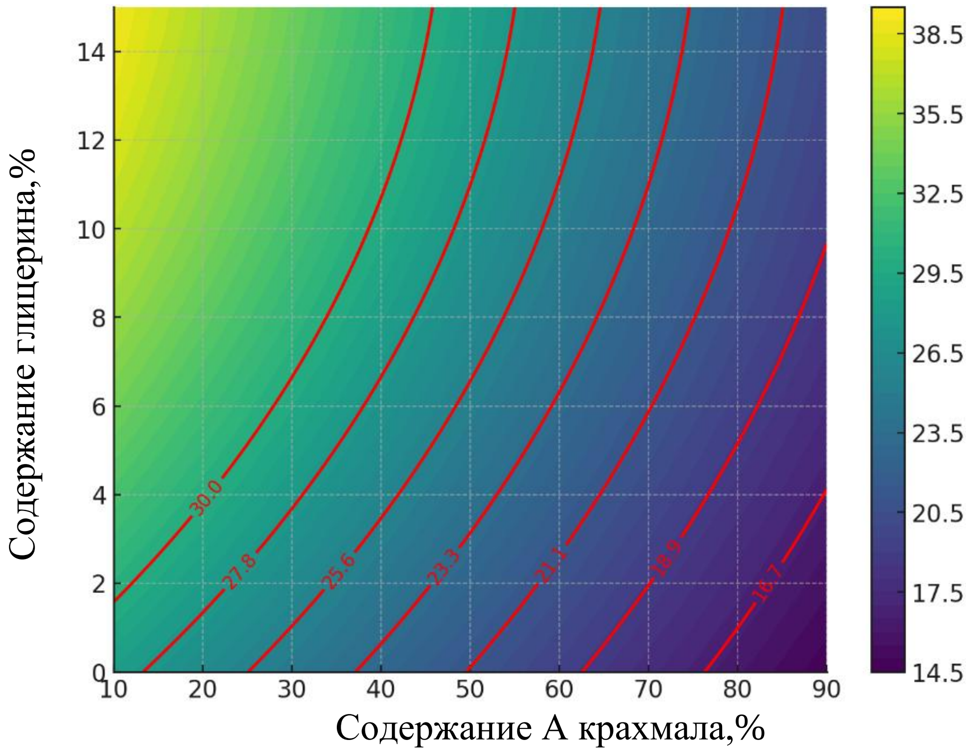


Рисунок 6 – Контурный график влияния пары глицерин - пшеничный А крахмал на прочность на разрыв получаемых пленок

Оптимальными композициями по прочностным характеристикам и предсказаниям модели отобраны: 50% PCL+50% ацетилированный А-крахмал, 60% PCL+40% ацетилированный А-крахмал, 70% PCL+30% ацетилированный А-крахмал, во все образцы вносятся 10% глицерина, 5% $CaCO_3$ к сухой массе крахмала.

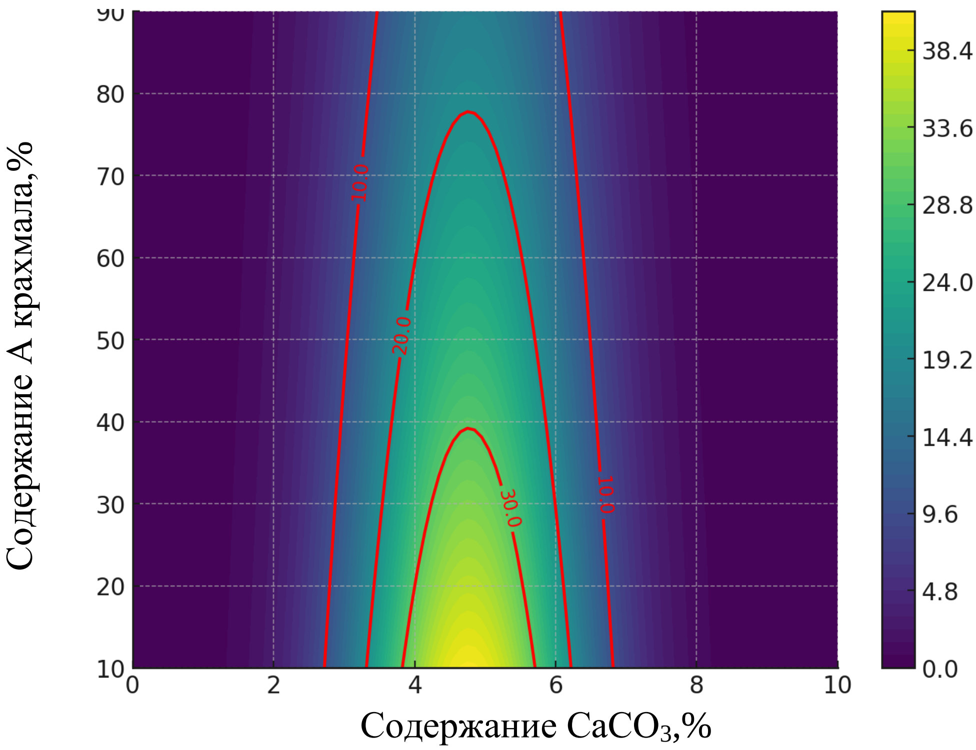


Рисунок 7 – Контурный график влияния пары $CaCO_3$ - пшеничный А крахмал на прочность на разрыв получаемых пленок

Для подтверждения математической модели проведен подтверждающий эксперимент для сравнения предсказательной способности модели и эмпирических наблюдений. Данные подтверждающего эксперимента представлены в таблице. Данные подтверждающего эксперимента подтверждают состоятельность модели и ее предсказательные функции [237, с. 190].

Таблица 22 – Данные подтверждающего эксперимента

№	А Крахмал (%)	Глицерин (%)	$CaCO_3$ (%)	Фактическое значение (MPa)	Остаток регрессии (MPa)	Прогноз модели (MPa)
1	30	10	5	30,02±0.13	1,577	31,597
2	40	10	5	28,95±0.12	0,677	29,627
3	50	10	5	25,14±0.22	2,517	27,657
$p < 0,05$; Среднее значение ± SD (n = 3).						

Рисунок 8 – Гранулы полученные из ацетилированного А (слева) и В крахмала (справа)

Рисунок 9 – Выдувание пленки в пленочном экструдере

3.5 Изучение структуры, термодинамических, водо-, микроборезистентности, экотоксикологических свойств композиционных образцов пленок

Исследована структура композиционных пленок на сканирующем электронном микроскопе. Микрофотографии полученных пленок представлены на рисунках 10, 11.

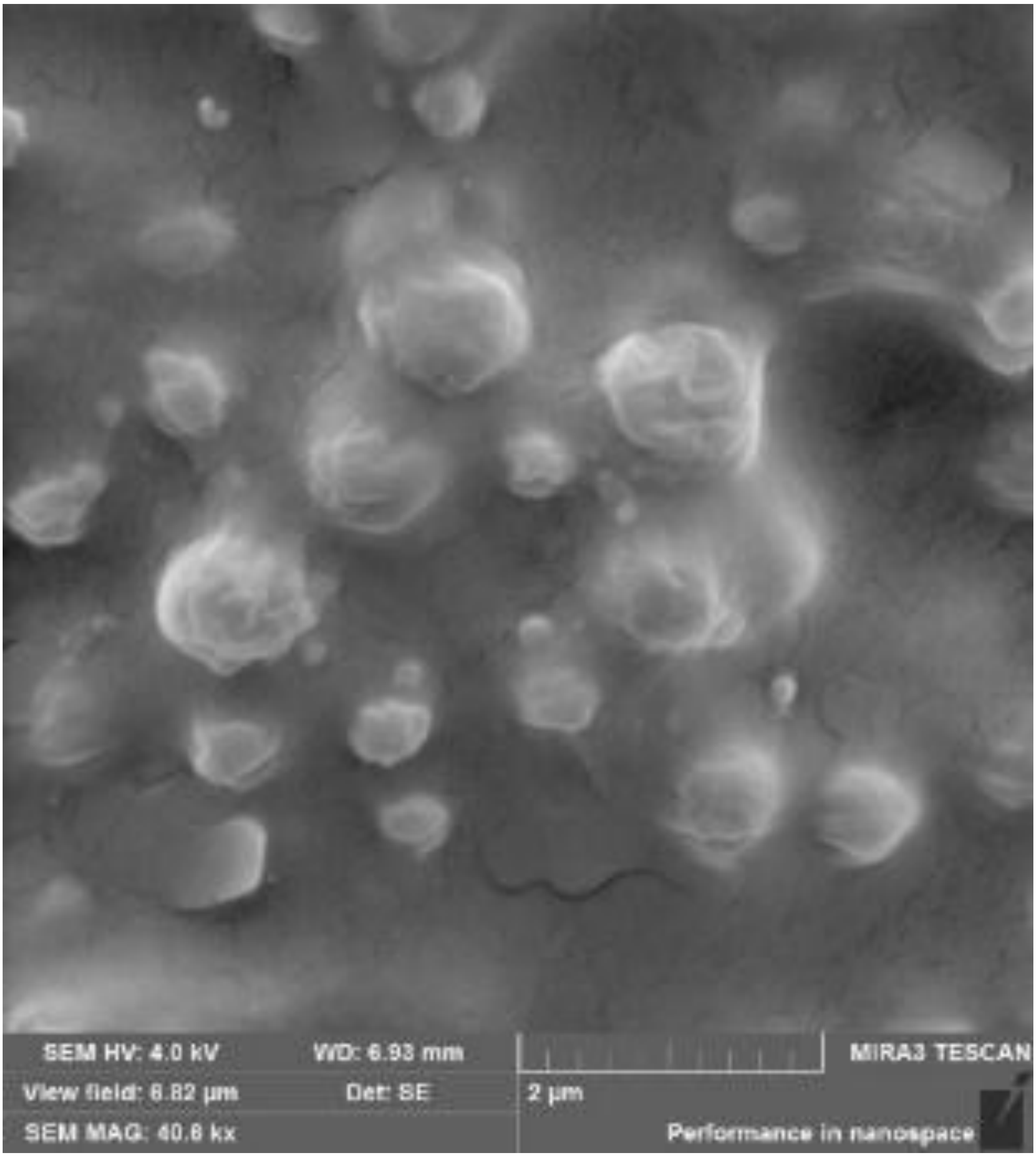
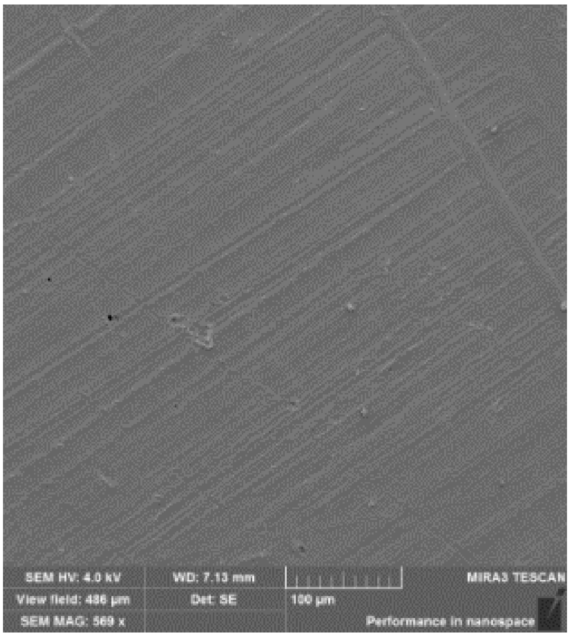
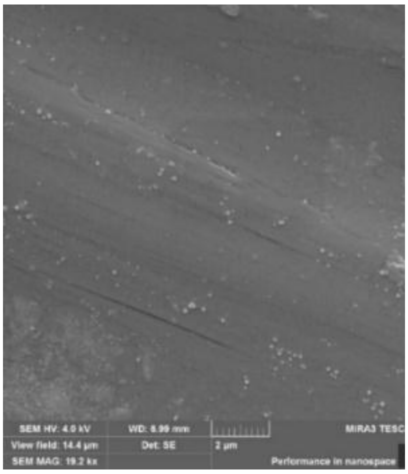


Рисунок 10 – Увеличенная микрофотография пленки с содержанием PCL и пшеничного В-крахмала 40%

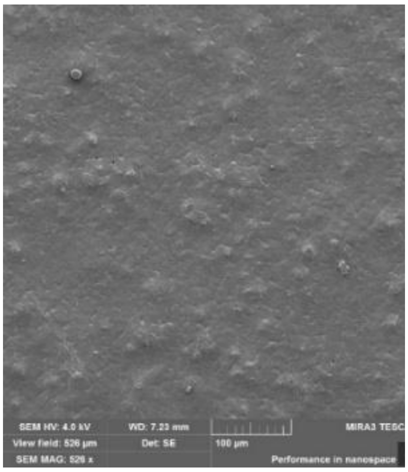
Как видно из рисунка 11 PCL имеет гладкую поверхность, при добавлении ацетилированных крахмалов поверхность становится негладкой, зернистой. При добавлении ацетилированных В-крахмалов - поверхность мелкодисперсная. При большем увеличении на рисунке можно увидеть встроенные в систему PCL гранулы крахмала, что дает возможность предположить, что биодеградация пленок начнется именно с гранул крахмала. Тем не менее механические свойства пленок остаются на достаточно удовлетворительном уровне.



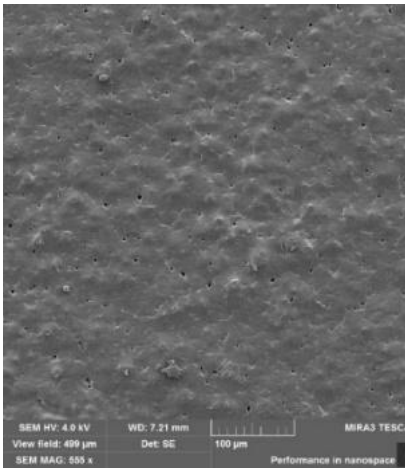
PCL



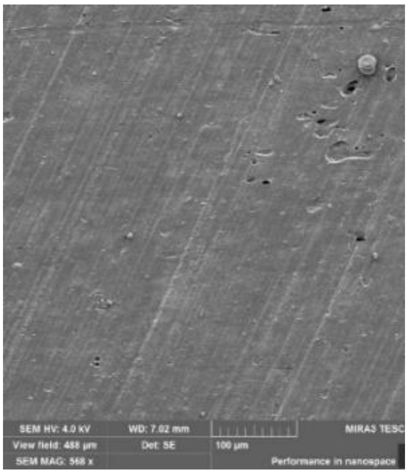
PCL/A30%



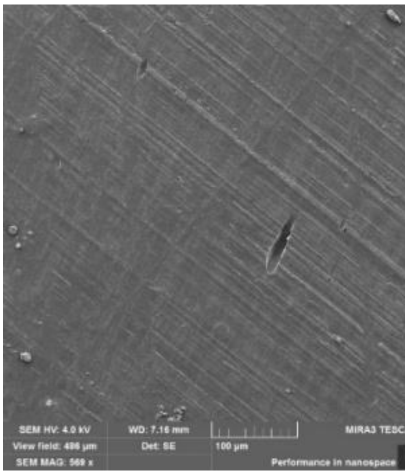
PCL/A40%



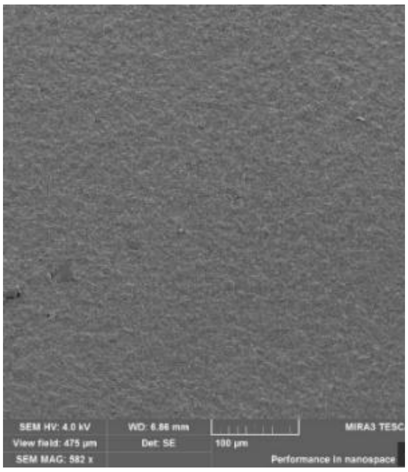
PCL/A50%



PCL/B30%



PCL/B40%



PCL/B50%

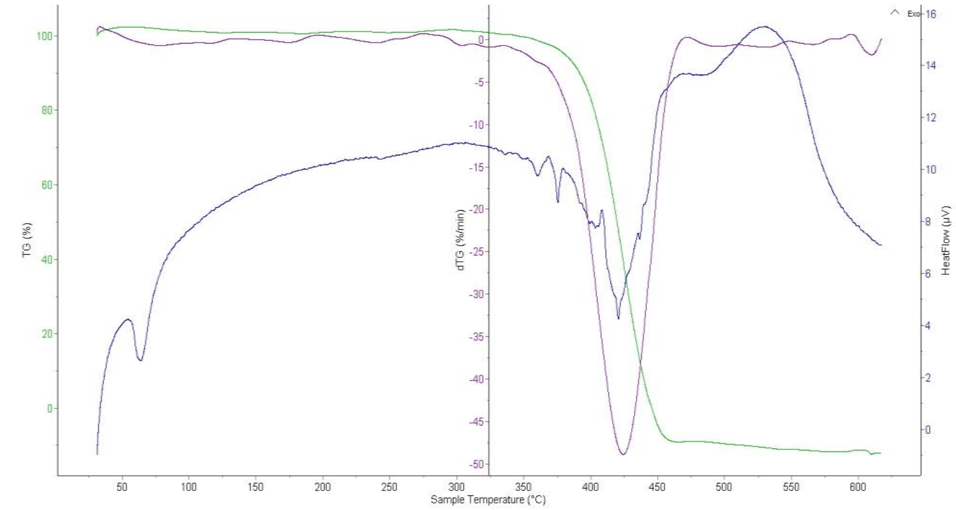
Рисунок 11 – Электронные микрофотографии пленок с различным содержание крахмала различных типов

Кривые, приведенные на рисунке 12, демонстрируют процесс термического разложения полимера PCL под воздействием высоких температур. Так, на термогравиметрической кривой в интервале температур от 30 до 325°C образец полимера не претерпевает превращений, приводящих к изменению его массы. Основной этап термического разложения полимера происходит в диапазоне 250°C ~ 450°C. Производная кривая dTG более подробно демонстрирует изменения, происходящие в полимере: так, при температуре ≈ 350°C видно, что скорость разложения PCL начинает резко увеличиваться и достигает своего пика при ≈ 425°C. Максимальная скорость разложения при этой температуре равна ≈ 48%/мин. Процесс разложения полностью завершается при температуре 460°C, без твердого остатка. На кривой ДСК при температуре 60°C наблюдается небольшой эндотермический пик, обусловленный плавлением, в диапазоне от 350°C до 460°C тепловой поток демонстрирует серию пиков, связанных с термической деструкцией.

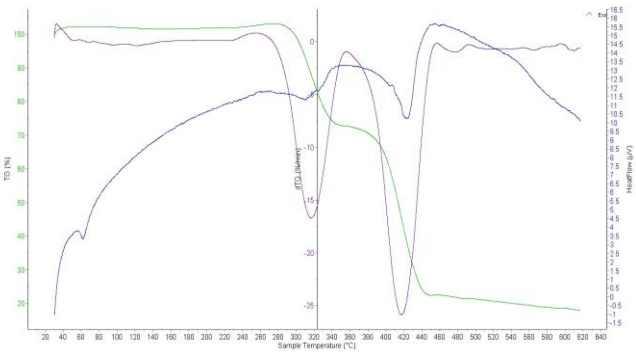
Как видно из рисунка 12, на начальном этапе до температуры 280°C образец PCL/B50% не претерпевает изменений. Термическое разложение образца в данном случае происходит в два этапа: 290°C ~ 350°C и 360°C ~ 450°C. Выше 460°C наблюдается стабилизация массы на термогравиметрической кривой, что доказывает завершение реакции разложения. Общая потеря массы составляет ≈ 75%. На кривой скорости потери массы (DTG) можно наблюдать два ярко выраженных пика, соответствующий двум этапам разложения с максимумами при 318°C и 411°C соответственно. По тепловому потоку (ДСК) можно рассмотреть пик со слабой интенсивностью при 60°C и небольшой пик при 415°C.

Из рисунка 12 видно, что термическое разложение образца PCL/A30% происходит в два этапа с диапазонами 240°C – 360°C и 360°C – 460°C. Потеря массы на первом этапе разложения составляет 25%, а на втором около 50%. Пики на кривой ДТГ приходятся на температуры ≈ 315°C и ≈ 419°C. Тепловой поток имеет такой же характер, как и в предыдущих образцах.

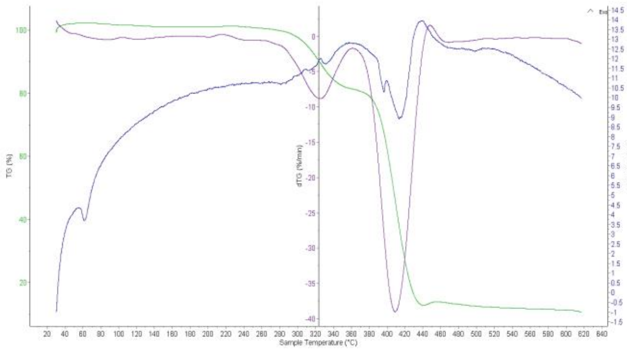
На термогравиметрической кривой PCL/A50% можно наблюдать три этапа в диапазонах температур 140°C ~ 260°C, 260°C ~ 360°C и 360°C ~ 440°C. Пики на кривой ДТГ соответствуют температурам 220°C, 320°C и 405°C. Общая потеря массы составляет ~ 75%. На кривой ДСК наблюдаются слабовыраженные эндотермические пики при ~60°C и ~410°C.



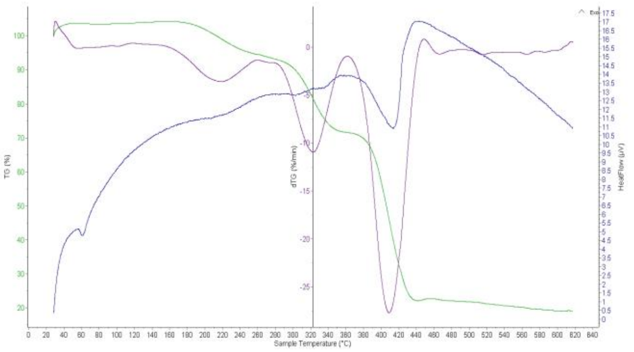
PCL



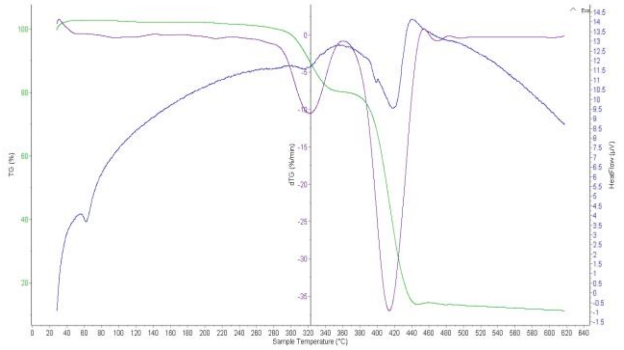
PCL/A30%



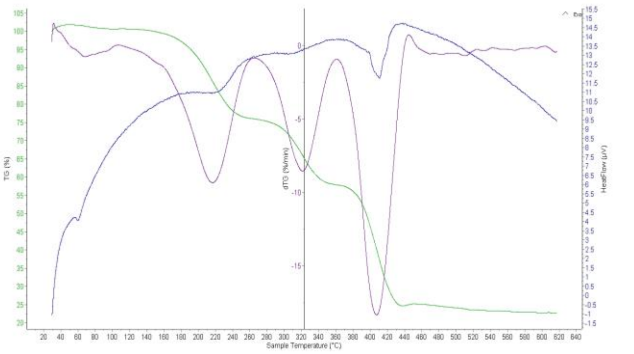
PCL/B30%



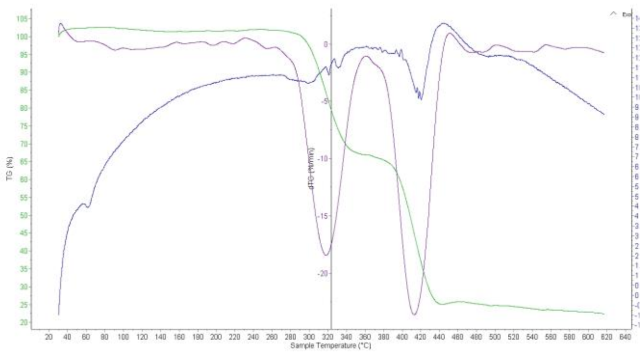
PCL/A40%



PCL/B40%



PCL/A50%



PCL/B50%

Рисунок 12– Кривые термограмм композиционных пленок

На термогравиметрической кривой PCL/A40% наблюдается три этапа разложения. Первый этап охватывает диапазон температур 160°C ≈ 260°C, второй этап 270°C ≈ 360°C и завершающий этап 360°C ≈ 440°C. Общая потеря массы составила около 75%. На кривой скорости потери массы на начальном этапе наблюдается незначительное изменение скорости в пределах до 0,4%/мин при 200°C, далее на втором этапе наблюдается широкий пик при температуре 320°C. С температуры 360°C наблюдается резкое увеличение скорости, достигающего своего максимального значения при 410°C с численным значением 28%/мин, затем происходит плавное уменьшение скорости со стабилизацией в области ~460°C. На кривой ДСК в диапазоне от 360°C до 440°C присутствует эндотермический эффект.

Термическое разложение образца PCL/B40% полимера на рисунке 12 происходит в два основных этапа: от 275°C до 360°C и от 360°C до 460°C. Потеря массы составляет на первом и втором этапах составляет ~20% и ~50% соответственно. На кривых ДТГ наблюдаются пики при 320°C и 410°C.

Таким образом, проведенные исследования показали, что внесение в состав пленок крахмала снижает температуру начала термического разложения, и при этом потеря массы составляет 70-75%.

Введение крахмала в композиции с поли(ε-капролактоном) (PCL), карбонатом кальция ($CaCO_3$) и глицерином оказывает значительное влияние на толщину пленок, скорость адсорбции и коэффициент паропроницаемости (WVP). Данные, представленные в таблице 23 и рисунке 13, демонстрируют, что увеличение содержания крахмала приводит к значительным изменениям в физических и функциональных характеристиках полученных пленок.

Композиции, содержащие ацетилированный крахмал типа A, характеризуются значительным увеличением толщины пленки по мере роста концентрации крахмала. Например, толщина пленки PCL/A30% составляет 208 мкм, тогда как у PCL/A50% этот показатель возрастает до 815 мкм, что свидетельствует о формировании более плотной и объемной структуры. Это можно объяснить улучшенной совместимостью крахмала типа A с PCL, что способствует образованию более равномерной пленочной матрицы. Кроме того, наблюдается тенденция к увеличению скорости адсорбции: PCL/A30% демонстрирует скорость 11.08 м/мин, тогда как у PCL/A50% этот показатель достигает 17.6 м/мин. Это указывает на то, что пленки с высоким содержанием ацетилированного крахмала типа A обладают повышенной способностью к влагоудержанию, что важно для разработки материалов с регулируемыми гигроскопическими свойствами.

С другой стороны, введение ацетилированного крахмала типа B оказывает выраженное влияние на коэффициент паропроницаемости (WVP). Композиции с крахмалом типа B демонстрируют значительный рост WVP по мере увеличения его концентрации в составе пленки. Например, PCL/B30% имеет WVP на уровне 21 г•мм/м^2•д•кПа, тогда как у PCL/B50% этот показатель достигает 215 г•мм/м²•д•кПа. Такое поведение связано с особенностями структуры крахмала типа B, который, вероятно, формирует менее плотную сеть внутри полимерной матрицы, увеличивая проницаемость пленки для водяного пара. В то же время, толщина пленок с крахмалом типа B возрастает не так существенно, как у композиций с крахмалом типа A. Например, толщина PCL/B30% составляет 109 мкм, тогда как у PCL/B50% она достигает 668 мкм. Это может быть связано с различной степенью совместимости крахмала типа B с PCL, а также с различиями в морфологии образующихся структур.

Скорость адсорбции в композициях с крахмалом типа B также демонстрирует интересные закономерности. Например, у PCL/B30% этот показатель составляет 9.68 м/мин, но с увеличением содержания крахмала до 50% он возрастает до 13.86 м/мин. Однако на промежуточном этапе (PCL/B40%) скорость адсорбции снижается до 6.09 м/мин. Такое поведение может быть обусловлено изменением структуры пленки при росте концентрации крахмала: на начальных этапах увеличение содержания крахмала может приводить к повышению взаимодействия молекул воды с поверхностью пленки, однако при дальнейшем росте концентрации возможна частичная блокировка капиллярных путей внутри структуры, что приводит к снижению скорости адсорбции.

Таким образом, анализ данных позволяет сделать несколько ключевых выводов. Во-первых, ацетилированный крахмал типа A способствует увеличению толщины пленок и их способности к влагоудержанию, что делает его перспективным компонентом для создания более плотных, устойчивых пленок. Во-вторых, крахмал типа B оказывает выраженное влияние на коэффициент паропроницаемости, делая такие композиции пригодными для создания пленочных материалов с высокой проницаемостью для водяного пара. В-третьих, поведение скорости адсорбции в композициях с крахмалом типа B носит нелинейный характер, что указывает на сложные взаимодействия компонентов внутри структуры пленки.

Таблица 23 – Водорезистентная характеристика пленок

Состав образца крахмал/PCL/ $CaCO_3$/ глицерин, w (%)	Толщина полимера (μm)	Скорость адсорбции (м/мин)	WVP (г мм/м^{2}д кПа) 20°C; 100% RH
1	2	3	4
PCL	86± 7 ^{d}	4.66 ± 0.44 ^{c}	11 ± 0.27 ^{c}
PCL/A30%	208± 27 ^{c}	11.08 ± 0.34 ^{b}	15 ± 0.54 ^{c}
PCL/A40%	422± 5 ^{b}	16.11 ± 0.43 ^{a}	23 ± 0.79 ^{c}
PCL/A50%	815± 13 ^{a}	17.6 ± 0.34 ^{a}	190 ± 7.22 ^{b}

Продолжение таблицы 23

1	2	3	4
PCL/B30%	109± 32 [d]	9.68 ± 0.24 [c]	21 ± 0.61 [c]
PCL/B40%	268± 3 [c]	6.09± 0.40 [c]	106 ± 4.68 [b]
PCL/B50%	668 ± 3 [b]	13.86 ± 0.46 [b]	215 ± 8.66 [a]
p < 0,05; Среднее значение ± SD (n = 3). Значения в пределах одного столбца, имеющие разные буквы, значимо различаются между собой по критерию Дункана (p < 0,05).			

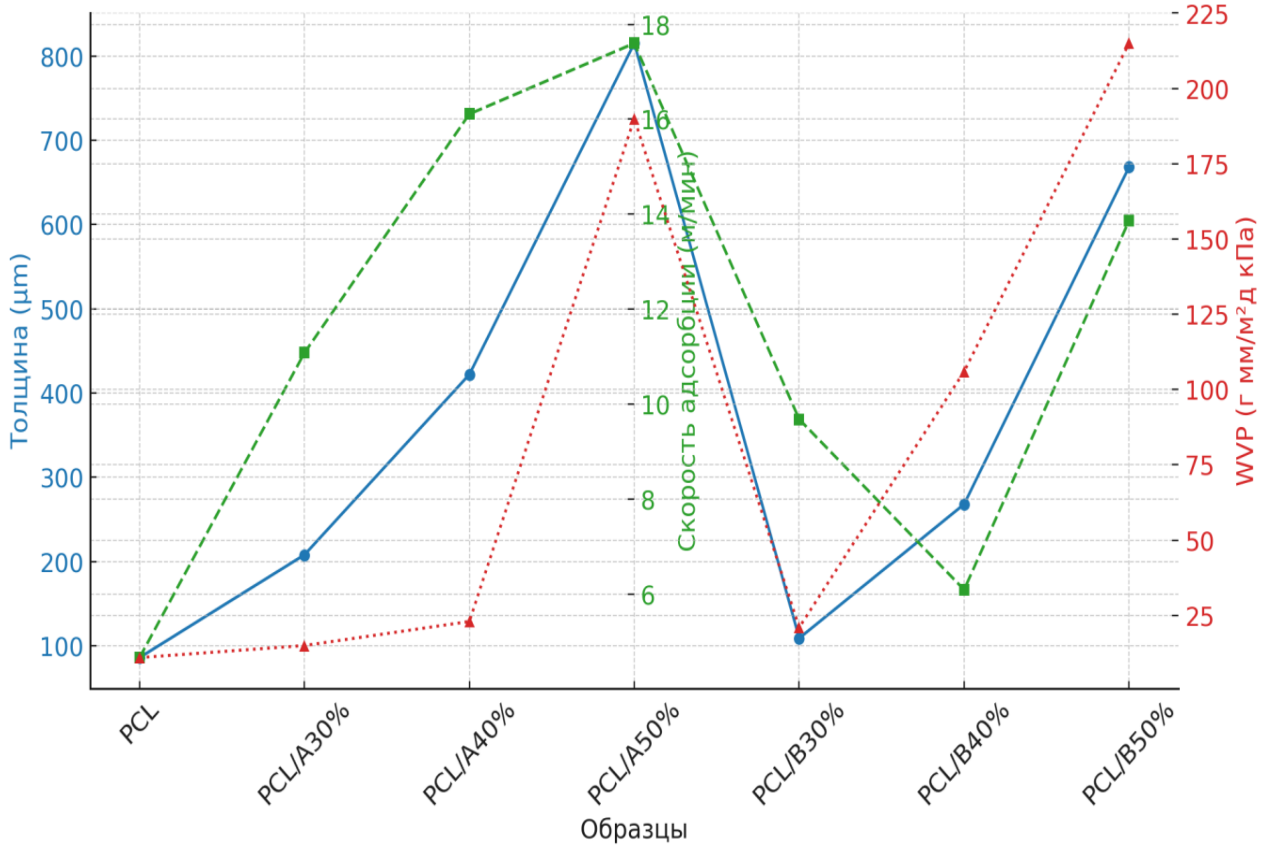
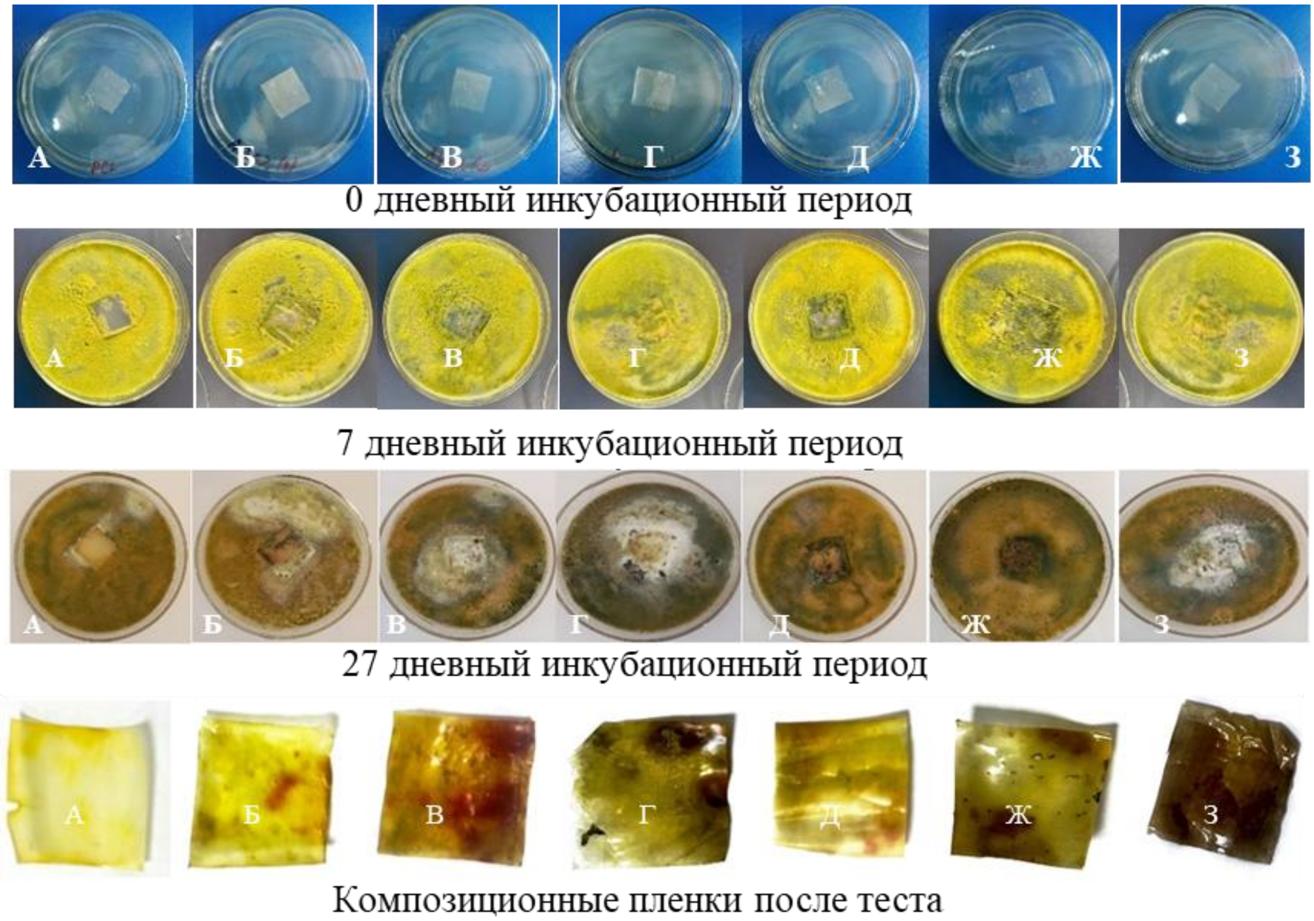


Рисунок 13 – Водорезистентная характеристика пленок

Для оценки устойчивости проб композиционных пленок к микробиологическим штаммам проводили эксперимент с применением чистых культур почвенных плесневых грибов. В эксперименте были использованы культуры плесневых сапротрофных грибов *Aspergillus niger, Penicillium pinophililum, Paecilomyces varioti, Trichoderma viride, Chaetomium globosum*, в соответствии с ISO EN 846 на агаризованных средах с композиционными пленками. Инкубация сред проводилась при относительной влажности более 90% и температуре 25±2ºС. Длительность испытаний на резистентность в общем составлял 27 дней с периодическим контролем (рисунок 14).



А – PCL, Б –PCL/30%А, В –PCL/40%А, Г –PCL/50%А, Д –PCL/30%В, Ж – PCL/40%В, З – PCL/50%В

Рисунок 14 - Развитие почвенных плесневых грибов на композиционном полимере

Интенсивность роста плесневых грибов на композиционной пленке оценивали визуально по балльной шкале в зависимости степени развития культур на поверхности. Первое наблюдение проводились на 7-ой день после засева культур, в начале инкубации наибольший активность проявила *Trihoderma viride,* покрывая полностью поверхность чашки. После 14 дней наблюдался рост остальных сапротофных грибов. В результате исследования на 27 сутки на чистом PCL без наполнителей рост сапротрофных грибов был локализован в нескольких местах, охватывая в целом не более 25% поверхности образца и оценка по балльной шкале – 2.

Интенсивность роста сапротрофных грибов первые 7 дней на композиционной пленке с 30–40% ацетилированным пшеничным крахмальным наполнителем типа А был по балльной шкале равен - 4, т. е. рост грибов виден невооруженным глазом и занимал более 50% поверхности. Сильный рост был обнаружен на композиционной пленке с 50%

ацетилированным пшеничным крахмальным наполнителем типа А, по балльной шкале равен – 5, т.е. штаммы грибов покрывают всю поверхность материала.

Рост сапротрофных грибов на поверхности композиционных пленок с 30% ацетилированным пшеничным В-крахмалом оценено по балльной шкале – 4, с увеличением с 40% в составе крахмала рост грибов обхватывают всю поверхность композиционных пленок и оценен по балльной шкале - 5, это связано с маленьким размером гранул В крахмала, которые легко поддаются разрушению микроорганизмами и наличием белка, липидов, которые являются отличной питательной средой для грибов.

По истечение 27 дней на всех образцах, кроме роста *Trichoderma viride* наблюдаются рост остальных сапротрофных грибов, рост штаммов на поверхности PCL не активный, на том же уровне, что в первые 7 дней. Активность роста с 30-40% ацетилированным пшеничным крахмальным наполнителем типа А и В оценивается в 4 балла, по сравнению с 7 дневным ростом остался неизменным. А в остальных композиционных пленках невооружённым глазом виден активный рост всех видов сапротрофных грибов.

Таким образом, композиционные пленки с увеличением концентрации крахмальных наполнителей более подвержены к микробиологическому разрушению. Однако, относительно устойчивыми к микроорганизмам были пленки с 30-40% ацетилированного пшеничного крахмала типа А и В, чем с 50%-ным крахмалом, что связано с приданием крахмалу гидрофобности при модификации.

В таблице 24 представлены результаты экотоксикологических исследований экстрактов компоста, в которых были проведены исследования по биодеградации.

Таблица 24 - Количество колоний бактерий (КОЕ) из водного экстракта компоста, содержащего разные образцы

Образец пленки	Количество КОЕ/мл $\times 10^4$
PCL	0.69 ± 0.03 [a]
PCL/A30%	1.30 ± 0.07 [c]
PCL/A40%	1.73 ± 0.09 [b]
PCL/A50%	2.09 ± 0.11 [d]
PCL/B30%	1.96 ± 0.10 [b]
PCL/B40%	2.21 ± 0.14 [d]
PCL/B50%	2.38 ± 0.15 [d]
Целлюлоза	Бактериальный газон
Контроль	0.7 ± 0.03 [a]
$p < 0,05$; Среднее значение ± SD (n = 3). Значения в пределах одного столбца, имеющие разные буквы, значимо различаются между собой по критерию Дункана ($p < 0,05$).	

Контроль – экстракт чистого компоста, целлюлоза. В холостом образце было обнаружено КОЕ 0,7 × 104, а целлюлоза полностью заросла микроорганизмами. Количество КОЕ было больше на всех образцах компоста, после биодеградации пленок, наполненных ацетилированным пшеничным А и В крахмалом с PCL, чем в контроле, что указывает на повышенный рост бактерий в образцах почвы. Следовательно, продукты биодеградации пленок считаются нетоксичными.

Результаты исследований показали, что добавление ацетилированных крахмалов в систему PCL приводит к изменению структуры пленки, однако механические свойства пленок остаются на достаточно удовлетворительном уровне. Кривые термогравиметрических исследований показали, что диапазон термического разложения образцов пленок с ацетилированным крахмалом имеет сходство с данными PCL. Изменения эластичности показывают, что концентрация крахмала должна быть в пределах 30-50%, так как при концентрациях, не входящих в указанный диапазон, регистрируется увеличение хрупкости пленок, что нежелательно для упаковочных материалов. Для того, чтобы полимерные пленки были экономически эффективными они должны иметь показатель элонгации не менее 100% и прочность на разрыв как минимум в 28 MPa, такие показатели в наших исследованиях продемонстрировали образцы с содержанием крахмала в 40%. Количество КОЕ было больше на всех образцах компоста, после биодеградации пленок, наполненных ацетилированным пшеничным А и В крахмалом с PCL, чем в контроле, что указывает на повышенный рост бактерий в образцах почвы. Следовательно, продукты биодеградации пленок считаются нетоксичными.

В целом, представленные пленки, содержащие ацетилированный крахмал, обладали относительно хорошей гидрофобностью и, соответственно, хорошей микроборезистентностью. Экотоксикологические исследования показали, что продукты биодеградации пленок не токсичности для микроорганизмов.

3.6 Исследование свойств биодеградируемости полученных пленок в условиях компостирования

Биодеградация – это процесс химического разложения материалов в естественной среде. Однако следует отметить, что тест при закапывании в почву больше, чем какие-либо другие тесты, отражает реальные условия [238]. Были использованы два метода биодеградации. Хорошо известно, что метод закапывания в почву в естественной среде является медленным процессом, в основном, из-за низкой скорости просачивания. Поэтому чтобы ускорить процесс широко в лабораторных условиях используется специальная среда – компост с регулируемыми режимами. Биодеградируемость образцов продукта оценивали по потере веса с течением времени в естественной почвенной [178. с. 130] и компостной среде (рисунок 15). Пробы композиционных пленок выкапывали с интервалом из естественной среды каждые 10 дней, из компоста каждые 5 дней, промывали дистиллированной водой, сушили в течение 24 ч при комнатной температуре и взвешивали.

Через 10 дней после помещения композиционных образцов в естественные условия среды были зафиксированы первые показатели потери массы. Потеря массы композиционных образцов в почве в естественных условиях и почвенном компосте в лабораторных условиях представлены в таблице 25.

Все композиционные пленки в компостной среде с содержанием ацетилированного крахмала подвергались быстрой биодеградации в течение 10 дней. Биодеградируемость на естественной почвенной среде была значительно слабее по сравнению с компостной средой, свидетельством чего служат рисунки 16 и 17.

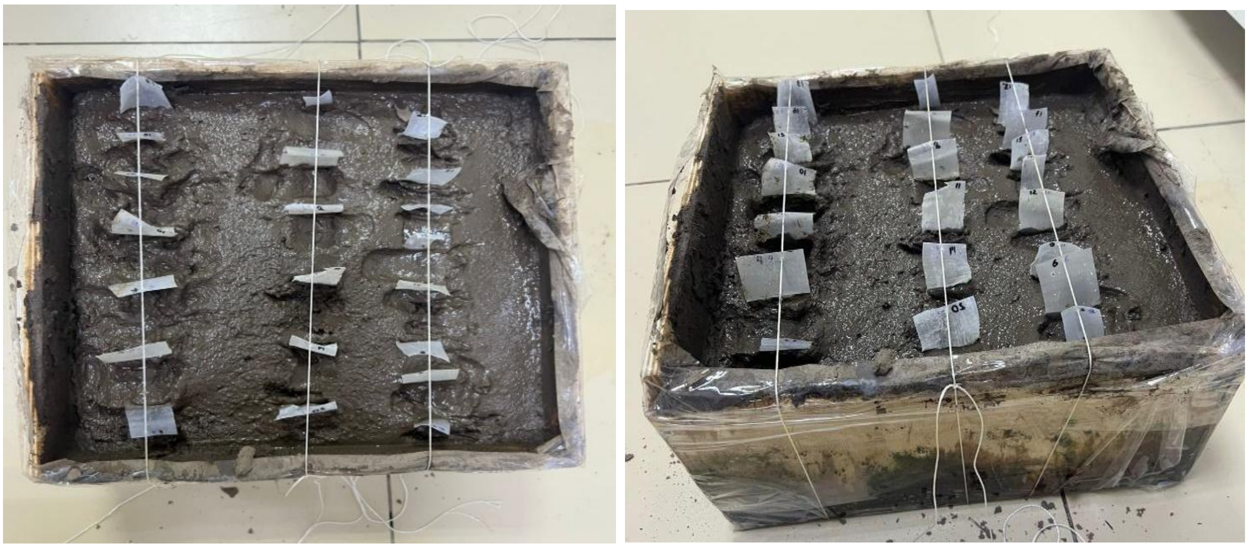
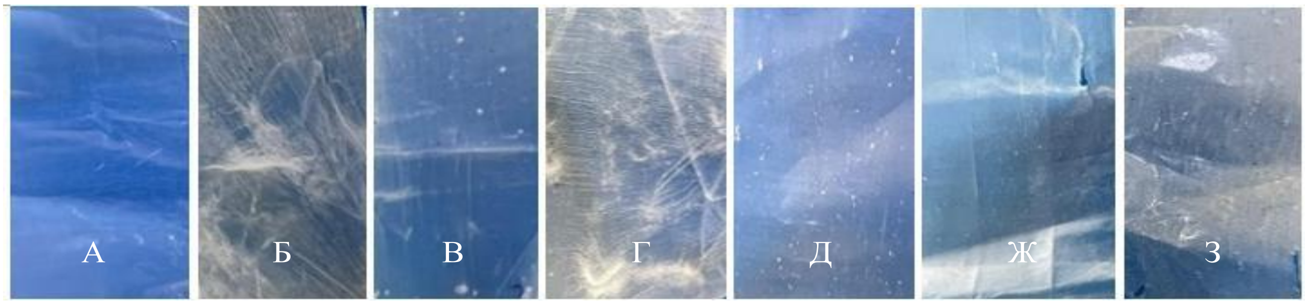


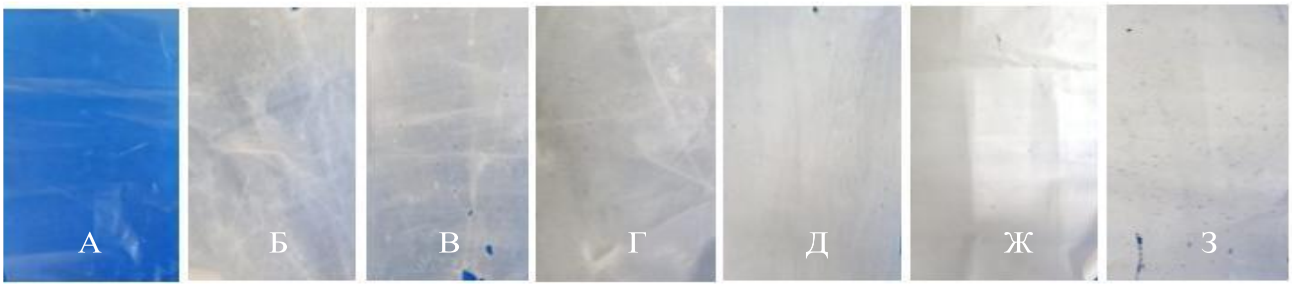
Рисунок 15 – Тест при закапывании в почву композиционных пленок на разложения

В естественной среде разложение PCL и композиционных пленок с ацетилированным пшеничным крахмалом типа А проходила медленнее по сравнению с ацетилированным пшеничным крахмалом типа В, это объясняется, как и предыдущих исследованиях, меньшим размером гранул и относительно большим содержанием белка и липидов в ацетилированном пшеничном крахмале типа В.

В лабораторных условиях в компостной среде пленки с наполнителями разлагались быстрее, с добавлением 30% ацетилированного пшеничного крахмала типа А и В разложение на 10 день происходило на 35,92–43,75% и 26,65–44,21%, соответственно. Это связано с высокой контаминацией микроорганизмов и идеальным условием для их развития. Рисунок 16, 17 четко показывает динамику биодеградации PCL и композиционных пленок в обоих средах.



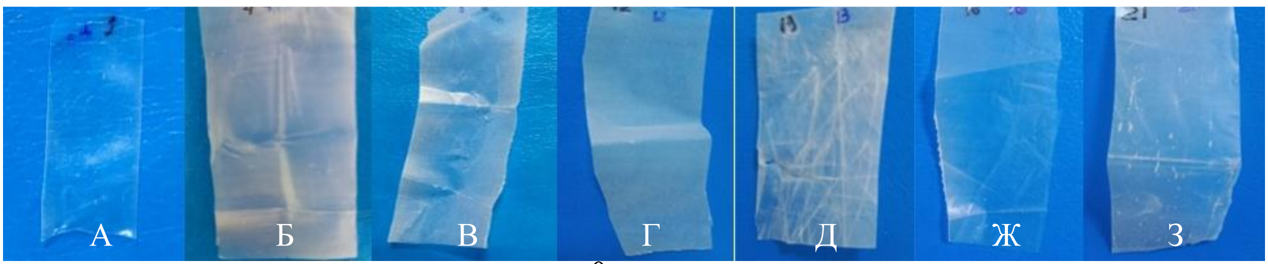
0 день



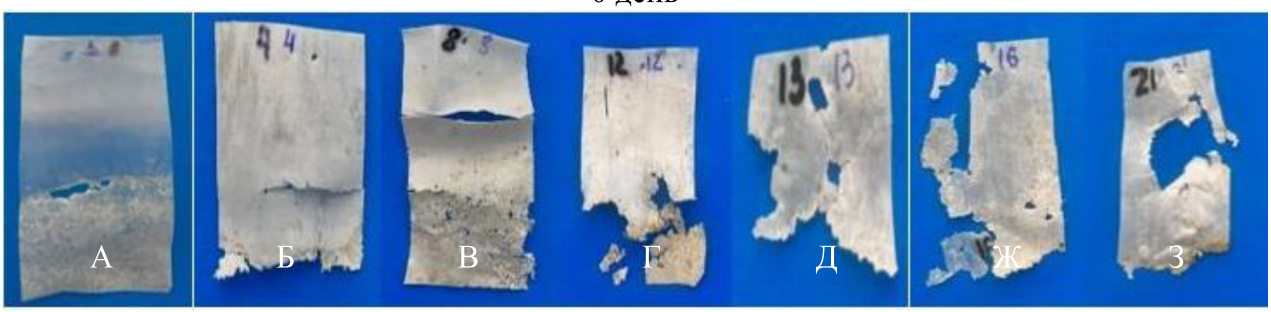
30 день

А – PCL, Б –PCL/30%А, В –PCL/40%А, Г –PCL/50%А, Д –PCL/30%В, Ж – PCL/40%В, З – PCL/50%В

Рисунок 16 – Композиционные пленки до и после биодеградации в почве в естественных условиях



0 день



10 день

А – PCL, Б – PCL/30%В, В – PCL/40%В, Г – PCL/50%В, Д – PCL/30%А, Ж – PCL/40%А, З –, PCL/50%А

Рисунок 17 – Композиционные пленки до и после биодеградации в компостной среде в лабораторных условиях

В течение биодеградации визуально наблюдали за происходящими изменениями в композиционных пленках. Полученные данные сравнивали с контрольным образцом.

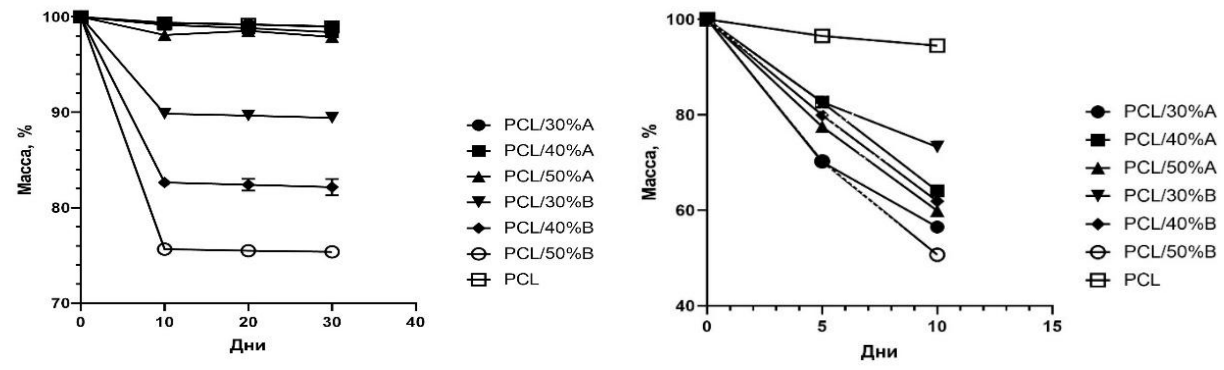
До закладки пленки с добавлением ацетилированного пшеничного крахмала типа А были прозрачными, с добавлением ацетилированного пшеничного крахмала типа В - имели прозрачно-желтый цвет, после биодеградации кроме пленок PCL все композиционные пленки помутнели, что связано с микробиологической атакой на углеводную составляющую пленки и выделение продуктов жизнедеятельности микроорганизмов, однако структурная матрица пленки осталась незатронутой.

Таблица 25 - Потеря массы полимера и композиционных проб в естественных и лабораторных условиях

Пробы	Биодеградации в почве в естественных условиях				Биодеградация в почвенном компосте в лабораторных условиях		
	Периодичность контроля. сут.				Периодичность контроля. сут.		
	0	10	20	30	0	5	10
PCL	100 ±0.00	99.35 ±0.01	99.19 ±0.02	98.95 ±0.02	100 ±0.00	96.33 ±0.01	94.69 ±0.02
PCL/A30%	100 ±0.00	99.399 ±0.02	99.22 ±0.08	99.02 ±0.03	100 ±0.00	75.24 ±0.11	64.08 ±0.13
PCL/A40%	100 ±0.00	99.180 ±0.04	98.818 ±0.08	98.40 ±0.05	100 ±0.00	82.56 ±0.02	62.18 ±0.10
PCL/A50%	100 ±0.00	98.11 ±0.08	97.99 ±0.07	97.91 ±0.06	100 ±0.00	76.88 ±0.07	56.25 ±0.06
PCL/B30%	100 ±0.00	89.82 ±0.02	89.65 ±0.05	89.42 ±0.01	100 ±0.00	84.31 ±0.06	73.35 ±0.07
PCL/B40%	100 ±0.00	82.64 ±0.04	82.40 ±0.01	82.14 ±0.03	100 ±0.00	75.83 ±0.09	58.72 ±0.12
PCL/B50%	100 ±0.00	75.65 ±0.08	75.49 ±0.08	75.37 ±0.03	100 ±0.00	71.67 ±0.06	55.29 ±0.09
$p < 0,05$; Среднее значение ± SD (n = 3).							

В лабораторных условиях в компостной среде после 10 дней половина композиционных пленок полностью разложилась, кроме PCL и композиционных пленок с содержанием ацетилированного пшеничного крахмала типа В. Отчетливо видна шероховатая поверхность этих пленок с отверстиями (рисунок 17).

Из рисунка 18 хорошо видна динамика потери массы в естественной почвенной среде у следующих композиционных пленок: 70% PCL+30% ацетилированного крахмала типа В, 60% PCL+40% ацетилированного крахмала типа В, 50% PCL+50% ацетилированного крахмала типа В.



А Б

А –биодеградация в естественной почвенной среде, Б – биодеградация в компостной почвенной среде

Рисунок 18 – Динамика потери массы композиционных пленок, заложенные в почве в естественных условиях и в компостной почвенной среде

Таким образом, установлено, что в естественной почвенной среде быстрому разрушению склонны композиционные пленки с ацетилированным пшеничным крахмалом типа В, чем больше процентное содержание органических наполнителей, тем выше биодеградируемость композиционных пленок. В компостной почвенной среде по сравнению с другими композиционными пленками, устойчивость проявили пленка из PCL и композиционная пленка с PCL и 30% ацетилированным пшеничным крахмалом типа В [239, с. 222].

3.7 Исследование физико-химических свойств пленок после биодеградации

При изучении морфологии всех пленок, включая PCL и композиционные пленки было установлено, что все пробы композиционных пленок поддаются биодеградации, включая PCL. На поверхности композиционных пленок до биодеградации (рисунок 19, 20) видны равномерные распределения крахмальных гранул таким образом, что созданная матрица с помощью синтетического сополимера в виде каркаса, встроенного во внутреннее пространство ацетилированного пшеничного крахмала. Из-за того, что размер гранул А и В крахмала отличается, в полимерной матрице видны разницы их распределения. Поверхность композиционных пленок с ацетилированным пшеничным В крахмалом гладкая при 30 и 40%, при добавлении 50% ацетилированного крахмала видны следы мелких гранул.

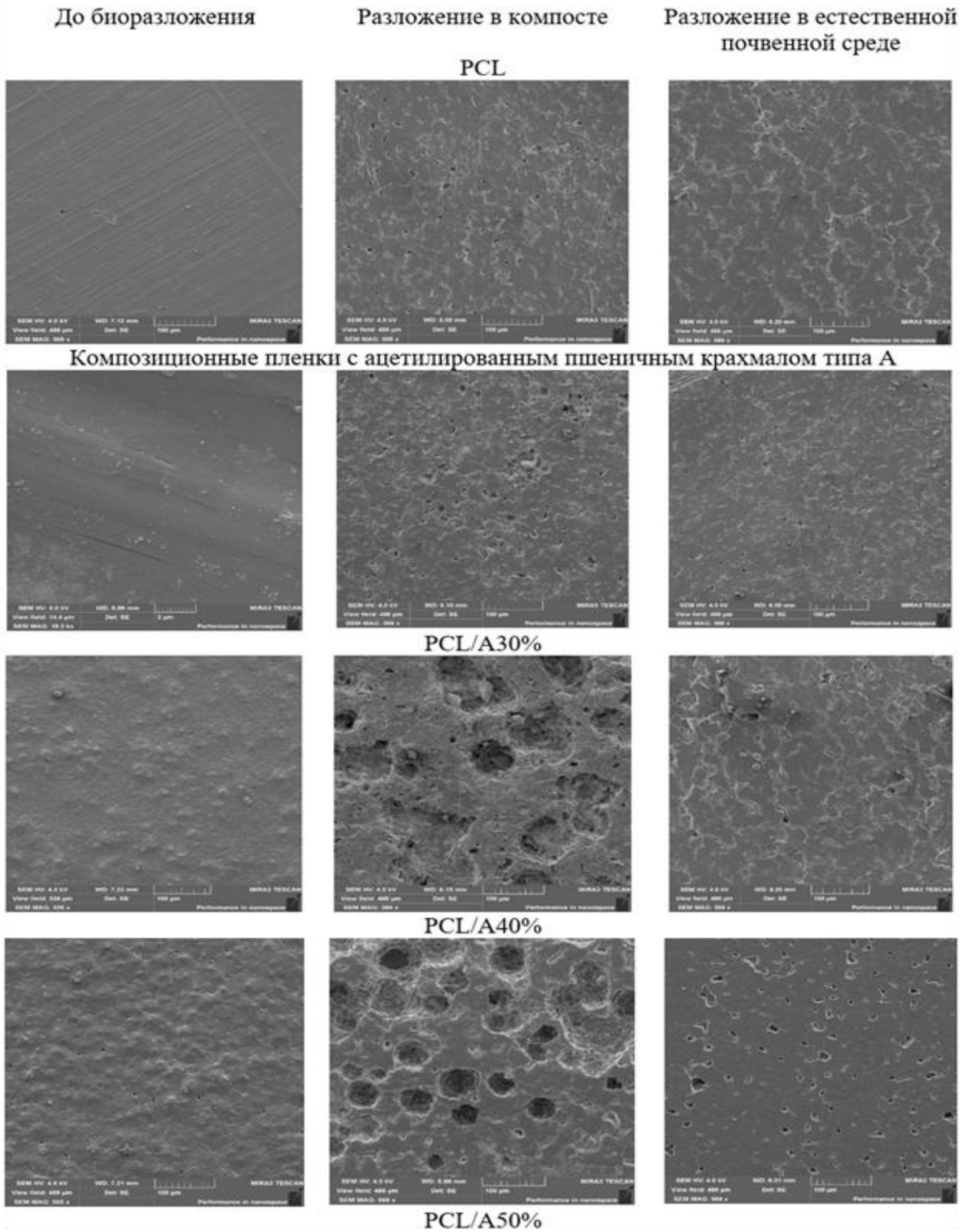


Рисунок 19 - Влияние компостной и естественной почвенной среды на разложение PCL и композиционных пленок с ацетилированным пшеничным А крахмалом

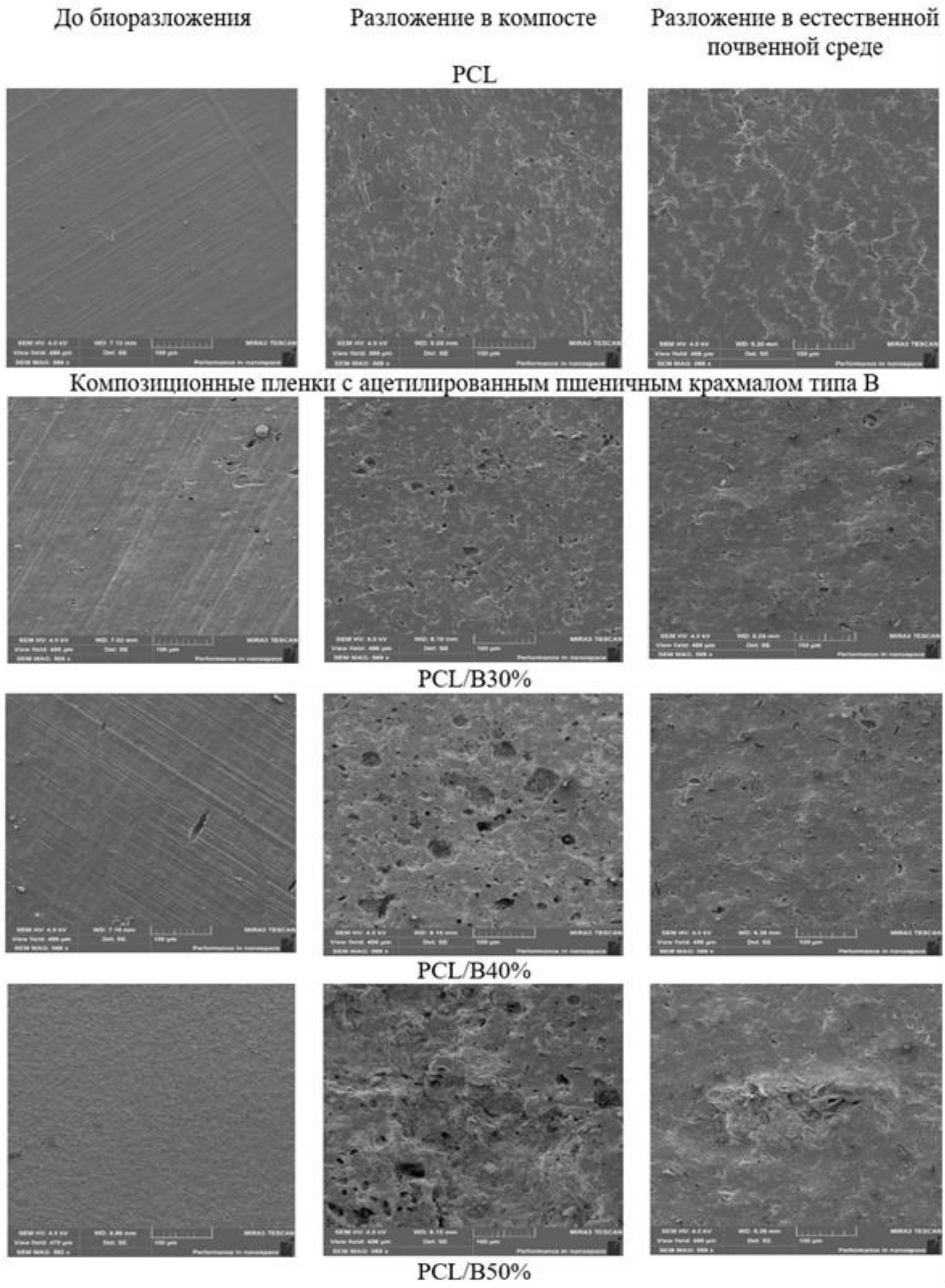


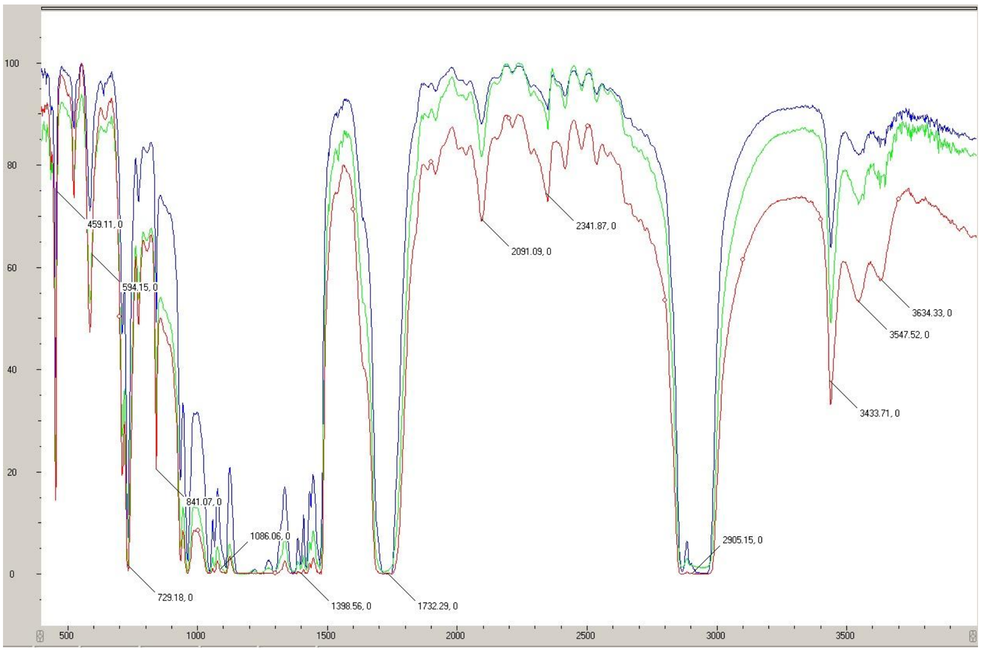
Рисунок 20 - Влияние компостной и естественной почвенной среды на разложение PCL и композиционных пленок с ацетилированным пшеничным В крахмалом

Так как в исследованиях использованы два метода биодеградации, в данной работе представлены разложенные композиционные пленки с обоих сред. После биодеградации в компостной почвенной среде в образцах PCL отчетливо видны трещины с отверстиями, тогда как в естественной почвенной среде ограничивались только трещинами. Добавления в матрицу пленок 30% наполнителя в виде ацетилированного А крахмала увеличило количество и размер отверстий после разложения в компостной почвенной среде. В естественной почвенной среде разложение этого же образца отличается с небольшим количеством и размером отверстий. С увеличением количество органического наполнителя до 40% на композиционных пленках, разложенных в компостной почвенной среде хорошо заметны круглые выемки в которых наблюдаются останки не разложенных крахмальных гранул, указывающие на эффективную биодеградацию. А в естественной почвенной среде того же образца как таковых разложений не наблюдается. Что касается композиционных пленок с 30% ацетилированным пшеничным В крахмалом после разложения в компосте наблюдаются мелкие выемки соответствующие размерам гранул крахмала В типа, а композиционные пленки, разложенные в естественной почвенной среде, отличаются меньшим количеством отверстий, что свидетельствует о низкой степени биодеградации в естественной среде. В компостной почвенной среде в композиционной пленке с содержанием 50% ацетилированного пшеничного В крахмала наблюдается разложение большей части крахмальных гранул и видны только кратеры.

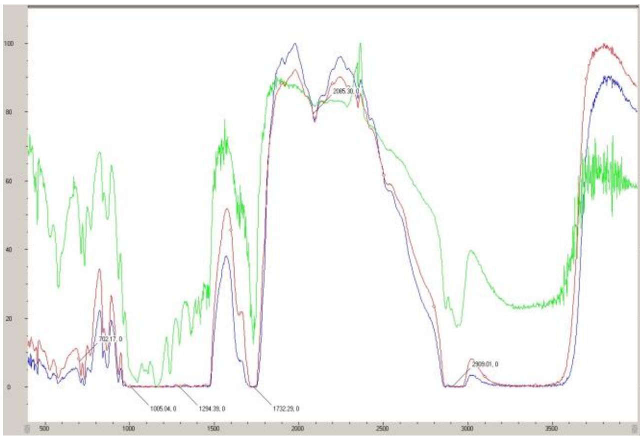
Таким образом, в результате наблюдения установлено, что в отличии от естественной почвенной среды биодеградация проходит эффективнее в компостной почвенной среде. Композиционные пленки с содержанием 40%, 50% ацетилированного пшеничного А крахмала и 50% ацетилированного пшеничного В крахмала легко поддаются биодеградации.

Для объяснения полученных экспериментальных данных были проведены сравнительные анализы ИК-спектров композиционных пленок. ИК-спектры PCL, PCL/A30%, PCL/A40%, PCL/A50%, PCL/B30%, PCL/B40%, PCL/B50% (до и после биодеградации в разных методах деградации) представлены на рисунках 21, 22 и 23.

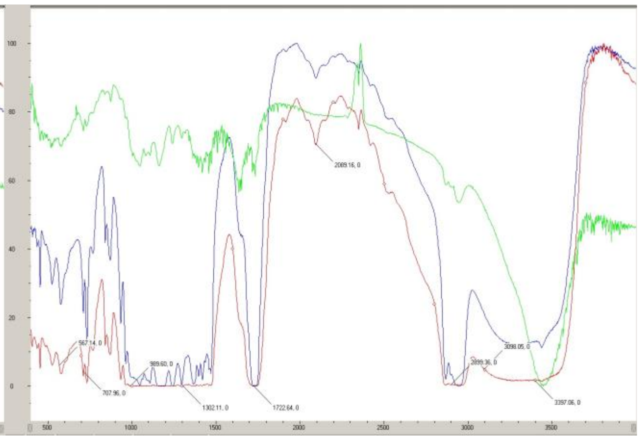
Деградированные PCL и композиционные пленки с органическими были охарактеризованы методом FTIR. Данные, собранные с помощью FTIR-ATR, использовались для оценки изменений химической структуры и кристалличности в процессе деградации образцов полимера. Карбонильный индекс (КИ) рассчитывали из отношения интенсивностей пиков поглощения карбонила при 1720 см 1 к пику поглощения СН2 при 1398 см $^{-1}$.



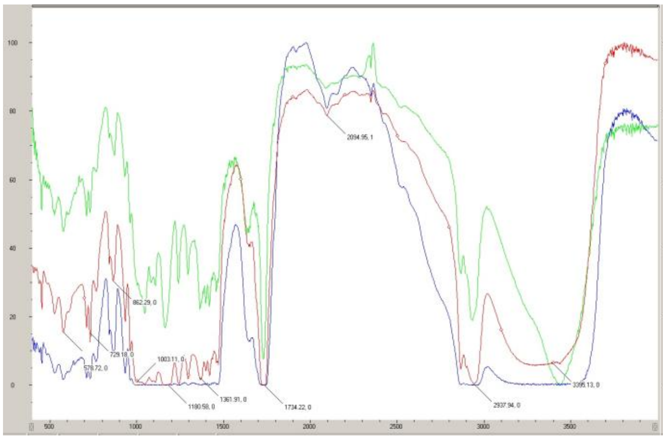
PCL



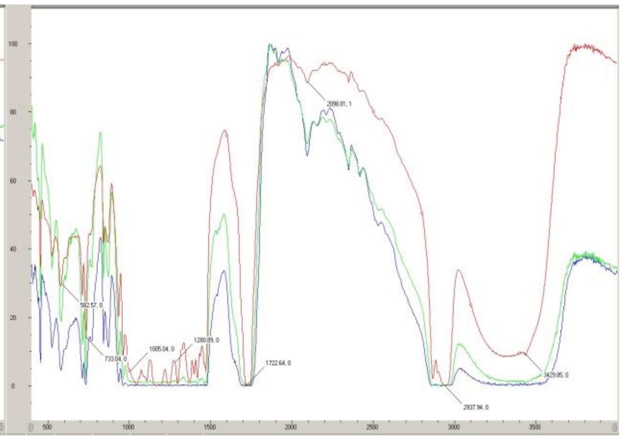
PCL/A30%



PCL/A40%

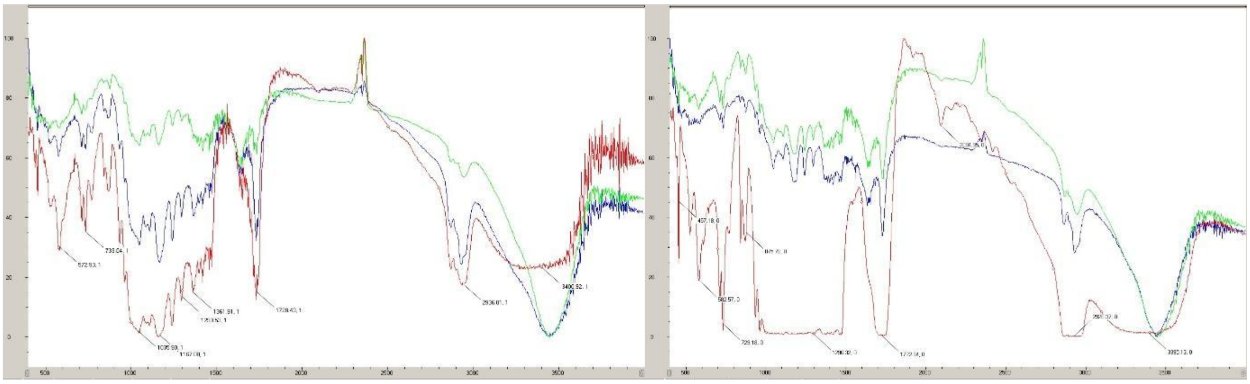


PCL/B50%



PCL/B30%

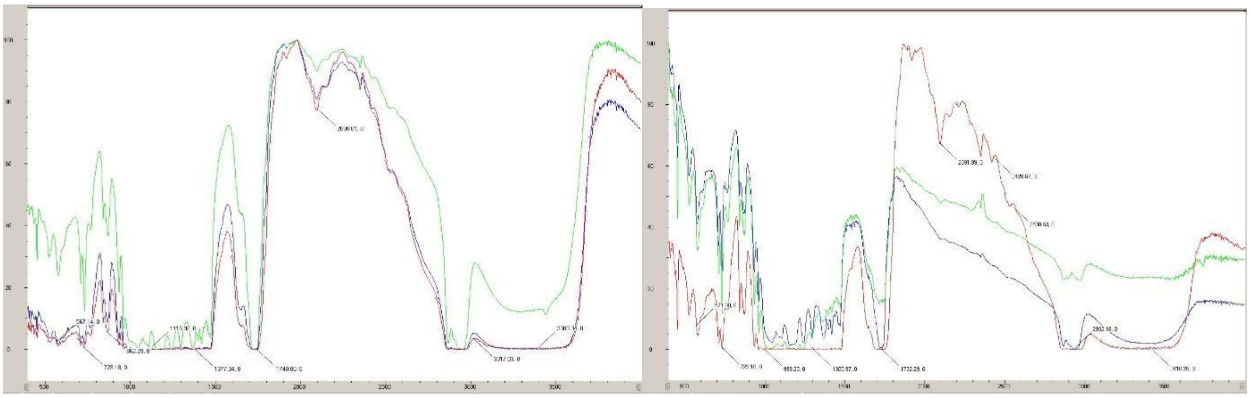
Рисунок 21 - Биодеградация в компостной почвенной среде (красная линия – до биодеградации, зеленая линия – биодеградация в компостной среде, синяя линия – биодеградация естественной почвенной среде)



А Б

А – ацетилированный пшеничный А крахмал (красная линия – PCL/A30%, зеленая линия – PCL/A 40%, синяя линия – PCL/A50%); Б – ацетилированный пшеничный В крахмал (красная линия – PCL/ B30%, зеленая линия – PCL/B40%, синяя линия – PCL/B50%)

Рисунок 22 - Биодеградация в компостной почвенной среде



А Б

А – ацетилированный пшеничный А крахмал (красная линия – PCL/A30%, зеленая линия – PCL/A 40%, синяя линия – PCL/A50%); Б – ацетилированный пшеничный В крахмал (красная линия – PCL/ B30%, зеленая линия – PCL/B40%, синяя линия – PCL/B50%)

Рисунок 23 - Биодеградация в естественной почвенной среде

Спектры ИК спектроскопии, представленные на рисунке 21 четко указывают на то, что за все время разложения интенсивность пиков подверглась незначительным изменениям, из этого следует что пленки полученные из чистого PCL подверглись незначительному разложению за период наблюдений. Однако, композиции с добавлением ацетилированного крахмала, в особенности при разложении в компосте, при ИК спектроскопии подвергаются значительным изменениям в области связанной с гидроксильными и карбоксильными группами, потери интенсивности также идут в пиках характерных для PCL, что можно объяснить тем что легко подвергаемый разложению крахмал встроенный в структурную матрицу пленок композиционных пленок, после своего разложения открывает доступ к большей реакционной поверхности с частью структурной матрицы сформированной поликапролактоном к биотическим и абиотическим силам, что особенно видно по графикам всех ИК спектров.

Из рисунка 22, 23 следует, что потери интенсивности пиков свидетельствует о разрыве связей между карбоксильными и гидроксильными группами, что протекает по-разному в зависимости от типа гранул крахмала. Так, пики характерные карбоксильным и гидроксильным группа теряют в интенсивности в большей степени в пленках, которые имеет в своем составе ацетилированный крахмал В.

Также, количество крахмала в обоих образцах с его увеличением приводит к большим потерям в интенсивности пиков, свидетельствуя о более быстром разложении пленок с большим содержанием крахмала.

Таким образом, общий контур спектров биодеградируемых пленок, имеет характерные для крахмала и поликапролактона пики. Из результатов ИК спектроскопии установлено что все композиции для получения пленок поддаются биодеградации, пики карбоксильных групп, так же, как и гидроксильных групп теряют в интенсивности во всех пробах. Установлено, что динамика биодеградации, увеличивается с увеличением содержания крахмала, а также среды разложения, так наименьшая интенсивность пиков гидроксильных и карбонильных групп наблюдается в пробах разложение которых проводилось в компосте.

3.8 Выбор оптимальных рецептур пленок на основе PCL и ацетилированного крахмала, практические испытания

Выбор оптимальных рецептур пленок базируется на анализе механических, барьерных и биодеградируемых свойств композитных материалов. Исследования показали, что добавление крахмала в состав пленок на основе поли(ε-капролактона) (PCL) значительно влияет на их характеристики, включая прочность, влагопроницаемость и скорость разложения в естественной среде.

Анализ полученных пленок позволил выявить, что толщина материала возрастает пропорционально содержанию крахмала. Например, толщина пленки с 30% ацетилированного крахмала типа А составляет 208 мкм, тогда как у пленки с 50% крахмала этого типа показатель увеличивается до 815 мкм. Это связано с увеличением плотности структуры за счет взаимодействия молекул крахмала и поли(ε-капролактона), что способствует образованию более устойчивых пленочных матриц.

Скорость адсорбции воды также изменяется в зависимости от состава пленок. Композиции с высоким содержанием ацетилированного крахмала демонстрируют повышенную гидрофильность, что проявляется в увеличении скорости адсорбции. Например, пленка PCL/A50% имеет максимальную скорость адсорбции (17,6 м/мин), что делает ее перспективной для применения в упаковке продуктов с высокой влажностью.

С другой стороны, коэффициент паропроницаемости (WVP) варьируется в зависимости от типа и количества крахмала. Максимальные показатели WVP наблюдаются у пленок, содержащих 50% ацетилированного B-крахмала (215 г·мм/м²·д·кПа), что объясняется высокой пористостью структуры материала. Это делает данные пленки перспективными для применения в условиях, где важна высокая диффузия паров воды, например, в упаковке свежих овощей и фруктов.

Исследования механических свойств пленок показали, что прочность на разрыв уменьшается с увеличением содержания крахмала. Это обусловлено тем, что крахмал менее пластичен по сравнению с PCL, что снижает эластичность пленок. Однако в рецептурах, содержащих до 40% крахмала, механическая прочность остается на приемлемом уровне. Например, пленка PCL/A40% демонстрирует прочность на разрыв 28,95 МПа, что сравнимо с показателями традиционных упаковочных материалов.

Математическое моделирование процесса экструзии пленок показало, что композиции с содержанием крахмала выше 50% становятся менее технологичными. Это проявляется в снижении растяжимости материала и появлении дефектов поверхности при экструзии. Таким образом, для дальнейших исследований были выбраны рецептуры, содержащие 30–50% крахмала, так как они обеспечивают баланс между механическими, барьерными свойствами, а также способностью к биодеградации.

Дополнительно проведенные эксперименты по биодеградируемости пленок подтвердили, что увеличение содержания крахмала ускоряет процесс разложения материалов в естественных условиях. Композиционные пленки с 30% ацетилированного крахмала разлагаются на 35,92–43,75% в течение 10 дней, что делает их пригодными для использования в биодеградируемой упаковке.

Таким образом, для упаковочных материалов, требующих высокой прочности и умеренной паропроницаемости, оптимальными являются пленки с 30% ацетилированного крахмала типа А. В то же время для применения в условиях повышенной влажности и необходимой высокой проницаемости для водяного пара лучше подходят пленки с содержанием 40% ацетилированного B-крахмала.

Выбор рецептур также обоснован экономической эффективностью. Использование местного сырья в виде ацетилированного крахмала позволяет снизить себестоимость производства пленок, а высокая степень биодеградируемости делает данные материалы перспективными для замены традиционных пластиковых упаковок.

Эффективность упаковочного материала является ключевым фактором в сохранении качества пищевых продуктов. В данном исследовании анализируется влияние биодеградируемых пленок на основе поли(ε-капролактона) (PCL) с ацетилированным крахмалом, а также упаковок на основе полиэтилена низкой плотности (LDPE), который используется как контрольный образец. Основное внимание уделяется изменениям влажности и кислотности хлеба, в соответствии с требованиями ГОСТ 8218-89. Динамика изменения качественных показателей представлена на рисунке 24, таблицах 26, 27.

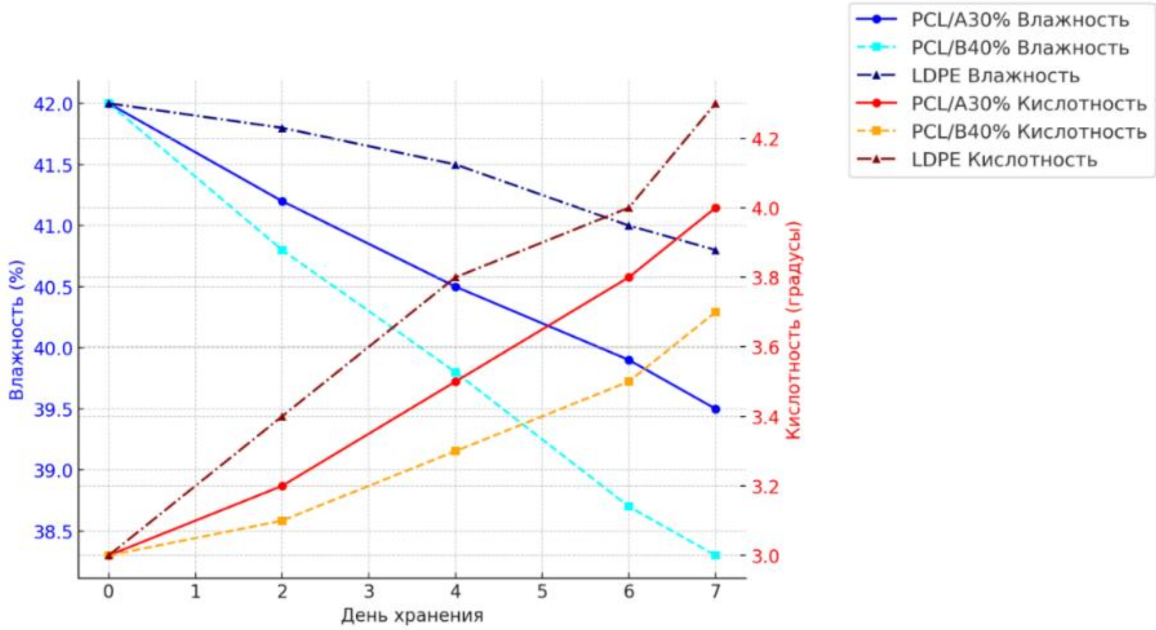


Рисунок 24 – Динамика изменения качественных показателей хлеба при хранении в биодеградируемой пленке.

Хлеб, упакованный в пластиковую упаковку на основе чистого полиэтилена низкой плотности (LDPE), сохранял влагу лучше, теряя всего 1,2% за 7 суток. В пленке с 30% A крахмала хлеб терял 2,5% влажности, что обеспечивает лучшее удержание влаги по сравнению с пленкой с 40% B крахмала, где потеря составила 3,7%. Во всех случаях кроме рецептуры пленки с 40 процентным добавлением B крахмала на 6 сутки влажность хлеба оставалась в пределах норм ГОСТ.

Хлеб, упакованный в пластиковую упаковку на основе чистого полиэтилена низкой плотности (LDPE), показал наиболее быстрый рост кислотности, превысив норматив ГОСТ (4,3 градуса на 7-й день). Пленка с 30% A крахмала способствовала замедлению роста кислотности, хотя к 7-му дню показатель достиг порога ГОСТ. В пленке с 40% B крахмала кислотность увеличивалась медленнее и оставалась на безопасном уровне (3,7 градуса).

Таблица 26 - Динамика изменения влажности хлеба (% влажности)

День хранения	PCL/A30%	PCL/B40%	LDPE	ГОСТ (мин/макс)
0	42,0 ± 0,2 ^{a}	42,0 ± 0,2 ^{a}	42,0 ± 0,2 ^{a}	39,0–44,0
2	41,2 ± 0,3 ^{a}	40,8 ± 0,3 ^{b}	41,8 ± 0,2 ^{ab}	39,0–44,0
4	40,5 ± 0,4 ^{ab}	39,8 ± 0,4 ^{b}	41,5 ± 0,3 ^{ab}	39,0–44,0
6	39,9 ± 0,3 ^{b}	38,7 ± 0,5 ^{c}	41,0 ± 0,3 ^{b}	39,0–44,0
7	39,5 ± 0,4 ^{b}	38,3 ± 0,6 ^{c}	40,8 ± 0,4 ^{b}	39,0–44,0
$p < 0{,}05$; Среднее значение ± SD ($n = 3$). Значения в пределах одного столбца, имеющие разные буквы, значимо различаются между собой по критерию Дункана ($p < 0{,}05$).				

Таблица 27 - Динамика изменения кислотности хлеба (в градусах кислотности)

День хранения	PCL/A30%	PCL/B40%	LDPE	ГОСТ (макс)
0	3,0± 0,1 ^{a}	3,0± 0,11 ^{a}	3,0± 0,12 ^{a}	≤4,0
2	3,2± 0,12 ^{a}	3,1± 0,17 ^{a}	3,4± 0,11 ^{b}	≤4,0
4	3,5± 0,14 ^{b}	3,3± 0,10 ^{b}	3,8± 0,16 ^{c}	≤4,0
6	3,8± 0,10 ^{b}	3,5± 0,14 ^{bc}	4,0±0,14 ^{cd}	≤4,0
7	4,0± 0,17 ^{c}	3,7± 0,12 ^{c}	4,3±0,20 ^{d}	≤4,0
$p < 0{,}05$; Среднее значение ± SD ($n = 3$). Значения в пределах одного столбца, имеющие разные буквы, значимо различаются между собой по критерию Дункана ($p < 0{,}05$).				

Упаковка на основе чистого полиэтилена низкой плотности (LDPE) лучше сохраняет влагу, но приводит к накоплению конденсата, что создает благоприятные условия для микрофлоры. Пленки с 30% A и 40% B крахмала теряют больше влаги, однако предотвращают переувлажнение хлеба. Изменение кислотности: Упаковка на основе чистого полиэтилена низкой плотности (LDPE) способствует более быстрому увеличению кислотности из-за низкой паропроницаемости, что ускоряет процессы брожения. Пленки на основе крахмала, особенно с 40%A крахмала, замедляют рост кислотности, обеспечивая более стабильные условия хранения.

Хлеб в пленках из крахмала полностью соответствует нормам ГОСТ по кислотности и влажности в течение всего срока хранения.

В упаковке на основе чистого полиэтилена низкой плотности (LDPE) превышение кислотности наблюдается на 7-й день.

Для хлеба с длительным сроком хранения предпочтительна пленка с 40% B крахмала, которая замедляет кислотообразование. Для хлеба с коротким сроком хранения лучше подходит пленка с 30% А крахмала, обеспечивающая оптимальное удержание влаги.

Использование биодеградируемых пленок на основе PCL с ацетилированным крахмалом демонстрирует их эффективность в сравнении с упаковкой на основе чистого полиэтилена низкой плотности (LDPE) . Они обеспечивают лучшие условия для сохранения качества хлеба и соответствие нормам ГОСТ. Биодеградируемые пленки обладают дополнительным преимуществом экологичности, что делает их перспективным решением для хранения хлебобулочных изделий.

3.9 Технология получения биодеградируемых материалов

Технология производства биодеградируемого пленочного материала состоит из 3-х последовательных этапов: производство ацетилированного крахмала, производство гранул и производство пленки. Технологическая схема производства представлена на рисунке 25.

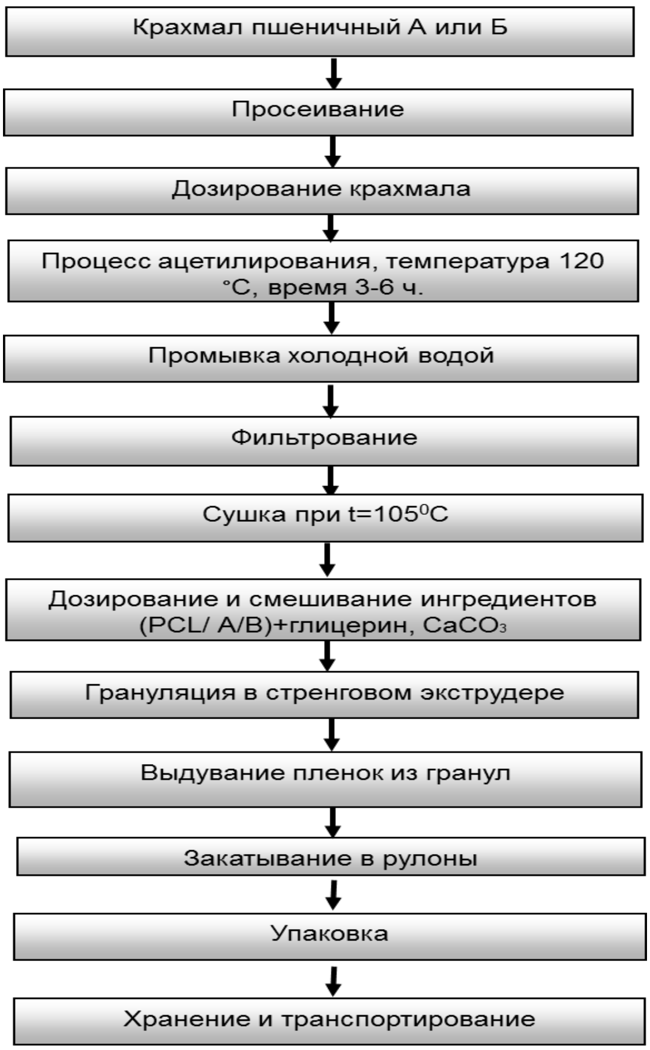


Рисунок 25 – Технологическая схема получения ацетилированного крахмала

Технологический процесс производства ацетилированного крахмала включает следующие этапы: просеивание крахмала; дозирование крахмала; химическая модификация уксусным ангидридом; промывание крахмала от остатка ангидрида; фильтрование; сушка; измельчение; просеивание; взвешивание; упаковка; хранение и транспортирование.

Технологический процесс производства гранул включает следующие этапы: дозирование и смешивание ингредиентов, грануляция в стренговом экструдере; взвешивание; упаковка; хранение и транспортирование.

Технологический процесс производства пленки включает следующие этапы: подача гранул, выдувание пленок на пленочном экструдере, закатывание в рулоны, упаковка; хранение и транспортирование.

Таким образом, на основании представленных исследований разработаны технология производства биодеградируемого пленочного материала (Приложение Б), проведена опытно-промышленная апробация разработанной технологии в ТОО «СП Ұлы дала» (Приложение В), разработаны рекомендации по внедрению технологии композиционных биодеградируемых пленок для ТОО «СП Ұлы дала» (Приложение Г).

3.10 Расчет экономической эффективности технологии

В процессе исследований проведен расчет экономической эффективности производства биодеградируемых пленок на основе крахмала, результаты представлены в таблице 28.

В расчет включены затраты на сырье, вспомогательные материалы и коммунальные услуги.

При рыночной стоимости PCL 24000 за 1 кг, итоговая себестоимость 1 кг упаковочного материала, приготовленного по разработанной технологии, составила 15 405,18 тенге, реализационная цена с НДС составляет 23296 тенге. рентабельность производства составило 28%, что достаточно высокий показатель.

Учитывая, что расчеты проводились для опытного производства, можно ожидать значительного снижения себестоимости продукции при переходе на крупносерийное производство. Это связано с оптимизацией затрат на сырье, энергию и трудовые ресурсы, а также с эффектом масштаба.

Таким образом, проведенные исследования показали, технология производства представленной технологии биодеградируемых пленок на основе ацетилированного крахмала и PCL является высокорентабельными и экономически эффективными, что подтверждает целесообразность проводимых исследований и необходимость ее внедрения на промышленных предприятиях Республики.

Таблица 28 – Расчет экономической эффективности производства биодеградируемых пленок на основе крахмала

№	Наименование статей расходов	Ед. изм.	Цена за единицу	Кол-во	Затраты
1	*2*	*3*	*4*	*5*	*6*
1	Крахмал пшеничный	кг	250	500	125000
2	Карбонат кальция	кг	800	50	40000
3	Натр едкий	кг	900	200	180000
4	Ангидрид уксусный	т	600000	1	600000
5	PCL - Поликапролактон	кг	24000	600	14400000
6	Вода	литр	40	1000	40000
7	Электроэнергия	квт.час	190	16,6	3154
8	Теплоэнергия	кв.м/тг	0,13	190	24,7
9	Вспомогательные материалы	тенге			12000
10	Заработная плата	тенге			5000
11	Итого себестоимость	тенге			15 405 178,70
12	Итого себестоимость килограмма упаковочного материала	тенге			15 405,18
13	Реализационная цена без НДС	тенге			20800
14	НДС 12%	тенге			2496
15	Реализационная цена с НДС	тенге			23296
15	Прибыль до налогообложения	тенге			5 394,82
16	Налог на прибыль 20%	тенге			1 078,96
17	Чистая прибыль	тенге			4 315,86
18	Рентабельность%	тенге			28%
19	Рыночная цена продукции	тенге			33000-40000

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований получены следующие результаты:

1. Проведены исследования физико-химических свойств кукурузного, картофельного и пшеничного А- и В-крахмала как сырья для дальнейшей переработки. Определены показатели содержания амилозы, липидов, белков, минеральных веществ, морфологии, термодинамических и вязкостных свойств. Установлено, что пшеничные А- и В-крахмалы обладают оптимальными физико-химическими термодинамическими и реологическими характеристиками, обеспечивающим их пригодность для формирования биополимерных пленок. Картофельный крахмал показал высокую гидрофильность и низкую термическую стабильность, что делает его менее подходящим для применения в качестве основы для биодеградируемых пленок. Выполнена химическая модификация пшеничных А- и В-крахмалов методами ацетилирования, пропионирования. Оптимальными условиями ацетилирования определены: соотношение крахмала и уксусного ангидрида 1 к 7, время реакции 40 минут. Полученные модифицированные крахмалы обладают сниженной чувствительностью к влаге, что повышает их совместимость с поли(ε-капролактоном) (PCL) и решает проблему гидрофильности крахмала. Оценено влияние различных пластификаторов (глицерин, поливиниловый спирт) на механические свойства пленок. Установлено, что глицерин обеспечивает более высокую эластичность пленок по сравнению с поливиниловым спиртом. Оптимальная концентрация глицерина составляет 10% от сухой массы крахмала. Увеличение содержания пластификатора свыше 15% приводит к снижению прочности пленок.

2. Разработаны оптимальные составы гранул и пленок на основе модифицированных пшеничных крахмалов и PCL. Использован трехфакторный план эксперимента для определения влияния содержания крахмала, глицерина и карбоната кальция на механические свойства пленок. Выявлено, построением контурных карт зависимости прочности от составов композиционных пленок, что композиции с содержанием 30–50% ацетилированного крахмала обладают прочностью 15–30 МПа, что сопоставимо с упаковочными материалами на основе нефтепродуктов. Анализ структуры пленок методом сканирующей электронной микроскопии показал, что при добавлении ацетилированного пшеничного крахмала поверхность пленок становится зернистой. Это свидетельствует о равномерном распределении крахмальных гранул в полимерной матрице, что способствует контролируемой биодеградации. Изучение термодинамических характеристик показало, что пленки с ацетилированным крахмалом обладают высокой температурой разложения и устойчивы к воздействию влаги.

3. Экспериментально подтверждена биодеградируемость пленок. Композиционные пленки с 30% ацетилированного крахмала разлагаются на

35,92–43,75% в течение 10 дней в условиях компостирования. Наибольшую скорость разложения продемонстрировали пленки с пшеничным В-крахмалом. Это объясняется его высокой реакционной поверхностью и лучшей доступностью для микроорганизмов. Проведенные экотоксикологические исследования подтвердили отсутствие токсичного воздействия на почвенные микроорганизмы.

4. Разработана технологическая схема производства биодеградируемых пленок, включающая химическую модификацию крахмала, гранулирование, экструзию и выдувание пленок. Оптимизированные параметры технологического процесса позволяют получать материалы с заданными свойствами и высокой стабильностью при хранении. На основе проведенных исследований выбраны оптимальные рецептуры пленок. для упаковочных материалов, требующих высокой прочности и умеренной паропроницаемости, оптимальными являются пленки с 30% ацетилированного крахмала типа А. В то же время для применения в условиях повышенной влажности и необходимой высокой проницаемости для водяного пара лучше подходят пленки с содержанием 40% ацетилированного В-крахмала. Проведенные практические испытания подтвердили возможность использования пленок в пищевой промышленности. Проведен анализ себестоимости производства биодеградируемых пленок. Установлено, что себестоимость 1 кг упаковочного материала составляет 15 405,18 тенге, а рыночная цена варьируется в диапазоне 33 000–40 000 тенге. Расчеты показали, что предложенная технология обладает высокой рентабельностью (28%) и экономически выгодна по сравнению с традиционными пластиковыми упаковочными материалами. Проведенные исследования позволили создать научно обоснованную технологию получения биодеградируемых пленок на основе модифицированного пшеничного крахмала и поли(ε-капролактоном) (PCL). Разработанные пленки обладают высокой механической прочностью, стабильностью и высокой степенью биодеградации. Проведенные практические испытания и экономический анализ подтверждают возможность промышленного внедрения предложенной технологии.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Muncke J. Exposure to endocrine disrupting compounds via the food chain: Is packaging a relevant source? // Science of The Total Environment. — 2009. — Т. 407. — № 16. — С. 4549-4559.

2. Kakadellis S., Harris Z. Don't scrap the waste: The need for broader system boundaries in bioplastic food packaging life-cycle assessment – A critical review // Journal of Cleaner Production. — 2020. — Т. 274. — С. 122831.

3. Fayshal M.A. Current practices of plastic waste management, environmental impacts, and potential alternatives for reducing pollution and improving management // Heliyon. — 2024. — Т. 10. — № 23.

4. Koelmans A.A., Besseling E., Foekema E., Kooi M., Mintenig S., Ossendorp B.C., Redondo-Hasselerharm P.E., Verschoor A., van Wezel A.P., Scheffer M. Risks of Plastic Debris: Unravelling Fact, Opinion, Perception, and Belief // Environmental Science & Technology. — 2017. — Т. 51. — № 20. — С. 11513-11519.

5. Prata J.C., Silva A.L.P., Walker T.R., Duarte A.C., Rocha-Santos T. COVID-19 Pandemic Repercussions on the Use and Management of Plastics // Environmental Science & Technology. — 2020. — Т. 54. — № 13. — С. 7760-7765.

6. Carvalho A.P.A. de, Junior C.A.C. Green strategies for active food packagings: A systematic review on active properties of graphene-based nanomaterials and biodegradable polymers // Trends in Food Science & Technology. — 2020. — Т. 103. — С. 130-143.

7. Sadeghizadeh-Yazdi J., Habibi M., Kamali A.A., Banaei M. Application of edible and biodegradable starch-based films in food packaging: A systematic review and meta-analysis // Current research in nutrition and food science journal. — 2019. — Т. 7. — № 3. — С. 624-637.

8. Adeyeye S., Babu A.S., Guruprasath N., Ganesh P.S. Starch nanocrystal and its food packaging applications // Current Research in Nutrition and Food Science Journal. — 2023. — Т. 11. — № 1. — С. 01-21.

9. Dirpan A., Ainani A.F., Djalal M. A review on biopolymer-based biodegradable film for food packaging: trends over the last decade and future research // Polymers. — 2023. — Т. 15. — № 13. — С. 2781.

10. Markevičiūtė Z., Varžinskas V. Smart material choice: the importance of circular design strategy applications for bio-based food packaging preproduction and end-of-life life cycle stages // Sustainability. — 2022. — Т. 14. — № 10. — С. 6366.

11. Stoleru E., Brebu M. Stabilization techniques of essential oils by incorporation into biodegradable polymeric materials for food packaging // Molecules. — 2021. — Т. 26. — № 20. — С. 6307.

12. do Val Siqueira L., Arias C.I.L.F., Maniglia B.C., Tadini C.C. Starch-based biodegradable plastics: Methods of production, challenges and future

perspectives // Current Opinion in Food Science. — 2021. — T. 38. — C. 122-130.
13. Cheng H., Chen L., McClements D.J., Yang T., Zhang Z., Ren F., Miao M., Tian Y., Jin Z. Starch-based biodegradable packaging materials: A review of their preparation, characterization and diverse applications in the food industry // Trends in Food Science & Technology. — 2021. — T. 114. — C. 70-82.
14. Bangar S.P., Whiteside W.S. Nano-cellulose reinforced starch bio composite films-A review on green composites // International journal of biological macromolecules. — 2021. — T. 185. — C. 849-860.
15. Contessa C.R., Rosa G.S. da, Moraes C.C., Burkert J.F. de M. Agar-Agar and Chitosan as Precursors in the Synthesis of Functional Film for Foods: A Review // Macromol. — 2023. — T. 3. — № 2. — C. 275-289.
16. da Silva Bruni A.R., da Silva Alves E., da Costa J.C.M., Friedrichsen J. de S.A., Silva L.G.Z., de Oliveira Santos Junior O., Bonafé E.G. Extending the Postharvest Shelf Life of Strawberries Through a κ-Carrageenan/Starch-Based Coating Enriched with Zinc Oxide Nanoparticles // ACS Food Science & Technology. — 2024. — T. 4. — № 12. — C. 2967-2979.
17. Ghosh T., Roy S., Khan A., Mondal K., Ezati P., Rhim J.-W. Agricultural waste-derived cellulose nanocrystals for sustainable active food packaging applications // Food Hydrocolloids. — 2024. — C. 110141.
18. Madhumitha G., Fowsiya J., Mohana Roopan S., Thakur V.K. Recent advances in starch–clay nanocomposites // International Journal of Polymer Analysis and Characterization. — 2018. — T. 23. — № 4. — C. 331-345.
19. Park S.Y., Kim J.-Y., Youn H.J., Choi J.W. Utilization of lignin fractions in UV resistant lignin-PLA biocomposites via lignin-lactide grafting // International journal of biological macromolecules. — 2019. — T. 138. — C. 1029-1034.
20. Di Lorenzo M.L. Poly (l-lactic acid)/poly (butylene succinate) biobased biodegradable blends // Polymer Reviews. — 2021. — T. 61. — № 3. — C. 457-492.
21. Chacha J.S., Ofoedu C.E., Xiao K. Essential oil-based active polymer-based packaging system: A review of its effect on the antimicrobial, antioxidant, and sensory properties of beef and chicken meat // Journal of Food Processing and Preservation. — 2022. — T. 46. — № 11. — C. e16933.
22. Gómez-Guillén M., Giménez B., López-Caballero M. al, Montero M. Functional and bioactive properties of collagen and gelatin from alternative sources: A review // Food hydrocolloids. — 2011. — T. 25. — № 8. — C. 1813-1827.
23. Rajendran R.C. Packaging applications of fungal mycelium-based biodegradable composites // Fungal Biopolymers and Biocomposites: Prospects and Avenues. — Springer, 2022. — C. 189-208.
24. OECD Global Plastics Outlook: Economic Drivers, Environmental Impacts and Policy Options. — Paris: OECD Publishing, 2022.
25. Mihai F.-C., Gündoğdu S., Markley L.A., Olivelli A., Khan F.R., Gwinnett C., Gutberlet J., Reyna-Bensusan N., Llanquileo-Melgarejo P., Meidiana

C. Plastic pollution, waste management issues, and circular economy opportunities in rural communities // Sustainability. — 2021. — T. 14. — № 1. — C. 20.

26. Dauvergne P. Why is the global governance of plastic failing the oceans? // Global Environmental Change. — 2018. — T. 51. — C. 22-31.

27. Irambona A.D., Mkhize I., Gbadeyan O.J. Plastic Pollution in Africa: A Global Concern // Biomass-based Bioplastic and Films: Preparation, Characterization, and Application. — Springer, 2024. — C. 1-26.

28. Ragossnig A.M., Agamuthu P. Plastic waste: Challenges and opportunities // Waste Management & Research. — 2021. — T. 39. — № 5. — C. 629-630.

29. Rosenboom J.-G., Langer R., Traverso G. Bioplastics for a circular economy // Nature Reviews Materials. — 2022. — T. 7. — № 2. — C. 117-137.

30. Urbanek A.K., Rymowicz W., Mirończuk A.M. Degradation of plastics and plastic-degrading bacteria in cold marine habitats // Applied microbiology and biotechnology. — 2018. — T. 102. — C. 7669-7678.

31. Tang Y., Rong J., Guan X., Zha S., Shi W., Han Y., Du X., Wu F., Huang W., Liu G. Immunotoxicity of microplastics and two persistent organic pollutants alone or in combination to a bivalve species // Environmental Pollution. — 2019. — T. 258. — C. 113845.

32. Batel A., Linti F., Scherer M., Erdinger L., Braunbeck T. Transfer of benzo[a]pyrene from microplastics to Artemia nauplii and further to zebrafish via a trophic food web experiment: CYP1A induction and visual tracking of persistent organic pollutants // Environmental Toxicology and Chemistry. — 2016. — T. 35. — C. 1656-1666.

33. Gerdes Z., Ogonowski M., Nybom I., Ek C., Adolfsson-Erici M., Barth A., Gorokhova E. Microplastic-mediated transport of PCBs? A depuration study with Daphnia magna // PLoS ONE. — 2018. — T. 14.

34. Sheng Y., Liu Y., Wang K., Cizdziel J., Wu Y., Zhou Y. Ecotoxicological effects of micronized car tire wear particles and their heavy metals on the earthworm (Eisenia fetida) in soil // Science of the Total Environment. — 2021. — T. 793. — C. 148613.

35. Conesa J.A. Adsorption of PAHs and PCDD/Fs in Microplastics: A Review // Microplastics. — 2022.

36. United Nations Environment Programme From Pollution to Solution: A Global Assessment of Marine Litter and Plastic Pollution. — Nairobi: United Nations Environment Programme, 2021.

37. Jamal N.T., Islam M.R.U., Sultana S., Banik P., Nur A.-A.U., Albeshr M.F., Arai T., Yu J., Hossain M.B. Microplastic contamination in some popular seafood fish species from the northern Bay of Bengal and possible consumer risk assessment // Food Control. — 2025. — T. 171. — C. 111114.

38. Qiu Y., Zhou S., Zhang C., Zhou Y., Qin W. Soil microplastic characteristics and the effects on soil properties and biota: A systematic review and meta-analysis // Environmental Pollution. — 2022. — Т. 313. — С. 120183.

39. Agenda I. The new plastics economy rethinking the future of plastics // The World Economic Forum: Geneva, Switzerland. — 2016. — Т. 36.

40. Schmidt C., Krauth T., Wagner S. Export of plastic debris by rivers into the sea // Environmental science & technology. — 2017. — Т. 51. — № 21. — С. 12246-12253.

41. Recycling rate of plastic packaging waste in the EU : Statistical Office of the European Union (Eurostat) / рук. Eurostat, 2024.

42. Ortega-Toro R., Bonilla J., Talens P., Chiralt A. Future of starch-based materials in food packaging // Starch-based materials in food packaging. — Elsevier, 2017. — С. 257-312.

43. Budhiraja V., Urh A., Horvat P., Kržan A. Synergistic Adsorption of Organic Pollutants on Weathered Polyethylene Microplastics // Polymers. — 2022. — Т. 14.

44. Thomas N.L., Clarke J., Mclauchlin A., Patrick S. Oxodegradable plastics: degradation, environmental impact and recycling // Waste and Resource Management. — 2012. — Т. 165. — С. 133-140.

45. Schiavo S., Oliviero M., Chiavarini S., Manzo S. Adverse effects of oxo-degradable plastic leachates in freshwater environment // Environmental Science and Pollution Research. — 2020. — Т. 27. — С. 8586-8595.

46. Technologies for Circular Economy : European Environment Agency (EEA) / рук. European Environment Agency, 2022.

47. European Parliament and Council of the European Union Directive (EU) 2019/904 on the reduction of the impact of certain plastic products on the environment // Official Journal of the European Union. — 2019.

48. Yoshida S., Hiraga K., Taniguchi I., Oda K. Ideonella sakaiensis, PETase, and MHETase: From identification of microbial PET degradation to enzyme characterization // Methods in enzymology. — Elsevier, 2021. — Т. 648. — С. 187-205.

49. Bandini F., Frache A., Ferrarini A., Taskin E., Cocconcelli P., Puglisi E. Fate of Biodegradable Polymers Under Industrial Conditions for Anaerobic Digestion and Aerobic Composting of Food Waste // Journal of Polymers and the Environment. — 2020. — Т. 28. — С. 2539-2550.

50. Fogašová M., Figalla S., Danišová L., others PLA/PHB-Based Materials Fully Biodegradable under Both Industrial and Home-Composting Conditions // Polymers. — 2022. — Т. 14.

51. Castro-Aguirre E., Auras R., Selke S., Rubino M., Marsh T. Enhancing the biodegradation rate of poly(lactic acid) films and PLA bio-nanocomposites in simulated composting through bioaugmentation // Polymer Degradation and Stability. — 2018.

52. Bitting S., Derme T., Lee J., Mele T.V., Dillenburger B., Block P. Challenges and Opportunities in Scaling up Architectural Applications of Mycelium-Based Materials with Digital Fabrication // Biomimetics. — 2022. — Т. 7.
53. Attias N., Reid M.S., Mijowska S., Dobryden I., Isaksson M., Pokroy B., Grobman Y., Abitbol T. Biofabrication of Nanocellulose–Mycelium Hybrid Materials // Advanced Sustainable Systems. — 2020. — Т. 5.
54. Parada L.R., Ruiz S.T., Ignacio V.M.P., Ares P.F.M., Barroso M.D.R.R., Molina L.L. Algae-Based Biodegradable Eco-Friendly Food Packaging Design: A Case-Control Study with Thermoforming Process // DYNA. — 2023.
55. Zanchetta E., Damergi E., Patel B., Borgmeyer T., Pick H., Pulgarin A., Ludwig C. Algal cellulose, production and potential use in plastics: Challenges and opportunities // Algal Research. — 2021.
56. Генеральная Ассамблея ООН Преобразование нашего мира: Повестка дня в области устойчивого развития на период до 2030 года. — 2015.
57. Gupta V.M., Biswas D., Roy S. A Comprehensive Review of Biodegradable Polymer-Based Films and Coatings and Their Food Packaging Applications // Materials. — 2022. — Т. 15.
58. Rocha M., Souza M.M. de, Prentice C. Biodegradable Films: An Alternative Food Packaging. — 2018. — С. 307-342.
59. Calva-Estrada S.J., Jiménez-Fernández M., Lugo-Cervantes E. Protein-Based Films: Advances in the Development of Biomaterials Applicable to Food Packaging // Food Engineering Reviews. — 2019. — Т. 11. — С. 78-92.
60. Cazón P., Velazquez G., Ramírez J.A., Vázquez M. Polysaccharide-based films and coatings for food packaging: A review // Food Hydrocolloids. — 2017. — Т. 68. — С. 136-148.
61. Ramos M., Govindan S., Al-Jumaily A. Property Improvement of Polybutylene Succinate (PBS), Polyhydroxybutyrate (PHB), and Polylactic Acid (PLA) Films with PCL (Polycaprolactone) for Flexible Packaging Application // Materials Science Forum. — 2023. — Т. 1087. — С. 41-50.
62. Sydow Z., Bieńczak K. The overview on the use of natural fibers reinforced composites for food packaging // Journal of Natural Fibers. — 2019. — Т. 16. — С. 1189-1200.
63. Aung S.P.S., Shein H.H.H., Aye K.N., Nwe N. Environment-Friendly Biopolymers for Food Packaging: Starch, Protein, and Poly-lactic Acid (PLA). — 2018.
64. Siddiqui M., Redhwi H., Tsagkalias I., Vouvoudi E.C., Achilias D. Development of Bio-Composites with Enhanced Antioxidant Activity Based on Poly(lactic acid) with Thymol, Carvacrol, Limonene, or Cinnamaldehyde for Active Food Packaging // Polymers. — 2021. — Т. 13.
65. Musioł M., Sikorska W., Adamus G., Janeczek H., Kowalczuk M., Rydz J. (Bio)degradable polymers as a potential material for food packaging: studies on the (bio)degradation process of PLA/(R,S)-PHB rigid foils under industrial

composting conditions // European Food Research and Technology. — 2016. — T. 242. — C. 815-823.

66. Woodruff M.A., Hutmacher D.W. The return of a forgotten polymer—Polycaprolactone in the 21st century // Progress in polymer science. — 2010. — T. 35. — № 10. — C. 1217-1256.

67. Silvestre C., Duraccio D., Cimmino S. Food packaging based on polymer nanomaterials // Progress in polymer science. — 2011. — T. 36. — № 12. — C. 1766-1782.

68. Gutiérrez T.J., Mendieta J.R., Ortega-Toro R. In-depth study from gluten/PCL-based food packaging films obtained under reactive extrusion conditions using chrome octanoate as a potential food grade catalyst // Food Hydrocolloids. — 2021. — T. 111. — C. 106255.

69. Auras R.A., Lim L.-T., Selke S.E., Tsuji H. Poly (lactic acid): synthesis, structures, properties, processing, applications, and end of life. — John Wiley & Sons, 2022.

70. Mofokeng J.P., Luyt A.S. Morphology and thermal degradation studies of melt-mixed poly(lactic acid) (PLA)/poly(ε-caprolactone) (PCL) biodegradable polymer blend nanocomposites with TiO2 as filler // Polymer Testing. — 2015. — T. 45. — C. 93-100.

71. Mittal V., Akhtar T., Matsko N. Mechanical, Thermal, Rheological and Morphological Properties of Binary and Ternary Blends of PLA, TPS and PCL // Macromolecular Materials and Engineering. — 2015. — T. 300. — C. 423-435.

72. Menčík P., Přikryl R., Stehnová I., Melčová V., Kontárová S., Figalla S., Alexy P., Bočkaj J. Effect of Selected Commercial Plasticizers on Mechanical, Thermal, and Morphological Properties of Poly(3-hydroxybutyrate)/Poly(lactic acid)/Plasticizer Biodegradable Blends for Three-Dimensional (3D) Print // Materials. — 2018. — T. 11.

73. Wang B., Hina K., Zou H., Zuo D., Yi C. Thermal, crystallization, mechanical and decomposition properties of poly(lactic acid) plasticized with poly(ethylene glycol) // Journal of Vinyl and Additive Technology. — 2018. — T. 24.

74. Bioplastics Market Development Update 2022 : European Bioplastics / рук. European Bioplastics, 2022.

75. Cho J., Park S.L., Lee H.-J., Kim S.H., Suh M., Ham S., Bhatia S., Gurav R.G., Park S.-H., Park K., Yoo D., Yang Y.-H. Polyhydroxyalkanoates (PHAs) degradation by the newly isolated marine Bacillus sp. JY14 // Chemosphere. — 2021. — T. 283. — C. 131172.

76. Manikandan N., Pakshirajan K., Pugazhenthi G. Preparation and characterization of environmentally safe and highly biodegradable microbial polyhydroxybutyrate (PHB) based graphene nanocomposites for potential food packaging applications // International Journal of Biological Macromolecules. — 2020.

77. Rech C.R., Brabes K.C.S., Silva B.E.B., Bittencourt P., Koschevic M.T., Silveira T.F.S., Martines M., Caon T., Martelli S. Biodegradation of eugenol-loaded polyhydroxybutyrate films in different soil types // Case Studies in Chemical and Environmental Engineering. — 2020. — T. 2. — C. 100014.

78. Ferri M., Papchenko K., Esposti M.D., Tondi G., Angelis M.D.D., Morselli D., Fabbri P. Fully Biobased Polyhydroxyalkanoate/Tannin Films as Multifunctional Materials for Smart Food Packaging Applications // ACS Applied Materials & Interfaces. — 2023. — T. 15. — C. 28594-28605.

79. Meléndez-Rodríguez B., Reis M., Carvalheira M., Sammon C., Cabedo L., Torres-Giner S., Lagarón J. Development and Characterization of Electrospun Biopapers of Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) Derived from Cheese Whey with Varying 3-Hydroxyvalerate Contents // Biomacromolecules. — 2021. — T. 22. — C. 2935-2953.

80. Meléndez-Rodríguez B., Figueroa-Lopez K.J., Bernardos A., Martínez-Máñez R., Cabedo L., Torres-Giner S., Lagaron J.M. Electrospun Antimicrobial Films of Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) Containing Eugenol Essential Oil Encapsulated in Mesoporous Silica Nanoparticles // Nanomaterials. — 2019. — T. 9.

81. Moll E., Chiralt A. Polyhydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate (PHBV) with Phenolic Acids for Active Food Packaging // Polymers. — 2023. — T. 15.

82. Fabra M., López-Rubio A., Lagarón J. Three-Layer Films Based on Wheat Gluten and Electrospun PHA // Food and Bioprocess Technology. — 2015. — T. 8. — C. 2330-2340.

83. Díez-Pascual A. Effect of Graphene Oxide on the Properties of Poly(3-Hydroxybutyrate-co-3-Hydroxyhexanoate) // Polymers. — 2021. — T. 13.

84. Figueroa-Lopez K.J., Prieto C., Pardo-Figuerez M., Cabedo L., Lagaron J. Development and Characterization of Electrospun Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) Biopapers Containing Cerium Oxide Nanoparticles for Active Food Packaging Applications // Nanomaterials. — 2023. — T. 13.

85. Yu M., Zheng Y., Tian J. Study on the biodegradability of modified starch/polylactic acid (PLA) composite materials // RSC Advances. — 2020. — T. 10. — C. 26298-26307.

86. Lv S., Zhang Y., Gu J., Tan H. Physicochemical evolutions of starch/poly (lactic acid) composite biodegraded in real soil // Journal of Environmental Management. — 2018. — T. 228. — C. 223-231.

87. Carmona V.B., Corrêa A.C., Marconcini J.M., Mattoso L.H.C. Properties of a biodegradable ternary blend of thermoplastic starch (TPS), poly (ε-caprolactone)(PCL) and poly (lactic acid)(PLA) // Journal of Polymers and the Environment. — 2015. — T. 23. — № 1. — C. 83-89.

88. Ghavimi S.A.A., Ebrahimzadeh M., Solati-Hashjin M., Osman N.A.A. Polycaprolactone/starch composite: Fabrication, structure, properties, and applications // Journal of Biomedical Materials Research Part A. — 2015. — T. 103 7. — C. 2482-98.

89. Su S., Kopitzky R., Tolga S., Kabasci S. Polylactide (PLA) and Its Blends with Poly(butylene succinate) (PBS): A Brief Review // Polymers. — 2019. — T. 11.
90. Deng Y., Thomas N.L. Blending poly(butylene succinate) with poly(lactic acid): Ductility and phase inversion effects // European Polymer Journal. — 2015. — T. 71. — C. 534-546.
91. Govindan S., Ramos M., Al-Jumaily A. On the Effect of Monomeric and Polymeric Plasticizer on Polybutylene Succinate (PBS), Polyhydroxybutyrate (PHB), and Polylactic Acid (PLA) Films with 20wt%PCL for Flexible Packaging Application // Materials Science Forum. — 2023. — T. 1087. — C. 3-12.
92. Phua Y., Pegoretti A., Araujo T.M., Ishak Z. Mechanical and thermal properties of poly(butylene succinate)/poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) biodegradable blends // Journal of Applied Polymer Science. — 2015. — T. 132.
93. Souza P.M., Sommaggio L.R.D., Marin-Morales M.A., Morales A. PBAT biodegradable mulch films: Study of ecotoxicological impacts using Allium cepa, Lactuca sativa and HepG2/C3A cell culture // Chemosphere. — 2020. — T. 256. — C. 126985.
94. Zhang C., Chen F., Meng W., Li C., Cui R., Xia Z., Liu C. Polyurethane prepolymer-modified high-content starch-PBAT films // Carbohydrate Polymers. — 2021. — T. 253. — C. 117168.
95. Ruggero F., Carretti E., Gori R., Lotti T., Lubello C. Monitoring of degradation of starch-based biopolymer film under different composting conditions, using TGA, FTIR and SEM analysis // Chemosphere. — 2019. — T. 246. — C. 125770.
96. Anunciado M.B., Hayes D., Astner A., Wadsworth L., Cowan-Banker C.D., Gonzalez J.E.L.Y., DeBruyn J. Effect of Environmental Weathering on Biodegradation of Biodegradable Plastic Mulch Films under Ambient Soil and Composting Conditions // Journal of Polymers and the Environment. — 2021. — T. 29. — C. 2916-2931.
97. Gómez-Aldapa C., Velázquez G., Gutiérrez M.C., Rangel-Vargas E., Castro-Rosas J., Aguirre-Loredo R.Y. Effect of polyvinyl alcohol on the physicochemical properties of biodegradable starch films // Materials Chemistry and Physics. — 2020. — T. 239. — C. 122027.
98. Abdullah Z., Dong Y. Biodegradable and Water Resistant Poly(vinyl) Alcohol (PVA)/Starch (ST)/Glycerol (GL)/Halloysite Nanotube (HNT) Nanocomposite Films for Sustainable Food Packaging // Frontiers in Materials. — 2019.
99. Sharma P., Agrawal P.K., Singh V.K., Bhaskar J., Verma A., Chauhan S. Experimental synthesis and characterization of PVA-fumaric acid cross-linked biodegradable films: Implications as a sustainable matrix for composites // Polymer Engineering & Science. — 2024.

100. Barbato A., Apicella A., Malvano F., Scarfato P., Incarnato L. High-Barrier, Biodegradable Films with Polyvinyl Alcohol/Polylactic Acid + Wax Double Coatings: Influence of Relative Humidity on Transport Properties and Suitability for Modified Atmosphere Packaging Applications // Polymers. — 2023. — T. 15.

101. Наилучшие доступные технологии: Предотвращение и контроль промышленного загрязнения : OECD / рук. Organisation for Economic Co-operation and Development (OECD), 2018.

102. OECD Green Innovation: Policies for a Sustainable Future : OECD / рук. Organisation for Economic Co-operation and Development (OECD), 2022.

103. Zhong Y., Godwin P., Jin Y., Xiao H. Biodegradable polymers and green-based antimicrobial packaging materials: A mini-review // Advanced Industrial and Engineering Polymer Research. — 2020. — T. 3. — № 1. — C. 27-35.

104. Nasrollahzadeh M., Shafiei N., Nezafat Z., Bidgoli N.S.S., Soleimani F. Recent progresses in the application of cellulose, starch, alginate, gum, pectin, chitin and chitosan based (nano) catalysts in sustainable and selective oxidation reactions: A review // Carbohydrate Polymers. — 2020. — T. 241. — C. 116353.

105. Onyeaka H., Obileke K., Makaka G., Nwokolo N. Current research and applications of starch-based biodegradable films for food packaging // Polymers. — 2022. — T. 14. — № 6. — C. 1126.

106. Wang X.-L., Yang K.-K., Wang Y.-Z. Properties of starch blends with biodegradable polymers // Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews. — 2003. — T. 43. — № 3. — C. 385-409.

107. Muñoz L.A., Pedreschi F., Leiva Á., Aguilera J. Loss of birefringence and swelling behavior in native starch granules: Microstructural and thermal properties // Journal of Food Engineering. — 2015. — T. 152. — C. 65-71.

108. Monnier X., Maigret J., Lourdin D., Saiter A. Glass transition of anhydrous starch by fast scanning calorimetry. // Carbohydrate polymers. — 2017. — T. 173. — C. 77-83.

109. Aydın A., Ilberg V. Effect of different polyol-based plasticizers on thermal properties of polyvinyl alcohol:starch blends // Carbohydrate Polymers. — 2016. — T. 136. — C. 441-448.

110. Sedaghat E., Rostami A., Ghaemy M., Rostami A. Characterization, thermal degradation kinetics, and morphological properties of a graphene oxide/poly (vinyl alcohol)/starch nanocomposite // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. — 2018. — T. 136. — C. 759-769.

111. Versino F., Lopez O.V., Garcia M.A., Zaritzky N.E. Starch-based films and food coatings: An overview // Starch-Stärke. — 2016. — T. 68. — № 11-12. — C. 1026-1037.

112. Fazeli M., Keley M., Biazar E. Preparation and characterization of starch-based composite films reinforced by cellulose nanofibers // International Journal of Biological Macromolecules. — 2018. — T. 116. — C. 272-280.

113. Prabha P.H., Ranganathan T.V. Process optimization for evaluation of barrier properties of tapioca starch based biodegradable polymer film // International Journal of Biological Macromolecules. — 2018. — T. 120 Pt A. — C. 361-370.

114. Zhang Y., Rempel C. Retrogradation and antiplasticization of thermoplastic starch // Thermoplastic elastomers. — 2012. — T. 118119.

115. Ai Y., Jane J. Gelatinization and rheological properties of starch // Starch-Stärke. — 2015. — T. 67. — № 3-4. — C. 213-224.

116. Ultee A., Kets E., Smid E. Mechanisms of action of carvacrol on the food-borne pathogen Bacillus cereus // Applied and environmental microbiology. — 1999. — T. 65. — № 10. — C. 4606-4610.

117. Tunc S., Chollet E., Chalier P., Preziosi-Belloy L., Gontard N. Combined effect of volatile antimicrobial agents on the growth of Penicillium notatum // International Journal of Food Microbiology. — 2007. — T. 113. — № 3. — C. 263-270.

118. Arolkar G.A., Salgo M.J., Kelkar-Mane V., Deshmukh R.R. The study of air-plasma treatment on corn starch/poly(ε-caprolactone) films // Polymer Degradation and Stability. — 2015. — T. 120. — C. 262-272.

119. Bertolini A., Souza E., Nelson J., Huber K. Composition and reactivity of A-and B-type starch granules of normal, partial waxy, and waxy wheat // Cereal Chemistry. — 2003. — T. 80. — № 5. — C. 544-549.

120. LI W., YAN S., YIN Y., Yong L., LIANG T., Feng G., DAI Z., WANG Z. Comparison of starch granule size distribution between hard and soft wheat cultivars in eastern China // Agricultural Sciences in China. — 2008. — T. 7. — № 8. — C. 907-914.

121. Evers A. The size distribution among starch granules in wheat endosperm // Starch-Stärke. — 1973. — T. 25. — № 9. — C. 303-304.

122. Ao Z., Jane J. Characterization and modeling of the A-and B-granule starches of wheat, triticale, and barley // Carbohydrate polymers. — 2007. — T. 67. — № 1. — C. 46-55.

123. Li W., Wu G., Luo Q., Jiang H., Zheng J., Ouyang S., Zhang G. Effects of removal of surface proteins on physicochemical and structural properties of A- and B-starch isolated from normal and waxy wheat // Journal of food science and technology. — 2016. — T. 53. — C. 2673-2685.

124. Raeker M., Gaines C., Finney P., Donelson T. Granule size distribution and chemical composition of starches from 12 soft wheat cultivars // Cereal Chemistry. — 1998. — T. 75. — № 5. — C. 721-728.

125. Van Hung P., Morita N. Physicochemical properties of hydroxypropylated and cross-linked starches from A-type and B-type wheat starch granules // Carbohydrate polymers. — 2005. — T. 59. — № 2. — C. 239-246.

126. Vermeylen R., Goderis B., Reynaers H., Delcour J.A. Gelatinisation related structural aspects of small and large wheat starch granules // Carbohydrate Polymers. — 2005. — T. 62. — № 2. — C. 170-181.

127. Zhang B., Zhao K., Su C., Gong B., Ge X., Zhang Q., Li W. Comparing the multi-scale structure, physicochemical properties and digestibility of wheat A- and B-starch with repeated versus continuous heat-moisture treatment // International Journal of Biological Macromolecules. — 2020. — T. 163. — C. 519-528.

128. Yu J.-K., Moon Y. Corn Starch: Quality and Quantity Improvement for Industrial Uses // Plants. — 2021. — T. 11.

129. Hill R., Dronzek B. Scanning electron microscopy studies of wheat, potato and corn starch during gelatinization // Starch-Stärke. — 1973. — T. 25. — № 11. — C. 367-372.

130. Actis M., Farroni A., Andrade F., Valentinuz O., Cirilo A. Composition and thermal properties of starch in flint maize (Zea mays, L.) kernels: location and crop management effects. — 2020. — T. 46. — C. 38-49.

131. Maior L. de O., de Almeida V.S., Barretti B.R.V., Ito V.C., Beninca C., Demiate I.M., Schnitzler E., Carvalho Filho M.A.D.S., Lacerda L.G. Combination of organic acid and heat–moisture treatment: impact on the thermal, structural, pasting properties and digestibility of maize starch // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. — 2021. — T. 143. — C. 265-273.

132. Palanisamy C., Cui B., Zhang H., Jayaraman S., Muthukaliannan G.K. A Comprehensive Review on Corn Starch-Based Nanomaterials: Properties, Simulations, and Applications // Polymers. — 2020. — T. 12.

133. Tabasum S., Younas M., Zaeem M., Majeed I., Majeed M., Noreen A., Iqbal M., Zia K. A review on blending of corn starch with natural and synthetic polymers, and inorganic nanoparticles with mathematical modeling // International Journal of Biological Macromolecules. — 2019. — T. 122. — C. 969-996.

134. Marichelvam M.K., Jawaid M., Asim M. Corn and Rice Starch-Based Bio-Plastics as Alternative Packaging Materials // Fibers. — 2019.

135. Food Security and Climate Change : FAO / рук. Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO), 2021.

136. Biofuels and Food Security : FAO / рук. Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO), 2020.

137. Fitch-Vargas P.R., Camacho-Hernández I.L., Martínez-Bustos F., Islas-Rubio A.R., Carrillo-Cañedo K.I., Calderón-Castro A., Jacobo-Valenzuela N., Carrillo-López A., Delgado-Nieblas C.I., Aguilar-Palazuelos E. Mechanical, physical and microstructural properties of acetylated starch-based biocomposites reinforced with acetylated sugarcane fiber // Carbohydrate polymers. — 2019. — T. 219. — C. 378-386.

138. Bangar S.P., Whiteside W.S., Ashogbon A.O., Kumar M. Recent advances in thermoplastic starches for food packaging: A review // Food Packaging and Shelf Life. — 2021. — T. 30. — C. 100743.

139. Ortega-Toro R., Contreras J., Talens P., Chiralt. A. Physical and structural properties and thermal behaviour of starch-poly(ε-caprolactone) blend

films for food packaging // Food Packaging and Shelf Life. — 2015. — T. 5. — C. 10-20.

140. Chi H., Xu K., Wu X., Chen Q., Xue D., Song C., Zhang W., Wang P. Effect of acetylation on the properties of corn starch // Food chemistry. — 2008. — T. 106. — № 3. — C. 923-928.

141. Oliveira C., Cunha F., Andrade C. Evaluation of biodegradability of different blends of polystyrene and starch buried in soil // Macromolecular Symposia. — Wiley Online Library, 2010. — T. 290. — C. 115-120.

142. Singh J., Kaur L., Singh N. Effect of acetylation on some properties of corn and potato starches // Starch-Stärke. — 2004. — T. 56. — № 12. — C. 586-601.

143. Annison G., Illman R.J., Topping D.L. Acetylated, propionylated or butyrylated starches raise large bowel short-chain fatty acids preferentially when fed to rats // The Journal of nutrition. — 2003. — T. 133. — № 11. — C. 3523-3528.

144. Cheng H.-H., Lai M.-H. Fermentation of resistant rice starch produces propionate reducing serum and hepatic cholesterol in rats // The Journal of nutrition. — 2000. — T. 130. — № 8. — C. 1991-1995.

145. Cherrington C.A., Hinton M., Pearson G., Chopra I. Short-chain organic acids at pH 5.0 kill Escherichia coli and Salmonella spp. without causing membrane perturbation // Journal of Applied Bacteriology. — 1991. — T. 70. — № 2. — C. 161-165.

146. López O.V., García M.A., Zaritzky N.E. Film forming capacity of chemically modified corn starches // Carbohydrate polymers. — 2008. — T. 73. — № 4. — C. 573-581.

147. Vieira M.G.A., Da Silva M.A., Dos Santos L.O., Beppu M.M. Natural-based plasticizers and biopolymer films: A review // European polymer journal. — 2011. — T. 47. — № 3. — C. 254-263.

148. Zhou J., Zhang J., Ma Y., Tong J. Surface photo-crosslinking of corn starch sheets // Carbohydrate Polymers. — 2008. — T. 74. — № 3. — C. 405-410.

149. Fang J., Fowler P., Escrig C., Gonzalez R., Costa J., Chamudis L. Development of biodegradable laminate films derived from naturally occurring carbohydrate polymers // Carbohydrate polymers. — 2005. — T. 60. — № 1. — C. 39-42.

150. Lafargue D., Lourdin D., Doublier J.-L. Film-forming properties of a modified starch/κ-carrageenan mixture in relation to its rheological behaviour // Carbohydrate Polymers. — 2007. — T. 70. — № 1. — C. 101-111.

151. Wang Y., Fan J., Zhao H., Song X., Ji Z., Xie C., Chen F., Meng Y. Biomimetic Robust Starch Composite Films with Super-Hydrophobicity and Vivid Structural Colors // International Journal of Molecular Sciences. — 2022. — T. 23.

152. Yang M., Shi J., Xia Y. Effect of SiO_2, PVA and glycerol concentrations on chemical and mechanical properties of alginate-based films // International

Journal of Biological Macromolecules. — 2018. — Т. 107 Pt B. — С. 2686-2694.

153. Ping-an H., Mengjun J., Yan-yan Z., Ling H. A silica/PVA adhesive hybrid material with high transparency, thermostability and mechanical strength // RSC Advances. — 2017. — Т. 7. — С. 2450-2459.

154. Domene-López D., Delgado-Marín J.J., Martin-Gullon I., García-Quesada J.C., Montalbán M.G. Comparative study on properties of starch films obtained from potato, corn and wheat using 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate as plasticizer // International journal of biological macromolecules. — 2019. — Т. 135. — С. 845-854.

155. Song X., Zuo G., Chen F. Effect of essential oil and surfactant on the physical and antimicrobial properties of corn and wheat starch films // International journal of biological macromolecules. — 2018. — Т. 107. — С. 1302-1309.

156. Imre B., Pukánszky B. Compatibilization in bio-based and biodegradable polymer blends // European polymer journal. — 2013. — Т. 49. — № 6. — С. 1215-1233.

157. Wei D., Wang H., Xiao H., Zheng A., Yang Y. Morphology and mechanical properties of poly (butylene adipate-co-terephthalate)/potato starch blends in the presence of synthesized reactive compatibilizer or modified poly (butylene adipate-co-terephthalate) // Carbohydrate polymers. — 2015. — Т. 123. — С. 275-282.

158. Mensitieri G., Di Maio E., Buonocore G.G., Nedi I., Oliviero M., Sansone L., Iannace S. Processing and shelf life issues of selected food packaging materials and structures from renewable resources // Trends in Food Science & Technology. — 2011. — Т. 22. — № 2-3. — С. 72-80.

159. Muller J., González-Martínez C., Chiralt A. Combination of poly (lactic) acid and starch for biodegradable food packaging // Materials. — 2017. — Т. 10. — № 8. — С. 952.

160. Schugens C., Maquet V., Grandfils C., Jérôme R., Teyssie P. Polylactide macroporous biodegradable implants for cell transplantation. II. Preparation of polylactide foams by liquid-liquid phase separation // Journal of Biomedical Materials Research: An Official Journal of The Society for Biomaterials and The Japanese Society for Biomaterials. — 1996. — Т. 30. — № 4. — С. 449-461.

161. Rosa D., Guedes C., Pedroso A., Calil M. The influence of starch gelatinization on the rheological, thermal, and morphological properties of poly (ε-caprolactone) with corn starch blends // Materials Science and Engineering: C. — 2004. — Т. 24. — № 5. — С. 663-670.

162. Koenig M., Huang S. Biodegradable blends and composites of polycaprolactone and starch derivatives // Polymer. — 1995. — Т. 36. — № 9. — С. 1877-1882.

163. Rosa D., Lopes D., Calil M. The influence of the structure of starch on the mechanical, morphological and thermal properties of poly (ε-caprolactone) in starch blends // Journal of materials science. — 2007. — Т. 42. — С. 2323-2328.

164. Hegde S., Dell E., Lewis C., Trabold T.A., Diaz C.A. Anaerobic biodegradation of bioplastic packaging materials // The 21st IAPRI World Conference on Packaging. — 2018.

165. Changwichan K., Silalertruksa T., Gheewala S.H. Eco-efficiency assessment of bioplastics production systems and end-of-life options // Sustainability. — 2018. — T. 10. — № 4. — C. 952.

166. Nazrin A., Sapuan S., Zuhri M., Ilyas R., Syafiq R., Sherwani S. Nanocellulose reinforced thermoplastic starch (TPS), polylactic acid (PLA), and polybutylene succinate (PBS) for food packaging applications // Frontiers in chemistry. — 2020. — T. 8. — C. 213.

167. Zimmermann L., Dombrowski A., Völker C., Wagner M. Are bioplastics and plant-based materials safer than conventional plastics? In vitro toxicity and chemical composition // Environment international. — 2020. — T. 145. — C. 106066.

168. Byun Y., Kim Y.T. Bioplastics for food packaging: Chemistry and physics // Innovations in food packaging. — Elsevier, 2014. — C. 353-368.

169. Balaji A.B., Pakalapati H., Khalid M., Walvekar R., Siddiqui H. Natural and synthetic biocompatible and biodegradable polymers // Biodegradable and biocompatible polymer composites. — 2018. — T. 286. — C. 3-32.

170. Muller J., González-Martínez C., Chiralt A. Poly (lactic) acid (PLA) and starch bilayer films, containing cinnamaldehyde, obtained by compression moulding // European Polymer Journal. — 2017. — T. 95. — C. 56-70.

171. Heidemann H.M., Dotto M.E.R., Laurindo J.B., Carciofi B.A.M., Costa C. Cold plasma treatment to improve the adhesion of cassava starch films onto PCL and PLA surface // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. — 2019. — T. 580. — C. 123739.

172. Li Z., Yang J., Loh X.J. Polyhydroxyalkanoates: opening doors for a sustainable future // NPG Asia Materials. — 2016. — T. 8. — № 4. — C. e265-e265.

173. Arrieta M.P., Castro-López M. del M., Rayón E., Barral-Losada L.F., López-Vilariño J.M., López J., González-Rodríguez M.V. Plasticized poly (lactic acid)–poly (hydroxybutyrate)(PLA–PHB) blends incorporated with catechin intended for active food-packaging applications // Journal of agricultural and food chemistry. — 2014. — T. 62. — № 41. — C. 10170-10180.

174. Garcia-Garcia D., Lopez-Martinez J., Balart R., Strömberg E., Moriana R. Reinforcing capability of cellulose nanocrystals obtained from pine cones in a biodegradable poly (3-hydroxybutyrate)/poly (ε-caprolactone)(PHB/PCL) thermoplastic blend // European Polymer Journal. — 2018. — T. 104. — C. 10-18.

175. Hubackova J., Dvorackova M., Svoboda P., Mokrejs P., Kupec J., Pozarova I., Alexy P., Bugaj P., Machovsky M., Koutny M. Influence of various starch types on PCL/starch blends anaerobic biodegradation // Polymer Testing. — 2013. — T. 32. — № 6. — C. 1011-1019.

176. Jenkins M., Harrison K. The effect of molecular weight on the crystallization kinetics of polycaprolactone // Polymers for advanced technologies. — 2006. — Т. 17. — № 6. — С. 474-478.

177. Navarro-Baena I., Sessini V., Dominici F., Torre L., Kenny J.M., Peponi L. Design of biodegradable blends based on PLA and PCL: From morphological, thermal and mechanical studies to shape memory behavior // Polymer degradation and stability. — 2016. — Т. 132. — С. 97-108.

178. Wu C.-S. Physical properties and biodegradability of maleated-polycaprolactone/starch composite // Polymer degradation and stability. — 2003. — Т. 80. — № 1. — С. 127-134.

179. Di Franco C., Cyras V.P., Busalmen J.P., Ruseckaite R.A., Vázquez A. Degradation of polycaprolactone/starch blends and composites with sisal fibre // Polymer degradation and stability. — 2004. — Т. 86. — № 1. — С. 95-103.

180. de Campos A., Tonoli G.H., Marconcini J.M., Mattoso L.H., Klamczynski A., Gregorski K.S., Wood D., Williams T., Chiou B.-S., Imam S.H. TPS/PCL composite reinforced with treated sisal fibers: property, biodegradation and water-absorption // Journal of Polymers and the Environment. — 2013. — Т. 21. — С. 1-7.

181. Taghizadeh A., Favis B.D. Carbon nanotubes in blends of polycaprolactone/thermoplastic starch // Carbohydrate polymers. — 2013. — Т. 98. — № 1. — С. 189-198.

182. Kulkarni A., Reiche J., Kratz K., Kamusewitz H., Sokolov I., Lendlein A. Enzymatic chain scission kinetics of poly (ε-caprolactone) monolayers // Langmuir. — 2007. — Т. 23. — № 24. — С. 12202-12207.

183. Matzinos P., Tserki V., Gianikouris C., Pavlidou E., Panayiotou C. Processing and characterization of LDPE/starch/PCL blends // European Polymer Journal. — 2002. — Т. 38. — № 9. — С. 1713-1720.

184. Matzinos P., Tserki V., Kontoyiannis A., Panayiotou C. Processing and characterization of starch/polycaprolactone products // Polymer Degradation and Stability. — 2002. — Т. 77. — № 1. — С. 17-24.

185. Sun Y., Hu Q., Qian J., Li T., Ma P., Shi D., Dong W., Chen M. Preparation and properties of thermoplastic poly (caprolactone) composites containing high amount of esterified starch without plasticizer // Carbohydrate polymers. — 2016. — Т. 139. — С. 28-34.

186. Laurienzo P., Malinconico M., Mattia G., Romano G. Synthesis and Characterization of Functionalized Crosslinkable Poly (ε-caprolactone) // Macromolecular Chemistry and Physics. — 2006. — Т. 207. — № 20. — С. 1861-1869.

187. Imre B., García L., Puglia D., Vilaplana F. Reactive compatibilization of plant polysaccharides and biobased polymers: Review on current strategies, expectations and reality // Carbohydrate Polymers. — 2019. — Т. 209. — С. 20-37.

188. Jeong J.-C., Lee J., Cho K. Effects of crystalline microstructure on drug release behavior of poly(ε-caprolactone) microspheres // Journal of Controlled Release. — 2003. — T. 92. — № 3. — C. 249-258.

189. Slomkowski S., Basinska T., Gadzinowski M., Mickiewicz D. Polyesters and Polyester Nano- and Microcarriers for Drug Delivery // Polymers. — 2024. — T. 16. — № 17.

190. Heimowska A., Morawska M., Bocho-Janiszewska A. Biodegradation of poly (ε-caprolactone) in natural water environments // Polish Journal of Chemical Technology. — 2017. — T. 19. — № 1. — C. 120-126.

191. Tampau A., González-Martínez C., Chiralt A. Release kinetics and antimicrobial properties of carvacrol encapsulated in electrospun poly-(ε-caprolactone) nanofibres. Application in starch multilayer films // Food Hydrocolloids. — 2018. — T. 79. — C. 158-169.

192. Singh S., Singh N., Isono N., Noda T. Relationship of Granule Size Distribution and Amylopectin Structure with Pasting, Thermal, and Retrogradation Properties in Wheat Starch // Journal of Agricultural and Food Chemistry. — 2010. — T. 58. — № 2. — C. 1180-1188.

193. Ramos M., Jiménez A., Peltzer M., Garrigós M.C. Characterization and antimicrobial activity studies of polypropylene films with carvacrol and thymol for active packaging // Journal of food engineering. — 2012. — T. 109. — № 3. — C. 513-519.

194. Ben Arfa A., Preziosi-Belloy L., Chalier P., Gontard N. Antimicrobial paper based on a soy protein isolate or modified starch coating including carvacrol and cinnamaldehyde // Journal of agricultural and food chemistry. — 2007. — T. 55. — № 6. — C. 2155-2162.

195. Tepe B., Sokmen M., Akpulat H.A., Daferera D., Polissiou M., Sokmen A. Antioxidative activity of the essential oils of Thymus sipyleus subsp. sipyleus var. sipyleus and Thymus sipyleus subsp. sipyleus var. rosulans // Journal of Food Engineering. — 2005. — T. 66. — № 4. — C. 447-454.

196. Gursul S., Karabulut I., Durmaz G. Antioxidant efficacy of thymol and carvacrol in microencapsulated walnut oil triacylglycerols // Food Chemistry. — 2019. — T. 278. — C. 805-810.

197. Evaluation of certain food additives and contaminants: fifty-seventh report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives : World Health Organization & Food and Agriculture Organization of the United Nations / рук. Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (JECFA), Nutrition and Food Safety (NFS), Standards & Scientific Advice on Food Nutrition (SSA). — Geneva, 2022. — 186 p.

198. EFSA Panel on Additives and Products or Substances used in Animal Feed (FEEDAP) Scientific Opinion on the safety and efficacy of phenol derivatives containing ring-alkyl, ring-alkoxy and side-chains with an oxygenated functional group (chemical group 25) when used as flavourings for all species // EFSA Journal. — 2012. — T. 10. — № 2. — C. 2573.

199. Kavoosi G., Dadfar S.M.M., Mohammadi Purfard A., Mehrabi R. Antioxidant and antibacterial properties of gelatin films incorporated with carvacrol // Journal of Food Safety. — 2013. — Т. 33. — № 4. — С. 423-432.

200. López-Mata M.A., Ruiz-Cruz S., Silva-Beltrán N.P., Ornelas-Paz J. de J., Zamudio-Flores P.B., Burruel-Ibarra S.E. Physicochemical, antimicrobial and antioxidant properties of chitosan films incorporated with carvacrol // Molecules. — 2013. — Т. 18. — № 11. — С. 13735-13753.

201. Avella M., Bonadies E., Martuscelli E., Rimedio R. European current standardization for plastic packaging recoverable through composting and biodegradation // Polymer testing. — 2001. — Т. 20. — № 5. — С. 517-521.

202. Singh R., Pandey J., Rutot D., Degée P., Dubois P. Biodegradation of poly (ε-caprolactone)/starch blends and composites in composting and culture environments: the effect of compatibilization on the inherent biodegradability of the host polymer // Carbohydrate Research. — 2003. — Т. 338. — № 17. — С. 1759-1769.

203. Du Y.-L., Cao Y., Lu F., Li F., Cao Y., Wang X.-L., Wang Y.-Z. Biodegradation behaviors of thermoplastic starch (TPS) and thermoplastic dialdehyde starch (TPDAS) under controlled composting conditions // Polymer Testing. — 2008. — Т. 27. — № 8. — С. 924-930.

204. Lim S.W., Jung I.K., Lee K.H., Jin B.S. Structure and properties of biodegradable gluten/aliphatic polyester blends // European polymer journal. — 1999. — Т. 35. — № 10. — С. 1875-1881.

205. Bastioli C., Cerutti A., Guanella I., Romano G., Tosin M. Physical state and biodegradation behavior of starch-polycaprolactone systems // Journal of environmental polymer degradation. — 1995. — Т. 3. — С. 81-95.

206. César M., Mariani P., Innocentini-Mei L., Cardoso E.J.B.N. Particle size and concentration of poly (ε-caprolactone) and adipate modified starch blend on mineralization in soils with differing textures // Polymer Testing. — 2009. — Т. 28. — № 7. — С. 680-687.

207. Rivard C., Adney W., Himmel M., Mitchell D., Vinzant T., Grohmann K., Moens L., Chum H. Effects of natural polymer acetylation on the anaerobic bioconversion to methane and carbon dioxide // Applied biochemistry and biotechnology. — 1992. — Т. 34. — С. 725-736.

208. Wani I.A., Sogi D.S., Wani A.A., Gill B.S., Shivhare U.S. Physico-chemical properties of starches from Indian kidney bean (Phaseolus vulgaris) cultivars // International journal of food science & technology. — 2010. — Т. 45. — № 10. — С. 2176-2185.

209. Richter M., Augustat S., Schierbaum F. Selected methods in starch chemistry // Stuttguart, Germany: Wissenshaftliche Verlagsgesellscahft mbH. — 1968. — С. 72-76.

210. Bradford M.M. A rapid and sensitive method for the quantitation of microgram quantities of protein utilizing the principle of protein-dye binding // Analytical biochemistry. — 1976. — Т. 72. — № 1-2. — С. 248-254.

211. Juliano B.O. A simplified assay for milled-rice amylose // Cereal Sci. Today. — 1971. — Т. 12. — С. 334-360.

212. Juliano B.O., Tuaño A., Monteroso D., Aoki N., Mestres C., Duldulao J., Bergonio K. Replacement of acetate with ammonium buffer to determine apparent amylose content of milled rice // Cereal Foods World. — 2012. — Т. 57. — № 1. — С. 14.

213. Kumoro A.C., Amalia R., Budiyati C.S., Retnowati D.S., Ratnawati R. Preparation and characterization of physicochemical properties of glacial acetic acid modified Gadung (Diocorea hispida Dennst) flours // Journal of food science and technology. — 2015. — Т. 52. — С. 6615-6622.

214. Wurzburg O.B. Modified starches: properties and uses. — 1986.

215. Bhandari P.N., Singhal R.S. Studies on the optimisation of preparation of succinate derivatives from corn and amaranth starches // Carbohydrate polymers. — 2002. — Т. 47. — № 3. — С. 277-283.

216. Balakrishnan P., Gopi S., MS S., Thomas S. UV resistant transparent bionanocomposite films based on potato starch/cellulose for sustainable packaging // Starch-Stärke. — 2018. — Т. 70. — № 1-2. — С. 1700139.

217. Wawro D., Kazimierczak J. Forming Conditions and Mechanical Properties of Potato Starch Films // Fibres & Textiles in Eastern Europe. — 2008.

218. Li J.-Y., Yeh A.-I. Relationships between thermal, rheological characteristics and swelling power for various starches // Journal of food engineering. — 2001. — Т. 50. — № 3. — С. 141-148.

219. Osundahunsi O.F., Fagbemi T.N., Kesselman E., Shimoni E. Comparison of the physicochemical properties and pasting characteristics of flour and starch from red and white sweet potato cultivars // Journal of agricultural and food chemistry. — 2003. — Т. 51. — № 8. — С. 2232-2236.

220. Ye J., Hu X., Luo S., Liu W., Chen J., Zeng Z., Liu C. Properties of starch after extrusion: A review // Starch-Stärke. — 2018. — Т. 70. — № 11-12. — С. 1700110.

221. Shakoor A., Azam K., Khan S., Ullah A. Toughening PLA composites with natural fibers and enR // SPE Automotive Composites Conference & Exhibition at Troy, Michigan, USA from 11th to 13th September. — 2012.

222. Baptista C., Azagury A., Shin H., Baker C.M., Ly E., Lee R., Mathiowitz E. The effect of temperature and pressure on polycaprolactone morphology // Polymer. — 2020. — Т. 191. — С. 122227.

223. Pelissari F.M., Andrade-Mahecha M.M., do Amaral Sobral P.J., Menegalli F.C. Comparative study on the properties of flour and starch films of plantain bananas (Musa paradisiaca) // Food Hydrocolloids. — 2013. — Т. 30. — № 2. — С. 681-690.

224. Alcázar-Alay S.C., Meireles M.A.A. Physicochemical properties, modifications and applications of starches from different botanical sources // Food Science and Technology. — 2015. — Т. 35. — С. 215-236.

225. Myllymäki O., Myllärinen P., Forssell P., Suortti T., Lähteenkorva K., Ahvenainen R., Poutanen K. Mechanical and permeability properties of biodegradable extruded starch/polycaprolactone films // Packaging Technology and Science: An International Journal. — 1998. — Т. 11. — № 6. — С. 265-274.

226. Mandal D.K., Bhunia H., Bajpai P.K., Chaudhari C.V., Dubey K.A., Varshney L., Kumar A. Preparation and characterization of polypropylene/polylactide blends and nanocomposites and their biodegradation study // Journal of Thermoplastic Composite Materials. — 2021. — Т. 34. — № 6. — С. 725-744.

227. Ospankulova G., Khassanov V., Kamanova S., Toimbayeva D., Saduakhasova S., Bulashev B., Aidarkhanova G., Yermekov Y., Murat L., Shaimenova B., Muratkhan M., Li W. Effect of infection of potato plants by Potato virus Y (PVY), Potato virus S (PVS), and Potato virus M (PVM) on content and physicochemical properties of tuber starch // Food Science and Nutrition. — 2023. — Т. 11. — № 7. — С. 4002-4009.

228. Ермеков Е., Оспанкулова Г.Х., Тоймбаева Д.Б., Садуахасова С.А., Айдарханова Г.С. ИССЛЕДОВАНИЯ МОРФОЛОГИИ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КРАХМАЛОВ РАЗЛИЧНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ КАК СЫРЬЯ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА БИОРАЗЛАГАЕМЫХ ПЛЕНОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ // Известия НАН РК. Серия химии и технологии. — 2021. — № 5-6. — С. 84-92.

229. Yermekov Y.Y., Toimbayeva D.B., Kamanova S.G., Murat L.A., Muratkhan M., Saduakhasova S.A., Aidarkhanova G.S., Ospankulova G.Kh. Investigation of the effect of acetylation on the physicochemical properties of grain starches // Bulletin of the Karaganda University "Biology medicine geography Series". — 2021. — Т. 104. — № 4. — С. 22-30.

230. Raina C., Singh S., Bawa A., Saxena D. Some characteristics of acetylated, cross-linked and dual modified Indian rice starches // European Food Research and Technology. — 2006. — Т. 223. — С. 561-570.

231. Ермеков Е.Е., Тоймбаева Д.Б., Каманова С.Г., Мурат Л., Мұратхан М., Айдарханова Г.С., Оспанкулова Г.Х. Исследование влияния ацетилирования на физико-химические свойства картофельного и пшеничного крахмалов // Вестник науки Казахского агротехнического университета им. С. Сейфуллина. — 2022. — Т. 2. — № 113. — С. 35-45.

232. Bartz J., Goebel J.T., Giovanaz M.A., da Rosa Zavareze E., Schirmer M.A., Dias A.R.G. Acetylation of barnyardgrass starch with acetic anhydride under iodine catalysis // Food chemistry. — 2015. — Т. 178. — С. 236-242.

233. Hong L.-F., Cheng L., Lee C.Y., Peh K. Characterisation of Physicochemical Properties of Propionylated Corn Starch and Its Application as Stabiliser // Food Technology and Biotechnology. — 2015. — Т. 53. — № 3. — С. 278-285.

234. Vanmarcke A., Leroy L., Stoclet G., Duchatel-Crépy L., Lefebvre J., Joly N., Gaucher V. Influence of fatty chain length and starch composition on structure

and properties of fully substituted fatty acid starch esters // Carbohydrate Polymers. — 2017. — Т. 164. — С. 249-257.
235. Zhang K., Cheng F., Zhang K., Hu J., Xu C., Lin Y., Zhou M., Zhu P. Synthesis of long-chain fatty acid starch esters in aqueous medium and its characterization // European Polymer Journal. — 2019.
236. Hadi N.A.A., Wiege B., Stabenau S., Marefati A., Rayner M. Comparison of Three Methods to Determine the Degree of Substitution of Quinoa and Rice Starch Acetates, Propionates, and Butyrates: Direct Stoichiometry, FTIR, and 1H-NMR // Foods. — 2020. — Т. 9.
237. Оспанкулова Г.Х., Мұратхан М., Ли В., Байкадамова А.М., Ермеков Е.Е. Математическое моделирование прочностных характеристик пищевых биоразлагаемых пленок на основе пшеничного крахмала и PCL // Вестник университета Шакарима. Технические науки. — 2025. — Т. 1. — № 17. — С. 187-194.
238. Arvanitoyannis I., Kolokuris I., Nakayama A., Aiba S. Preparation and study of novel biodegradable blends based on gelatinized starch and 1, 4-trans-polyisoprene (gutta percha) for food packaging or biomedical applications // Carbohydrate Polymers. — 1997. — Т. 34. — № 4. — С. 291-302.
239. Оспанкулова Г.Х., Мұратхан М., Ли В., Евлампиева Е.П., Ермеков Е.Е. Биоразложение и экотоксикологическая оценка пищевых пленок на основе поликапролактона и модифицированного крахмала // Вестник университета Шакарима. Технические науки. — 2025. — Т. 1. — № 17. — С. 217-224.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Подтверждающие документы

CERTIFICATE

This certificate is given by the Northwest Agricultural & Forestry University to confirm that Yernaz Yermekov have successfully completed an internship course titled "New biodegradable materials based on starch".

Internship took place from 07.05.2023 to 10.06.2023.

Center of International Cooperation and Service
College of Agronomy, NWAFU

Date of issue: 2023/06/10

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ РЕСПУБЛИКА КАЗАХСТАН

REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

ПАТЕНТ
PATENT

№ 7307

ПАЙДАЛЫ МОДЕЛЬГЕ / НА ПОЛЕЗНУЮ МОДЕЛЬ / FOR UTILITY MODEL

(21) 2021/1021.2

(22) 02.11.2021

(45) 29.07.2022

(54) Ацетилинденген крахмал алу тәсілі
Способ получения ацетилированного крахмала
Method for obtaining acetylated starch

(73) «Сәкен Сейфуллин атындағы Қазақ агротехникалық университеті» коммерциялық емес акционерлік қоғамы (KZ)
Некоммерческое акционерное общество «Казахский агротехнический университет имени Сакена Сейфуллина» (KZ)
Non-profit joint stock company «Kazakh Agrotechnical University named after Saken Seifullin» (KZ)

(72) Оспанкулова Гульназым Хамитовна (KZ)
Каманова Светлана Георгиевна (KZ)
Тойымбаева Дана Болатовна (KZ)
Ермеков Ерназ Ермекович (KZ)
Мурат Линара Азаматкызы (KZ)
Мұратхан Марат (KZ)

Ospankulova Gulnazym Khamitovna (KZ)
Kamanova Svetlana Georgievna (KZ)
Toiymbayeva Dana Bolatovna (KZ)
Yermekov Yernaz Yermekovich (KZ)
Murat Linara Azamatkyzy (KZ)
Мұратхан Марат (KZ)

ЭЦҚ қол қойылды — Е. Оспанов
Подписано ЭЦП — Е. Оспанов
Signed with EDS — Y. Ospanov

«Ұлттық зияткерлік меншік институты» РМК директоры
Директор РГП «Национальный институт интеллектуальной собственности»
Director of the «National Institute of Intellectual Property» RSE

Received: 10 October 2022 | Revised: 2 April 2023 | Accepted: 6 April 2023
DOI: 10.1002/fsn3.3386

ORIGINAL ARTICLE

Food Science & Nutrition | WILEY

Effect of infection of potato plants by Potato virus Y (PVY), Potato virus S (PVS), and Potato virus M (PVM) on content and physicochemical properties of tuber starch

Gulnazym Ospankulova[1] | Vadim Khassanov[2] | Svetlana Kamanova[1,3] | Dana Toimbayeva[1] | Saule Saduakhasova[1] | Berdibek Bulashev[1] | Gulnar Aidarkhanova[1] | Yernaz Yermekov[1] | Linara Murat[1] | Bakhyt Shaimenova[1] | Marat Muratkhan[1,4] | Wenhao Li[3]

[1]Department of Food Technology and Processing Products, Technical Faculty, Saken Seifullin Kazakh Agrotechnical University, Nur-Sultan, Kazakhstan
[2]Department of Biology, Plant Protection and Quarantine, Agronomic Faculty, Saken Seifullin Kazakh Agrotechnical University, Astana, Kazakhstan
[3]Engineering Research Center of Grain and Oil Functionalized Processing in Universities of Shaanxi Province, College of Food Science and Engineering, Northwest A&F, Yangling, China
[4]Department of Food Production Technology and Biotechnology, The Engineering–Technological Faculty, Shakarim University, Semey, Kazakhstan

Correspondence
Marat Muratkhan, Department of Food Technology and Processing Products, Technical Faculty, Saken Seifullin Kazakh Agrotechnical University, Zhenis Avenue, 62, Nur-Sultan 010000, Kazakhstan.
Email: marat@nwafu.edu.cn

Wenhao Li, Engineering Research Center of Grain and Oil Functionalized Processing in Universities of Shaanxi Province, College of Food Science and Engineering, Northwest A&F, Yangling, China.
Email: liwenhao@nwsuaf.edu.cn

Funding information
the Science Committee of the Ministry of Education and Science of the Republic of Kazakhstan, Grant/Award Number: AP08857439

Abstract
Potato virus Y (PVY), Potato virus S (PVS), and Potato virus M (PVM) infection of potato plants leads to decreased dry matter and starch content in tubers. Starch samples from potato tubers infected with PVY, PVS, and PVM had higher amylose content. Granules of starch isolated from potato tubers infected by PVS exhibit larger granules than starch granules isolated from tubers of healthy plants. In contrast, in the case of PVM and PVY infection, starch granules were significantly smaller in diameter. A decrease in the degree of crystallinity has been observed in all samples of starches obtained from the tubers of infected plants compared to starch isolated from tubers of healthy plants. A slight decrease in gelatinization temperature was noted for starch samples isolated from tubers infected by PVY and PVM, and a slight increase in gelatinization temperature for starch samples isolated from tubers infected by PVS compared to starch isolated from tubers of healthy plants. In all samples of starch obtained from tubers of infected plants, an increase in the value of gelatinization enthalpy was observed. Thus, it can be concluded that damage to potato plants by PVM and PVY leads to a significant decrease in the quality of starch in tubers. At the same time, infection by PVS had practically no considerable effect.

KEYWORDS
physicochemical properties, potato tubers, potato virus, starch

1 | INTRODUCTION

Among the plethora of diseases affecting potato plants that viral etiology is the most common and causes significant damage to seed and tuber production. According to numerous sources, there are 40–50 viruses that infect potato plants all over the world (Bashir et al., 2021; Kreuze et al., 2020; Loebenstein et al., 2001; Valkonen, 2007; Wang et al., 2011), of which the following are considered the main significant potato viruses: Potato leafroll virus, Luteovirus (PLRV), Potato virus A, Potyvirus (PVA), Potato virus Y, Potyvirus (PVY), Potato virus X, Potexvirus (PVX), Potato virus S, Carlavirus (PVS), and Potato virus M, Carlavirus (PVM) (Bai et al., 2007; Rogozina et al., 2019; Valkonen, 2015; Wang et al., 2011; Zhang et al., 2010).

Viral infection of potato plants affects both the yield and quality of potatoes (Kotzampigikis et al., 2008). Contemporary research suggests that the loss of yield associated with viral infection of potato plants varies from 10 to 80% (Awasthi & Verma, 2017; Bashir et al., 2021; Hao et al., 2007; Huang et al., 2009; Kumar et al., 2020; Kumar et al., 2019; Wang et al., 2011; Wang et al., 2005; Whitworth et al., 2006). Most damaging effects are observed in the plants infected by PLRV and PVY (Kotzampigikis et al., 2008; Weidemann, 1988). PLRV and PVY infection have a fast rate of spread by vectors such as aphids (Gray et al., 2010), which explains their highly damaging effect on potatoes causing severe and moderate symptoms in plants (leaf curl, wrinkle and stripe mosaics, and leaf mosaic curl) that, if plants are propagated vegetatively, will almost always infect the propagated plants through tubers. Losses in yields after a combined infection by viruses can be even more severe (Struik & Wiersema, 1999).

Viruses, being obligate parasites and affecting the metabolism of plants, cause a violation of physiological processes, resulting in a decrease not only in the productivity of plants but also affecting the biochemical composition of tubers. As a result, plants grown from previously infected seed tubers (secondary infection) usually produce tubers unsuitable for sale (Bashir et al., 2021).

Infection by plant viruses leads to biochemical and physiological changes in photosynthesis, CO_2 assimilation, and starch accumulation (Trethewey & Smith, 2000). It is noted that viruses usually suppress the accumulation of starch in the leaves of plants at an early stage of infection (Zhao et al., 2022). Infection of potato plants with PLRV, PVY, PVS, and PVM leads to a decrease in the starch content in tubers by 0.5%–9% compared to uninfected tubers (Blotskaya, 2000). It is noted that various viruses, for example, sweet potato leaf curl virus (SPLCV) and Tomato leaf curl New Delhi virus-potato (ToLCNDV-potato) lead to a significant decrease in the starch content in the sweet potato (Hou et al., 2020) and potato tubers (*Solanum tuberosum* L.) (Lal et al., 2021), respectively.

Potato starch possesses some unique physicochemical properties compared to starches from other sources (e.g., high phosphate content, lack of internal lipids, and proteins in the granules) (Burlingame et al., 2009; Romano et al., 2016). The properties of starch are affected by the ratio of amylose to amylopectin, granule size, phosphate content, and other parameters (Tang et al., 2002; Vasanthan et al., 1999). It is noted that among the effects of ToLCNDV-potato on the potato plant, it reduces the content of starch and amylose (Lal et al., 2021). However, there are no studies on the properties of starch obtained from potato tubers infected with PVY, PVS, and PVM. Therefore, this study will systematically reveal the structure and physicochemical properties of potato starch isolated from tubers infected by PVY, PVS, and PVM, and the obtained results of this study hope to provide a basis for potato cultivation and potato starch processing and utilization.

2 | MATERIALS AND METHODS

2.1 | Samples and material

Samples of Artemis potato tubers clones naturally infected with PVM, PVY, and PVS, as well as virus-free tuber clones, were provided by the Department of Biology, Plant Protection and Quarantine of S. Seifullin Kazakh Agrotechnical University. Potato tubers of the Artemis variety (originator – AGRICO U.A., Holland; second early maturity, average dry matter content 20.4%) were selected from Agrofirma Rodina LLP, Tselinograd district, Akmola region. After selection, 90 labeled tubers were germinated in the laboratory to obtain sprouts, which were tested by ELISA for the presence of viruses. To avoid reinfection with viruses, the tested monoinfected and virus-free germinated tubers of potato plants were grown in separate pots under isolated phytotron conditions. To confirm the presence or absence of virus infection in potato clones grown in the phytotron, their leaf samples were again checked by RT-PCR. The sample size of tuber samples for further research was 30 pcs.

2.2 | Diagnosis of potato viruses

2.2.1 | ELISA testing

The DAS ELISA was used according to the attached instructions using 96-well polystyrene tablets "Medpolymer." The ELISA results were considered using a vertical light flow spectrophotometer (StatFax 4200, USA) at a wavelength of 492 nm. When carrying out this variant of ELISA, Russian commercial diagnostic kits of ELISA to determine potato viruses (PVX, PVY, PVS, PVM, and PLRV) of the Russian Potato Research Centre named after A.G. Lorkh were used (Simakov et al., 2000).

2.2.2 | PCR detection

Potato clone samples by RT-PCR for the presence of potato viruses, PVY, PVS, PVM, PVX, and PLRV, with standard methods were studied (Dunaeva et al., 2011). Evaluation of potato samples

for virus carrying with classical RT-PCR in the plant biotechnology laboratory of the Department of Biology, Plant Protection and Quarantine of S. Seifullin Kazakh Agro Technical University was conducted. RNA from the NK-Agro kit samples was isolated (Agrodiagnostika, Russia). To analyze the content of pathogens of potato viruses, reagent kits for reverse transcription of RNA and PCR amplification of cDNA of phytopathogenic viruses were used (Forez format, manufactured by Agrodiagnostics LLC, Russia). PCR reaction was carried out on a Thermal Cycler T1000 Toughch (Bio-Rad, USA). When setting up RT-PCR, samples of the same mass and volume were examined.

2.3 | Starch isolation

Starch was extracted from fresh potato tubers by repeated washing with deionized water at room temperature, according to Richter et al. (1968).

2.4 | Dry matter and starch content

Dry matter (Thermo-ventilated oven at 105°C) and starch content were determined by the Evers polarimetric method.

2.5 | Microscopic observation

2.5.1 | Scanning electron microscopy

Scanning electron microscopy (SEM) micrographs were taken using a scanning electron microscope (JSM-6360LV, JEOL, Japan). A starch sample adhered to an SEM stub using double-sided adhesive conductive tape and coated with a thin layer of gold to make the sample conductive. The mounted sample was then placed on the SEM stage, and images were digitally captured at the accelerating voltage of 10 kV.

2.5.2 | Polarized light microscopy

The starch sample was suspended in a 1:1 glycerol solution (glycerol/H2O, V/V) and was observed using light microscopy (DMBA400, Motic China Group Co., Ltd, Guangzhou, China) with the polarized light filter at 40-time magnification.

2.6 | Particle size distribution

The particle size distribution was measured using a laser light-scattering particle size analyzer (Mastersizer 2000, Malvern Instruments Ltd., England). The starch was placed in water and analyzed automatically by laser diffraction.

2.7 | Chemical characterization of the starches

Amylose levels were determined using the Juliano (1971) method. The glucose formed is then estimated calorimetrically. From the total starch content, the amylopectin fraction is determined by difference. Replicate samples ($n = 4–6$) were analyzed.

Starch moisture contents were determined by drying weighed amounts of starch in predried aluminum dishes in an air oven at 103°C to reach constant weight (Roder et al., 2009). Protein contents of duplicate samples were estimated from total nitrogen measurements (N 6.25) determined by a micro-Kjeldahl method.

2.8 | Thermal properties

The thermodynamic properties of starches were determined using differential scanning calorimetry DSC 1/200 W (Mettler Toledo, USA). Samples of starch (approximately 10.0 mg dry weight) were weighed directly into an aluminum crucible (Mettler, ME-51119872), and distilled water was added in a 1:3 ratio. The crucible was sealed and equilibrated for 1 h before analysis. An empty hermetically sealed crucible was used as a reference. Then, the samples were heated from 30°C to 170°C at a rate of 10°C/min. As a result, the initial temperature (Tn), peak temperature (Tn), final temperature (Tk), and enthalpy (ΔH) were determined. The range was calculated by subtracting the initial temperature from the final temperature.

2.9 | X-ray diffraction (XRD)

Samples were analyzed using an X-ray diffractometer (D8, Bruker, Germany), equipped with a copper tube at 40 kV. The scanning range of the diffraction angle (2θ) was from 4° to 60° at a speed of 6°/min, with a step size of 0.02°. The degree of crystallinity is calculated by Jade software (Jade 5.0).

2.10 | Statistical analysis

All the experiments were the average of at least two replicates. The data were statistically analyzed using the SPSS 16.0 statistical package and expressed as mean value ± standard deviation. Statistical significance was established at $p < .05$.

3 | RESULTS AND DISCUSSION

3.1 | Diagnosis of potato viruses

In the first research stage, samples were taken from the potato tuber sprouts. To obtain healthy and monoinfected clones, a DAS-ELISA test was conducted to identify the PVY, PVX, PVS, PVM, and PLRV.

The ELISA testing results of 90 samples showed a positive reaction mainly on PVY and its complexes with other viruses (PVS, PVM, and PLRV). No PLRV and PVA were detected. Artemis sample No. 65 showed a positive reaction to PVM (0.217 OD compared with 0.023 OD of negative control), Artemis sample No. 34 on PVS (0.845 OD compared to 0.021 OD of negative control), samples Artemis No. 1 and Artemis No. 13 are 0.534 and 0.458 OD compared to 0.008 OD, respectively. The ELISA optical density of Artemis sample No. 65 was at the same level as other viruses' negative control.

To confirm the monoinfection and virus-free potato clones, the samples were tested by RT-PCR. Figure 1 shows the separation of PCR products of the studied potato samples infected with viruses: PVY, PVS, and PVM.

As a result of PCR, several monoinfected samples were identified and selected for further studies: PVM – Artemis No. 65 with a molecular weight of the PCR product of 160 bp (Figure 1a), PVS – Artemis No. 34 (278 bp) (Figure 1b) and two samples infected with PVY: Artemis No. 1 and Artemis No. 13 (Figure 1c). In addition, the Artemis No. 67 sample also confirmed the absence of viruses with PCR (Figure 1a–c).

3.2 | Chemical properties and morphological characteristics of starch

As noted before, researchers found a decrease in the starch content in the tubers of potatoes infected with the virus (Blotskaya, 2000; Hou et al., 2020; Lal et al., 2021; Zhao et al., 2022; Amelyushkina, 2018; Rusetsky, 2006). The dry matter of tubers and starch content decrease in tubers of potato plants infected by PVM, PVS, and PVY. For example, compared with the tubers of virus-free plants, the amount of starch in tubers infected by PVY decreased by 6.31%, PVM by 0.96%, and PVS by 0.04%. After this, starch samples are referred to by the name of the viruses that infect the plant, and starch isolated from tubers of healthy plants is referred to as virus free.

PVM, PVY, and PVS samples exhibit higher amylose content than the virus-free control sample; the highest amount of amylose (22.01%) was noted in PVY starch. According to Lal et al. (2021), ToLCNDV-potato infection caused changes to amylose content in starch, probably due to the effect of viruses on the biochemical and physiological process of starch accumulation in tubers, similar to the procedures described by Zhao et al., 2022.

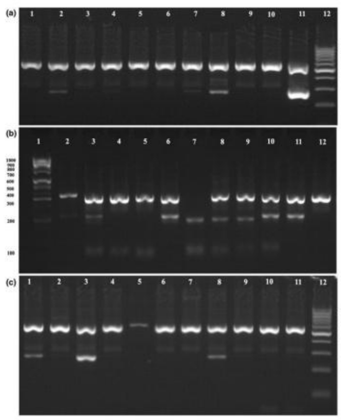


FIGURE 1 Electropherograms of potato sample PCR products, tested for PVM, PVS, and PVY in 1,5% agarose gel. (a) 1—Artemis No. 1; 2—Artemis No. 7; 3—Artemis No. 9; 4—Artemis No. 13; 5—Artemis No. 15; 6—Artemis No. 27; 7—Artemis No. 34; 8—Artemis No. 65; 9—Artemis No. 67; 10—Negative control; 11—Positive control; 12—Gene Ruler 100 bp DNA Ladder (Gene Ruler.). PCR product size—160 bp; (b) 1—Gene Ruler; 2—Artemis No. 1; 3—Artemis No. 3; 4—Artemis No. 13; 5—Artemis No. 65; 6—Artemis No. 14; 7—Artemis No. 20; 8—Artemis No. 23; 9—Artemis No. 28; 10—Artemis No. 34; 11—Positive control; 12—Negative control. PCR product size—278 bp; (c) 1—Positive control; 2—Negative control 3—Artemis No. 1; 4—Artemis No. 3; 5—Artemis No. 6; 4—Artemis No. 7; 5—Artemis No. 8; 6—Artemis No. 9; 7—Artemis No. 12; 8—Artemis No.13; 9—Artemis No. 34; 10—Artemis No. 65; 11—Artemis No. 67; 12—Gene Ruler. PCR product size—241 bp. Internal control, size—560 b.p.

Ash content in all samples correlates with the phosphate content. PVY and PVM increased ash content and phosphates in starch, while PVS slightly reduced it compared with the virus-free sample.

Morphological studies of potato starch samples are presented in Table 1 and Figure 2, and there is a difference in the size of granules with a spherical–oval shape. Table 1 shows the change in the size of potato starch granules depending on the infection of tubers with various viruses. The average diameter of virus-free samples' starch granules was 45.22 μm. Starch isolated from PVS-infected potato tubers had larger granules (46.47 μm) than the virus-free sample. In comparison, PVM and PVY samples were significantly smaller in diameter, 40.41 μm and 39.97 μm, respectively.

Even though the variety of sizes and shapes of starch grains is of various origins, the internal organization of these grains in starch is practically the same. Starch macromolecules are ordered in amorphous and semicrystalline parts (Jenkins & Donald, 1995).

Double helixes are perpendicular to the growth rings and closer to the surface of the starch grains than the center. The circular orientation is due to the birefringence structure, which can be fixed using crossed polarizers. All granules exhibit a polarizing cross.

3.3 | X-ray crystallization of native and infected starches

X-ray diffraction patterns of starch isolated from clones of Artemis potato tubers naturally infected with PVM, PVY, and PVS and starch clones of virus-free tubers are shown in Figure 3. The studied starch samples present a typical B-type crystal structure, i.e., diffraction peaks at diffraction angles of 15°, 17°, 20°, and 23° (2θ), respectively (Figure 3), indicating that these viruses did not significantly change the starch crystallization pattern.

The degree of crystallinity of starch granules ranges from 37.22% to 38.46%. Although the data obtained in this work are within the range of values reported for potato starch by other authors, literature values for starch crystallinity vary from 15% to 45% (Alvani et al., 2011). Data received during the investigation of starches obtained from tubers infected by viruses show a decrease in crystallinity in all cases (37.22%–38.10%) compared to virus free (38.46%).

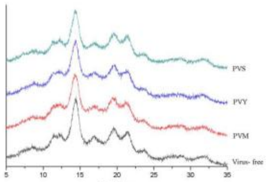


FIGURE 3 XRD pattern of potato tubers infected viruses PVM, PVY, PVS, and its starch granules.

TABLE. 1 Chemical properties of «Artemis» variety potato tubers infected viruses PVM, PVY, and PVS and its starch granules.

Sample	Dry matter tuber (% FW)	Starch tuber (% DM)	Amylose (%)	Starch ash (%)	Phosphates starch (%)	Starch diameter (μm)
Virus free	25.40 ± 0.33	70.79 ± 0.31	18.87 ± 1.43	0.51 ± 0.01	$0.0672 \pm 0.004^{c,d}$	45.22 ± 0.06^{e}
PVM	25.20 ± 0.05	70.11 ± 0.14	20.97 ± 1.73	0.63 ± 0.02	0.0744 ± 0.001^{a}	40.41 ± 0.03^{f}
PVY	24.26 ± 0.17	66.32 ± 0.48	22.01 ± 1.06	0.65 ± 0.04	$0.0781 \pm 0.001^{b,c}$	39.97 ± 0.07^{b}
PVS	25.31 ± 0.08	70.76 ± 0.86	19.50 ± 1.56	0.49 ± 0.01	0.0638 ± 0.003^{e}	46.47 ± 0.02^{d}

Note: Values are means ± SD. Values with different superscripts within a column are significantly different ($p < .05$).

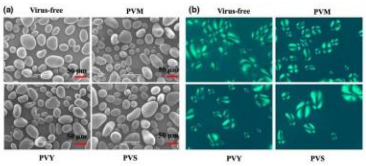


FIGURE 2 SEM (a) and PLM (b) of potato starch granule after virus-free and infestation with PVM, PVY, and PVS viruses.

TABLE. 2 XRD properties and thermal properties of «Artemis» variety potato tubers infected viruses PVM, PVY, and PVS and its starch granules.

Sample	XRD properties				Thermal properties			
	Diffraction angle intensity			Crystallinity	To (°C)	Tp (°C)	Tc (°C)	ΔH (J/g)
Virus free	1204	349.4	406.6	38.46%	66.23	69.38	73.98	5.44
PVM	1135	350	285	38.10%	65.75	69.07	73.99	5.68
PVY	1164	374	343	37.22%	65.06	68.28	73.53	8.17
PVS	1204	370	404	37.51%	66.34	69.27	74.05	7.36

Note: Values are means ± SD. Values with different superscripts within a column are significantly different ($p < .05$).

3.4 | Differential scanning calorimetry

The thermal characteristics of native potato starches determined by the differential scanning calorimetry (DSC) are shown in Table 2. A summary of DSC results for the starches is presented in Table 2, which offers the values for gelatinization onset (To), peak (Tp), and conclusion (Tc) temperatures as well as gelatinization enthalpies (ΔH). To, Tp, and Tc of native virus-free starch samples were 66.23, 69.38, and 73.98°C, respectively. PVM and PVY samples were observed to have an insignificant decrease in to, while the PVS sample had a slight increase compared to the virus-free sample. The apparent reduction in gelatinization temperatures can be explained by the destruction of amylopectin chains and a decrease in overall crystallinity (Zhou et al., 2020). It is possible that the influence of PVM and PVY on the metabolic process of potato plants affected the crystal structure of starch granules, partially destroying them, and thereby enhancing granules' ability to swell. In addition, an increase in gelatinization enthalpy in starches isolated from virally infected tubers is observed (ΔH). ΔH increased from 5.44 J/g (virus-free) to 8.17 J/g (PVY). This points to the conclusion that more energy is needed to gelatinize them.

4 | CONCLUSIONS

Infection of potato plants by PVM, PVY, and PVS leads to a decrease in the dry matter and starch content in tubers. Starch samples from potato tubers infected with PVM, PVY, and PVS had higher amylose content. Granules of starch isolated from potato tubers infected by PVS exhibit larger granules than starch granules isolated from tubers of healthy plants. In contrast, in the case of PVM and PVY infection, starch granules were significantly smaller in diameter. All starch samples had B-type crystalline structure typical of potato starches, a decrease in the degree of crystallinity has been observed in all samples of starches obtained from the tubers of infected plants compared to starch isolated from virus-free samples. A slight decrease in gelatinization temperature was noted for starch samples isolated from tubers infected by potato viruses PVM and PVY, and a slight increase in gelatinization temperature for starch samples isolated from tubers infected by PVS compared to starch isolated from tubers of healthy plants. In all samples of starch obtained from tubers of infected plants, an increase in the value of gelatinization enthalpy is observed. Thus, it can be concluded that damage to potato plants by PVY and PVM leads to a significant decrease in the quality of starch in tubers. At the same time, infection by PVS had practically no considerable effect.

AUTHOR CONTRIBUTIONS

Gulnazym Ospankulova: Formal analysis (equal); funding acquisition (equal); project administration (equal); resources (equal); supervision (equal); writing – original draft (equal). **Vadim Khassanov:** Investigation (equal). **Svetlana Kamanova:** Formal analysis (equal). **Dana Toimbayeva:** Methodology (equal). **Saule Saduakhasova:** Conceptualization (equal). **Berdibek Bulashev:** Data curation (equal). **Gulnar Aidarkhanova:** Validation (equal). **Yernaz Yermekov:** Software (equal). **Linara Murat:** Data curation (equal). **Bakhyt Shaimenova:** Methodology (equal). **Marat Muratkhan:** Data curation (equal); formal analysis (equal); software (equal).

ACKNOWLEDGMENTS

The research team offers their deepest and most sincere gratitude to the College of Food Science of the Northwestern University of Agriculture and Forestry, Yangling, the Peoples Republic of China, for providing its laboratories and expertise during the actual research work and preparation of this article.

FUNDING INFORMATION

This research was funded by the Science Committee of the Ministry of Education and Science of the Republic of Kazakhstan, grant number AP08857439.

CONFLICT OF INTEREST STATEMENT

The authors declare that they do not have any conflict of interest.

DATA AVAILABILITY STATEMENT

The data supporting this study are available on request from the corresponding author.

ETHICAL APPROVAL

This study does not involve any human or animal testing.

INFORMED CONSENT

Written informed consent was obtained from all study participants.

ORCID

Gulnazym Ospankulova https://orcid.org/0000-0002-6043-4658
Vadim Khassanov https://orcid.org/0000-0002-9054-5551
Svetlana Kamanova https://orcid.org/0000-0001-9534-2721
Dana Toimbayeva https://orcid.org/0000-0001-9595-0559
Saule Saduakhasova https://orcid.org/0000-0002-9483-5732
Berdibek Bulashev https://orcid.org/0000-0003-1831-3315
Gulnar Aidarkhanova https://orcid.org/0000-0002-5108-8036
Yernaz Yermekov https://orcid.org/0000-0003-1441-9796
Linara Murat https://orcid.org/0000-0001-5684-0621
Bakhyt Shaimenova https://orcid.org/0000-0001-5472-036X
Marat Muratkhan https://orcid.org/0000-0002-7248-1531
Wenhao Li https://orcid.org/0000-0003-1631-7697

REFERENCES

Alvani, K., Qi, X., Tester, R. F., & Snape, C. E. (2011). Physico-chemical properties of potato starches. *Food Chemistry*, *125*(3), 958–965.

Amelyushkina, T. A. (2018). Varietal provision of the potato growing in the Kaluga oblast'. *Agrarnaya Rossiya*, *10*, 23–27.

Awasthi, L. P., & Verma, H. N. (2017). Current status of viral diseases of potato and their ecofriendly management-A critical review. *Virology Research Reviews*, *1*(4), 1–16.

Bai, Y. J., Wen, J. Z., Yang, M. X., Yu, D. C., Gao, Y. L., Fan, G. Q., Wang, W. Z., & Huang, Y. H. (2007). Comparison of incidence of major potato viruses in southwest and northeast potato-producing regions in China. *Journal of Northeast Agricultural University*, *38*, 733–736.

Bashir, I., Nicolao, R., & Heiden, G. (2021). Wild potatoes: A genetic reservoir for potato breeding. In M. K. Rai, R. K. Kalia, R. Singh, R. Sharma, & A. K. Dhawan (Eds.), *Wild germplasm for genetic improvement in crop plants* (pp. 215–240). Academic Press.

Blotskaya, Z. V. (2000). *Viral, viroid and phytoplasma. s diseases of potato* (pp. 11–12). *Tekhnologia*.

Burlingame, B., Mouillé, B., & Charrondiere, R. (2009). Nutrients, bioactive non-nutrients and anti-nutrients in potatoes. *Journal of Food Composition and Analysis*, *22*(6), 494–502.

Dunaeva, S. E., Pendinen, G. I., Antonova, O. Y., Shvachko, N. A., Volkova, N. N., & Gavrilenko, T. A. (2011). *Sokhranenie vegetativno razmnozhaemykh kul'tur v in vitro i kriokollektsiyakh*. Metodicheskie ukazaniya.

Gray, S., De Boer, S., Lorenzen, J., Karasev, A., Whitworth, J., Nolte, P., Singh, R., Boucher, A., & Xu, H. (2010). Potato virus Y: an evolving concern for potato crops in the United States and Canada. *Plant Disease*, *94*(12), 1384–1397.

Hao, A. Y., Zhang, J. J., & Shen, J. P. (2007). Types of potato viruses and their control. *Inner Mongolia Agricultural Science and Technology*, *2*, 62–63.

Hou, F. Y., Xie, B. T., Qin, Z., Li, A. X., Dong, S. X., Zhang, H. Y., Duan, W. X., Zhang, L. M., & Wang, Q. M. (2020). Sweetpotato leaf curl virus decreased storage root yield and quality of edible sweetpotato in China. *Agronomy Journal*, *112*(5), 3948–3962.

Huang, P., Yan, Q., & Ding, Y. (2009). Occurrence and control of potato virus S in Guizhou. *Guizhou Agricultural Sciences*, *8*, 88–89.

Jenkins, P. J., & Donald, A. M. (1995). The influence of amylose on starch granule structure. *International Journal of Biological Macromolecules*, *17*(6), 315–321.

Juliano, B. O. (1971). A simplified assay for milled-rice amylose. *Journal of Cereal Science*, *12*, 334–360.

Kotzampigikis, A., Hristova, D., & Tosheva-Terzieva, E. (2008). Distribution of potato leafroll virus (PLRV) and potato virus Y–(PVYN) in a field experiment. *Bulgarian Journal of Agricultural Science*, *14*(1), 56–67.

Kreuze, J. F., Souza-Dias, J. A. C., Jeevalatha, A., Figueira, A. R., Valkonen, J. P. T., & Jones, R. A. C. (2020). Viral diseases in potato. In H. Campos, & O. Ortiz (Eds.), *The potato crop: its agricultural, nutritional and social contribution to humankind* (pp. 389–430). Springer.

Kumar, R., Kaundal, P., Arjunan, J., Sharma, S., & Chakrabarti, S. K. (2020). Development of a visual detection method for Potato virus S by reverse transcription loop-mediated isothermal amplification. *3 Biotech*, *10*, 1–8.

Kumar, R., Tiwari, R. K., Jeevalatha, A., Kaundal, P., Sharma, S., & Chakrabarti, S. K. (2019). Potato viruses and their diagnostic techniques: An overview. *Journal of Pharmacognosy and Phytochemistry*, *8*(6), 1932–1944.

Lal, M. K., Tiwari, R. K., Kumar, R., Naga, K. C., Kumar, A., Singh, B., Raigond, P., Dutt, S., Chourasia, K. N., Kumar, D., Parmar, V., & Changan, S. S. (2021). Effect of potato apical leaf curl disease on glycemic index and resistant starch of potato (*Solanum tuberosum* L.) tubers. *Food Chemistry*, *359*, 129939.

Loebenstein, G., Berger, P. H., & Brunt, A. A. (Eds.). (2001). *Virus and virus-like diseases of potatoes and production of seed-potatoes*. Springer Science & Business Media.

Richter, M., Augustat, S., & Schierbaum, F. (1968). *Ausgewählte Methoden der Stärkechemie: Isolierung, Charakterisierung und Analytik von Stärkepolysacchariden*. Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft.

Roder, N., Gerard, C., Verel, A., Bogracheva, T. Y., Hedley, C. L., Ellis, P. R., & Butterworth, P. J. (2009). Factors affecting the action of α-amylase on wheat starch: Effects of water availability. An enzymic and structural study. *Food Chemistry*, *113*(2), 471–478.

Rogozina, E. V., Teren't'eva, E. V., Potokina, E. K., Yurkina, E. N., Nikulin, A. V., & Alekseev Ya, I. (2019). Multiplex PCR-based identification of potato genotypes as donors in breeding for resistance to diseases and pests. *Agricultural Biology [Sel'skokhozyaistvennaya biologiya]*, *54*(1), 19–30.

Romano, A., Mackie, A., Farina, F., Aponte, M., Sarghini, F., & Masi, P. (2016). Characterisation, in vitro digestibility and expected glycemic index of commercial starches as uncooked ingredients. *Journal of Food Science and Technology*, *53*, 4126–4134.

Rusetsky, N. V. (2006). Dependence of the manifestation of economic characteristics of potatoes on viral infection. *IZV National Academy sciences of Belarus ser agrarian sciences*, *5*, 146–148.

Simakov, E. A., Uskov, A. I., & Varitsev Yu, A. (2000). *New technologies of production of the original improved material in the elite seed farming of potatoes*. Moscow.

Struik, P. C., & Wiersema, S. G. (1999). *Seed potato technology*. Wageningen Academic Publishers.

Tang, H., Watanabe, K., & Mitsunaga, T. (2002). Structure and functionality of large, medium and small granule starches in normal and waxy barley endosperms. *Carbohydrate Polymers*, *49*(2), 217–224.

Trethewey, R. N., & Smith, A. M. (2000). Starch metabolism in leaves. In R. C. Leegood, T. D. Sharkey, & S. von Caemmerer (Eds.), *Photosynthesis: physiology and metabolism* (pp. 205–231). Springer Netherlands.

Valkonen, J. P. T. (2007). Viruses: economical losses and biotechnological potential. In M. R. Davey (Ed.), *Potato biology and biotechnology* (pp. 619–641). Elsevier Science BV.

Valkonen, J. P. (2015). Elucidation of virus-host interactions to enhance resistance breeding for control of virus diseases in potato. *Breeding Science*, *65*(1), 69–76.

Vasanthan, T., Bergthaller, W., Driedger, D., Yeung, J., & Sporns, P. (1999). Starch from Alberta potatoes: wet-isolation and some physicochemical properties. *Food Research International*, *32*(5), 355–365.

Wang, B., Ma, Y., Zhang, Z., Wu, Z., Wu, Y., Wang, Q., & Li, M. (2011). Potato viruses in China. *Crop Protection*, *30*(9), 1117–1123.

Wang, X. M., Jing, L. P., & Yi, H. (2005). Advances in breeding of potato virus-resistant cultivars. *Chin Potato J*, *19*, 285–289.

Weidemann, H. L. (1988). Importance and control of potato virus YN (PVY N) in seed potato production. *Potato Research*, *31*, 85–94.

Whitworth, J. L., Nolte, P., McIntosh, C., & Davidson, R. (2006). Effect of Potato virus Y on yield of three potato cultivars grown under different nitrogen levels. *Plant Disease*, *90*(1), 73–76.

Zhang, W., Bai, Y. Q., Gao, Y. L., Sheng, Y., Fan, G. Q., Gen, H. W., & Meng, X. X. (2010). A survey on occurrence frequencies of potato viruses in major potato-producing provinces in China. *Heilongjiang Agricultural Science*, *4*, 71–73.

Zhao, W., Wang, L., Liu, M., Zhang, D., Andika, I. B., Zhu, Y., & Sun, L. (2022). A reduced starch level in plants at early stages of infection by viruses can be considered a broad-range indicator of virus presence. *Viruses*, *14*(6), 1176.

Zhou, X., Ye, X., He, J., Wang, R., & Jin, Z. (2020). Effects of electron beam irradiation on the properties of waxy maize starch and its films. *International Journal of Biological Macromolecules*, *151*, 239–246.

How to cite this article: Ospankulova, G., Khassanov, V., Kamanova, S., Toimbayeva, D., Saduakhasova, S., Bulashev, B., Aidarkhanova, G., Yermekov, Y., Murat, L., Shaimenova, B., Muratkhan, M., & Li, W. (2023). Effect of infection of potato plants by Potato virus Y (PVY), Potato virus S (PVS), and Potato virus M (PVM) on content and physicochemical properties of tuber starch. *Food Science & Nutrition*, *11*, 4002–4009. https://doi.org/10.1002/fsn3.3386 https://doi.org/10.53360/2788-7995-2025-1(17)-24

МРНТИ: 65.01.90; 65.39.33

Г.Х. Оспанкулова[1], М. Мұратхан[2], В. Ли[3], А.М. Байкадамова[2], Е.Е. Ермеков[1]*
[1]Казахский агротехнический исследовательский университет имени С. Сейфуллина,
010000, Республика Казахстан, г. Астана, Женис, 62
[2]Университет имени Шакарима города Семей,
071412, Республика Казахстан, г. Семей, ул. Глинки, 20 А
[3]Северозападный университет сельского и лесного хозяйства
050040, Китайская Народная Республика, г. Янлин, пр. Тайчен, 3
*e-mail: yernazyermekov@outlook.com

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЧНОСТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПИЩЕВЫХ БИОРАЗЛАГАЕМЫХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ ПШЕНИЧНОГО КРАХМАЛА И PCL

Аннотация: *Рост экологической осознанности и ужесточение регуляторных требований (например, директив ООН по устойчивому развитию) стимулируют переход от традиционных пластиков к биоразлагаемым аналогам. В пищевой промышленности такие материалы особенно востребованы для производства упаковочных пленок, которые должны сочетать функциональность, безопасность и способность к деградации в природных условиях Современные тенденции в области разработки биоразлагаемой упаковки ориентированы на создание экологически безопасных материалов с высокой функциональностью и экономической эффективностью. Особый интерес представляют смеси поликапролактона (PCL) и крахмала, которые способны сочетать биоразлагаемость с необходимыми механическими и барьерными свойствами. В данной работе исследуется влияние состава крахмал-PCL-композитов на их механические характеристики, а также предложена математическая модель для прогнозирования прочности пленок на основе различных параметров состава. Экспериментальные исследования включали приготовление гранул и пленок с использованием экструзии и последующее определение прочностных характеристик. Применение математического моделирования позволило выявить оптимальные составы пленок, обеспечивающие требуемый баланс прочности, гибкости и биоразлагаемости. Полученные результаты подтверждают перспективность использования смесей PCL и крахмала в качестве альтернативы традиционным пластиковым упаковочным материалам, а разработанная модель может быть полезна для дальнейшего совершенствования технологий производства биоразлагаемых пленок.*

Ключевые слова: *биоразлагаемая упаковка, поликапролактон, крахмал, композитные пленки, механические свойства, математическое моделирование.*

Введение

Современные исследования в области биоразлагаемой упаковки фокусируются на разработке материалов, сочетающих экологичность, функциональность и экономическую целесообразность. Основное внимание уделяется полисахаридам (крахмал, целлюлоза, хитозан, альгинат), которые модифицируются химически, физически либо добавлением наночастиц или природными добавками для улучшения барьерных и механических свойств [1-4]. Особую значимость имеют крахмалы, благодаря их доступности, полной биоразлагаемости и способности формировать плёнки с заданными свойствами. Например, композиты содержашие крахмал демонстрируют снижение влагопоглощения и повышение прочности, что делает их перспективными для упаковки пищевых продуктов [1, 5]. Полиэфиры, такие как полилактид (PLA), полигидроксиалканоаты (PHA) и поликапролактон (PCL), активно исследуются благодаря их биоразлагаемости. PCL, в частности, отличается высокой эластичностью и медленной деградацией, что расширяет его применение в упаковке [6, 7].

Рост экологической осознанности и ужесточение регуляторных требований (например, директив ООН по устойчивому развитию) стимулируют переход от традиционных пластиков к биоразлагаемым аналогам. В пищевой промышленности такие материалы особенно востребованы для производства упаковочных пленок, которые должны сочетать функциональность, безопасность и способность к деградации в природных условиях [8-11].

Среди ключевых биоразлагаемых полимеров выделяются поликапролактон (PCL), полилактид (PLA), полигидроксибутират (PHB) и крахмалосодержащие композиты [12-16].

PCL – синтетический полиэфир, получаемый путем полимеризации ε-капролактона. Он отличается высокой эластичностью, низкой температурой плавления (60°C) и медленной скоростью разложения (2-4 года) [17]. Благодаря гибкости PCL часто комбинируют с хрупкими полимерами, такими как PLA, для улучшения механических свойств пленок. Исследования показывают, что пленки на основе PCL обеспечивают хорошую барьерную защиту от влаги, но ограничены в термостойкости [18]. В пищевой упаковке PCL используют в композитах для производства биоразлагаемых пакетов и покрытий [19].

Один из первых всплесков интереса к PCL произошел, когда было обнаружено, что материалы PCL могут быть полностью разложены бактериальными и грибковыми ферментами, что делает его особенно интересным при применении биоразлагаемых материалов. Помимо ожидаемой деградации эстеразами, имеется много доказательств того, что PCL подвержен ферментативной деградации липазами [20]. Однако цена PCL слишком высока для использования в качестве обычного пластика. Многие исследователи ожидают что, PCL/крахмал может понизить стоимость биопластика [21, 22]. Одна из основных проблем, количественное содержание крахмала в общем композите ниже 40 мас. %, все еще присутствует. Чтобы получить термопластичные биоразлагаемые пластмассы с низкой ценой, Sun и др. исследователи сначала изготовили этерифицированный крахмал с высоким DS на основе стеарилхлорида и нативного крахмала. Затем биопластик был приготовлен смешиванием в расплаве этерифицированного крахмала (80 мас. %) и PCL (20%). Во время смешивания в расплаве было обнаружено, что момент силы смеси PCL/этерифицированный крахмал был значительно ниже, чем у PCL/нативный крахмал без какого-либо пластификатора, и дополнительно уменьшался с увеличением DS. Композиты PCL/этерифицированный крахмал проявляли более высокую упругость при растяжении чем композиты PCL/нативный крахмал [23].

В исследованиях [23, 24] биоразлагаемые полиэфиры, такие как поли-капролактон (PCL), были функционализированы полярными группами, такими как эпоксид или ангидрид, способные положительно взаимодействовать с гидроксильными группами цепей крахмала, оказывая положительное влияние на совместимость полимера. Эти соединения, таким образом, действуют как связывающие агенты между обоими материалами, улучшая их совместимость из-за их амфифильной природы [25].

Дополнительные исследования смесей крахмала и поли(ε-капролактона) (PCL) необходимы для оптимизации их свойств и расширения их применения в упаковочной промышленности. Создание композитных пленок на основе этих материалов позволит объединить биоразлагаемость и механическую прочность, что особенно важно для разработки устойчивых альтернатив традиционным пластиковым упаковкам. Важным направлением исследований является не только экспериментальное изучение структурных и физико-механических характеристик данных материалов, но и разработка математических моделей, которые смогут предсказать их поведение при различных условиях эксплуатации. Такие модели позволят анализировать влияние состава, молекулярной массы компонентов, степени кристалличности и процессов модификации на механические и барьерные свойства получаемых пленок, что существенно ускорит процесс создания новых, более эффективных биоразлагаемых упаковочных материалов.

Методы исследования

Приготовление биоразлагаемых гранул и пленки, оптимизация состава

Планирование эксперимента и построения модели математического прогнозирования прочностных характеристик основана на полном факторном эксперименте (ПФЭ) 3^3, что соответствует трем факторам, каждый из которых варьируется на трех уровнях. Выбор данной методики обоснован необходимостью количественной оценки влияния состава смеси на прочность на разрыв (MPa), что требует системного подхода к изменению независимых переменных и их математическому моделированию. Фактор x – содержание пшеничного А крахмала (%), фактор Y – содержание глицерина (%), фактор Z – содержание карбоната кальция ($CaCO_3$, %) исследуется влияние этих трех факторов на выходную переменную – прочность на разрыв (MPa). Матрица эксперимента и трехфакторны план един для композиции с обоими типами крахмалов.

Экструзия крахмала состоит из трех этапов, желатинизации, плавления и По данным научно-технической литературы температурный профиль получения пленки из чистого поликапролактона на фазе формирования рукава должны быть не выше 100°С, таковой же она является для получения пленок на основе смеси поликапролактана и термопластичного крахмала [22]. В наших исследованиях температурными режимами экструзии избраны 70 °С /90 °С /100 °С /70 °С /60 °С, на основании температуры плавления основного сополимера PCL, для вытягивания начального рукава использовали полиэтилен постепенно замещая пеллеты LDPE опытными гранулами

Изучение деформационно-прочностных свойств пленок проводили по ГОСТ 11262-2017 Пластмассы. Метод испытания на растяжение.

Определение оптимальных составов получения гранул и пленки проводили вкупе с определением механических свойств получаемых пленок, так как именно механические свойства пленок играют ключевую роль в экономической и практической жизнеспособности гранул, а также пленок, полученных на их основе.

Для изучения влияния состава смеси на прочность использован трехфакторный план эксперимента (3^3-план). Факторы и уровни их варьирования с кодированными значениями представлены в таблице 1. Фактор x – содержание пшеничного А или В крахмала (%); y – содержание глицерина (%); z – содержание карбоната кальция ($CaCO_3$, %) исследуется влияние этих трех факторов на выходную переменную – прочность на разрыв (MPa). Матрица эксперимента едина для композиции с обоими типами крахмалов

Таблица 1 – Факторы и уровни их варьирования

Факторы		Уровни вариации			Интервал вариации
Критерий	Кодировка	-1	0	+1	
Крахмал, %	X	20	40	60	20
Глицерин,%	Y	5	10	15	5
Карбонат кальция, %	Z	2	3,5	5	1,5

Полученные гранулы и пленки представлены на рисунках 1, 2.

Рисунок 1 – Гранулы полученные из ацетилированного А (слева) и В крахмала (справа)

Рисунок 2 – Выдувание пленки в пленочном экструдере

Результаты исследований

В таблице 2 приведена матрица эксперимента со всеми возможными сочетаниями факторов трехфакторного плана эксперимента в кодированном и натуральном значении и измеренными значениями прочности на разрыв по экспериментам с пшеничным крахмалом А.

Таблица 2 – Опытные составы композиционных смесей с пшеничным В крахмалом используемых для математического моделирования прочностно деформационых свойств в зависимости от состава смесей

№	Кодированные значения			Натуральные значения			Прочность на разрыв, MPa эмпирические данные
	x	y	z	Пшеничный В крахмал, %	Глицерин, %	$CaCO_3$,%	
1	1	1	1	60	15	5	28,5000±0,12
2	0	1	1	40	15	5	32,3000±0,10
3	-1	1	1	20	15	5	34,4000±0,14
4	1	0	1	60	10	5	25,0000±0,21
5	0	0	1	40	10	5	28,9500±0,12
6	-1	0	1	20	10	5	35,2000±0,33
7	1	-1	1	60	5	5	20,5000±0,34
8	0	-1	1	40	5	5	26,4500±0,68
9	-1	-1	1	20	5	5	32,7000±0,54
10	1	1	0	60	15	3,5	14,2500±0,11
11	0	1	0	40	15	3,5	18,2000±0,09
12	-1	1	0	20	15	3,5	24,4500±0,04
13	1	0	0	60	10	3,5	12,7500±0,15
14	0	0	0	40	10	3,5	16,7000±0,17
15	-1	0	0	20	10	3,5	22,9500±0,35
16	1	-1	0	60	5	3,5	10,2500±0,44
17	0	-1	0	40	5	3,5	14,2000±0,34
18	-1	-1	0	20	5	3,5	20,4500±0,06
19	1	1	-1	60	15	2	1,5000±0,09
20	0	1	-1	40	15	2	5,4500±0,15
21	-1	1	-1	20	15	2	11,7000±0,28
22	1	0	-1	60	10	2	1,2000±0,08
23	0	0	-1	40	10	2	3,9500±0,07
24	-1	0	-1	20	10	2	2,0000±0,10
25	1	-1	-1	60	5	2	2,2100±0,12
26	0	-1	-1	40	5	2	1,4500±0,15
27	*-1*	*-1*	*-1*	*20*	*5*	*2*	*0,8800±0,03*

$p < 0,05$; Среднее значение ± SD (n = 3).

Модель множественной линейной регрессии предсказывает зависимую переменную прочность на разрыв (MPa) на основе трех независимых переменных: содержание В-крахмала (%), содержание глицерина (%) и содержание $CaCO_3$ (%). Уравнение регрессии представлено в формуле 1.

$$\text{Прочность на разрыв} = 10{,}687e^{i\pi} + (-0{,}190 * x) + (0.463 * y) + (8{,}654 * z) \qquad (1)$$

Где: e – число Эйлера; i – мнимая единица; π – Пи; x – содержание В крахмала; y – содержание глицерина; z – содержание $CaCO_3$

Модель построена на 27 наблюдениях. Коэффициент детерминации $R^2 = 0.968$, что означает, что 96.8% изменчивости прочности на разрыв объясняется содержанием А-крахмала, глицерина и $CaCO_3$. Скорректированное R^2 равно 0.964, что свидетельствует о высокой надежности модели. Средняя ошибка оценки составляет 2.195, что указывает на небольшое среднее отклонение наблюдаемых значений от предсказанных. Оценка коэффициентов модели представлена в таблице 3.

Таблица 3 – Оценка коэффициентов модели

Переменная	Коэффициент	Стандартная ошибка	t-значение	P-значение	VIF
Константа	-10,687	1,943	-5,500	<0,001	-
Содержание А-крахмала (%)	-0,190	0,0259	-7,364	<0,001	1,000
Содержание глицерина (%)	0,463	0,103	4,474	<0,001	1,000
Содержание $CaCO_3$ (%)	8,654	0,345	25,094	<0,001	1,000

Каждая независимая переменная оказывает статистически значимое влияние на прочность на разрыв, так как все p-значения < 0.001. В частности содержание А-крахмала (%)

оказывает отрицательное влияние (коэффициент – 0,190), что означает, что при увеличении содержания А-крахмала прочность уменьшается. Содержание глицерина (%) оказывает положительное влияние (коэффициент 0.463), но его влияние менее выражено по сравнению с $CaCO_3$. Содержание $CaCO_3$ (%) оказывает наиболее значительное положительное влияние (коэффициент 8,654), что указывает на его ключевую роль в повышении прочности. Все коэффициенты имеют VIF = 1.000, что подтверждает отсутствие мультиколлинеарности среди предикторов.

Таблица 4 – Дисперсионный анализ (ANOVA)

Источник вариации	Степени свободы (DF)	Сумма квадратов (SS)	Средний квадрат (MS)	F-значение	P-значение
Регрессия	3	3390,800	1130,267	234,656	<0,001
Остатки	23	110,784	4,817	-	-
Всего	26	3501,584	134,676	-	-

Результаты дисперсионного анализа представленные в таблице 4 подтверждают, что регрессионная модель статистически значима ($F = 234,656$, $P < 0,001$), что означает, что независимые переменные в совокупности объясняют значительную долю изменчивости прочности на разрыв.

Остатки модели нормально распределены ($P = 0,109$), что подтверждает корректность допущений линейной регрессии. Тест на гомоскедастичность ($P = 0.787$) подтверждает, что остаточная дисперсия постоянна.

Обсуждение научных результатов

Предложенная модель множественной линейной регрессии является высокоточной и статистически значимой для предсказания прочности на разрыв (MPa) на основе содержания А-крахмала, глицерина и $CaCO_3$. Тесты на нормальность и гомоскедастичность пройдены, что подтверждает корректность модели.

Оптимальный состав смеси, обеспечивающий прочность в диапазоне от 15 до 30 соответствующему прочности LDPE и HDPE, содержание карбоната кальция составляет 5%, а глицерина около 10%. Такой состав позволяет достичь высокой прочности за счет максимального влияния $CaCO_3$ и стабильного уровня глицерина, который обеспечивает улучшенную пластичность и механическую стойкость пленки.

С этими фиксированными параметрами математическая модель вписана в уравнение Лоренца для получения контурных графиков пар влияния пар влияния А крахмал – глицерин, карбонат – А крахмал которые представлены на рисунках 3, 4.

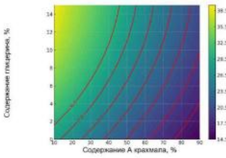


Рисунок 3 – Контурный график влияния пары глицерин – пшеничный А крахмал на прочность на разрыв получаемых пленок

Оптимальными композициями по прочностным характеристикам и предсказаниям модели отобраны: 50% PCL+50% ацетилированный А-крахмал (), 60% PCL+40% ацетилированный А-крахмал, 70% PCL+30% ацетилированный А-крахмал, во все образцы вносятся 10% глицерина, 5% $CaCO_3$ к сухой массе крахмала.

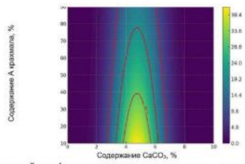


Рисунок 7 – Контурный график влияния пары глицерин - пшеничный А крахмал на прочность на разрыв получаемых пленок

Для подтверждения математической модели проведен подтверждающий эксперимент для сравнения предсказательной способности модели и эмпирических наблюдений. Данные подтверждающего эксперимента представлены в таблице 5. Данные подтверждающего эксперимента подтверждают состоятельность модели и ее предсказательные функции.

Таблица 5 – Данные подтверждающего эксперимента

№	А Крахмал (%)	Глицерин (%)	$CaCO_3$ (%)	Фактическое значение (MPa)	Остаток регрессии (MPa)	Прогноз модели (MPa)
1	30	10	5	30,02±0.13	1,577	31,597
2	40	10	5	28,95±0.12	0,677	29,627
3	50	10	5	25,14±0.22	2,517	27,657

$p < 0,05$; Среднее значение ± SD ($n = 3$).

Заключение

Результаты проведенного исследования демонстрируют, что смеси крахмала и поликапролактона (PCL) обладают высоким потенциалом в качестве биоразлагаемых упаковочных материалов. Оптимизация состава композитов на основе крахмала и PCL позволила достичь значительного улучшения механических свойств пленок, включая повышение прочности и снижение влагопоглощения. Экспериментально подтверждено, что добавление глицерина и карбоната кальция способствует улучшению пластичности и механической стойкости полученных материалов. Разработанная математическая модель адекватно описывает поведение пленок при различных сочетаниях компонентов, что делает возможным целенаправленное проектирование композитов с заданными характеристиками. Дальнейшие исследования могут быть направлены на расширение области применения полученных материалов, а также на совершенствование их технологии переработки с целью повышения экономической целесообразности производства. Использование таких биоразлагаемых пленок может стать важным шагом в снижении экологической нагрузки и переходе к более устойчивым упаковочным решениям.

Список литературы

1. Bangar S.P. Nano-cellulose reinforced starch bio composite films-A review on green composites / S.P. Bangar, W.S. Whiteside // International journal of biological macromolecules. – 2021. – T. 185. – P. 849-860.
2. Agar-Agar and Chitosan as Precursors in the Synthesis of Functional Film for Foods: A Review / C.R. Contessa et al // Macromol. – 2023. – T. 3, № 2. – P. 275-289.
3. Extending the Postharvest Shelf Life of Strawberries Through a κ-Carrageenan/Starch-Based Coating Enriched with Zinc Oxide Nanoparticles / A.R. da Silva Bruni et al // ACS Food Science & Technology. – 2024. – T. 4, № 12. – P. 2967-2979.
4. Agricultural waste-derived cellulose nanocrystals for sustainable active food packaging applications / T. Ghosh et al // Food Hydrocolloids. – 2024. – P. 110141.

5. Recent advances in starch–clay nanocomposites / G. Madhumitha et al // International Journal of Polymer Analysis and Characterization. – 2018. – T. 23, № 4. – P. 331-345.
6. Utilization of lignin fractions in UV resistant lignin-PLA biocomposites via lignin-lactide grafting / S.Y. Park et al // International journal of biological macromolecules. – 2019. – T. 138. – P. 1029-1034.
7. Di Lorenzo M.L. Poly (l-lactic acid)/poly (butylene succinate) biobased biodegradable blends / M.L. Di Lorenzo // Polymer Reviews. – 2021. – T. 61, № 3. – P. 457-492.
8. Gupta V.M. A Comprehensive Review of Biodegradable Polymer-Based Films and Coatings and Their Food Packaging Applications / V.M. Gupta, D. Biswas, S. Roy // Materials. – 2022. – T. 15.
9. Rocha M. Biodegradable Films / M. Rocha, M.M. de Souza, C. Prentice // An Alternative Food Packaging. – 2018. – P. 307-342.
10. Calva-Estrada S.J. Protein-Based Films: Advances in the Development of Biomaterials Applicable to Food Packaging / S.J. Calva-Estrada, M. Jiménez-Fernández, E. Lugo-Cervantes // Food Engineering Reviews. – 2019. – T. 11. – P. 78-92.
11. Polysaccharide-based films and coatings for food packaging: A review / P. Cazón et al // Food Hydrocolloids. – 2017. – T. 68. – H. 136-148.
12. Ramos M. Property Improvement of Polybutylene Succinate (PBS), Polyhydroxybutyrate (PHB), and Polylactic Acid (PLA) Films with PCL (Polycaprolactone) for Flexible Packaging Application / M. Ramos, S. Govindan, A. Al-Jumaily // Materials Science Forum. – 2023. – T. 1087. – P. 41-50.
13. Sydow Z. The overview on the use of natural fibers reinforced composites for food packaging / Z. Sydow, K. Bieńczak // Journal of Natural Fibers. – 2019. – T. 16. – P. 1189-1200.
14. Environment-Friendly Biopolymers for Food Packaging / S.P.S. Aung et al // Protein, and Poly-lactic Acid (PLA). – 2018.
15. Development of Bio-Composites with Enhanced Antioxidant Activity Based on Poly(lactic acid) with Thymol, Carvacrol, Limonene, or Cinnamaldehyde for Active Food Packaging / M. Siddiqui et al // Polymers. – 2021. – T. 13.
16. (Bio)degradable polymers as a potential material for food packaging: studies on the (bio)degradation process of PLA/(R,S)-PHB rigid foils under industrial composting conditions / M. Musioł et al // European Food Research and Technology. – 2016. – T. 242. – P. 815-823.
17. Woodruff M.A. The return of a forgotten polymer—Polycaprolactone in the 21st century / M.A. Woodruff, D.W. Hutmacher // Progress in polymer science. – 2010. – T. 35, № 10. – P. 1217-1256.
18. Silvestre C. Food packaging based on polymer nanomaterials / C. Silvestre, D. Duraccio, S. Cimmino // Progress in polymer science. – 2011. – T. 36, № 12. – P. 1766-1782.
19. Gutiérrez T.J. In-depth study from gluten/PCL-based food packaging films obtained under reactive extrusion conditions using chrome octanoate as a potential food grade catalyst / T.J. Gutiérrez, J.R. Mendieta, R. Ortega-Toro // Food Hydrocolloids. – 2021. – T. 111. – P. 106255.
20. Enzymatic chain scission kinetics of poly (ε-caprolactone) monolayers / A. Kulkarni et al // Langmuir. – 2007. – T. 23, № 24. – P. 12202-12207.
21. Processing and characterization of LDPE/starch/PCL blends / P. Matzinos Et al // European Polymer Journal. – 2002. – T. 38, № 9. – P. 1713-1720.
22. Processing and characterization of starch/polycaprolactone products / P. Matzinos et al // Polymer Degradation and Stability. – 2002. – T. 77, № 1. – P. 17-24.
23. Preparation and properties of thermoplastic poly (caprolactone) composites containing high amount of esterified starch without plasticizer / Y. Sun et al // Carbohydrate polymers. – 2016. – T. 139. – P. 28-34.
24. Synthesis and Characterization of Functionalized Crosslinkable Poly (ε-caprolactone) / P. Laurienzo et al // Macromolecular Chemistry and Physics. – 2006. – T. 207, № 20. – P. 1861-1869.
25. Reactive compatibilization of plant polysaccharides and biobased polymers: Review on current strategies, expectations and reality / B. Imre et al // Carbohydrate Polymers. – 2019. – T. 209. – P. 20-37.
26. Properties of starch after extrusion: A review / J. Ye et al // Starch-Stärke. – 2018. – T. 70, № 11-12. – P. 1700110.
27. Toughening PLA composites with natural fibers and enR / A. Shakoor et al // SPE Automotive Composites Conference & Exhibition at Troy, Michigan, USA from 11th to 13th September. – 2012.
28. The effect of temperature and pressure on polycaprolactone morphology / C. Baptista et al // Polymer. – 2020. – T. 191. – C. 122227.

Информация о финансировании

Данное исследование было профинансировано Министерством науки и высшего образования Республики Казахстан BR22883587 «Совершенствование и разработка наукоемких технологий глубокой переработки сельскохозяйственного сырья для укрепления продовольственной безопасности РК».

Г.Х. Оспанкулова[1], М. Мұратхан[2], В. Ли[3], А.М. Байкадамова[2], Е.Е. Ермеков[1*]

[1]С. Сейфуллин атындағы Қазақ агротехникалық зерттеу университеті,
010000, Қазақстан Республикасы, Астана қаласы, Жеңіс даңғылы, 62
[2]Семей қаласының Шәкәрім атындағы университеті,
071412, Қазақстан Республикасы, Семей қаласы, Глинки көшесі, 20 А
[3]Солтүстік-Батыс ауыл және орман шаруашылығы университеті,
050040, Қытай Халық Республикасы, Янлин қаласы, Тайчен даңғылы, 3
e-mail: yernazyermekov@outlook.com

БИДАЙ КРАХМАЛЫ МЕН PCL НЕГІЗІНДЕГІ ТАМАҚ ӨНЕРКӘСІБІНІҢ БИОЫДЫРАЙТЫН ПЛЕНКАЛАРЫНЫҢ БЕРІКТІК СИПАТТАМАЛАРЫН МАТЕМАТИКАЛЫҚ ҮЛГІЛЕУ

Экологиялық сананың өсуі және реттеуші талаптардың (мысалы, БҰҰ-ның тұрақты даму жөніндегі директивалары) қатаңдатылуы дәстүрлі пластмассалардан биоыдырайтын баламаларға көшуді ынталандырады. Азық-түлік өнеркәсібінде мұндай материалдар, әсіресе, функциналдылықты, қауіпсіздікті және табиғи ортада ыдырау қабілетін біріктіретін орауыш қабықшаларды өндіру үшін аса қажет. Биоыдырайтын орауыштарды әзірлеу саласындағы қазіргі заманғы үрдістер экологиялық қауіпсіз, жоғары функционалды және экономикалық тұрғыдан тиімді материалдарды жасауға бағытталған. Айрықша қызығушылық поликапролактон (PCL) мен крахмал қоспаларына аударылады, себебі олар биоыдырау қабілетін қажетті механикалық және тосқауылдық қасиеттермен үйлестіруге мүмкіндік береді. Осы зерттеуде крахмал-PCL композиттерінің құрамының олардың механикалық қасиеттеріне әсері қарастырылады, сондай-ақ беріктікке әртүрлі құрам параметрлерінің әсерін болжау үшін математикалық модель ұсынылады. Эксперименттік зерттеулер экструзия әдісімен түйіршіктер мен қабықшаларды дайындауды және олардың беріктік сипаттамаларын анықтауды қамтыды. Математикалық модельдеуді қолдану арқылы беріктіктің, икемділіктің және биоыдыраудың қажетті теңгерімін қамтамасыз ететін қабықшалардың оңтайлы құрамдары анықталды. Алынған нәтижелер PCL мен крахмал қоспаларын дәстүрлі пластикалық орауыш материалдарға балама ретінде пайдалану мүмкіндігін растайды, ал әзірленген модель биоыдырайтын қабықшаларды өндіру технологияларын одан әрі жетілдіруге пайдалы болуы мүмкін.

Түйін сөздер: *биоыдырайтын орау, поликапролактон, крахмал, композициялық пленкалар, механикалық қасиеттер, математикалық модельдеу.*

G.Kh. Ospankulova[1], M. Murtkhan[2], W. Li[3], A.M. Baikadamova[2], Y.Y. Yermekov[1*]

[1]S. Seifullin Kazakh Agrotechnical Research University,
010000, Republic of Kazakhstan, Astana, Zhenis Avenue, 62
[2]Shakarim University of Semey,
071412, Republic of Kazakhstan, Semey, Glinki Street, 20A
[3]Northwest A&F University,
050040, People's Republic of China, Yangling, Taichen Road, 3
[*]e-mail: yernazyermekov@outlook.com

MATHEMATICAL MODELING OF MECHANICAL CHARACTERISTICS OF FOOD BIODEGRADABLE FILMS BASED ON WHEAT STARCH AND PCL

The rise in environmental awareness and the tightening of regulatory requirements (e.g., UN directives on sustainable development) are driving the transition from traditional plastics to biodegradable alternatives. In the food industry, such materials are particularly in demand for the production of packaging films that must combine functionality, safety, and the ability to degrade in natural conditions. Modern trends in the development of biodegradable packaging focus on creating environmentally safe materials with high functionality and economic efficiency. Of particular interest are blends of polycaprolactone (PCL) and starch, which can combine biodegradability with the necessary mechanical and barrier properties. This study examines the effect of the composition of starch-PCL composites on their mechanical properties and proposes a mathematical model for predicting film strength based on various compositional parameters. Experimental studies included the preparation of granules and films using extrusion and subsequent determination of strength characteristics. The application of mathematical modeling made it possible to identify optimal film *compositions that ensure the required balance of strength, flexibility, and biodegradability. The results obtained confirm the feasibility of using PCL and starch blends as an alternative to traditional plastic packaging materials, while the developed model may be useful for further improving biodegradable film production technologies.*

Key words: *biodegradable packaging, polycaprolactone, starch, composite films, mechanical properties, mathematical modeling.*

Сведения об авторах

Гульназым Хамитовна Оспанкулова – кандидат биологических наук, старший преподаватель кафедры «Технологии пищевых и перерабатывающих производств»; Казахский агротехнический исследовательский университет им. С. Сейфуллина; e-mail: bulashevag@mail.ru. ORCID: https://orcid.org/0000-0002-6043-4658.

Марат Мұратхан – докторант кафедры «Пищевая технология», Университет имени Шакарима города Семей; e-mail: marat@nwafu.edu.cn. ORCID: https://orcid.org/0009-0009-5428-0822.

Венхао Ли – PhD, и.о ассоциированного профессора факультета пищевой технологии и инженерии Северозападного университета сельского и лесного хозяйства, КНР, e-mail: liwenhao@nwsuaf.edu.cn. ORCID: https://orcid.org/0009-0001-5031-8717.

Асемгуль Мадениетовна Байкадамова – PhD, руководитель центра организации научных исследований, Университет имени Шакарима города Семей; e-mail: a.baikadamova@shakarim.kz. ORCID: https://orcid.org/0000-0003-0062-6997.

Ерназ Ермекович Ермеков* – докторант кафедры «Технология пищевых и перерабатывающих производств»; Казахский агротехнический исследовательский университет имени С.Сейфуллина, город Астана, Республика Казахстан; e-mail: yernazyermekov@outlook.com. ORCID: https://orcid.org/0000-0003-1441-9796.

Авторлар туралы мәліметтер

Гульназым Хамитовна Оспанкулова – биология ғылымдарының кандидаты, «Тамақ және қайта өңдеу өндірістері технологиясы» кафедрасының аға оқытушысы, С.Сейфуллин атындағы Қазақ агротехникалық зерттеу университеті; e-mail: bulashevag@mail.ru. ORCID: https://orcid.org/0000-0002-6043-4658.

Марат Мұратхан – Семей қаласының Шәкәрім атындағы университетінің «Тамақ технологиясы» кафедрасының докторанты; e-mail: marat@nwafu.edu.cn. ORCID: https://orcid.org/0009-0009-5428-0822.

Венхао Ли – PhD, Қытайдың Солтүстік-Батыс ауыл және орман шаруашылығы университетінің тамақ технологиясы және инженерия факультетінің қауымдастырылған профессор м.а.; e-mail: liwenhao@nwsuaf.edu.cn. ORCID: https://orcid.org/0009-0001-5031-8717.

Асемгуль Мадениетовна Байкадамова – PhD, Ғылыми зерттеулерді ұйымдастыру орталығының жетекшісі, Семей қаласының Шәкәрім атындағы университеті; e-mail: a.baikadamova@shakarim.kz. ORCID: https://orcid.org/0000-0003-0062-6997.

Ерназ Ермекович Ермеков* – докторант, «Тамақ және қайта өңдеу өндірістері технологиясы» кафедрасы, С.Сейфуллин атындағы Қазақ агротехникалық зерттеу университеті, Астана қаласы, Қазақстан Республикасы; e-mail: yernazyermekov@outlook.com. ORCID: https://orcid.org/0000-0003-1441-9796.

Author Information

Gulnazym Khamitovna Ospankulova – Candidate of Biological Sciences, Senior Lecturer at the Department of «Food and Processing Technologies», S. Seifullin Kazakh Agrotechnical Research University; e-mail: bulashevag@mail.ru. ORCID: https://orcid.org/0000-0002-6043-4658.

Marat Muratkhan – Doctoral student at the Department of «Food Technology», Shakarim University; e-mail: marat@nwafu.edu.cn. ORCID: https://orcid.org/0009-0009-5428-0822.

Wenhao Li – PhD, Acting Associate Professor at the Faculty of Food Technology and Engineering, Northwest A&F University, PR China; e-mail: liwenhao@nwsuaf.edu.cn. ORCID: https://orcid.org/0009-0001-5031-8717.

Asemgul Madenietovna Baikadamova – PhD, Head of the Research Organization Center, Shakarim University; e-mail: a.baikadamova@shakarim.kz. ORCID: https://orcid.org/0000-0003-0062-6997.

Yernaz Yermekovich Yermekov* – Doctoral student at the Department of «Food and Processing Technologies», S. Seifullin Kazakh Agrotechnical Research University, Astana, Republic of Kazakhstan; e-mail: yernazyermekov@outlook.com. ORCID: https://orcid.org/0000-0003-1441-9796.

Поступила в редакцию 14.02.2025
Поступила после доработки 27.02.2025
Принята к публикации 04.03.2025

Сведения об авторах

Назым Аблайкызы Алдабергенова* – магистрант образовательной программы «Технология продуктов питания», Казахский агротехнический исследовательский университет имени С. Сейфуллина, Республика Казахстан; e-mail: nosyadem@mail.ru. ORCID: https://orcid.org/0009-0000-8399-6998.

Амиржан Леонидович Касенов – доктор технических наук, профессор кафедры «Технология пищевых и перерабатывающих производств», Казахский агротехнический исследовательский университет имени С.Сейфуллина, Республика Казахстан; e-mail: a.kassenov@kazatu.edu.kz. ORCID: https://orcid.org/0000-0002-7715-1128.

Information about the authors

Nazym Aldabergenova* – PhD student of the «Food Technology» educational program, S. Seifullin Kazakh Agro-Technical Research University, Republic of Kazakhstan; e-mail: nosyadem@mail.ru. ORCID: https://orcid.org/0009-0000-8399-6998.

Amirjan Kassenov – Doctor of Technical Sciences, Professor of the Department of «Technology of Food and Processing Industries», S. Seifullin Kazakh Agro-Technical Research University, Republic of Kazakhstan; e-mail: a.kassenov@kazatu.edu.kz. ORCID: https://orcid.org/0000-0002-7715-1128.

Редакцияға енуі 10.02.2025
Өңдеуден кейін түсуі 17.02.2025
Жариялауға қабылданды 18.02.2025

https://doi.org/10.53360/2788-7995-2025-1(17)-28

МРНТИ: 65.01.90; 65.39.33

Г.Х. Оспанкулова[1], М. Мұратхан[2], В. Ли[3], Е.П. Евлампиева[2], Е.Е. Ермеков[1*]

[1]Казахский агротехнический исследовательский университет имени С.Сейфуллина,
010000, Республика Казахстан, г. Астана, Женис, 62
[2]Университет имени Шакарима города Семей,
071412, Республика Казахстан, г. Семей, ул. Глинки, 20 А
[3]Северозападный университет сельского и лесного хозяйства
050040, Китайская Народная Республика, г. Янлин, пр. Тайчен, 3
[*]e-mail: yernazyermekov@outlook.com

БИОРАЗЛОЖЕНИЕ И ЭКОТОКСИКОЛОГИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ПИЩЕВЫХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ ПОЛИКАПРОЛАКТОНА И МОДИФИЦИРОВАННОГО КРАХМАЛА

Аннотация: *Проблема загрязнения окружающей среды пластиком приобрела глобальный характер, что делает разработку биоразлагаемых материалов крайне актуальной задачей. Традиционные пластиковые упаковки разлагаются сотни лет, вызывая накопление отходов в почве, воде и атмосфере. В данной работе исследуется процесс биоразложения пищевых пленок на основе поликапролактона (PCL) и модифицированного крахмала, а также их экотоксикологическое влияние. Экспериментально определены скорость разложения пленок в естественных условиях и в компосте, а также их устойчивость к воздействию микроорганизмов. Результаты показали, что биоразложение пленок напрямую зависит от содержания крахмала: чем выше его концентрация, тем быстрее пленка разлагается. В компостных условиях этот процесс идет значительно интенсивнее, чем в природной среде, что делает возможным их промышленную утилизацию. В то же время, высокая концентрация PCL замедляет биоразложение, но при этом повышает стабильность пленки. Экотоксикологические испытания подтвердили, что продукты разложения пленок не оказывают вредного влияния на почвенные микроорганизмы. Это делает их перспективным решением для создания экологически безопасной пищевой упаковки. Полученные результаты демонстрируют возможность широкого применения PCL-крахмальных композитов, а также необходимость дальнейших исследований по оптимизации их состава. Внедрение таких материалов в промышленное производство позволит снизить нагрузку на окружающую среду.*

Ключевые слова: биоразлагаемые пленки, крахмал, поликапролактон (PCL), механическая прочность, биоразложение, микробиологическая устойчивость.

Введение

На современном этапе развития синтетические пластики остаются доминирующим материалом благодаря их низкой стоимости, универсальности и высоким эксплуатационным характеристикам, таким как прочность, химическая устойчивость и лёгкость обработки [1]. Однако их экологическая устойчивость, достигающая сотен лет, превратилась в глобальную угрозу. По данным ОЭСР, ежегодно в мире образуется более 400 млн тонн пластиковых отходов, из которых лишь 9% перерабатывается, 19% сжигается, а остальные 72% накапливаются на полигонах, в водных экосистемах и почвах [2]. Пластиковое загрязнение затрагивает все экосистемы: от глубоководных желобов Марианской впадины до арктических льдов, где микропластик обнаруживается в концентрациях до 12 000 частиц на литр льда [3].

Согласно стандартам ЕС, биоразлагаемый пластик должен в течение 6 (или 9) месяцев после компостирования разложиться на углекислый газ, воду и гумус. Эти вещества не должны содержать более 10% частиц размером более 2 мм [4]. Биоразложение композиций PCL-крахмал начинается с потребления крахмала и непрерывно увеличивается с увеличением содержания в натуральном наполнителе. Мониторинг толщины образца оказался полезным для измерения поверхностной эрозии и дополнением к сканирующей электронной микроскопии [5]. Другая возможность состоит в том, что количество образовавшейся двуокиси углерода, полученной в результате биоразложения исследуемого материала, можно измерить, сравнить с теоретическим максимальным количеством и записать как процент биоразложения [6]. Смесь пшеничного крахмала / алифатического полиэфира, исследованная Lim и др. [7] продемонстрировали отличную биоразлагаемость. Испытания на заложение в почве показали полное биоразложение в течение восьми недель. Bastioli и др. (1995) [8] сообщили об усилении биодеградации PCL в присутствии крахмала за счет увеличения площади поверхности для микробной атаки. Компост, полученный из биоразлагаемых пластиков вместе с другими органическими продуктами, увеличивает содержание органического углерода в почве, удерживает воду и питательные вещества, одновременно сокращая внесение удобрений и подавляя болезни растений. При компостировании биоразлагаемых пластиков также происходит переработка веществ, а не их «фиксация» в стойких материалах, особенно когда неразлагаемые пластики отправляются на свалку [9].

Rivard и др. [10] изучали анаэробное разложение ацетилированных крахмалов с DS в диапазоне от 0,3 до 2,4 в течение 98-дневного инкубационного периода. Авторы сообщили о резком снижении уровней деградации для образцов с уровнями DS от 1,2 до 1,7. При DS выше 1,7 ацетилированные крахмалы не поддаются биологическому разложению [10]. Устойчивость ацетилированных крахмалов к разложению может быть результатом плохого смачивания и, следовательно, ограниченного контакта микробов с поверхностью полимера в результате повышенной гидрофобности ацетилированных крахмалов или стерических затруднений со стороны присоединенных функциональных групп, которые препятствуют биоцидной активности.

Инновации, такие как ферментативная деградация пластика с помощью бактерий *Ideonella sakaiensis*, пока неэффективны в промышленных масштабах из-за низкой скорости разложения [11]. Биопластики на основе полимолочной кислоты (PLA) требуют специализированных компостеров, которых недостаточно даже в развитых странах [12-14]. Альтернативы, такие как упаковка из водорослей или мицелия, сталкиваются с проблемами масштабирования и конкуренцией с традиционными материалами по цене [15-18].

В ходе предыдущих исследований была разработана и оптимизирована технология получения биоразлагаемых пленок на основе ацетилированного крахмала и PCL. Оптимизация степени ацетилирования (DS) и составов композитов на их основе позволила добиться баланса между механической прочностью пленки и ее биоразлагаемостью, что является ключевым фактором для создания экологически безопасных упаковочных материалов.

Целью настоящей работы является оценка свойств разложения полученных пленочных материалов, а также их экотоксикологического воздействия.

Методы исследования

Исследованы пленки с составами: чистый PCL, PCL с добавлением 30% пшеничного А крахмала, PCL с добавлением 40% пшеничного А крахмала, PCL с добавлением 50% пшеничного А крахмала, PCL с добавлением 30% пшеничного В крахмала, PCL с

добавлением 40% пшеничного В крахмала, PCL с добавлением 50% пшеничного В крахмала. Пленки получали в пленочном экструдере из гранулированых в стренговом экструдере композитов с добавлением 10 процентов глицерина и 5 процентов карбоната кальция к сухой массе крахмала в экструдере.

Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) Микрофотографии были получены с использованием сканирующего электронного микроскопа (JSM-6360LV, JEOL, Япония). Образец крахмала прикрепляли к стержню СЭМ с помощью двусторонней клейкой проводящей ленты, а напыление проводили золотом, чтобы сделать образец проводящим. Затем смонтированный образец помещали на предметный столик СЭМ, и изображения записывали в цифровом виде при ускоряющем напряжении 10 кВ.

Биоразложение в естественных условиях проводилось в соответствии российским стандартом ГОСТ 9.060-75 «Ткани. Метод лабораторных испытаний на устойчивость к микробиологическому разложению». Почвенный компост был приготовлен из конского навоза, садовой земли и песка, взятых в равных количествах по массе в соответствии с ГОСТ 9.060 – 75 с небольшими модификациями. Компост перед испытанием выдержан 2 месяца при 20±5^{0}C. В период хранения компост ежедневно перемешивали и раз в неделю определяли влажность по ГОСТ 3816-61. Влажность почвы должна быть 30±5%. Запас почвы должен обеспечивать проведение испытаний в течение года и сохраняться при постоянных условиях, в деревянных ящиках. Условия проведения эксперимента: влажность естественной среды была 25% и влажность компостной среды была около 100%, без доступа света, температура естественной среды – 20°C, компостной среды – 26°C, pH естественной среды – 6,5, pH компостной среды – 5,5. Ящики с грунтом хранились в лаборатории.

Для исследования 1 г компоста в котором были деградированы пленки добавляли в 10 мл стерилизованной дистиллированной воды и встряхивали в течение 1 мин, затем выдерживали в течение получаса. Суспензию компоста последовательно разбавляли до коэффициента (10^{-3}) и по 100 мкл с каждого разведения использовали для посева в чашки с питательной средой. Засеянные чашки хранили при 37 °C в инкубаторе (модель EC-20/60, ООО «Биосан», Латвия) в течение 24 ч. Подсчитывали колониеобразующие единицы бактерий [19]. Микробные популяции в образцах компоста рассчитывали (Колониеобразующая единица (сокр. КОЕ) на мл суспензии) по формуле (1).

$$\frac{\text{КОЕ}}{ml} = \frac{\text{Количество колоний на мл посева}}{\text{Общий коэффициент разбавления}} \quad (1)$$

где: КОЕ – колониеобразующая единиц на мл суспензии.

Микроборезистентность композиционных культур определяли на агаризованных средах (табл. 1) в соответствии с ISO EN 846.

Таблица 1 – Оценка интенсивности биообрастания композиционных пленок культурами сапротрофных грибов

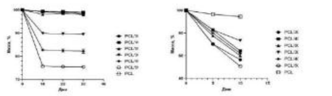
Степень развития сапротрофных грибов (баллы)	Оценка материала
0	Материал не является питательной средой, нейтрален, грибоустойчив. Роста не наблюдается
1	Рост грибов не заметен невооружённым глазом, однако следы роста отчетливо видны под микроскопом
2	Материал содержит питательные вещества, которые обеспечивают незначительное развитие грибов. Рост грибов локализуется в нескольких местах, охватывая в целом не более 25% поверхности образца
3	Рост спор распределен более или менее равномерно на многих участках, охватывая в целом не более 50% поверхности
4	Рост отчетливо виден невооруженным глазом и занимает более 50% поверхности. Материал содержит достаточное количество питательных веществ, которые благоприятствуют развитию грибов
5	Очень сильный рост грибов, мицелий покрывает всю поверхность материала

В эксперименте были использованы культуры плесневых сапротрофных грибов *Aspergillus niger, Penicillium pinophililum, Paecilomyces varioti, Trichoderma viride, Chaetomium globosum*, оценивали по интенсивности биообрастания композиционных пленок культурами сапротрофных грибов в соответствии с ГОСТ 28206-89.

Результаты исследований

Биоразложение – это процесс химического разложения материалов в естественной среде. Однако следует отметить, что тест при закапывании в почву больше, чем какие-либо другие тесты, отражает реальные условия [20]. Были использованы два метода биоразложения. Хорошо известно, что метод закапывания в почву в естественной среде является медленным процессом, в основном, из-за низкой скорости просачивания. Поэтому чтобы ускорить процесс широко в лабораторных условиях используется специальная среда – компост с регулируемыми режимами. Биоразлагаемость образцов продукта оценивали по потере веса с течением времени в естественной почвенной [21] и компостной среде. Пробы композиционных пленок выкапывали с интервалом из естественной среды каждые 10 дней, из компоста каждые 5 дней, промывали дистиллированной водой, сушили в течение 24 ч при комнатной температуре и взвешивали.

Через 10 дней после помещения композиционных образцов в естественные условия среды были зафиксированы первые показатели потери массы. Потеря массы композиционных образцов в почве в естественных условиях и почвенном компосте в лабораторных условиях представлены на рисунке 1.



А Б

Рисунок 1 – Динамика потери массы композиционных пленок, заложнные в почве в естественных условиях и в компостной почвенной среде

А – биоразложение в естественной почвенной среде, Б – биоразложение в компостной почвенной среде

В течение биоразложения визуально наблюдали за происходящими изменениями в композиционных пленках. Полученные данные сравнивали с контрольным образцом.

До закладки пленки с добавлением ацетилированного пшеничного крахмала типа А были прозрачными, с добавлением ацетилированного пшеничного крахмала типа В – имели прозрачно-желтый цвет, после биоразложения кроме пленок PCL все композиционные пленки помутнели, что связано с микробиологической атакой на углеводную составляющую пленки и выделение продуктов жизнедеятельности микроорганизмов, однако структурная матрица пленки осталась незатронутой.

В лабораторных условиях в компостной среде после 10 дней половина композиционных пленок полностью разложилась, кроме PCL и композиционных пленок с содержанием ацетилированного пшеничного крахмала типа В

Из рисунка 1 хорошо видна динамика потери массы в естественной почвенной среде у следующих композиционных пленок: 70% PCL+30% ацетилированного крахмала типа В, 60% PCL+40% ацетилированного крахмала типа В, 50% PCL+50% ацетилированного крахмала типа В.

Все композиционные пленки в компостной среде с содержанием ацетилированного крахмала подвергались быстрому биоразложению в течение 10 дней. Биоразлагаемость на естественной почвенной среде была значительно слабее по сравнению с компостной средой.

Для оценки устойчивости проб композиционных пленок к микробиологическим штаммам проводили эксперимент с применением чистых культур почвенных плесневых грибов. В эксперименте были использованы культуры плесневых сапротрофных грибов *Aspergillus niger, Penicillium pinophililum, Paecilomyces varioti, Trichoderma viride, Chaetomium globosum*, в соответствии с ISO EN 846 на агаризованных средах с композиционными пленками. Инкубация сред проводилась при относительной влажности более 90% и

температуре 25±2°С. Длительность испытаний на резистентность в общем составлял 27 дней с периодическим контролем (рис. 2).

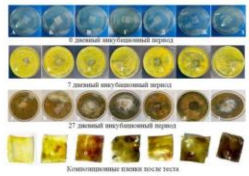


Рисунок 2 – Развитие почвенных плесневых грибов на композиционном полимере

А – PCL, Б –PCL/30%А, В –PCL/40%А, Г –PCL/50%А, Д –PCL/30%В, Ж –PCL/40%В, З – PCL/50%В

В таблице 2 представлены результаты экотоксикологических исследований экстрактов компоста, в которых были проведены исследования по биоразложению.

Таблица 2 – Количество колоний бактерий (КОЕ) из водного экстракта компоста, содержащего разные образцы

Образец пленки	Количество КОЕ/мл ×10^4
PCL	0,69 ± 0,03^a
PCL/A30%	1,30 ± 0,07^c
PCL/A40%	1,73 ± 0,09^b
PCL/A50%	2,09 ± 0,11^d
PCL/B30%	1,96 ± 0,10^b
PCL/B40%	2,21 ± 0,14^d
PCL/B50%	2,38 ± 0,15^d
Целлюлоза	Бактериальный газон
Контроль	0,7 ± 0,03^a

$p < 0,05$; Среднее значение ± SD (n = 3). Значения в пределах одного столбца, имеющие разные буквы, значимо различаются между собой по критерию Дункана ($p < 0,05$).

Интенсивность роста плесневых грибов на композиционной пленке оценивали визуально по балльной шкале в зависимости степени развития культур на поверхности. Первое наблюдение проводились на 7-ой день после засева культур, в начале инкубации наибольший активность проявила *Trihoderma viride*, покрывая полностью поверхность чашки. После 14 дней наблюдался рост остальных сапротофных грибов. В результате исследования на 27 сутки на чистом PCL без наполнителей рост сапротрофных грибов был локализован в нескольких местах, охватывая в целом не более 25% поверхности образца и оценка по балльной шкале – 2.

Интенсивность роста сапротрофных грибов первые 7 дней на композиционной пленке с 30-40% ацетилированным пшеничным крахмальным наполнителем типа А был по балльной шкале равен – 4, т.е. рост грибов виден невооруженным глазом и занимал более 50% поверхности. Сильный рост был обнаружен на композиционной пленке с 50% ацетилированным пшеничным крахмальным наполнителем типа А, по балльной шкале равен – 5, т.е штаммы грибов покрывают всю поверхность материала.

Рост сапротрофных грибов на поверхности композиционных пленок с 30% ацетилированным пшеничным В-крахмалом оценено по балльной шкале – 4, с увеличением с 40% в составе крахмала рост грибов обхватывают всю поверхность композиционных пленок и оценен по балльной шкале – 5, это связано с маленьким размером гранул В крахмала, которые легко поддаются разрушению микроорганизмами и наличием белка, липидов, которые являются отличной питательной средой для грибов.

По истечение 27 дней на всех образцах, кроме роста *Trichoderma viride* наблюдаются рост остальных сапротрофных грибов, рост штаммов на поверхности PCL не активный, на том же уровне, что в первые 7 дней. Активность роста с 30-40% ацетилированным пшеничным крахмальным наполнителем типа А и В оценивается в 4 балла, по сравнению с 7 дневным ростом остался неизменным. А в остальных композиционных пленках неворуженным глазом виден активный рост всех видов сапротрофных грибов.

Обсуждение научных результатов

Исследования по устойчивочти образцов пленок к микробиологическим штаммам показали, что композиционные пленки с увеличением концентрации крахмальных наполнителей более подвержены к микробиологическому разрушению. Однако, относительно устойчивыми к микроорганизмам были пленки с 30-40% ацетилированного пшеничного крахмала типа А и В, чем с 50%-ным крахмалом, что связано с приданием крахмалу гидрофобности при модификации.

Контроль – экстракт чистого компоста, целлюлоза. В холостом образце было обнаружено КОЕ 0,7 × 104, а целлюлоза полностью заросла микроорганизмами. Количество КОЕ было больше на всех образцах компоста, после биоразложения пленок, наполненных ацетилированным пшеничным А и В крахмалом с PCL, чем в контроле, что указывает на повышенный рост бактерий в образцах почвы. Следовательно, продукты биоразложения исследуемых пленок считаются нетоксичными.

Заключение

Проведенные исследования подтвердили возможность использования природного и модифицированного пшеничного крахмала в качестве наполнителя для создания биоразлагаемых пленок на основе поликапролактона. Композиционные пленки с содержанием 30-40% ацетилированного крахмала обеспечили оптимальное сочетание механической прочности и скорости биоразложения, что делает их перспективными для применения в пищевой упаковке. Биоразложение в компостных условиях проходило значительно быстрее, чем в естественной почвенной среде, что свидетельствует о необходимости дальнейшего изучения оптимальных условий для утилизации таких материалов. Результаты экотоксикологических исследований показали отсутствие токсичных эффектов, что подтверждает безопасность предложенных пленок для окружающей среды.

Список литературы

1. Rajendran R.C. Packaging applications of fungal mycelium-based biodegradable composites / R.C. Rajendran // Fungal Biopolymers and Biocomposites: Prospects and Avenues. – 2022. – P. 189-208.
2. OECD Global Plastics Outlook: Economic Drivers, Environmental Impacts and Policy Options. – Paris: OECD Publishing, 2022.
3. Plastic pollution, waste management issues, and circular economy opportunities in rural communities / F.-C. Mihai et al // Sustainability. – 2021. – T. 14, № 1. – P. 20.
4. European current standardization for plastic packaging recoverable through composting and biodegradation / M. Avella et al // Polymer testing. – 2001. – T. 20, № 5. – P. 517-521.
5. Biodegradation of poly (ε-caprolactone)/starch blends and composites in composting and culture environments: the effect of compatibilization on the inherent biodegradability of the host polymer / R. Singh et al // Carbohydrate Research. – 2003. – T. 338, № 17. – P. 1759-1769.
6. Biodegradation behaviors of thermoplastic starch (TPS) and thermoplastic dialdehyde starch (TPDAS) under controlled composting conditions / Y.-L. Du et al // Polymer Testing. – 2008. – T. 27, № 8. – P. 924-930.
7. Structure and properties of biodegradable gluten/aliphatic polyester blends / S.W. Lim et al // European polymer journal. – 1999. – T. 35, № 10. – P. 1875-1881.
8. Physical state and biodegradation behavior of starch-polycaprolactone systems / C. Bastioli et al // Journal of environmental polymer degradation. – 1995. – T. 3. – P. 81-95.
9. Particle size and concentration of poly (ε-caprolactone) and adipate modified starch blend on mineralization in soils with differing textures / M. César et al // Polymer Testing. – 2009. – T. 28, № 7. – P. 680-687.
10. Effects of natural polymer acetylation on the anaerobic bioconversion to methane and carbon dioxide / C. Rivard et al // Applied biochemistry and biotechnology. – 1992. – T. 34. – P. 725-736.

11. Ideonella sakaiensis, PETase, and MHETase: From identification of microbial PET degradation to enzyme characterization / S. Yoshida et al // Methods in enzymology. – 2021. – T. 648. – P. 187-205.
12. Fate of Biodegradable Polymers Under Industrial Conditions for Anaerobic Digestion and Aerobic Composting of Food Waste / F. Bandini et al // Journal of Polymers and the Environment. – 2020. – T. 28. – P. 2539-2550.
13. Fogašová M. PLA/PHB-Based Materials Fully Biodegradable under Both Industrial and Home-Composting Conditions / M. Fogašová, S. Figalla, L. Danišová // Polymers. – 2022. – T. 14.
14. Enhancing the biodegradation rate of poly(lactic acid) films and PLA bio-nanocomposites in simulated composting through bioaugmentation / E. Castro-Aguirre et al // Polymer Degradation and Stability. – 2018.
15. Challenges and Opportunities in Scaling up Architectural Applications of Mycelium-Based Materials with Digital Fabrication / S. Bitting et al // Biomimetics. – 2022. – T. 7.
16. Biofabrication of Nanocellulose–Mycelium Hybrid Materials / N. Attias et al // Advanced Sustainable Systems. – 2020. – T. 5.
17. Algae-Based Biodegradable Eco-Friendly Food Packaging Design: A Case-Control Study with Thermoforming Process / L.R. Parada et al // DYNA. – 2023.
18. Algal cellulose, production and potential use in plastics: Challenges and opportunities / E. Zanchetta et al // Algal Research. – 2021.
19. Preparation and characterization of polypropylene/polylactide blends and nanocomposites and their biodegradation study / D.K. Mandal et al // Journal of Thermoplastic Composite Materials. – 2021. – T. 34, № 6. – P. 725-744.
20. Preparation and study of novel biodegradable blends based on gelatinized starch and 1, 4-trans-polyisoprene (gutta percha) for food packaging or biomedical applications / I. Arvanitoyannis et al // Carbohydrate Polymers. – 1997. – T. 34, № 4. – P. 291-302.
21. Wu C.-S. Physical properties and biodegradability of maleated-polycaprolactone/starch composite / C.-S. Wu // Polymer degradation and stability. – 2003. – T. 80, № 1. – P. 127-134.

Информация о финансировании

Данное исследование было профинансировано Министерством науки и высшего образования Республики Казахстан BR22883587 «Совершенствование и разработка наукоемких технологий глубокой переработки сельскохозяйственного сырья для укрепления продовольственной безопасности РК».

Г.Х. Оспанкулова[1], М. Мұратхан[2], В. Ли[3], Е.П. Евлампиева[2], Е.Е. Ермеков[1*]
[1]С. Сейфуллин атындағы Қазақ агротехникалық зерттеу университеті,
010000, Қазақстан Республикасы, Астана қаласы, Жеңіс даңғылы, 62
[2]Семей қаласының Шәкәрім атындағы университеті,
071412, Қазақстан Республикасы, Семей қаласы, Глинки көшесі, 20 А
[3]Солтүстік-Батыс ауыл және орман шаруашылығы университеті,
050040, Қытай Халық Республикасы, Янлин қаласы, Тайчен даңғылы, 3
[*]e-mail: yernazyermekov@outlook.com

ПОЛИКАПРОЛАКТОН ЖӘНЕ МОДИФИКАЦИЯЛАНҒАН КРАХМАЛ НЕГІЗІНДЕГІ ТАҒАМДЫҚ ПЛЕНКАЛАРДЫҢ БИОЫДЫРАУЫ ЖӘНЕ ЭКОТОКСИКОЛОГИЯЛЫҚ БАҒАЛАУЫ

Қазіргі таңда пластикалық қалдықтардың жиналуына байланысты биоыдырайтын материалдарды әзірлеу маңызды мәселелердің бірі болып табылады. Полимерлердің қоршаған ортада ұзақ уақыт сақталуы экожүйелерге теріс әсерін тигізіп, топырақ пен су ресурстарын ластайды. Бұл зерттеу поликапролактон (PCL) және модификацияланған крахмал негізінде жасалған биоыдырайтын тағамдық пленкалардың ыдырау процесін және олардың экологиялық қауіпсіздігін бағалауға бағытталған. Зерттеу барысында пленкалардың табиғи ортада және компост жағдайында биоыдырау жылдамдығы, олардың микроорганизмдерге төзімділігі зерттелді. Нәтижелер пленкалардың биоыдырауы олардың құрамындағы крахмал мөлшеріне байланысты екенін көрсетті. Крахмалдың концентрациясы артқан сайын пленкалардың ыдырауы жылдамдайды, ал PCL мөлшері көп болған жағдайда ыдырау баяу жүреді. Бұл пленкалардың табиғи ортаға бейімделуін күшейтіп, олардың қоршаған ортада қауіпсіз ыдырауын қамтамасыз етеді. Компост жағдайында пленкалардың ыдырауы табиғи ортаға қарағанда бірнеше есе жылдам жүрді.

Экотоксикологиялық зерттеулер пленкалардың құрамында топырақ микроорганизмдерінің белсенділігіне теріс әсер ететін компоненттердің жоқ екенін дәлелдеді. Бұл биоыдырайтын пленкалардың қоршаған ортаға зиянсыз екенін көрсетеді. Зерттеу нәтижелері PCL және модификацияланған крахмал негізіндегі пленкаларды экологиялық таза тағамдық орау материалдарын әзірлеуде қолдануға болатынын растайды. Бұл материалдардың болашағы зор және оларды өнеркәсіптік масштабта пайдалану экологиялық қауіпсіздікке оң әсер етеді.

Түйін сөздер: *Биоыдырайтын пленкалар, крахмал, поликапролактон (PCL), механикалық беріктік, биоыдырау, микробиологиялық төзімділік.*

G.Kh. Ospankulova[1], M. Murtkhan[2], W. Li[3], Y.P. Yevlampiyeva[2], Y.Y. Yermekov[1*]
[1]S. Seifullin Kazakh Agrotechnical Research University,
010000, Republic of Kazakhstan, Astana, Zhenis Avenue, 62
[2]Shakarim University of Semey,
071412, Republic of Kazakhstan, Semey, Glinki Street, 20A
[3]Northwest A&F University,
050040, People's Republic of China, Yangling, Taichen Road, 3
*e-mail: yernazyermekov@outlook.com

BIODEGRADATION AND ECOTOXICOLOGICAL ASSESSMENT OF FOOD FILMS BASED ON POLYCAPROLACTONE AND MODIFIED STARCH

The global issue of plastic pollution necessitates the development of sustainable biodegradable materials. Traditional plastic packaging takes hundreds of years to degrade, accumulating in soil, water bodies, and ecosystems. This study investigates the biodegradation process of food films based on polycaprolactone (PCL) and modified starch, as well as their environmental impact. The degradation rate of these films was analyzed under natural and composting conditions, along with their resistance to microbial exposure. The results demonstrated that biodegradation is directly influenced by starch content: higher concentrations led to faster degradation, making the films more adaptable to natural environmental cycles. In composting environments, decomposition occurred at a significantly accelerated rate compared to natural soil conditions, suggesting their potential for industrial composting. However, a higher PCL content slowed down biodegradation while increasing film stability. Ecotoxicological studies confirmed that the degradation products of these films did not negatively affect soil microbial activity, indicating their environmental safety. These findings highlight the potential of PCL-starch composites as eco-friendly packaging solutions. The study underscores the necessity for further optimization of biodegradable film formulations to enhance their performance in different environmental settings. Implementing these materials in commercial packaging could significantly reduce plastic waste and environmental pollution.

Key words: *biodegradable films, starch, polycaprolactone (PCL), mechanical strength, biodegradation, microbiological resistance.*

Сведения об авторах

Гульназым Хамитовна Оспанкулова – кандидат биологических наук, старший преподаватель кафедры «Технологии пищевых и перерабатывающих производств»; Казахский агротехнический исследовательский университет им. С. Сейфуллина; e-mail: bulashevag@mail.ru. ORCID: https://orcid.org/0000-0002-6043-4658.

Марат Мұратхан – докторант кафедры «Пищевая технология», Университет имени Шакарима города Семей; e-mail: marat@nwafu.edu.cn. ORCID: https://orcid.org/0009-0009-5428-0822.

Венхао Ли – PhD, и.о ассоциированного профессора факультета пищевой технологии и инженерии Северозападного университета сельского и лесного хозяйства, КНР, e-mail: liwenhao@nwsuaf.edu.cn. ORCID: https://orcid.org/0009-0001-5031-8717.

Елена Петровна Евлампиева – кандидат биологических наук, координатор Центра организации научных исследований, Университет имени Шакарима города Семей; e-mail: elena_semei@mail.ru. ORCID: https://orcid.org/0000-0003-1953-3686.

Ерназ Ермекович Ермеков* – докторант кафедры «Технология пищевых и перерабатывающих производств»; Казахский агротехнический исследовательский университет имени С.Сейфуллина, город Астана, Республика Казахстан; e-mail: yernazyermekov@outlook.com. ORCID: https://orcid.org/0000-0003-1441-9796.

Авторлар туралы мәліметтер

Гульназым Хамитовна Оспанкулова – биология ғылымдарының кандидаты, «Тамақ және қайта өңдеу өндірістері технологиясы» кафедрасының аға оқытушысы, С.Сейфуллин атындағы Қазақ агротехникалық зерттеу университеті; e-mail: bulashevag@mail.ru. ORCID: https://orcid.org/0000-0002-6043-4658.

Марат Мұратхан – Семей қаласының Шәкәрім атындағы университетінің «Тамақ технологиясы» кафедрасының докторанты; e-mail: marat@nwafu.edu.cn. ORCID: https://orcid.org/0009-0009-5428-0822.

Венхао Ли – PhD, Қытайдың Солтүстік-Батыс ауыл және орман шаруашылығы университетінің тамақ технологиясы және инженерия факультетінің қауымдастырылған профессор м.а.; e-mail: liwenhao@nwsuaf.edu.cn. ORCID: https://orcid.org/0009-0001-5031-8717.

Елена Петровна Евлампиева – биология ғылымдарының кандидаты, Ғылыми зерттеулерді ұйымдастыру орталығының координаторы, Семей қаласының Шәкәрім атындағы университеті; e-mail: elena_semei@mail.ru. ORCID: https://orcid.org/0000-0003-1953-3686.

Ерназ Ермекович Ермеков* – докторант, «Тамақ және қайта өңдеу өндірістері технологиясы» кафедрасы, С.Сейфуллин атындағы Қазақ агротехникалық зерттеу университеті, Астана қаласы; e-mail: yernazyermekov@outlook.com. ORCID: https://orcid.org/0000-0003-1441-9796.

Information about the authors

Gulnazym Khamitovna Ospankulova – Candidate of Biological Sciences, Senior Lecturer at the Department of «Food and Processing Technologies», S. Seifullin Kazakh Agrotechnical Research University; e-mail: bulashevag@mail.ru. ORCID: https://orcid.org/0000-0002-6043-4658.

Marat Muratkhan – Doctoral student at the Department of «Food Technology», Shakarim University; e-mail: marat@nwafu.edu.cn. ORCID: https://orcid.org/0009-0009-5428-0822.

Wenhao Li – PhD, Acting Associate Professor at the Faculty of Food Technology and Engineering, Northwest A&F University, PR China; e-mail: liwenhao@nwsuaf.edu.cn. ORCID: https://orcid.org/0009-0001-5031-8717.

Yelena Petrovna Yevlampiyeva – Candidate of Biological Sciences, Coordinator of the Research Organization Center, Shakarim University; e-mail: elena_semei@mail.ru. ORCID: https://orcid.org/0000-0003-1953-3686.

Yernaz Yermekovich Yermekov* – Doctoral student at the Department of «Food and Processing Technologies», S. Seifullin Kazakh Agrotechnical Research University, Astana; e-mail: yernazyermekov@outlook.com. ORCID: https://orcid.org/0000-0003-1441-9796.

Поступила в редакцию 14.02.2025
Поступила после доработки 03.03.2025
Принята к публикации 06.03.2025

https://doi.org/10.53360/2788-7995-2025-1(17)-29

ҒТАХР: 65.59.29

Г.Е. Исламова*, А. А. Утебаева, А.Р. Тасполтаева, А.У. Шингисов
[1]М. Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан зерттеу университеті,
Қазақстан Республикасы, Шымкент, Тәуке хан даңғылы, 5
*e-mail: Gulnura_87_KZ@mail.ru

ЕТ КОТЛЕТТЕРІНІҢ ЖАҢА ТҮРІН ЖАСАУ ЖӘНЕ ӨНІМНІҢ ФУНКЦИОНАЛДЫҚ ҚАСИЕТТЕРІН ЗЕРТТЕУ

Аңдатпа: *Ет жартылай фабрикаттарының құрамын өсімдік қоспаларымен толықтыру арқылы шикізаттың бір бөлігін алмастыру рецептураларын әзірлеу – ет өнімдерінің қолжетімділігін арттыру, олардың ассортиментін кеңейту және функционалдық қасиеттерін жақсарту мәселелерін шешудің перспективалы жолы болып табылады. Бұл жұмыста қызанақтың тағамдық және биологиялық құндылығын арттыру мақсатында қызанақты қайта өңдеуден кейінгі екіншілік өнімі – қызанақ сығындысымен байытылған ет котлеттерін әзірлеу қарастырылды. Зерттеу барысы байытылған өнімнің органолептикалық, физикалық-химиялық, биохимиялық және микробиологиялық сипаттамаларын бағалауға бағытталған. Рецептурадағы қызанақ сығындысының оңтайлы мөлшерін анықтау жүргізілді, сонымен қатар оның котлеттердің дәміне, құрылымына және хош иісті қасиеттеріне әсері зерттелді. 3% қызанақ сығындысын қосу өнімнің құрылымы мен дәміне теріс әсер етпестен сенсорлық сипаттамаларын жақсартатындығы анықталды. Сонымен қатар, өсімдік компонентінің өнімдегі липидтердің тұрақтылығына оң әсері расталды. Алынған нәтижелер тағамдық құндылығы мен экологиялық тұрақтылығы жоғары функционалды жартылай ет өнімдерін жасау үшін пайдаланылуы мүмкін. Ет өнеркәсібінде*

ISSN 2518-1491 (Online),
ISSN 2224-5286 (Print)

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ
ҰЛТТЫҚ ҒЫЛЫМ АКАДЕМИЯСЫНЫҢ
Д.В. Сокольский атындағы
«Жанармай, катализ және электрохимия институты» АҚ

ХАБАРЛАРЫ

ИЗВЕСТИЯ
НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК
РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН
АО «Институт топлива, катализа и
электрохимии им. Д.В. Сокольского»

N E W S
OF THE ACADEMY OF SCIENCES
OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN
JSC «D.V. Sokolsky institute of fuel, catalysis
and electrochemistry»

SERIES
CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

5-6 (449)

SEPTEMBER – DECEMBER 2021

PUBLISHED SINCE JANUARY 1947

PUBLISHED 6 TIMES A YEAR

ALMATY, NAS RK

Clarivate
Analytics

NAS RK is pleased to announce that News of NAS RK. Series of chemistry and technologies scientific journal has been accepted for indexing in the Emerging Sources Citation Index, a new edition of Web of Science. Content in this index is under consideration by Clarivate Analytics to be accepted in the Science Citation Index Expanded, the Social Sciences Citation Index, and the Arts & Humanities Citation Index. The quality and depth of content Web of Science offers to researchers, authors, publishers, and institutions sets it apart from other research databases. The inclusion of News of NAS RK. Series of chemistry and technologies in the Emerging Sources Citation Index demonstrates our dedication to providing the most relevant and influential content of chemical sciences to our community.

Қазақстан Республикасы Ұлттық ғылым академиясы «ҚР ҰҒА Хабарлары. Химия және технология сериясы» ғылыми журналының Web of Science-тің жаңаланған нұсқасы Emerging Sources Citation Index-те индекстелуге қабылданғанын хабарлайды. Бұл индекстелу барысында Clarivate Analytics компаниясы журналды одан әрі the Science Citation Index Expanded, the Social Sciences Citation Index және the Arts & Humanities Citation Index-ке қабылдау мәселесін қарастыруда. Webof Science зерттеушілер, авторлар, баспашылар мен мекемелерге контент тереңдігі мен сапасын ұсынады. ҚР ҰҒА Хабарлары. Химия және технология сериясы Emerging Sources Citation Index-ке енуі біздің қоғамдастық үшін ең өзекті және беделді химиялық ғылымдар бойынша контентке адалдығымызды білдіреді.

НАН РК сообщает, что научный журнал «Известия НАН РК. Серия химии и технологий» был принят для индексирования в Emerging Sources Citation Index, обновленной версии Web of Science Содержание в этом индексировании находится в стадии рассмотрения компанией Clarivate Analytics для дальнейшего принятия журнала в the Science Citation Index Expanded, the Socia1 Sciences Citation Index и the Arts & Humanities Citation Index. Web of Science предлагает качество в глубину контента для исследователей, авторов, издателей и учреждений. Включение Известия НАН РК в Emerging Sources Citation Index демонстрирует нашу приверженность к наиболее актуальному и влиятельному контенту по химическим наукам для нашего сообщества.

«ҚР ҰҒА Хабарлары. Химия және технология сериясы»
ISSN 2518-1491 (Online),
ISSN 2224-5286 (Print)
Меншіктенуші: «Қазақстан Республикасының Ұлттық ғылым академиясы» РҚБ (Алматы қ.). Қазақстан Республикасының Ақпарат және қоғамдық даму министрлігінің Ақпарат комитетінде 29.07.2020 ж. берілген **№ KZ66VPY00025419** мерзімдік басылым тіркеуіне қойылу туралы куәлік.
Тақырыптық бағыты: *органикалық химия, бейорганикалық химия, катализ, электрохимия және коррозия, фармацевтикалық химия және технологиялар.*
Мерзімділігі: жылына 6 рет.
Тиражы: 300 дана.
Редакцияның мекен-жайы: 050010, Алматы қ., Шевченко көш., 28, 219 бөл., тел.: 272-13-19
http://chemistry-technology.kz/index.php/en/arhiv

Редакцияның мекенжайы: 050100, Алматы қ., Қонаев к-сі, 142, «Д.В. Сокольский атындағы отын, катализ және электрохимия институты» АҚ, каб. 310, тел. 291-62-80, факс 291-57-22, e-mail:orgcat@nursat.kz

Типографияның мекен-жайы: «Аруна» ЖК, Алматы қ., Мұратбаев көш., 75.

«Известия НАН РК. Серия химии и технологий».
ISSN 2518-1491 (Online),
ISSN 2224-5286 (Print)
Собственник: Республиканское общественное объединение «Национальная академия наук Республики Казахстан» (г. Алматы).
Свидетельство о постановке на учет периодического печатного издания в Комитете информации Министерства информации и общественного развития Республики Казахстан **№ KZ66VPY00025419,** выданное 29.07.2020 г.
Тематическая направленность: *органическая химия, неорганическая химия, катализ, электрохимия и коррозия, фармацевтическая химия и технологии.*
Периодичность: 6 раз в год.
Тираж: 300 экземпляров.
Адрес редакции: 050010, г. Алматы, ул. Шевченко, 28, оф. 219, тел.: 272-13-19
http://chemistry-technology.kz/index.php/en/arhiv

Адрес редакции: 050100, г. Алматы, ул. Кунаева, 142, АО «Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского», каб. 310, тел. 291-62-80, факс 291-57-22, e-mail:orgcat@nursat.kz

Адрес типографии: ИП «Аруна», г. Алматы, ул. Муратбаева, 75.

News of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan. Series of chemistry and technology.
ISSN 2518-1491 (Online),
ISSN 2224-5286 (Print)
Owner: RPA «National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan» (Almaty).
The certificate of registration of a periodical printed publication in the Committee of information of the Ministry of Information and Social Development of the Republic of Kazakhstan **No. KZ66VPY00025419,** issued 29.07.2020.
Thematic scope: *organic chemistry, inorganic chemistry, catalysis, electrochemistry and corrosion, pharmaceutical chemistry and technology.*
Periodicity: 6 times a year.
Circulation: 300 copies.
Editorial address: 28, Shevchenko str., of. 219, Almaty, 050010, tel. 272-13-19
http://chemistry-technology.kz/index.php/en/arhiv

Editorial address: JSC «D.V. Sokolsky institute of fuel, catalysis and electrochemistry», 142, Kunayev str., of. 310, Almaty, 050100, tel. 291-62-80, fax 291-57-22, e-mail: orgcat@nursat.kz

Address of printing house: ST «Aruna», 75, Muratbayev str, Almaty.

NEWS
OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN
SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY
ISSN 2224-5286
Volume 5-6, Number 449 (2021), 84-92 **https://doi.org/10.32014/2021.2518-1491.81**

УДК 664.23; 664.28; 678.55
МРНТИ 31:23:15

Оспанкулова Г.Х., Тоймбаева Д.Б., Ермеков Е.Е.*, Садуахасова С.А., Айдарханова Г.С.

НАО «Казахский агротехнический университет имени С. Сейфуллина»,
Нур-Султан, Казахстан.
E-mail: yernazyermekov@outlook.com

ИССЛЕДОВАНИЯ МОРФОЛОГИИ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КРАХМАЛОВ РАЗЛИЧНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ КАК СЫРЬЯ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА БИОРАЗЛАГАЕМЫХ ПЛЕНОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Аннотация. Крахмал – один из наиболее широко изученных биоразлагаемых полимеров, применяемых для производства упаковки пищевых продуктов, поскольку он подходит для контакта с пищевыми продуктами, производится в большом количестве и имеет невысокую стоимость.

В данной статье приведены результаты анализов существующих и разрабатываемых в мире технологий производства биодеградируемых материалов. Получены крахмалы из различных растений ивыполнены исследования физико-химических свойств (количество амилозы, липидов, белков, минеральных веществ, термодинамических свойств, вязкости) крахмалов из пшеницы и кукурузы. В сравнительном аспекте изучены морфологические свойства нативных кукурузного и пшеничного А и В крахмала.

Пшеничный В-крахмал в сравнении с А-крахмалом имеет в составе высокое содержание амилозы (23.6%), почти в два раза выше количество липидов (0.47%) и фосфатов (0.0382%), а количество белков (6.1%) и зольность (0.1993%) в В-крахмале превышает почти в три раза, чем в А-крахмале. Отмеченное является доказательством низкого качества пшеничного В-крахмала и объясняет его производственное использование в кормах, в тоже время многие загрязняющие сопутствующие компоненты при производстве биополимерной упаковки могут играть роль пластификаторов, наполнителей и другого,что подтверждает его ценность и возможность использования для производства продукции с высокой добавленной стоимостью, например, биодеградируемых материалов.

Результаты выполненных экспериментов будут положены в основу скринингаорганического сырья для компонентного состава биоразлагаемых материалов казахстанского производства.

Ключевые слова: крахмал, реология, биоразлагаемость, морфология, глубокая переработка.

Введение. Из-за универсальности и оптимальных характеристик синтетические пластики наиболее широко используются в основе упаковок пищевых продуктов, что ежегодно приводит к образованию огромного количества практически недеградируемых отходов. Поэтому разработка различных биоразлагаемых материалов с использованием возобновляемых источников, способствующих минимизации воздействия пластмасс на нефтяной основе на окружающую среду, является актуальной задачей для науки и практики [1, 2].

Установлено, что биоразлагаемые полимеры бывают различных типов в зависимости от процессов их синтеза и источников сырья.На рисунке 1 показаны блок-схемы разработанных процессов получения биодеградируемых полимеров [3, 4]. Их получают непосредственно из биомассы (белки и полисахариды), синтетических биополимеров или нефтехимических продуктов (поликапролактон– PCL, полигликолевая кислота – PGA, полибутиленсукцинатадипинат– PBSA) или путем микробной ферментации (полимолочная кислота – PLA, полигидроксиалканоат – PHA, полигидроксибутират – PHB).

На данный момент на рынке доминируют биопластики, такие как PLA, полученные путем синтеза мономеров на биологической основе или такие мономеры небиологического происхождения, как поли (ε-капролактон), поливиниловый спирт (PVA) и полибутиленосукцинат (PBS) [5-7].

Крахмал – один из наиболее широко изученных биоразлагаемых полимеров, применяемых для производства упаковки пищевых продуктов, поскольку он подходит для контакта с пищевыми продуктами, производится в большом количестве и имеет невысокую стоимость. В нативном виде крахмал не применяется, поэтому крахмал модифицируют физическими или химическими методами.

Имеются данные, где крахмалподвергнут термообработке путем добавления пластификаторов, которые провоцируют его желатинизацию и вызывают образование термопластичного крахмала (TPS). TPS образует однородные и прозрачные пленки, с высоким барьером для кислорода, углекислого газа и липидов [8]. Отмечено, что у него есть определенные недостатки, ограничивающие его потенциальное применение, такие как высокая степень чувствительности к воде и паропроницаемость, ее ограниченные механические свойства и нестабильность из-за ретроградации во время хранения [9]. Авторы этой разработки устранилиуказанные недостатки путем добавления армирующих агентов [9], включающих сшивающие агенты, типа лимонной кислоты; добавления пластификаторов для уменьшения межмолекулярного притяжения и повышения гибкости; смешивания с другими полимерами [10].

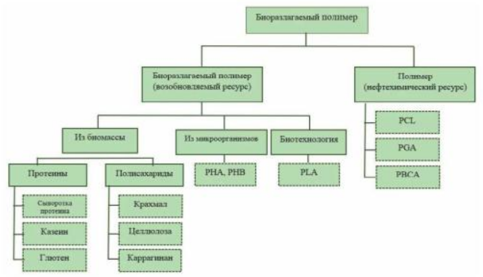


Рисунок 1 – Типичные биоразлагаемые полимеры на основе двух источников сырья

Наиболее изученными компонентами для создания биоразлагаемых материалов являются картофельный и кукурузный крахмал, и редко – пшеничный. По сравнению с другими видами крахмалов, пшеничный крахмал имеет два разных типа гранул, так называемый «А-крахмал» и «В-крахмал». Типичный выход при глубокой переработке пшеницы составляет от 50 до 54% крахмала «А» при содержании менее 0,4% белка, от 8% до 12% клейковины при 75% белка, от 6% до 10% крахмала «В» при 1,2% белка и от 14% до 20% растворимых веществ - до 4% белка. Морфологический анализ сырья показал, что А-крахмал содержит более крупные гранулы диаметром 20-30 мкм, В-крахмал - 2-8 мкм (Leeb&Schumann 2007) [1]. Поэтому, учитывая актуальность таких разработок, нами выполнены серии исследований, где целью являются изучение морфологии и физико-химических свойств крахмалов различного происхождения как основного сырья для производства биоразлагаемых пленочных материалов.

Материалы и методы исследования.

Объекты исследования – нативный кукурузный крахмал – ГОСТ 32159-2013 «Крахмал кукурузный. Общие технические условия»; пшеничный крахмал – ГОСТ 31935-2012 «Крахмал пшеничный. Технические условия»; пшеничные А- и В-крахмалы.

Для получения крахмала использована мука, полученная из несортового зерна путем измельчения на двухвалковой мельнице.

Получение пшеничного крахмалаиз муки иразделениегранул крахмала типа А и В проводили по способу, приведенному в [11, 12], с изменениями. Пшеничный крахмал (100 г) суспендировали

в 800 мл деионизированной воды в течение 1 ч. Затем верхнюю суспензию собирали в виде гранул В-типа, а остальной осадок в цилиндре собирали в виде гранул А- типа. Полученные фракции А- и В- центрифугировали при 3500 об/мин в течение 30 минут, а затем сушили при 30 °С в течение 48 часов.

Получение кукурузного крахмала проводили по методу [13] с изменениями. 1 кг зерна кукурузы замачивали в 4 л дистиллированной воды и выдерживали при 4ºС в течение 12 часов. Далее замоченное зерно кукурузы дробили, отделяли зародыш и оболочки. Полученную суспензию разбавляли в 10 раз дистиллированной водой и доводили pH до 10 с помощью 0,5 м раствора NaOH. Далее крахмальную суспензию помещали на магнитную мешалку и перемешивали в течение 1 часа и фильтровали через сито 75 мкм для отделения волокон. Затем отфильтрованную суспензию центрифугировали при 10000 оборотах в течение 5 минут. Водная фаза, полученная при центрифугировании, отделялась, верхний осадок убирался, нижний осадок промывался еще 3 раза дистиллированной водой, затем промытый крахмал сушили при температуре 50ºС, измельчали и просеивали через сито 100 меш.

Общее содержание белка определяли на полуавтоматическом комплексе (Кельтран 4005, Сибагроприбор, Россия), который включает дигестор, скрубер, блок дистилляции, титрование проводилось в ручную, согласно методу AOAC 2011.11 «Белок (сырой) в животных кормах, тканях растений, зерне и масличных культурах», метод блочного озоления с использованием катализатора медного купороса с пароой дистилляцией в борную кислоту [14].

Содержание липидов определялось на автоматизированном приборе Buchi (ExtractionUnit E-812). Для проведения анализа с погрешностью не более 0,1 г навеска крахмала 25-50 г, переносилась в одноразовый целлюлозный патрон и взвешивалась. Затем патрон помещался в экстракционную гильзу и устанавливался на приборе. В качестве растворителя использовался хлороформ в объеме 100 мл. Проведение анализа проходит в три этапа: 1. экстракция проходит при 100% нагреве и длится 60 мин, включает в себя 6 циклов; 2. сушка длится 60 минут при 100% нагреве; 3. промывка длительностью 25 минут, при 70% нагреве. После завершения экстракции патрон взвешивался с погрешностью не более 0,001 г и рассчитывалось процентное содержание липидов.

*Содержание амилозы и амилопектина*определено согласно методу, описанномуJuliano [15, 16].

Определение содержания фосфатов. Содержание фосфатов в нативном и окисленных крахмалах определяли по ГОСТ 7698-93 «Крахмал. Правила приемки и методы анализа».

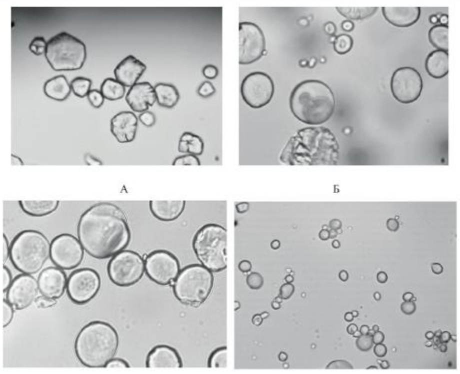
Определение реологических свойств крахмалов определено с помощью RapidViscoAnalyzer (RVA-4500, PertenInstruments, Швеция). К навескам крахмала массой 2,5 г (в сухом виде) добавляли 25 мл дистиллированной воды, далее образцы сначала уравновешивали при 50°C в течение 1 мин, затем нагревали до 95°C со скоростью 12°C/ мин, выдерживали 2,5 мин, затем охлаждали до 50°C при 12°C/ мин, выдерживали 2 мин.

Крахмалы микроскопировали с помощью микроскопа HAYEAR (BDG.01.136T, Китай) при увеличении x40.

Термодинамические свойства крахмалов были определены с помощью дифференциальной сканирующей колориметрии DSC 1/200W (Mettler-ToledoInc., Швейцария). Образцы крахмала (приблизительно 10,0 мг сухой массы) взвешивали непосредственно в алюминиевый лоток (тигель) (Mettler, ME-51119872) и добавляли дистиллированную воду в соотношении 1:3. Тигель герметично закрывают и уравновешивают в течение 1 ч до проведения анализа. Пустой герметично закрытый тигель был использован в качестве эталона. Затем образцы нагревают от 30°C до 170°C со скоростью нагрева 10°C/мин. Были определены начальная температура (Тн), пиковая температура (Тп), конечная температура (Тк) и энтальпия (ΔH). Диапазон был рассчитан путем вычитания от температуры конечной температуры начальной.

Результаты и их обсуждение.

Исследование морфологических характеристик нативного пшеничного и кукурузного крахмала показало типичные для данных зерновых типы гранул (рисунок 2). Гранулы нативного кукурузного крахмала имели угловатые формы и размерам - 6,0-20,5 мкм (рисунок 2А). Пшеничный крахмал имел характерное бимодальное строение и размеры гранул – 3,5-29,5 мкм (рисунок 2Б, В, Г).



А Б

В Г

А – нативный кукурузный крахмал, Б – нативный пшеничный крахмал,
В – пшеничный А-крахмал, Г – пшеничный В-крахмал
Рисунок 2 – Морфологические особенности гранул крахмалов

Размеры гранул фракционированного пшеничного А-крахмала были правильной круглой и овальной формы в пределах 18,0-29,5 мкм (рисунок 2В) и В-крахмала – в пределах 3,5-6,0 мкм (рисунок 2Г).

Морфология гранул крахмала существенно влияет как на выбор способов извлечения из крахмалоносов, так же на физико-химические свойства крахмала, такие как набухаемость, вязкость, температура клейстеризации, термодинамические характеристики и др.

Проведенные исследования физико-химических свойств нативного пшеничного, пшеничного А и В и кукурузного крахмалов (таблица 1) показали, что количество амилозы у кукурузного и пшеничного крахмала примерно на одном уровне, 24,3% и 23,5% соответственно. Содержание фосфолипидов в крахмальных гранулах зерновых крахмалов пропорционально связано с содержанием амилозы, так как фосфолипиды, как правило, образуют комплексы с амилозой и длинными ветвями амилопектина и действуют на растворимость крахмала [17]. Также видно, что количество фосфатов и липидов коррелирует с количеством амилозы. Наиболее высокое количество амилозы (24.3%), как и фосфатов (0.0416 %) и липидов (0.5769%) отмечается у нативного кукурузного крахмала.

Пшеничный В-крахмал в сравнении с А-крахмалом имеет в составе высокое содержание амилозы (23.6%), почти в 2 раза выше количество липидов (0.47%) и фосфатов (0.0382%), а количество белков (6.1%) и зольность (0.1993%) в В-крахмале превышает почти в три раза, чем в А-крахмале. Отмеченное является доказательством низкого качества пшеничного В-крахмала и объясняет его производственное использование в качестве кормов, однако в тоже время многие загрязняющие компоненты при производстве биополимерной упаковки могут играть роль пластификаторов, наполнителей и др.

Кроме того, впоследствии физико-химические свойства нативных крахмалов будут оказывать существенное влияние на свойства производных, что необходимо учесть при модификации крахмала.

Таблица 1 – Физико-химические свойства крахмалов

Показатель	Пшеничный крахмал А	Пшеничный В крахмал	Нативный пшеничный крахмал	Нативный кукурузный крахмал
Влажность, %	6.6800 ± 0.1266^{c}	4.9500 ± 0.0066^{a}	5.3800 ± 0.0533^{b}	7.1933 ± 0.0111^{d}
Зольность, %	$0.0601 \pm 0,0228^{c}$	0.1993 ± 0.0138^{b}	0.2463 ± 0.0162^{a}	0.2061 ± 0.0333^{b}
Содержание фосфатов, %	0.0184 ± 0.0011^{b}	0.0382 ± 0.0005^{a}	0.0375 ± 0.0006^{a}	0.0416 ± 0.0014^{c}
Содержание белка, %	1.7366 ± 0.0488^{b}	6.1033 ± 0.0555^{a}	1.7066 ± 0.0644^{b}	1.4300 ± 0.0133^{c}
Содержание амилозы, %	21.3666 ± 0.4444^{a}	23.5833 ± 0.2777^{a}	$23.5100 \pm 0,3399^{a}$	$24.3233 \pm 0,3488^{a}$
Содержание липидов, %	$0.2423 \pm 0,0126^{c}$	$0.4679 \pm 0,0160^{bc}$	$0.3347 \pm 0,0168^{a}$	$0.5769 \pm 0,0127^{b}$

$p < 0{,}05$; Среднее значение ± SD от трех повторов

Исследование реологических характеристик пшеничного и кукурузного крахмалов приведены в таблице 2 и рисунке3. Выявлено, что зерновые крахмалы имеют значения вязкости, достигаемое при клейстеризации, примерно на одном уровне. Вискограммы крахмалов наглядно показывают, что свойства пшеничного В-крахмала значительно отличаются от всех других видов исследуемых образцов, что возможно связано с размером гранул его гранул, а также химическим составом (таблица 2, рисунок 3).

Таблица 2 – Реологические свойства нативных крахмалов

Наимено-вание образца	Peak 1	Trough 1	Breakdown	FinalVisc	Setback	PeakTime	PastingTemp
Пшеничный А крахмал	2858.00 ± 22.00^{b}	2069.33 ± 17.11^{a}	788.66 ± 19.77^{c}	3282.00 ± 20.00^{b}	1212.66 ± 18.22^{d}	6.09 ± 0.07^{a}	79.88 ± 0.55^{a}
Пшеничный В крахмал	$1312,33 \pm 14,88^{c}$	517.00 ± 2.66^{d}	795.33 ± 14.22^{c}	1160.66 ± 13.55^{c}	643.66 ± 15.55^{c}	5.55 ± 0.05^{c}	$70,01 \pm 1,65^{c}$
Нативный пшеничный крахмал	2998.00 ± 15.33^{a}	1993.33 ± 3.55^{b}	1004.66 ± 17.77^{b}	3370.33 ± 28.88^{a}	1377.00 ± 31.33^{b}	5.71 ± 0.02^{b}	78.25 ± 0.03^{a}
Нативный кукурузный крахмал	2841.00 ± 12.66^{b}	1648.33 ± 12.22^{c}	1192.66 ± 7.77^{a}	3335.00 ± 19.33^{ab}	1686.66 ± 7.11^{a}	4.71 ± 0.02^{d}	75.9 ± 0.00^{b}

$p < 0{,}05$; Среднее значение ± SD от трех повторов

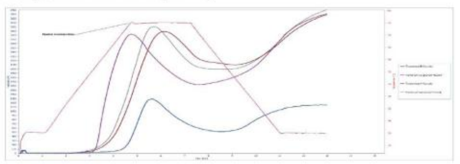


Рисунок 3 – Вискограммынативных крахмалов

Ускоренное достижение пика вязкости (4.71) отмечается у кукурузного крахмала, которое сообщает о том, что кукурузный крахмал легче поддается клейстеризации. Относительно низкая температура клейстеризации пшеничного В-крахмала на уровне 70ºС, вероятно, связана с малым размером гранул и количеством амилозы в данном типе крахмала.

Наибольшая разница в вязкостях между пиковой и вязкостью после разрушения гранул пшеничного крахмала А, вероятно, обусловлена большим размером гранул.

Термодинамические свойства крахмалов и графики, полученные после анализа на дифференциальном сканирующем калориметре, приведены в таблице 3 и рисунке 4.

Из данных, приведенных в таблице 3, установлено, что у изученных образцов нативного кукурузного и пшеничного крахмала ΔH желатинизации отличается незначительно. Так, например, у пшеничного крахмала ΔH составила – 8,74 J/g, тогда как у кукурузного крахмала ΔH равна – 8,90 J/g.

Калориметрические данные пшеничного А и В крахмалов имеют существенную разницу энтальпий ΔH: у пшеничного А-крахмал – 9,11 J/g, тогда как у пшеничного В-крахмала ΔH равна – 5,80 J/g. Низкие значения энтальпии растворения свидетельствуют об образовании прочных межмолекулярных связей крахмала с водой.

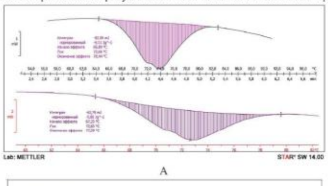
Таблица 3 - Термодинамические свойства крахмалов

Наименование образца	Тн (°С)	Тр (°С)	Тк (°С)	Тк-Тн (°С)	ΔH (J/g)
Пшеничный А-крахмал	66,89	72,66	78,44	11,55	9,11
Пшеничный В-крахмал	67,23	72,63	77,50	10,27	5,80
Нативный пшеничный крахмал	58,97	67,62	78,87	19,9	8,74
Нативный кукурузный крахмал	56,50	65,42	78,64	22,14	8,90

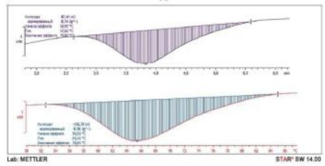
Термограммы показывают, что температура плавления кристаллических ламелей для образцов нативных крахмалов одинакова в пределах ошибки эксперимента.

Значения температуры плавления кристаллической ламели для всех образцов нативных крахмалов увеличиваются с одновременным уменьшением значений энтальпии плавления крахмалов. Различия в величине энтальпии плавления (ΔH) для исследованных образцов крахмалов предположительно связаны с изменением степени кристалличности гранул.

Кривые ДСК образцов пшеничного крахмала, представленные на рисунке 4, свидетельствуют о том, что диапазон температуры желатинизации гранул В–типа был шире, а температуры начала, пика и завершения были ниже по сравнению с гранулами А-типа и нативного пшеничного крахмала.



А



Б

А - нативного пшеничного и нативного кукурузного крахмалов,
Б - пшеничного А- и В-крахмалов
Рисунок 4 – Термодинамические свойства

Исследования свидетельствуют, что несмотря на то, что начальные температуры желатинизации (Тн), температуры желатинизации (Тр) различались между фракциями гранул и типами крахмалов, конечные температуры желатинизации (Тк) находятся практически на одном уровне и демонстрируют более высокие энтальпии желатинизации (DH) по сравнению с гранулами пшеничного В-крахмала.

Заключение.

Сравнительные исследования физико-химических свойств нативных пшеничного и кукурузного крахмалов показали высокое качество нативных крахмалов. Физико-химические свойства крахмала Б подтверждают его ценность и возможность использования для производства продукции с высокой добавленной стоимостью, например, биодеградируемых материалов.

Информация о финансировании: данные иследования проведены в рамках грантового финансирования проектов Комитетом науки Министерства образования и науки Республики Казахстан (грант №AP08857439).

Оспанкулова Г.Х., Тоймбаева Д.Б., Ермеков Е.Е.*, Садуахасова С.А., Айдарханова Г.С.

«Сәкен Сейфуллин атындағы қазақ агротехникалық университеті» Коммерциялық емес акционерлік қоғамы, Нұр-Сұлтан, Қазақстан.
E-mail: yernazyermekov@outlook.com.

БИОЛОГИЯЛЫҚ ЫДЫРАЙТЫН ҮЛДІР МАТЕРИАЛДАРЫН ӨНДІРУ ҮШІН НЕГІЗГІ ШИКІЗАТ РЕТІНДЕ ШЫҒУ ТЕГІ ӘРТҮРЛІ КРАХМАЛДАРДЫҢ МОРФОЛОГИЯСЫ МЕН ФИЗИКА-ХИМИЯЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІН ЗЕРТТЕУ

Аннотация. Крахмал тағамды қаптамада қолданылатын ең көп зерттелген биоыдырайтын полимерлердің бірі болып табылады, себебі ол тамақпен жанасуға жарамды, көп мөлшерде өндіріледі және арзан.

Бұл мақалада биологиялық ыдырайтын материалдарды өндірудің әлемде бар және дамыған технологияларын талдау нәтижелері берілген. Әртүрлі өсімдіктерден крахмал алынып, бидай мен жүгері крахмалдарының физика-химиялық қасиеттеріне (амилоза, липидтер, белоктар, минералдар мөлшері, термодинамикалық қасиеттері, тұтқырлығы) зерттеулер жүргізілді. Салыстырмалы аспектіде жергілікті жүгері мен бидайдың А және В крахмалының морфологиялық қасиеттері зерттелді.

Бидайдың В-крахмалы А-крахмалмен салыстырғанда амилозаның (23,6%), липидтердің (0,47%) және фосфаттардың (0,0382%) мөлшері екі есеге жуық, белоктардың мөлшері (6,1%) жоғары. %) және күл мөлшері (0,1993%) В-крахмалдағы А-крахмалға қарағанда үш есе дерлік жоғары. Аталғандар бидайдың В-крахмалының төмен сапасының дәлелі болып табылады және оның азық ретінде өнеркәсіптік пайдалануды түсіндіреді, алайда, сонымен бірге биополимерлі қаптама өндірісінде көптеген ластаушы компоненттер пластификаторлар, толтырғыштар және т.б. рөлін атқара алады, олар оның құндылығын және биологиялық ыдырайтын материалдар сияқты жоғары қосылған құны бар өнімдерді өндіру үшін пайдалану мүмкіндігін растайды.

Жүргізілген тәжірибелердің нәтижелері биологиялық ыдырайтын материалдарды алу технологиясын жасау кезінде Қазақстандық шикізаттың сипаттамаларына негіз болады.

Түйінді сөздер: крахмал, реология, биологиялық ыдырау, морфология, терең өңдеу.

Ospankulova G.Kh., Toimbaeva D.B., Ermekov E.E.*, Saduakhasova S.A., Aidarkhanova G.S.

«S. Seifullin Kazakh Agrotechnical University» Non-Commercial Joint Stock Company, Nur-Sultan, Kazakhstan.
E-mail: yernazyermekov@outlook.com.

STUDIES OF THE MORPHOLOGY AND PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF STARCHES OF VARIOUS ORIGINS AS THE MAIN RAW MATERIAL FOR THE PRODUCTION OF BIODEGRADABLE FILM MATERIALS

Abstract. Starch is one of the most widely studied biodegradable polymers used in food packaging because it is suitable for contact with food, is produced in large quantities and is inexpensive.

This article presents the results of analyzes of existing and developed in the world technologies for

the production of biodegradable materials. Starches from various plants were obtained and studies of the physicochemical properties (amount of amylose, lipids, proteins, minerals, thermodynamic properties, viscosities) of starches from wheat and corn were carried out. In a comparative aspect, the morphological properties of native corn and wheat A and B starch were studied.

Wheat B-starch, in comparison with A-starch, has a high content of amylose (23.6%), the amount of lipids (0.47%) and phosphates (0.0382%) is almost 2 times higher, and the amount of proteins (6.1%) and ash content (0.1993 %) in B-starch is almost three times higher than in A-starch. The noted is evidence of the low quality of wheat B-starch and explains its industrial use as feed, however, at the same time, many contaminating components in the production of biopolymer packaging can play the role of plasticizers, fillers, etc., which confirms its value and the possibility of using it for the production of products with high added value, such as biodegradable materials.

The results of the experiments performed will form the basis for the characteristics of Kazakhstani raw materials when developing a technology for obtaining biodegradable materials.

Key words: Starch, rheology, biodegradability, morphology, deep processing.

Information about authors:

Gulnazym Khamitovna Ospankulova – Candidate of Biological Sciences, R&D Executorof NJSC "S.Seifullin KATU", bulashevag@mail.ru. ORCID: https://orcid.org/0000-0002-6043-4658;

Yernaz Yermekovich Yermekov – doctoral student, R&D Executorof NJSC "S. SeifullinKATU", yernazyermekov@outlook.com, ORCID: https://orcid.org/0000-0003-1441-9796;

Saul Abduakhapovna Saduakhasova – CandidateofBiological Sciences, R&D Executorof NJSC "S.Seifullin KATU"., Saule_aru@list.ru, ORCID: https://orcid.org/0000-0002-9483-5732;

Dana Bolatovna Toimbaeva – R&D Executorof NJSC "S.Seifullin KATU", bio_dana@mail.ru;

Gulnar Sabitovna Aidarkhanova – DoctorofBiological Sciences, R&D Executorof NJSC "S. Seifullin KATU", exbio@yandex.ru.

ЛИТЕРАТУРА

[1] Brigham C., Török B., Dransfield T. (Eds.). Biopolymers: Biodegradable Alternatives to Traditional Plastics // Green chemistry, Elsevier Inc, Amsterdam. – 2018. – P.753–770.

[2] Ingrao C., Siracusa V. Quality- and sustainability-related issues associated with biopolymers for food packaging applications: a comprehensive review in: N. GopalShimpi (Ed.) (review) // BiodegradableandBiocompatiblePolymerComposites, WoodheadPublishing. – 2018. - P. 401–418.

[3] L.Liu. Bioplastics in food packaging: innovative technologies for biodegradable packaging San Jose State Univ. Pack. Eng. - 2006. – 13. - P.1348-1368.

[4] Stloukal P., Kalendova A., Mattausch H., Laske S., Koutny M. The influence of a hydrolysis-inhibiting additive on the degradation and biodegradation of PLA and its nanocomposites// Polym. Test. – 41. – 2015. - P.124-132.

[5] Bassas-Galia M., Follonier S., Pusnik M., Zinn M. Natural polymers: a source of inspiration, in: G. Perale, J. Hilborn (Eds.) // Bioresorbable Polymers for Biomedical Applications, Woodhead Publishing, United Kingdom. – 2017. - P. 31–64.

[6] Jiang L., Zhang J., Biodegradable and biobased polymers, in: M. Kutz (Ed.)//Applied Plastics Engineering Handbook, William Andrew, New York. – 2017. – P. 127–143.

[7] Koch K. Starch-based film, in: M. Sjöö, L. Nilsson (Eds.) // Starch in Food, Woodhead Publishing. - 2018. – P. 747–767.

[8] Koch K. Starch-based film, in: M. Sjöö, L. Nilsson (Eds.) // Starch in Food, Woodhead Publishing. - 2018. – P. 747–767.

[9] Ortega-Toro R., Contreras J., Talens T., Chiralt A. Physical and structural properties and thermal behaviour of starch-poly(e-caprolactone) blend films for food packaging// Food. Packag. Shelf. Life. – 2015. - №5. – P. 10–20.

[10] Ortega-Toro R., Bonilla J., Talens P., Chiralt A., Starch-based materials in food packaging, in: M.A. Villar, S.E. Barbosa, M.A. García, L.A. Castillo, O.V. López (Eds.) // Future of Starch-Based Materials in Food Packaging, Aspen Publishers. – 2017. - P. 257–312.

[11] Li W., Gao J., Wu G., Zheng J., Ouyang S., Luo Q., & Zhang G. Physicochemical and structural properties of A-and B-starch isolated from normal and waxy wheat: Effects of lipids removal //Food Hydrocolloids. – 2016. – 60. – P. 364-373.

[12] Li W., Wu G., Luo Q., Jiang H., Zheng J., Ouyang S., & Zhang G. Effects of removal of surface

proteins on physicochemical and structural properties of A-and B-starch isolated from normal and waxy wheat //Journal of food science and technology. – 2016. – 53. – №. 6. – P. 2673-2685.

[13] Wani I.A., Sogi D.S., Wani A.A., Gill B.S., Shivhare U.S. Physico-chemical properties of starches from Indian kidney bean (Phaseolus vulgaris) cultivars // Int J Food Sci Technol. – 2010. - №45. - P.2176-2185.

[14] Bradford M.M. A rapid and sensitive method for the quantitation of microgram quantities of protein utilizing the principle of protein-dye binding // Anal. Biochem. - 1976. - №72. - P. 248-254.

[15] Juliano B.O. Replacement of Acetate with Ammonium Buffer to Determine Apparent Amylose Content of Milled Rice/ A.P.P. Tuana, D.N. Monteroso, N.Aoki, C. Mestres, J.B.A. Duldulao, and K.B. Bergonio // Cereal Foods World. - 2012. - Vol.57. - №1. - P.14-18

[16] Juliano B.O. A simplified assay for milled rice amylase //Cereal Sci. Today. - 1971.- №16. - P. 334-340, 360.

[17] Alcázar-Alay S. C., Meireles M. A. A. Physicochemical properties, modifications and applications of starches from different botanical sources //Food Science and Technology. – 2015. – 35. – №. 2. – P. 215-236.

REFERENCES

[1] Brigham C., Török B., Dransfield T. (Eds.). Biopolymers: Biodegradable Alternatives to Traditional Plastics // Green chemistry, Elsevier Inc, Amsterdam. – 2018. – P.753–770.

[2] Ingrao C., Siracusa V. Quality- and sustainability-related issues associated with biopolymers for food packaging applications: a comprehensive review in: N. GopalShimpi (Ed.) (review) // BiodegradableandBiocompatiblePolymerComposites, WoodheadPublishing. – 2018. - P. 401–418.

[3] L.Liu. Bioplastics in food packaging: innovative technologies for biodegradable packaging San Jose State Univ. Pack. Eng. - 2006. – 13. - P.1348-1368.

[4] Stloukal P., Kalendova A., Mattausch H., Laske S., Koutny M. The influence of a hydrolysis-inhibiting additive on the degradation and biodegradation of PLA and its nanocomposites// Polym. Test. – 41. – 2015. - P.124-132.

[5] Bassas-Galia M., Follonier S., Pusnik M., Zinn M. Natural polymers: a source of inspiration, in: G. Perale, J. Hilborn (Eds.) // Bioresorbable Polymers for Biomedical Applications, Woodhead Publishing, United Kingdom. – 2017. - P. 31–64.

[6] Jiang L., Zhang J., Biodegradable and biobased polymers, in: M. Kutz (Ed.)//Applied Plastics Engineering Handbook, William Andrew, New York. – 2017. – P. 127–143.

[7] Koch K. Starch-based film, in: M. Sjöö, L. Nilsson (Eds.) // Starch in Food, Woodhead Publishing. - 2018. – P. 747–767.

[8] Koch K. Starch-based film, in: M. Sjöö, L. Nilsson (Eds.) // Starch in Food, Woodhead Publishing. - 2018. – P. 747–767.

[9] Ortega-Toro R., Contreras J., Talens T., Chiralt A. Physical and structural properties and thermal behaviour of starch-poly(e-caprolactone) blend films for food packaging// Food. Packag. Shelf. Life. – 2015. - №5. – P. 10–20.

[10] Ortega-Toro R., Bonilla J., Talens P., Chiralt A., Starch-based materials in food packaging, in: M.A. Villar, S.E. Barbosa, M.A. García, L.A. Castillo, O.V. López (Eds.) // Future of Starch-Based Materials in Food Packaging, Aspen Publishers. – 2017. - P. 257–312.

[11] Li W., Gao J., Wu G., Zheng J., Ouyang S., Luo Q., & Zhang G. Physicochemical and structural properties of A-and B-starch isolated from normal and waxy wheat: Effects of lipids removal //Food Hydrocolloids. – 2016. – 60. – P. 364-373.

[12] Li W., Wu G., Luo Q., Jiang H., Zheng J., Ouyang S., & Zhang G. Effects of removal of surface proteins on physicochemical and structural properties of A-and B-starch isolated from normal and waxy wheat //Journal of food science and technology. – 2016. – 53. – №. 6. – P. 2673-2685.

[13] Wani I.A., Sogi D.S., Wani A.A., Gill B.S., Shivhare U.S. Physico-chemical properties of starches from Indian kidney bean (Phaseolus vulgaris) cultivars // Int J Food Sci Technol. – 2010. - №45. - P.2176-2185.

[14] Bradford M.M. A rapid and sensitive method for the quantitation of microgram quantities of protein utilizing the principle of protein-dye binding // Anal. Biochem. - 1976. - №72. - P. 248-254.

[15] Juliano B.O. Replacement of Acetate with Ammonium Buffer to Determine Apparent Amylose Content of Milled Rice/ A.P.P. Tuana, D.N. Monteroso, N.Aoki, C. Mestres, J.B.A. Duldulao, and K.B. Bergonio // Cereal Foods World. - 2012. - Vol.57. - №1. - P.14-18

[16] Juliano B.O. A simplified assay for milled rice amylase //Cereal Sci. Today. - 1971.- №16. - P. 334-340, 360.

[17] Alcázar-Alay S. C., Meireles M. A. A. Physicochemical properties, modifications and applications of starches from different botanical sources //Food Science and Technology. – 2015. – 35. – №. 2. – P. 215-236.

90-летие академика Национальной академии наук Республики Казахстан Е.А.БЕКТУРОВА

Исполнилось 90 лет со дня рождения и 65 лет научно-педагогической и общественной деятельности известного ученого в области физической химии высокомолекулярных соединений, академика НАН РК, лауреата Государственной премии Казахстана, заслуженного деятеля науки и техники Республики Казахстан, доктора химических наук, профессора Есена Абикеновича Бектурова.

Е.А. Бектуров родился 14 декабря 1931 года в г. Ташкенте.

В 1949 году он поступил на химический факультет Казахского государственного университета, где затем обучался в аспирантуре. В 1958 г. защитил кандидатскую, а в 1972 г. – докторскую диссертации, в 1976 г. ему присвоено ученое звание профессора. С 1958 г. по 2009 г. он работал в Институте химических наук АН КазССР, где прошел путь от младшего научного сотрудника до заведующего лабораторией. С 2010 по 2021 годы Е.А. Бектуров работал профессором Казахского Национального педагогического университета. В 1983 г. Е.А. Бектуров избран в члены-корреспонденты, а в 2003 г. – в академики Национальной Академии наук Республики Казахстан.

Основное научное направление Е.А. Бектурова связано с фундаментальными исследованиями в области физической химии полимеров: водорастворимые полимеры, полиэлектролиты, полиамфолиты, комплексы полимеров, полимерные катализаторы, ионопроводящие комплексы, гидрогели, наночастицы металлов, стабилизированные полимерами. По результатам исследований в изданиях Казахстана, ближнего и дальнего зарубежья опубликовано более 800 работ, среди них 18 изобретений, 8 обзорных статей в журналах США, СССР, Энциклопедии полимерных материалов (США). Издано 32 монографии, 6 из них в ФРГ, Японии, Польше, России и 4 учебных пособия. Цикл работ Е.А. Бектурова с сотрудниками «Водорастворимые полимеры и их комплексы» в 1987 г. был удостоен Государственной премии Казахской ССР.

Исследования Е.А. Бектурова получили широкое признание в нашей стране и за рубежом. Публикации регулярно цитируются в монографиях и статьях ученых ближнего и дальнего зарубежья. Министерством науки и технической политики России Е.А. Бектуров был включён в базу данных «Лидеры науки СССР» в числе 6-ти наиболее цитируемых казахстанских ученых за период 1986-1991 гг. На монографии Е.А. Бектурова опубликовано 47 рецензий известных ученых в журналах СССР, США, ФРГ, Чехии, Румынии. Результаты исследований Е.А. Бектурова включены в ряд отечественных и зарубежных монографий, справочников и учебных пособий, а также стимулировали работы в некоторых лабораториях в нашей стране и за рубежом.

Е.А. Бектуровым внесен крупный вклад в развитие физической химии полимеров, создана широко известная в мире научная школа. Большое внимание Е.А. Бектуров уделяет подготовке высококвалифицированных кадров. Под его руководством защищено 35 кандидатских и 9 докторских диссертаций, в течение ряда лет прочитаны курсы лекций в Казахском и Вильнюсском университетах, Казахском химико-технологическом институте. Е.А. Бектуров – был членом специализированных Советов по защите докторских диссертаций, членом научно-консультативного совета журнала «Химия и технология воды» (Украина) и международного исследовательского совета Американского биографического Института (США).

Е.А. Бектуров неоднократно представлял казахстанскую науку за рубежом, выезжая для участия в качестве докладчика или члена оргкомитета в международных конференциях и симпозиумах, для чтения лекций и проведения совместных работ в ведущих научных центрах Японии, ФРГ, Чехии, Турции, Ирана, Голландии, Швейцарии, Италии, Канады.

Е.А. Бектуров – заслуженный деятель науки и техники Республики Казахстан (1993), лауреат Государственной премии Казахстана (1987), лауреат Международного фестиваля Хорезми (Иран) и Золотой медали ЮНЕСКО им. Нильса Бора (1997) за вклад в фундаментальную науку, лауреат премии К.И. Сатпаева (20), лауреват Государственной стипендии ученых, внесших выдающийся вклад в развитие науки и техники (2000), почетный профессор Павлодарского и Семипалатинского государственных университетов, лауреат общенациональной независимой премии «Тарлан» в номинации «Наука» (2003). По данным независимого агентства аккредитации и рейтинга Е.А. Бектуров вошёл в Топ-30 лучших преподавателей Вузов (2017 г.).

Е.А. Бектуров награжден медалями «За доблестный труд», «Ветеран Труда», «10 лет Конституции Республики Казахстан», «65, 70 и 75 лет Победы в Великой отечественной войне», а также грамотами Президиума АН КазССР.

Сердечно поздравляем Есена Абикеновича с юбилеем, желаем ему крепкого здоровья и дальнейших успехов.

МАЗМҰНЫ

МЕРЕЙТОЙ

СОДЕРЖАНИЕ

ЮБИЛЕЙ

CONTENTS

ANNIVERSARY

Publication Ethics and Publication Malpractice in the journals of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan

For information on Ethics in publishing and Ethical guidelines for journal publication see http://www.elsevier.com/publishingethics and http://www.elsevier.com/journal-authors/ethics.

Submission of an article to the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan implies that the described work has not been published previously (except in the form of an abstract or as part of a published lecture or academic thesis or as an electronic preprint, see http://www.elsevier.com/postingpolicy), that it is not under consideration for publication elsewhere, that its publication is approved by all authors and tacitly or explicitly by the responsible authorities where the work was carried out, and that, if accepted, it will not be published elsewhere in the same form, in English or in any other language, including electronically without the written consent of the copyright-holder. In particular, translations into English of papers already published in another language are not accepted.

No other forms of scientific misconduct are allowed, such as plagiarism, falsification, fraudulent data, incorrect interpretation of other works, incorrect citations, etc. The National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan follows the Code of Conduct of the Committee on Publication Ethics (COPE), and follows the COPE Flowcharts for Resolving Cases of Suspected Misconduct (http://publicationethics.org/files/u2/New_Code.pdf). To verify originality, your article may be checked by the Cross Check originality detection service http://www.elsevier.com/editors/plagdetect.

The authors are obliged to participate in peer review process and be ready to provide corrections, clarifications, retractions and apologies when needed. All authors of a paper should have significantly contributed to the research.

The reviewers should provide objective judgments and should point out relevant published works which are not yet cited. Reviewed articles should be treated confidentially. The reviewers will be chosen in such a way that there is no conflict of interests with respect to the research, the authors and/or the research funders.

The editors have complete responsibility and authority to reject or accept a paper, and they will only accept a paper when reasonably certain. They will preserve anonymity of reviewers and promote publication of corrections, clarifications, retractions and apologies when needed. The acceptance of a paper automatically implies the copyright transfer to the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan.

The Editorial Board of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan will monitor and safeguard publishing ethics.

Правила оформления статьи для публикации в журнале смотреть на сайтах:

www:nauka-nanrk.kz

http://chemistry-technology.kz/index.php/en/arhiv

ISSN 2518-1491 (Online), ISSN 2224-5286 (Print)

Редакторы: *М.С. Ахметова, А. Ботанқызы, Д.С. Аленов, Р.Ж. Мрзабаева*
Верстка на компьютере *Г.Д.Жадыранова*
Подписано в печать 10.12.2021.
Формат 60x881/8. Бумага офсетная. Печать – ризограф.
4,6 п.л. Тираж 300. Заказ 5-6.

Национальная академия наук РК
050010, Алматы, ул. Шевченко, 28, т. 272-13-19

DOI 10.31489/2021BMG4/22-30

UDC 664.23:664.28:547.458.61:577.11

Y.Y. Yermekov, D.B. Toimbayeva, S.G. Kamanova, L.A. Murat, M. Muratkhan, S.A. Saduakhasova, G.S. Aidarkhanova, G.Kh. Ospankulova*

Saken Seifullin Kazakh Agrotechnical University, Nur-Sultan, Kazakhstan
**Corresponding author: bulashevag@mail.ru*

Investigation of the effect of acetylation on the physicochemical properties of grain starches

Use of acetylated starches in the production of composite biodegradable materials is a promising direction, since acetylation increases the water-resistant properties of starches. This article presents the results of studies on the effect of acetylation of wheat A and corn starches with glacial acetic acid on the physicochemical properties of polysaccharides and the study of the potential of using modified starches to obtain a composite mixture of biodegradable films. Comparative studies of the physicochemical properties of polysaccharides and their modifications have illustrated that acetylation leads to a decrease in the proportion of amylose in starch, and also reduces the swelling of starch. It has been revealed that the degree of substitution in starches increases only at the initial stages of the acetylation reaction, which is possibly associated with the rheology of starches common to corn and wheat A during swelling and gelatinization. With a decrease in the amount of acetylating agent, a more uniform course of the reaction is observed, the granules destroyed after absorbing the maximum amount of moisture still have access points for replacement with acetyl groups, the reaction proceeds more slowly, but deeper. Solubility depends more on the reaction time. The optimal technological parameters for obtaining acetylated starches have been determined. For wheat starch A, the following are optimal: the concentration of glacial acetic acid is 1: 6, the reaction time is 40 minutes; for corn starch: concentration of glacial acetic acid 1: 5, reaction time 60 minutes. Samples of acetylated starches obtained under such conditions are convenient for preparing a composite mixture of biodegradable materials.

Keywords: wheat A starch, corn starch, amylose, swelling, solubility, acetylation, rheology, starch modification.

Introduction

The packaging materials, mainly polyethylene, which is durable and degradable for more than hundred years, creates a serious problem for the environment all over the world. This problem is also highly relevant in Kazakhstan. In addition, according to the EU Directive (EC 94/62 "SDA-Green Mark"), the responsibility of the packaging manufacturer for the life cycle of the packaging put into circulation on the market is determined. As a member of the World Trade Organisation (WTO) being fully compliant with its requirements, the problem of packaging recycling is also arised in our country.

The most attractive alternatives to petroleum-based or synthetic-based plastic packaging are polymers derived from a variety of renewable natural resources such as starch, cellulose, chitosan, plant and animal proteins. An affordable, inexpensive, renewable, and degradable natural polymer is starch. However, poor water resistance and low strength are limiting factors for the use of materials made from starch. These problems are solved by chemical modification of starch, which allows obtaining optimal functional properties for packaging materials.

Despite a plenty of studies being done on biodegradable starch-based materials, there are still challenges and opportunities to improve productivity and reduce costs, in particular to improve the recognized weakness of starch-based materials: moisture sensitivity.

Starch is a polysaccharide that can be synthesized by plants and is found mainly in fruits, root tubers, legumes and cereals, usually its content varies from 25 to 90 %. Unlike other polysaccharide polymers, which are harvested or recovered by destroying plants, starch can be harvested in most cases without destroying them [1]. Starch is stored by plants in a partially crystalline, water-insoluble granule form, the size and composition of which depends on the plant source [2, 3]. Due to its complete biodegradability [4], low-cost and renewability [3–5] starch is considered as a promising candidate for the development of environmentally friendly materials. The hydrophilic nature of starch is a major limitation that severely limits the development of starch-based products, so chemical modification is a way to solve the problem when making waterproof materials [6]. Acetylation is one of the best studied and implemented chemical

modifications on the industrial level and is based on the esterification of starch with acetyl groups ($-COCH_3$) to form starch acetates [7]. The introduction of acetyl groups helps to reduce interactions between the outer chains of amylopectin and amylose chains, imparting new properties to the polymer. Authors found that the introduction of acetyl groups during acetylation reduces the bond strength between starch molecules and thereby increases the swelling and solubility of starch granules, reduces starch coagulation, and provides improved freeze-thaw stability. As with all chemical reactions, acetylation depends on factors such as reagent concentration, reaction time and pH, which finally determine the number of acetyl groups [8].

Aim of this work is to study the potential of wheat A and corn starches acetylated with glacial acetic acid to obtain a composite mixture of biodegradable materials.

Experimental

Materials. Industrial samples of starches were used in the work: corn starch was purchased from Zharkent Starch Plant LLP, Zharkent, wheat A starch was provided by BioOperations LLP, Taiynsha. All used chemicals were of analytical grade.

The total protein content was determined on a semi-automatic complex (Keltron 4005, Sibagropribor, Russia), which includes a digestor, a scruber, and a distillation unit, titration was carried out manually, according to the Association of Official Agricultural Chemists (AOAC) method 2011.11 "Protein (crude) in animal feed, plant tissues, grain and oilseeds", the method of block ashing using a copper sulfate catalyst with steam distillation into boric acid.

Lipid content was determined on an automated Buchi device (Extraction Unit E–812). To carry out the analysis with an error of no more than 0.1 g, a sample of starch 25–50 g was transferred into a disposable cellulose cartridge and weighed. Then the cartridge was placed in an extraction sleeve and mounted on the device. Chloroform in a volume of 100 ml was used as a solvent. The analysis was conducted in three stages: 1. Extraction takes place at 100 % heating and lasts 60 minutes, includes 6 cycles; 2. Drying lasts 60 minutes at 100 % heating; 3. Rinsing lasts for 25 minutes at 70 % heat. After the completion of the extraction, the cartridge was weighed with an error of not more than 0.001 g and the percentage of lipids was calculated.

Content of amylose and amylopectin was identified according to the method described by Juliano [9].

Determination of phosphate content. The content of phosphates in native and oxidized starches was determined according to GOST 7698–93 "Starch. Acceptance rules and methods of analysis".

Preparation of acetylated corn and wheat A starch

Acetylated starch was prepared according to the study by Kumoro, Amalia, Budiyati, Retnowati, and Ratnawati with modifications. 100 g of starch was dispersed in 500 ml of distilled water to obtain a starch suspension with a concentration of 20 %. A magnetic stirrer was applied to get a uniform suspension. Then the pH from the suspension was raised to a value of 8 by adding a solution of 1 M NaOH, after which the temperature was raised to 50 °C. Then, to the reaction suspension was added a predetermined amount of glacial acetic acid (1:5, 1:6, 1:7), which led to a sharp decrease in pH. The pH was returned to its original state by the addition of 1 M NaOH. The reaction proceeded from 40 to 60 min, after which the reaction was stopped by bringing the pH to 5.5 by adding 1 M HCl, the acetylated starch after precipitation was washed three times from acid with distilled water, and then dried at room temperature, after which the degree of substitution, the ability to swell and solubility was increased [10].

Determination of Acetyl Group Content (%) and Degree of Substitution (DS)

To determine the degree of substitution (DS), the percentage of acetyl groups (% Ac) ((1), (2)) was determined by titration according to the method of Würzburg (1986). Acetylated starch (1.0 g) was placed in a 250 ml flask and 50 ml of 75 % diluted ethanol in distilled water was added. The samples were heated in a water bath at 50 °C for 30 min, and after cooling, 40 ml of 0.5N hydrochloric acid was added. NaOH, then the mixture was kept under stirring at 200 rpm for 72 hours. The excess alkali was titrated with 0.5 N. HCl, using phenolphthalein as an indicator. The neutralized solution was stirred for 2 h and the excess alkali was titrated. A control sample was also used with the original unmodified starch [11].

$$\text{Acetyl groups }\% = \frac{[(\text{Control Sample}(\text{ml}) - \text{Sample}(\text{ml})) \times \text{Molarity HCl} \times 0.043 \times 100}{\text{Sample weight}(\text{g})}, \tag{1}$$

$$DS = \frac{163 \times \text{Acetyl groups}(\%)}{\left[4300 - (42 \times \text{Acetyl groups}(\%))\right]}. \tag{2}$$

Determination of solubility and swelling

Water solubility (WS) and swelling power (SP) of native and acetylated starches were analyzed based on the method of Li and Yeh (2001). A 1.0 g starch sample (W0) was accurately weighed and quantitatively transferred into a clear dried tube and reweighed as W1. Then the starch was dispersed in 50 ml of distilled water. The resulting suspension was heated at 60 °C for 30 min with constant stirring. The mixture was cooled to 30 °C and centrifuged at 100 x g for 15 min.

Aliquots (5 ml) of the supernatant were dried to constant weight at 110 °C and designated as WC. The residue, obtained after drying the supernatant, represented the amount of starch dissolved in water. Solubility was calculated as g per 100 g starch based on dry weight according to formula 3.

$$WS = \frac{WC}{WO} \times \frac{50}{5} \times 100 . \quad (3)$$

The supernatant was separated, the swollen starch was weighed as a precipitate. The residue, obtained in the aforementioned experiment (after centrifugation) with the water stored therein, was quantitatively transferred to a clean drying test. The previously used tube was weighed (W2). To calculate the swelling capacity, the weight of the residue was divided by the original weight after subtracting the solubility [12].

Rheology of Acetylated Starch

The rheology of starches was determined using a Rapid Visco Analyzer (RVA 4500, Perten Instruments, Sweden). Distilled water (25 ml) was added to starch weighed portions weighing 3 g (in dry form), then the samples were first equilibrated at 50 °C for 1 min, then heated to 95 °C at a rate of 12 °C/min, held for 2.5 min, then cooled to 50 °C at 12 °C/min, held for 2 min.

Statistical Analysis

The results of experimental studies are represented by the average values determined from three parallel measurements. Mathematical processing of measurements was performed using standard computer programs MS Office Excel 2010, IBM SPSS Statistics.

Results

Currently, most of the starch acetylation is carried out using acetic anhydride and vinyl acetate, which are expensive and hazardous to human health. In this work, glacial acetic acid was used as a modifying agent.

Acetylation of wheat and corn starch was conducted by the suspension method using distilled water as a dispersing agent and sodium hydroxide as a catalyst at a temperature of 53 °C. The influence of the mass fraction of glacial acetic acid on the solubility in water and the swelling power of acetylated starch are presented in Table 1.

Table 1

Influence of different ratios of glacial acetic acid and wheat A starch on water solubility (WS), swelling power (SP) and degree replacement of acetylated starch at pH 8

Time (minutes)	1:5			1:6			1:7		
	WS g/100 g	SP %	DS	WS g/100 g	SP %	DS	WS g/100 g	SP %	DS
0	4.05 ± 0.178	5.39 ± 0.001	0	4.05 ± 0.178	5.39 ± 0.001	0	4.05 ± 0.178	5.39 ± 0.001	0
40	5.49 ± 0.204	5.28 ± 0.0007	2.08 ± 0.017	4.06 ±0.011	4.89 ± 0.0003	1.2 ± 0.026	3.45 ± 0.495	5.45 ± 0.0006	1.93 ± 0.0422
50	3.30 ± 0.127	5.55 ± 0.004	2.02 ± 0.077	4.06 ± 0.138	4.96 ± 0.0008	1.97 ± 0.031	3.56 ± 0.575	5.46 ± 0.0009	2.13 ± 0.0178
60	3.28 ± 0.128	5.88 ± 0.001	1.95 ± 0.004	7.73 ± 0.149	6.18 ± 0.0006	2.05 ± 0.044	2.86 ± 0.691	5.67 ± 0.0007	2.15 ± 0.009

The values of the degree of substitution in starches increased only at the initial stages of acetylation reaction, which is possibly associated with the rheology of starches common to corn and wheat A during swelling and gelatinization. The granules absorbed water and retained it while swelling and increasing the viscosity, since the acetylation process was carried out in an environment with a temperature of 53 °C. This effect was pronounced in samples, where the reaction medium had a greater amount of glacial

acetic acid, absorbing the medium inside the granules undergoing a violent reaction, but with an increase in the reaction time, the supramolecular structures holding the structures of the granules were destroyed and the acetylating agent could no longer carry out the acetylation reaction, since the reaction surface was already acetylated due to the aggressive initial reaction. With a decrease in the amount of acetylating agent, a more uniform course of the reaction was observed, the granules destroyed after absorbing the maximum amount of moisture still had access points for replacement with acetyl groups, the reaction proceeded more slowly, but deeper. This phenomenon was also discovered by a group of scientists led by Kumoro et al. [10].

As can be seen from Table 1, native wheat A starch has a low swelling power and solubility in water, which are 5.39 (%) and 4.05 (g/100 g), respectively. The amylose content in wheat A and corn starch is 23.51 and 24.32 %, respectively.

Table 2 indicates that native corn starch, as well as native wheat A starch, has a low swelling power and solubility in water, which are 5.28 (%) and 4.4 (g/100 g), respectively.

Table 2

Influence of different ratios of glacial acetic acid and corn starch on water solubility (WS), swelling power (SP) and the degree of substitution of acetylated starch at pH 8

Time (minutes)	1:5			1:6			1:7		
	WS g/100 g	SP %	DS	WS g/100 g	SP %	DS	WS g/100 g	SP %	DS
0	4.40 ± 0.251	5.28 ± 0.001	0	4.40 ± 0.251	5.28 ± 0.001	0	4.40 ± 0.251	5.28 ± 0.001	0
40	5.66 ± 0.025	7.44 ± 0.001	0.69 ± 0.009	4.92 ± 0.185	7.42 ± 0.002	0.77 ± 0	4.35 ± 0.421	7.99 ± 0.001	0.8 ± 1.1102
50	4.91 ± 0.688	5.49 ± 0.002	0.91 ± 0.008	5.34 ± 0.574	7, 54 ± 0.002	0.79 ± 0.004	2.01 ± 0.124	6.64 ± 0.004	0.84 ± 0.009
60	8.09 ± 0.109	5.93 ±0.0008	0.88 ±0.018	4.41 ± 0.176	8.14 ± 0.0008	0.86 ± 0.008	1.99 ± 0.728	5.47 ± 0.003	0.86 ± 0.013

The high content of amylose in starch granules leads to the fact that amylose molecules in crystalline form become more compact and intertwined with amylopectin. These structures form a surface; the starch granules become almost solid and prevent the diffusion of water molecules into the starch granules [13].

These patterns are also observed in corn starch, but the degree of substitution in corn starch is less than that in wheat A, perhaps this is due to the increased content of amylose in native corn starch, since amylose is destroyed during acetylation and the destroyed molecular structure of amylose is not further exposed to acetylation, which reduces the overall degree of substitution.

Tables 1, 2 also show that the use of more glacial acetic acid for acetylation does not always increase the solubility of starch in water. Solubility depends more on the reaction time. A similar result was also obtained by Singh et al. on the acetylation of corn and potato starches and Raina et al., who studied the acetylation of rice starch. From the data in Tables 1 and 2, it follows that increasing the reaction time does not always improve the solubility of starch in water in accordance with an increase in the degree of substitution. The high content of amylose in corn starch slows down the rate of the acetylation reaction, as well as an increase in the degree of acetylation. At a low degree of substitution, starch granules of starch are predominantly crystalline or retrograde, which are insoluble in water at ambient temperatures. The slow rate of the acetylation reaction with increasing amylose content may be due to crystals or complexes of amylose [7–14].

According to the data of Tables 1 and 2, DS in starches obtained by acetylation with acetic acid at different concentrations and at different times can be considered high since their limit ranges from 0.69 to 2.15. In this connection, the increase in the swelling of the granules after acetylation was not proportional to the introduction of acetyl groups. Josiane Bartz et al. also illustrate in their studies that acetylation increased the swelling of granules in all modified starches; however, the increase in pellet swelling after acetylation was not proportional to the introduction of acetyl groups, which were more significant in starches with low DS (0.047 and 0.098) and less significant in starch with higher DS (0.125) [15].

Since research is conducted in order to obtain raw materials for the production of biodegradable films, the following samples of acetylated starches were selected for further research: wheat A obtained under conditions: concentration 1:6, reaction time 40 minutes; corn: concentration of glacial acetic acid 1:5, reaction time 60 minutes. This choice is based on the authors' statements that the degree of substitution above 3 leads

to the fact that films obtained on the basis of acetylated starches with this degree of substitution do not undergo degradation in vivo, and the degree of substitution above 1.9 leads to a two fold increase in the decomposition time. Films compared with samples with a degree of substitution of 1.2 [1, 16].

Comparative studies of the physicochemical properties of native wheat A, corn starch and their modifications (Table 3) demonstrated that the amount of amylose in corn and wheat A starch is approximately at the same level, 24.3 % and 23.5 %, respectively.

Table 3

Physical and chemical properties of starch

Indicator	Native wheat A starch	Acetylated wheat starch A	Native maize starch	Acetylated maize starch
Moisture, %	9.42 ± 0.0823^{b}	8.6700 ± 0.1356^{c}	10.006 ± 0.0541^{d}	9.2200 ± 0.0096^{a}
Ash, %	0.2463 ± 0.0162^{a}	0.2351 ± 0.0228^{a}	0.2061 ± 0.0223^{b}	0.1753 ± 0.0128^{b}
Phosphate content, %	0.0375 ± 0.0006^{a}	0.0165 ± 0.0021^{b}	0.0416 ± 0.0014^{a}	0.0359 ± 0.0004^{a}
Protein content, %	1.7066 ± 0.0644^{b}	1.2103 ± 0.0488^{b}	1.4300 ± 0.0133^{c}	1.0006 ± 0.0511^{a}
Amylose content, %	23.5100 ± 0.3399^{a}	22.5266 ± 0.4444^{a}	24.3233 ± 0.6147^{a}	23.2126 ± 0.2135^{a}
Content, %	0.3347 ± 0.0168^{a}	0.2101 ± 0.0102^{c}	0.5769 ± 0.0127^{b}	0.3659 ± 0.0230^{bc}

Note. $p < 0.05$; Mean value ± SD from three repetitions.

The content of phospholipids in starch granules of cereal starches is proportionally related to the content of amylose, since phospholipids, as a rule, form complexes with amylose and long branches of amylopectin and affect the solubility of starch [13]. Physicochemical properties of native starches will have a significant effect on the properties of derivatives, which must be taken into account when modifying starch.

Table 3 designates that the amount of phosphates and lipids correlates with the amount of amylose. The highest amount of amylose (24.32 %), as well as phosphates (0.0416 %) and lipids (0.5769 %), is observed in native corn starch. Wheat A-starch contains amylose (23.51 %), lipids (0.3347 %), phosphates (0.0375 %), and proteins (1.7 %) and ash content (0.2463 %).

Whereas in acetylated starches all these indicators, albeit to an insignificant extent, but decrease. This is due to the use of glacial acetic acid and the constant maintenance of the pH of the suspension at an alkaline level during the acetylation process. A high alkaline environment washes out lipids. Since lipids and phosphates are interconnected and form a phospholipid complex, lipid loss leads to a decrease in phosphate content.

Thus, studies have shown that acetylation of starch leads to a decrease in the proportion of amylose, as well as the swelling of starch. At the same time, with an increase in the mass fraction of amylose, the solubility of acetylated starches decreases and vice versa.

From the data presented in Table 4, it follows that the highest viscosity index achieved during gelatinization has corn starch, but after acetylation, this indicator decreases, perhaps, this is due to the fact that acetylation of starch leads to the destruction of the supramolecular structure of starch because of substitution by acetyl groups.

Table 4

Rheological properties of native and acetylated wheat A and corn starches

Sample	Peak 1	Trough 1	Breakdown	Final Visc	Setback	Peak Time	Pasting Temp
Wheat A starch	3059 ± 12.52	2363 ± 25.66	696 ± 12.66	3589 ± 45.66	1226 ± 28.33	6.40 ± 0.01	81.50 ± 0.00
Acetylated wheat A starch	2046 ± 22.23	1703 ± 17.46	343 ± 15.69	2270 ± 52.33	567 ± 29.33	6.80 ± 0.03	88.05 ± 0.05
Native cornstrach	3753 ± 37.66	1743 ± 19.33	2010 ± 45.23	3510 ± 66.66	1767 ± 25.66	4.53 ± 0.02	76.70 ± 0.00
Acetylated corn starch	3036 ± 38.33	1298 ± 26.33	1738 ± 42.66	2967 ± 48.33	1669 ± 15.95	4.47 ± 0.02	75.15 ± 0.00

Note. $p < 0.05$; Mean value ± SD from three repetitions.

After all the starch granules are completely destroyed, amylose and amylopectin are completely released from the crystal structure and are in free movement in the Breakdown suspension, the lowest viscosity

is observed in acetylated samples, that is 343.00 and 1738.00 for wheat and corn starches, respectively, which is possibly due to the higher degree of substitution in wheat A starch, which, in comparison with native starch, lost two times in viscosity, while acetylated corn starch with a lower relative degree of substitution lost 15 % compared to native starch.

The value of the final viscosity achieved after the end of gelatinization followed by cooling. Wheat A starch has the highest final viscosity, which is 3589.00 versus corn 3510.00 for native starch (Fig. 1, 2). However, with acetylation, this indicator changes in the opposite direction and is 2270.00 for wheat versus 2967.00 for corn starch.

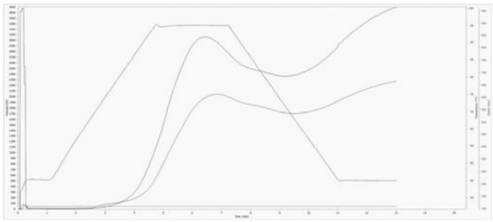


Figure 1. Viscograms of native and acetylated wheat A starch

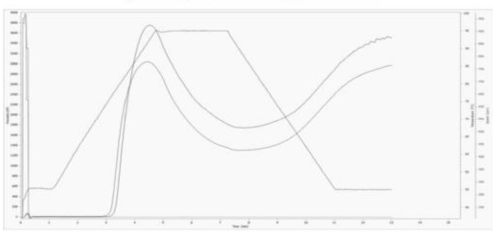


Figure 2. Viscograms of native and acetylated corn starch

Greatest difference between peak and viscosity after disintegration of wheat starch A granules probably due to the large size of the granules.

Accelerated peak viscosity (4.53) is noted for corn starch, which indicates that corn starch is easier to gelatinize. Relatively, low gelatinization temperature of corn starch at 76.7 °C in native starch is probably due to the small size of granules.

Conclusions

Comparative studies of the physicochemical properties of polysaccharides and their modifications have shown that acetylation leads to a decrease in the proportion of amylose in starch, and also reduces swelling.

It was found that with a decrease in the amount of the acetylating agent, a more uniform course of the reaction is observed, the granules destroyed after absorbing the maximum amount of moisture still have access points for replacement with acetyl groups, the reaction proceeds more slowly but deeper. Solubility depends more on the reaction time.

During the research, the optimal technological parameters for obtaining acetylated corn and wheat A starches were determined. The optimal acetylation parameters for wheat A starch are: the concentration of glacial acetic acid is 1:6, the reaction time is 40 minutes; for corn starch: concentration of glacial acetic acid 1:5, reaction time 60 minutes. The samples of acetylated starches obtained under these conditions are suitable for the formation of biodegradable materials from them in terms of their physicochemical properties.

Acknowledgements

The authors express their gratitude to the Science Committee of the Ministry of Education and Science of the Republic of Kazakhstan for funding this research within the framework of grant funding (Grant No. AP08857439).

References

1 Ojogbo E. Chemical and physical modifications of starch for renewable polymeric materials / E. Ojogbo, E.O. Ogunsona, T.H. Mekonnen // Materials Today Sustainability. — 2020. — Vol. 7, No. 8. — P. 150–161. https://doi.org/10.1016/j.mtsust.2019.100028

2 Buleon P. Starch granules: structure and biosynthesis / P. Buleon, P. Colonna, V. Planchot, S. Ball // Int. J. Biol. Macromol. — 1998. — Vol. 5, No. 23. — P. 85–112.

3 Jenkins P.J. A universal feature in the structure of starch granules from different botanical sources / P.J. Jenkins, R.E. Cameron, A.M. Donald // Starch –Stärke. — 1993. — No. 45. — P. 417–420.

4 Miles M.J. The roles of amylose and amylopectin in the gelation and retrogradation of starch / M.J. Miles, V.J. Morris, P.D. Orford, S.G. Ring // Carbohydr. Res. — 1985. — No. 135. — P. 271–281.

5 Araújo M.A. Enzymatic degradation of starch-based thermoplastic compounds used in protheses: Identification of the degradation products in solution / M.A. Araújo, A. Cunha, M. Mota // Biomaterials. — 2004. — No. 25. — P. 2687–2693. https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2003.09.093

6 Zhang J.F., Sun X.Z. Mechanical properties of PLA / starch composites compatibilized by maleic anhydride / J.F. Zhang, X.Z. Sun // Biomacromolecules. — 2004. — No. 5. — P. 1446–1451. https://doi.org/10.1021/bm0400022

7 Luo Z. Effect of Ultrasonic Treatment on the Physicochemical Properties of Maize Starches Differing in Amylose Content / Z. Luo, X. Fu, X. He, F. Luo, Q. Gao, S. Yu // Starch-Stärke. — 2008. — Vol. 11, No. 60. — P. 646–653. https://doi.org/10.1002/star.200800014

8 Singh J. Factors influencing the physico-chemical, morphological, thermal and rheological properties of some chemically modified starches for food applications — A review / J. Singh, L. Kaur, O.J. McCarthy // Food hydrocolloids. — 2007. — Vol. 21, No. 1. — P. 1–22. https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2006.02.006

9 Juliano B.O. A simplified assay for milled-rice amylose / B.O. Juliano // Cereal Science Today. — 1971. — Vol. 16, No. 11. — P. 424–426.

10 Kumoro A.C. Preparation and characterization of physicochemical properties of glacial acetic acid modified Gadung (*Diocorea hispida* Dennst) flours / A.C. Kumoro, R. Amalia, C.S. Budiyati, D.S. Retnowati, R. Ratnawati // Journal of Food Science and Technology. — 2015. — Vol. 10, No. 52. — P. 6615–6622. https://doi.org/10.1007/s13197-015-1723-5

11 Wurzburg O.B. Converted starches. Modified starches: Properties and uses / O.B. Wurzburg. — Orlando: Orlando University Press, 1986. — 403 p.

12 Li J. Relationships between Thermal, Rheological Characteristics and Swelling Power for Various Starches / J. Li, A. Yeh // Journal of Food Engineering. — 2001. — No. 50. — P. 141–148. http://doi.org/10.1016/S0260–8774(00)00236–3

13 Cornejo-Ramirez Y.I. The structural characteristics of starches and their functional properties / Y.I. Cornejo-Ramirez, O. Martinez-Cruz, C.L. Del Toro-Sánchez, F.J. Wong-Corral, J. Borboa-Flores, F.J. Cinco-Moroyoqui // CyTA — Journal of Food. — 2018. — No. 16. — P. 1003–1017. http://doi.org/10.1080/19476337.2018.1518343

14 Raina C.S. Some characteristics of acetylated, cross-linked and dual modified Indian rice starches / C.S. Raina, S. Singh, A.S. Bawa, D.C. Saxena // Eur. Food. Res. Technol. — 2006. — No. 223. — P. 561–570. https://doi.org/10.1007/s00217-005-0239-z

15 Bartz J. Acetylation of barnyardgrass starch with acetic anhydride under iodine catalysis / J. Bartz, J.T. Goebel, M.A. Giovanaz, E. da Rosa Zavareze, M.A. Schirmer, A.R. Guerra Dias // Food Chemistry. — 2015. — Vol. 6, No. 23. — P. 178–242.

16 Šárka E. Application of wheat B-starch in biodegradable plastic materials / E. Šárka, Z. Kruliš, J. Kotek, L. Růžek, A. Korbářová, Z. Bubník, M. Růžková // Czech J. Food Sci. — 2011. — No. 29. — P. 232–242.

Е.Е. Ермеков, Д.Б. Тоймбаева, С.Г. Каманова, Л.А. Мурат, М. Мұратхан, С.А. Садуахасова, Г.С. Айдарханова, Г.Х. Оспанкулова

Ацетилендірудің дәнді крахмалдардың физика-химиялық қасиеттеріне әсерін зерттеу

Композитті биологиялық ыдырайтын материалдарды өндіруде ацетилденген крахмалдарды қолдану перспективті бағыт болып табылады, өйткені ацетилдеу крахмалдардың суға төзімді қасиеттерін арттырады. Мақалада А бидайын және жүгері крахмалдарын мұзды сірке қышқылымен ацетилдеуде полисахаридтердің физика-химиялық қасиеттеріне әсері және биологиялық ыдырайтын пленкалардың композициялық қоспасын алу үшін модификацияланған крахмалдарды қолдану әлеуетін зерттеу бойынша нәтижелері келтірілген. Полисахаридтер мен олардың модификаттарының физика-химиялық қасиеттерін салыстырмалы зерттеу ацетилдеудің крахмалдағы амилозаның үлесінің төмендеуіне әкелетінін, сонымен қатар, крахмалдың ісінуін төмендететінін көрсетті. Крахмалдардағы алмастыру дәрежесі ацетилдеу реакциясының бастапқы кезеңдерінде ғана өсетіні анықталды, бұл ісіну және клейстеризация кезінде жүгері мен А бидайының крахмалдарының ортақ реологиясымен байланысты болуы мүмкін. Ацетилдеуші агент мөлшерінің азаюы кезінде реакцияның біркелкі ағымы байқалады, ең көп мөлшерде ылғалды өз бойына сіңіргеннен кейін ыдыраған түйіршіктер ацетил топтарын алмастыру нүктелеріне ие, реакция баяу, бірақ тереңірек жүреді. Ерігіштік реакцияның жүру уақытына байланысты. Ацетилденген крахмалдарды өндірудің оңтайлы технологиялық параметрлері анықталды. Сонымен, А бидайы крахмалы үшін: сірке мұз қышқылының концентрациясы 1:6, реакция уақыты 40 минут; жүгері крахмалы үшін: сірке мұз қышқылының концентрациясы 1:5, реакция ұзақтығы 60 минут. Осындай жағдайларда алынған ацетилденген крахмалдардың үлгілері биологиялық ыдырайтын материалдардың композициялық қоспасын алу үшін жақсы сәйкес келеді.

Кілт сөздер: А бидайы крахмалы, жүгері крахмалы, амилоза, ісіну, ерігіштік, ацетилендіру, реология.

Е.Е. Ермеков, Д.Б. Тоймбаева, С.Г. Каманова, Л.А. Мурат, М. Муратхан, С.А. Садуахасова, Г.С. Айдарханова, Г.Х. Оспанкулова

Исследование влияния ацетилирования на физико-химические свойства зерновых крахмалов

Использование ацетилированных крахмалов в получении композитных биоразлагаемых материалов является перспективным направлением, так как ацетилирование увеличивает водорезистентные свойства крахмалов. В статье представлены результаты исследований по влиянию ацетилирования ледяной уксусной кислотой пшеничного А и кукурузного крахмалов на физико-химические свойства полисахаридов и изучению потенциала использования модифицированных крахмалов для получения композиционной смеси биоразлагаемых пленок. Сравнительные исследования физико-химических свойств полисахаридов и их модификатов показали, что ацетилирование приводит к снижению доли амилозы в крахмале, а также набухаемости крахмала. Выявлено, что степень замещения в крахмалах растет только на начальных этапах реакции ацетилирования, что, возможно, связано с реологией крахмалов, общих для кукурузного и пшеничного А, во время набухания и клейстеризации. С уменьшением количества ацетилирующего агента наблюдается более равномерное течение реакции, гранулы, разрушенные после вбирания в себя максимального количества влаги, все еще имеют точки доступа для замещения ацетильными группами, реакция протекает медленнее, но глубже. Растворимость больше зависит от времени прохождения реакции. Определены оптимальные технологические параметры получения ацетилированных крахмалов. Так, для пшеничного А крахмала оптимальными являются: концентрация уксусной ледяной кислоты 1:6, время реакции 40 мин; для кукурузного крахмала: концентрация уксусной ледяной кислоты 1:5, длительность реакции 60 мин. Полученные при таких условиях образцы ацетилированных крахмалов хорошо подходят для получения композиционной смеси биоразлагаемых материалов.

Ключевые слова: пшеничный А крахмал, кукурузный крахмал, амилоза, набухаемость, растворимость, ацетилирование, реология.

References

1 Ojogbo, E., Ogunsona, E., & Mekonnen, T. (2020). Chemical and physical modifications of starch for renewable polymeric materials. *Materials Today Sustainability*, *7–8*, 100028. https://doi.org/10.1016/j.mtsust.2019.100028

2 Buléon, A., Colonna, P., Planchot, V., & Ball, S. (1998). Starch granules: structure and biosynthesis. *International Journal of Biological Macromolecules*, *23 (2)*, 85–112. https://doi.org/10.1016/s0141-8130(98)00040-3

3 Jenkins, P.J., Cameron, P.J., & Donald, A.M. (1993). A universal feature in the structure of starch granules from different botanical sources. *Starch–Stärke*, 45, 417–420.

4 Miles, M.J., Morris, V.J., Orford, P.D., & Ring, S.G. (1985). The roles of amylose and amylopectin in the gelation and retrogradation of starch. *Carbohydrate Research*, *135* (2), 271–281. https://doi.org/10.1016/s0008-6215(00)90778-x

5 Araújo, M.A., Cunha, A., & Mota, M. (2004). Enzymatic degradation of starch-based thermoplastic compounds used in protheses: identification of the degradation products in solution. *Biomaterials*, *25* (*13*), 2687–2693. https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2003.09.093

6 Zhang, J.F., & Sun, X.Z. (2004). Mechanical Properties of Poly (lactic acid) / Starch Composites Compatibilized by Maleic Anhydride. *Biomacromolecules*, *5* (*4*), 1446–1451. https://doi.org/10.1021/bm0400022

7 Luo, Z., Fu, X., He, X., Luo, F., Gao, Q., & Yu, S. (2008). Effect of Ultrasonic Treatment on the Physicochemical Properties of Maize Starches Differing in Amylose Content. *Starch-Stärke, 11 (60)*. 646–653. https://doi.org/10.1002/star.200800014

8 Singh, J., Kaur, L., & McCarthy, O. (2007). Factors influencing the physico-chemical, morphological, thermal and rheological properties of some chemically modified starches for food applications — A review. *Food Hydrocolloids*, *21* (*1*), 1–22. https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2006.02.006

9 Juliano, B.O. (1971). A simplified assay for milled-rice amylase. *Cereal Science Today, 16 (11)*; 424–426.

10 Kumoro, A.C., Amalia, R., Budiyati, C.S., Retnowati, D.S., & Ratnawati, R. (2015). Preparation and characterization of physicochemical properties of glacial acetic acid modified Gadung (*Diocorea hispida* Dennst) flours. *Journal of Food Science and Technology*, *52* (*10*), 6615–6622. https://doi.org/10.1007/s13197-015-1723-5

11 Wurzburg, B. (1987). *Modified starches; properties and uses*. Orlando: Orlando University Press.

12 Li, J., & Yeh, A. (2001). Relationships between thermal, rheological characteristics and swelling power for various starches. *Journal of Food Engineering*, *50* (*3*), 141–148. https://doi.org/10.1016/s0260–8774(00)00236–3

13 Cornejo-Ramirez, Y.I., Martinez-Cruz, O., Del Toro-Sánchez, C.L., Wong-Corral, F.J., Borboa-Flores, J., & Cinco-Moroyoqui, F.J. (2018). The structural characteristics of starches and their functional properties. *CyTA — Journal of* Food, 16:1, 1003–1017. http://doi.org/10.1080/19476337.2018.1518343

14 Raina, C.S., Singh, S., Bawa, A.S., & Saxena, D.C. (2006). Some characteristics of acetylated, cross-linked and dual modified Indian rice starches. *European Food Research and Technology*, *223* (*4*), 561–570. https://doi.org/10.1007/s00217–005–0239-z

15 Bartz, J., Goebel, J. T., Giovanaz, M. A., da Rosa Zavareze, E., Schirmer, M. A., & Guerra Dias, A.R. (2015). Acetylation of barnyardgrass starch with acetic anhydride under iodine catalysis. *Food chemistry*, *6 (23)*, 178–242.

16 Šárka E., Kruliš Z., Kotek J., Růžek L., Korbářová A., Bubník Z., & Růžková M. (2011). Application of wheat B-starch in biodegradable plastic materials. *Czech J. Food Sci., 29;* 232–242

С.Сейфуллин атындағы Қазақ агротехникалық университетінің **Ғылым жаршысы (пәнаралық)** = **Вестник науки** Казахского агротехнического университета им. С.Сейфуллина **(междисциплинарный)**. - 2022. - №2 (113). – Ч.1. - С.35-45

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ АЦЕТИЛИРОВАНИЯ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КАРТОФЕЛЬНОГО И ПШЕНИЧНОГО КРАХМАЛОВ

Ермеков Ерназ Ермекович
Докторант 2 курса
Казахский агротехнический университет им. С.Сейфуллина
г. Нур-Султан, Казахстан
E-mail: YernazYermekov@outlook.com

Тоймбаева Дана Болатовна
Докторант 2 курса
Северо-Западный университет сельского и лесного хозяйства
г. Янлин, КНР
E-mail: bio.dana@mail.ru

Каманова Светлана Георгиевна
Докторант 2 курса
Северо-Западный университет сельского и лесного хозяйства
г. Янлин, КНР
E-mail: kamanovasveta@mail.ru

Каманова Светлана Георгиевна
Магистр технических наук, младший научный сотрудник
Казахский агротехнический университет им. С.Сейфуллина
г. Нур-Султан, Казахстан
E-mail: linaraazamatkyzy@mail.ru

Муратхан Марат
Докторант 2 курса
Северо-Западный университет сельского и лесного хозяйства
г. Янлин, КНР
E-mail: muratkhanm@mail.ru

Айдарханова Гульнар Сабитовна
Доктор биологических наук, доцент
Казахский агротехнический университет им. С.Сейфуллина
г. Нур-Султан, Казахстан
exbio@yandex.ru
Оспанкулова Гульназым Хамитовна

Кандидат биологических наук, старший преподаватель
Казахский агротехнический университет им. С.Сейфуллина
г. Нур-Султан, Казахстан
E-mail: bulashevag@mail.ru

Аннотация

Ацетилирование увеличивает водорезистентные свойства крахмалов, что немаловажно при использовании их для получения композитных биоразлагаемых материалов. В данной статье представлены результаты исследований по влиянию ацетилирования ледяной уксусной кислотой нативного пшеничного и картофельного крахмалов на физико-химические свойства полисахаридов и изучению потенциала использования модифицированных крахмалов для получения композиционной смеси биоразлагаемых пленок. Сравнительные исследования физико-химических свойств полисахаридов и их модификатов показали, что ацетилирование приводит к снижению доли амилозы в крахмале, а также снижает набухаемость крахмала.

Выявлено, что степень замещения в крахмалах растет только на начальных этапах реакции ацетилирования, что возможно связано с реологией крахмалов, общих для крахмалов, во время набухания и клейстеризации. С уменьшением количества ацетилирующего агента наблюдается более равномерное течение реакции, гранулы, разрушенные после вбирания в себя максимального количества влаги, все еще имеют точки доступа для замещения ацетильными группами, реакция протекает медленнее, но глубже. Растворимость модифицированных крахмалов больше зависит от времени прохождения реакции.

Определены оптимальные технологические параметры получения ацетилированных крахмалов. Так, для картофельного крахмала оптимальными являются: концентрация уксусной ледяной кислоты 1:5, время реакции 60 минут; для пшеничного крахмала: концентрация уксусной ледяной кислоты 1:7, длительность реакции 40 минут.

Ключевые слова: пшеничный крахмал; картофельный крахмал; амилоза; набухаемость; растворимость; ацетилирование; реология.

Введение

Наиболее привлекательными альтернативами пластиковых упаковок на основе нефти или синтетических материалов являются полимеры, получаемые из различных возобновляемых природных ресурсов, таких как крахмал, целлюлоза, хитозан и белки растительного и животного происхождения. Доступным, недорогим, возобновляемым, а также разлагаемым природным полимером является крахмал. Однако, плохая устойчивость к воде и низкая прочность являются ограничивающими факторами для использования материалов, изготовленных из крахмала. Данные проблемы решаются путем химической модификация крахмала, что позволяет получить оптимальные функциональные свойства для упаковочных материалов.

Достаточного много исследований проводится по получению биодеградируемых материалов на основе крахмала, но все еще есть проблемы и возможности по улучшению производительности и снижению затрат, в частности, по улучшению общепризнанной слабости материалов на основе крахмала: чувствительности к влаге.

Крахмал, полисахарид, который может синтезироваться растениями и содержится в основном во фруктах, корневых клубнях, бобовых и злаках, обычно содержится в диапазоне 25–90%. В отличие от других полисахаридных полимеров, которые собирают или извлекают путем уничтожения растений, крахмал можно собирать в большинстве случаев, не разрушая растения [1]. Крахмал, запасной полисахарид многих растений, находится в форме частично кристаллических нерастворимых в воде гранул, размер и состав которых зависит от растительного источника [2]. Благодаря своей полной биоразлагаемости [3], низкой стоимости и возобновляемости [4] крахмал считается многообещающим кандидатом для разработки экологически чистых материалов. Гидрофильная природа крахмала является основным ограничением, которое серьезно ограничивает разработку продуктов на основе крахмала, поэтому химическая модификация — это способ решения проблемы низкой водостойкости. [5, 6]. Ацетилирование является одной из наиболее хорошо изученных и реализуемых химических модификаций на промышленном уровне и основано на этерификации крахмала ацетильными группами (–COCH3) с образованием ацетатов крахмала [7]. Введение ацетильных групп способствует уменьшению взаимодействий между внешними цепями амилопектина и цепями амилозы, придавая полимеру новые свойства. Также известно, что введение ацетильных групп при ацетилировании снижает прочность связи между молекулами крахмала и тем самым увеличивает способность к набуханию и растворимости гранул крахмала, снижает коагуляцию крахмала и картофельного крахмалов, ацетилированных ледяной уксусной кислотой, для получения композиционной смеси биоразлагаемых материалов.

Материалы и метод

Методы: Общее содержание белка определяли на полуавтоматичеком комплексе (Кельтран 4005, Сибагроприбор, Россия), который включает дигестор, скрубер, блок дистилляции, титрование проводилось вручную, согласно методу AOAC 2011.11 «Белок (сырой) в животных кормах, тканях растений, зерне и масличных культурах», метод блочного озоления с использованием катализатора медного купороса с паровой дистилляцией в борную кислоту.

Содержание липидов определялось на автоматизированном приборе Buchi (ExtractionUnit E-812). Для проведения анализа с погрешностью не более 0,1 г навеска крахмала 25-50 г, переносилась в одноразовый целлюлозный патрон и взвешивалась. Затем патрон помещался в экстракционную гильзу и устанавливался на приборе. В качестве растворителя использовался хлороформ в объеме 100 мл. Проведение анализа проходит в три этапа: 1. экстракция проходит при 100% нагреве и длится 60 мин, включает в себя 6 циклов; 2. сушка длится 60 минут при 100% нагреве; 3. промывка длительностью 25 минут, при 70% нагреве. После завершения экстракции патрон взвешивался с погрешностью не более 0,001 г и рассчитывалось процентное содержание липидов.

Содержание амилозы и амилопектина определено согласно методу, описанному Juliano.

Определение содержания фосфатов. Содержание фосфатов в нативном и окисленных крахмалах определяли по ГОСТ 7698-93 «Крахмал. Правила приемки и методы анализа».

Приготовление ацетилированного картофельного и пшеничного крахмала: Ацетилированный крахмал получали согласно исследованием [9] с модификациями. 100 г крахмала диспергировали в 500 мл дистиллированной воды с получением суспензии крахмала с концентрацией 20%. Чтобы получить равномерную суспензию использовали магнитную мешалку. Далее pH суспензии поднимали до значении 8 добавлением раствора 1 М NaOH, после температуру поднимали до 50ºС. Затем к реакционной суспензии добавляли предварительно определенное количество ледяной уксусной кислоты (1:5, 1:6, 1:7), что приводило к резкому снижению pH. Значение pH возвращали к исходному состоянию добавлением 1 М NaOH. Реакция протекала от 40 до 60 мин, после чего реакцию останавливали, доводя pH до 5,5 путем добавления 1 М HCl, ацетилированный крахмал после осаждения трижды промывали от кислоты дистиллированной водой, а затем сушили при комнатной температуре, после чего анализировали степень замещения, способность к набуханию и растворимость.

Определение содержания ацетильных групп (%) и степени замещения (DS): Для определения степени замещения (DS) процентное содержание ацетильных групп (% Ас) ((1), (2)) определяли титрованием, согласно методу [10]. Ацетилированный крахмал (1,0 г) помещали в колбу на 250 мл и добавляли 50 мл 75% этанола, разбавленного в дистиллированной воде. Образцы нагревали на водяной бане при 50 °С в течение 30 мин и после охлаждения добавляли 40 мл 0,5 н. NaOH, далее смесь выдерживали при перемешивании при 200 об/мин в течение 72 часов. Избыток щелочи титровали 0,5 н. HCl, используя фенолфталеин в качестве индикатора. Нейтрализованный раствор перемешивали в течение 2 ч и титровали избыток щелочи. Также использовали контрольный образец с использованием и обеспечивает улучшенную стабильность при замораживании-оттаивании. Как и во всех химических реакциях, ацетилирование зависит от таких факторов, как концентрация реагента, время реакции и pH, которые окончательно определяют количество ацетильных групп [8].

Целью данного исследования является изучение потенциала пшеничного исходного не модифицированного крахмала.

$$\text{Ацетил (\%)} = \frac{[(\text{контрольный образец (мл)} - \text{образец (мл)}) \times \text{молярность HCl} \times 0{,}043 \times 100]}{\text{вес образца (г)}}$$

(1)

$$DS = \frac{162 \times \text{Ацетил (\%)}}{[4300 - (42 \times \text{Ацетил (\%)})]}$$

(2)

Определение растворимости и набухания: Растворимость (WS) и набухание (SP) нативного и ацетилированного крахмала были определены согласно методу [11]. Образец крахмала 1,0 г (W0) точно взвешивали и количественно переносили в прозрачную высушенную пробирку и повторно взвешивали как W1. Затем крахмал диспергировали в 50 мл дистиллированной воде. Полученную суспензию нагревали при 60 °С в течение 30 мин, при постоянном перемешивании. Смесь охлаждали до 30 °С и центрифугировали при 100 × g в течение 15 мин в Superspeed

Аликвоты (5 мл) супернатанта сушили до постоянной массы при 110 °С и обозначается как Wc. Остаток, полученный после сушки супернатант представлял количество крахмала, растворенного в воде. Растворимость рассчитывали, как г на 100 г крахмала в пересчете на сухую массу согласно формуле 3.

$$WS = \frac{Wc}{W0} \times \frac{50}{5} \times 100$$

(3)

Супернатант был отделен, набухший крахмал взвешивали как осадок. Остаток, полученный в вышеупомянутом эксперименте (после центрифугирования), с сохраненной в нем водой количественно переносили в тест на чистую сушку. Пробирка, использованная ранее взвешивалась (W2). Для расчета способности к набуханию вес остатка был разделен на исходный вес после вычитания растворимости.

Реология ацетилированного крахмала: Определение реологических свойств крахмалов определялось с помощью RapidViscoAnalyzer (RVA-4500, PertenInstruments, Швеция). К навескам крахмала массой 3 г (в сухом виде), добавляли 25 мл дистиллированной воды, далее образцы сначала уравновешивали при 50 °С в течение 1 мин, затем нагревали до 95 °С со скоростью 12 °С/ мин, выдерживали 2,5 мин, затем охлаждали до 50 °С при 12 °С/мин, выдерживали 2 мин.

Статистический анализ: Все исследования проводились в 3 повторностях, обработка данных проводилась с помощью программ Mathematika 12, IBM SPSS.

Материалы: В работе использовались: картофельный крахмал приобретен в ТОО «СПК Павлодар», пшеничный крахмал предоставлен компанией ТОО «BioOperations», г. Тайынша. Все используемые химические вещества были аналитической степени чистоты.

Результаты

Проведенные сравнительные исследования физико-химических свойств нативного пшеничного и картофельного крахмала и их модификаций (таблица 1) показали, что количество амилозы у пшеничного больше, чем у картофельного крахмала, 23,51% и 18,32% соответственно. Физико-химические свойства нативных крахмалов будут оказывать существенное влияние на свойства производных, что необходимо учесть при модификации крахмала. Физико-химические показатели указывают на высокое качество образцов нативных крахмалов.

Таблица 1 – Физико-химические свойства крахмалов

Показатель	Нативный пшеничный крахмал	Ацетилированный пшеничный крахмал	Нативный картофельный крахмал	Ацетилированный картофельный крахмал
Влажность, %	9.88±0.0723^{b}	8.1200±0.1306^{c}	10.006±0.0541^{d}	9.2300±0.0096^{a}
Зольность, %	0.2586±0.0162^{a}	0.2425±0,0228^{c}	0,4061±0.0223^{b}	0.4023±0.0128^{b}
Содержание фосфатов, %	0.0375±0.0006^{a}	0.0165±0.0021^{b}	0.0716±0.0014^{c}	0.0559±0.0004^{a}
Содержание белка, %	1.7066±0.0644^{b}	1.2103±0.0488^{b}	0.8300±0.0133^{c}	0.9006±0.0511^{a}
Содержание амилозы, %	23.5100±0,3399^{a}	22.5266±0.4444^{a}	18.3233±0,6147^{a}	18.2126±0.2135
Содержание липидов, %	0.3347±0,0168^{a}	0.2101±0,0102^{c}	0.2369±0,0127^{b}	0.1659±0,0230^{bc}

p <0,05; Среднее значение ± SD от трех повторов

В ацетилированных крахмалах все физико-химические показатели хоть и в незначительной степени, но уменьшаются. Это связано с применением ледяной уксусной кислоты и постоянном поддерживании pH суспензии на щелочном уровне в процессе ацетилирования. Высокощелочная среда вымывает липиды, а так как липиды и фосфаты взаимосвязаны и образуют фосфолипидный комплекс потери липидов приводят к уменьшению содержания фосфатов.

Таким образом, исследованиями выявлено, что ацетилирование крахмала приводит к снижению доли амилозы, а также набухаемости крахмала. При этом с увеличением массовой доли амилозы уменьшается растворимость ацетилированных крахмалов и наоборот.

Влияние массовой доли ледяной уксусной кислоты на растворимость в воде и способность к набуханию ацетилированного крахмала представлено в таблице 2 и 3.

Таблица 2 - Влияние различного соотношения ледяной уксусной кислоты и картофельного крахмала на растворимость в воде (WS), способность к набуханию (SP) и степень замещения (DS) ацетилированного крахмала при pH 8

Время (минут)	1:5			1:6			1:7		
	WS g/ 100g	SP %	DS	WS g/ 100g	SP %	DS	WS g/ 100g	SP %	DS
0	5,05± 0,178	6,39± 0.001							
40	6,39± 0,204	6,28± 0,0007	3,08± 0,017	5,06± 0,011	5,89± 0,0003	2,2±0, 026	4,45± 0,495	6,45± 0,0006	3,01± 0,0422
50	4,10± 0,127	5,55± 0,004	3,02± 0,077	5,06± 0,138	5,96± 0,0008	2,97± 0,031	4,56± 0,575	6,46± 0,0009	3,13± 0,0178
60	4,18± 0,128	6,18± 0,001	3,95± 0,004	8,73± 0,149	7,18± 0,0006	3,05± 0,044	3,86± 0,691	6,67± 0,0007	3,15± 0,009

Как видно из таблицы 2, нативный картофельный крахмал обладает низкой способностью к набуханию и растворимостью в воде, которые составляют 5,05 (%) и 6,39 (г/100 г) соответственно. Содержание амилозы в картофельном и пшеничном крахмале составляет 23,51 и 18,32 %, соответственно.

Таблица 3 свидетельствует о том, что нативный пшеничный крахмал также, как и нативный картофельный крахмал обладает низкой способностью к набуханию и растворимостью в воде, которые составляют 4,6 (%) и 5,38 (г/100 г) соответственно.

Высокое содержание амилозы в гранулах крахмала приводит к тому, что молекулы амилозы в кристаллической форме становятся более компактными и переплетаются амилопектином. Эти структуры образуют поверхность, гранулы крахмала становятся почти твердыми и препятствуют диффузии молекул воды в гранулы крахмала [10].

Данные закономерности наблюдаются и в пшеничном крахмале, но степени замещения у пшеничного крахмала меньше, чем таковые у картофельного, возможно это связано с увеличенным содержанием амилозы в нативном пшеничном крахмале, так как в процессе ацетилирования амилоза разрушается, и разрушенная молекулярная структура амилозы далее не подвергается ацетилированию, что снижает общую степень замещения.

Таблица 3 - Влияние различного соотношения ледяной уксусной кислоты и пшеничного крахмала на растворимость в воде (WS), способность к набуханию (SP) и степень замещения (DS) ацетилированного крахмала при pH 8

Время (минут)	1:5			1:6			1:7		
	WS g/ 100g	SP %	DS	WS g/ 100g	SP %	DS	WS g/ 100g	SP %	DS
0	4,60± 0,211	5,38± 0,001							
40	5,44± 0,025	6,9±0, 001	0,56± 0,009	4,11± 0,185	6,38± 0,002	0,55± 0	4,63± 0,421	6,85± 0,001	0,67± 1,1102
50	5,31± 0,688	7,2±0, 002	0,59± 0,008	5,17± 0,574	6,63± 0,002	0,63± 0,004	4,23± 0,124	6,60± 0,004	0,65± 0,009
60	4,95± 0,109	6,7±0, 0008	0,6±0, 018	4,64± 0,176	6,64± 0,0008	0,65± 0,008	4,07± 0,728	6,98± 0,003	0,62± 0,013

Из данных представленных в таблице 4 следует, что наивысший показатель вязкости достигаемый при клейстеризации имеет нативный крахмал, но после ацетилирования данный показатель снижается, возможно это связано с тем, что ацетилирование крахмала приводит к разрушение надмолекулярной структуры крахмала из-за замещения ацетиловыми группами.

После того как все гранулы крахмала полностью разрушены, амилоза и амилопектин полностью высвобождены из кристаллической структуры и находятся в свободном движении в суспензии Breakdown, наименьший показатель вязкости, наблюдается у ацетилированных образцов, что возможно обусловлено большей степенью замещения в картофельных крахмалах, которые по сравнению с нативным крахмалом потеряли вязкости в два раза.

Таблица 4 - Реологические свойства нативных и ацетилированных картофельных крахмалов

Образец	Peak 1	Trough 1	Breakdown	Final Visc	Setback	Peak Time	Pasting Temp
Контроль	17628.50 ±208.50	2034.00 ±25.00	15594.50 ±183.50	4461.00 ±1788.00	2427.00 ±163.00	3.20 ±0.07	71.58 ±0.38
1:5, 40 минут	14927.50 ±56.50	1906.00 ±56.00	13021.50 ±112.50	2383.00 ±329.00	477.00 ±385.00	3.27 ±0.14	71.08 ±0.02
1:5, 50 минут	13039.00 ±187.00	1732.00 ±33.00	11307.00 ±154.00	3616.50 ±694.50	1884.50 ±661.50	3.53 ±0.00	72.38 ±0.42
1:5, 60 минут	11091.50 ±554.50	3904.00 ±18.00	7187.50 ±536.50	4063.00 ±111.00	159.00 ±93.00	3.77 ±0.10	72.38 ±0.38

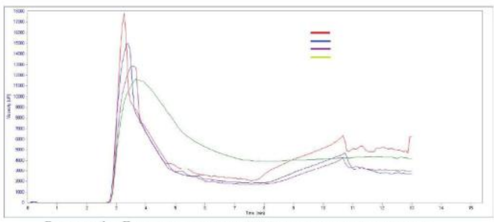


Рисунок 1 – Вискограммы нативного и ацетилированных при концентрации 1:7 картофельных крахмалов (– нативный, - ацетилированный в течении 40 минут, – ацетилированный в течении 50 минут, - ацетилированный в течении 60 минут)

Наибольшая разница между пиковой и вязкостью после разрушения гранул нативного картофельного крахмала, вероятно, обусловлена большим размером гранул, в то же время наименьшее значение показывает крахмал ацетилированный в течении 60 минут, что возможно связано с разрушением макромолекулярных структур в процессе ацетилирования.

Вискограммы показывают, что время ацетилирования имеет прямое влияние на время достижения пика вязкости, таким образом увеличивая водорезистентные свойства крахмалов.

Обсуждение

В настоящее время большая часть ацетилирования крахмала проводится с использованием уксусного ангидрида и винилацетата, которые очень дорогие и опасные для здоровья человека. В этой работе в качестве модифицирующего агента использовалась ледяная уксусная кислота.

Значения степени замещения в крахмалах растут только на начальных этапах реакции ацетилирования, что возможно связано с реологией крахмалов, общих для картофельного и пшеничного, во время набухания и клейстеризации. Гранулы впитывают в себя воду и удерживают ее в себе при этом набухая и увеличивая вязкость, так как процесс ацетилирования проводился в среде с температурой 53 °C, этот эффект ярко выражен в образцах, где реакционная среда имеет большее количество ледяной уксусной кислоты. Вобрав в себя реакционную среду, внутри гранул идет бурная реакция, но с увеличением времени реакции надмолекулярные структуры удерживающие структуры гранулы разрушаются и ацетилирующий агент больше не может вести реакцию ацетилирования, так как реакционная поверхность уже ацетилирована из-за агрессивной начальной реакции. С уменьшением количества ацетилирующего агента наблюдается более равномерное течение реакции, гранулы, разрушенные после вбирания в себя максимального количества влаги все еще имеют точки доступа для замещения ацетильными группами, реакция протекает медленнее, но глубже. Данное явление так же было обнаружено [9].

Таблицы 2 и 3 также показывают, что использование большего количества ледяной уксусной кислоты, для ацетилирования, не всегда увеличивает растворимость крахмала в воде. Растворимость больше зависит от времени прохождения реакции. Аналогичный результат был также получен Сингхом и др. [7] по ацетилированию кукурузного и картофельного крахмалов и Райной и др. (2006) [12], которые изучали ацетилирование рисового крахмала. Из данных таблиц 2 и 3 следует, что увеличение времени реакции не всегда улучшает растворимость крахмала в воде в соответствии с увеличением степени замещения. Высокое содержание амилозы в пшеничном крахмале замедляет скорость реакции ацетилирования, а также увеличение степени ацетилирования. При низкой степени замещения крахмальные гранулы крахмала преимущественно имеют кристаллическую или ретроградную форму, которые нерастворимы в воде при температуре окружающей среды. Низкая скорость реакции ацетилирования с увеличением содержания амилозы может быть обусловлена кристаллами или комплексами амилозы.

Согласно данным таблиц 2 и 3 степень замещения в крахмалах, полученных ацетилированием уксусной кислотой различными концентрациями и при различном времени, можно считать высоким, так как их предел колеблется от 0,55 до 4,56. В связи с чем, увеличение набухания гранул после ацетилирования не было пропорционально введению ацетильных групп. Josiane Bartz и другие (2015) [13] в своих исследованиях также свидетельствуют о том, что ацетилирование способствовало увеличению набухания гранул во всех модифицированных крахмалах; однако увеличение набухания гранул после ацетилирования не было пропорционально введению ацетильных групп, которые были более значительными в крахмалах с низким DS (0,047 и 0,098) и менее значимыми на крахмале с более высоким DS (0,125).

Заключение

Сравнительные исследования физико-химических свойств полисахаридов и их модификатов показали, что ацетилирование приводит к снижению доли амилозы в крахмале, а также снижает набухаемость.

Выявлено, что с уменьшением количества ацетилирующего агента наблюдается более равномерное течение реакции. Гранулы, разрушенные после вбирания в себя максимального количества влаги все еще имеют точки доступа для замещения ацетильными группами, реакция протекает медленнее, но глубже. Растворимость больше зависит от времени прохождения реакции.

В процессе исследований определены оптимальные технологические параметры получения ацетилированных картофельного и пшеничного крахмалов. Так, для картофельного крахмала оптимальными являются: концентрация уксусной ледяной кислоты 1:5, время реакции 60 минут; для пшеничного крахмала: концентрация уксусной ледяной кислоты 1:7, длительность реакции 40 минут.

Информация о финансировании

Данное исследование профинансировано Государственным Учреждением «Комитет науки Министерства образования и науки Республики Казахстан» в рамках грантового финансирования (грант №AP08857439)

Список литературы

1 E. Ojogbo, E.O. Ogunsona, T.H. Mekonnen, Chemical and physical modifications of starch for renewable polymeric materials [Текст], Materials Today Sustainability, https:// doi.org/10.1016/j.mtsust.2019.100028.

2 Buleon, P. Colonna, V. Planchot, S. Ball: Starch granules: structure and biosynthesis [Текст], Int. J. Biol. Macromol. 1998, 23, 85–112.

3 Araújo M. A., Cunha A., Mota M.: Enzymatic degradation of starch-based thermoplastic compounds used in protheses: Identification of the degradation products in solution [Текст], Biomaterials, 25, 2687–2693 (2004). DOI: 10.1016/j.biomaterials.2003.09.093

4 Zhang J-F., Sun X. Z.: Mechanical properties of PLA/starch composites compatibilized by maleic anhydride [Текст]. Biomacromolecules, 5, 1446–1451 (2004). DOI: 10.1021/bm0400022

5 Peltonen, S., & Harju, K. (1996). Application and methods of preparation of fatty acid esters of polysaccharides [Текст]. US Patent, 5, 589577

6 Luo, Z., Fu, X., He, X., Luo, F., Gao, Q., & Yu, S. (2008). Effect of Ultrasonic Treatment on the Physicochemical Properties of Maize Starches Differing in Amylose Content [Текст], Starch - Stärke, 60(11), 646–653. doi:10.1002/star.200800014

7 Singh, J., Kaur, L., & McCarthy, O. J. (2007). Factors influencing the physico-chemical, morphological, thermal and rheological properties of some chemically modified starches for food applications—A review [Текст], Food hydrocolloids, 21(1), 1-22

8 P. J. Jenkins, R. E. Cameron, A. M. Donald: A universal feature in the structure of starch granules from different botanical sources [Текст], Starch/Stärke 1993, 45, 417–420.

9 Kumoro A.C. Preparation and characterization of physicochemical properties of glacial ace-tic acid modified Gadung (Diocorea hispida Dennst) flours [Текст] / A. C. Kumoro, R. Amalia, C.S. Budiyati, D.S. Retnowati,R. Ratnawati // Journal of Food Science and Technology – 2015. T. 10, № 52. – P. 6615–6622. doi:10.1007/s13197-015-1723

10 Wurzburg O.B. Converted starches. Modified starches: Properties and uses [Текст] / O.B. Wurzburg. – Orlando: Orlando University Press, 1986. – 403p.

11 Li J. Relationships between Thermal, Rheological Characteristics and Swelling Power for Various Starches [Текст] / J. Li, A. Yeh // Journal of Food Engineering – 2001. № 50. – P. 141-148. http://doi.org/10.1016/S0260-8774(00)00236-3

12 Raina C.S. Some characteristics of acetylated, cross-linked and dual modified Indian rice starches [Текст] / C.S. Raina , S. Singh, A.S. Bawa // Eur. Food. Res. Technol. – 2006. № 223. P. 561–570. https://doi.org/10.1007/s00217-005-0239-z

13 Bartz J. Acetylation of barnyardgrass starch with acetic anhydride under iodine catalysis [Текст] / J. Bartz, J.T. Goebel, M.A. Giovanaz, E. da Rosa Zavareze, M.A. Schirmer, A.R. Guerra Dias // Food Chemis-try – 2015. T. 6, №23. – P. 178–242.

References

1 E. Ojogbo, E.O. Ogunsona, T.H. Mekonnen, Chemical and physical modifications of starch for renewable polymeric materials, Materials Today Sustainability, https:// doi.org/10.1016/j.mtsust.2019.100028.

2 Buleon, P. Colonna, V. Planchot, S. Ball: Starch granules: structure and biosynthesis. Int. J. Biol. Macromol. 1998, 23, 85–112.

3 Araújo M. A., Cunha A., Mota M.: Enzymatic degradation of starch-based thermoplastic compounds used in protheses: Identification of the degradation products in solution. Biomaterials, 25, 2687–2693 (2004). DOI: 10.1016/j.biomaterials.2003.09.093

4 Zhang J-F., Sun X. Z.: Mechanical properties of PLA/starch composites compatibilized by maleic anhydride. Biomacromolecules, 5, 1446–1451 (2004). DOI: 10.1021/bm0400022

5 Peltonen, S., & Harju, K. (1996). Application and methods of preparation of fatty acid esters of polysaccharides. US Patent, 5, 589577

6 Luo, Z., Fu, X., He, X., Luo, F., Gao, Q., & Yu, S. (2008). Effect of Ultrasonic Treatment on the Physicochemical Properties of Maize Starches Differing in Amylose Content. Starch - Stärke, 60(11), 646–653. doi:10.1002/star.200800014

7 Singh, J., Kaur, L., & McCarthy, O. J. (2007). Factors influencing the physico-chemical, morphological, thermal and rheological properties of some chemically modified starches for food applications—A review. Food hydrocolloids, 21(1), 1-22

8 P. J. Jenkins, R. E. Cameron, A. M. Donald: A universal feature in the structure of starch granules from different botanical sources. Starch/Stärke 1993, 45, 417–420.

9 Kumoro A.C. Preparation and characterization of physicochemical properties of glacial ace-tic acid modified Gadung (Diocorea hispida Dennst) flours / A. C. Kumoro, R. Amalia, C.S. Budiyati, D.S. Retnowati,R. Ratnawati // Journal of Food Science and Technology – 2015. T. 10, № 52. – P. 6615–6622. doi:10.1007/s13197-015-1723

10 Wurzburg O.B. Converted starches. Modified starches: Properties and uses / O.B. Wurzburg. – Orlando: Orlando University Press, 1986. – 403p.

11 Li J. Relationships between Thermal, Rheological Characteristics and Swelling Power for Various Starches / J. Li, A. Yeh // Journal of Food Engineering – 2001. № 50. – P. 141-148. http://doi.org/10.1016/S0260-8774(00)00236-3

12 Raina C.S. Some characteristics of acetylated, cross-linked and dual modified Indian rice starches. / C.S. Raina , S. Singh, A.S. Bawa // Eur. Food. Res. Technol. – 2006. № 223. P. 561–570. https://doi.org/10.1007/s00217-005-0239-z
13 Bartz J. Acetylation of barnyardgrass starch with acetic anhydride under iodine catalysis / J. Bartz, J.T. Goebel, M.A. Giovanaz, E. da Rosa Zavareze, M.A. Schirmer, A.R. Guerra Dias // Food Chemis-try – 2015. T. 6, №23. – P. 178–242.

КАРТОП ЖӘНЕ БИДАЙ КРАХМАЛЫНЫҢ ФИЗИКАЛЫҚ-ХИМИЯЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІНЕ АЦЕТИЛЕНДІРУДІҢ ӘСЕРІН ЗЕРТТЕУ

Ермеков Ерназ Ермекович
2 курс докторанты
С.Сейфуллин атындағы қазақ агротехникалық университеті
Нұр-Сұлтан, Қазақстан
E-mail: YernazYermekov@outlook.com

Тоймбаева Дана Болатовна
2 курс докторанты
Солтүстік-Батыс ауыл шаруашылығы және орман шаруашылығы университеті
Янлин, ҚХР
E-mail: bio.dana@mail.ru

Каманова Светлана Георгиевна
2 курс докторанты
Солтүстік-Батыс ауыл шаруашылығы және орман шаруашылығы университеті
Янлин, ҚХР
E-mail: kamanovasveta@mail.ru

Мурат Линара Азаматқызы
Кіші ғылыми қызметкер
С.Сейфуллин атындағы қазақ агротехникалық университеті
Нұр-Сұлтан, Қазақстан
E-mail: linaraazamatkyzy@mail.ru

Мұратхан Марат
2 курс докторанты
Солтүстік-Батыс ауыл шаруашылығы және орман шаруашылығы университеті
Янлин, ҚХР
E-mail: muratkhanm@mail.ru

Айдарханова Гульнар Сабитовна
Биология ғылымдарының докторы, доцент
С.Сейфуллин атындағы қазақ агротехникалық университеті
Нұр-Сұлтан, Қазақстан
E-mail: exbio@yandex.ru

Оспанкулова Гульназым Хамитовна
Биология ғылымдарының кандидаты, аға оқытушы
С.Сейфуллин атындағы қазақ агротехникалық университеті
Нұр-Сұлтан, Қазақстан
E-mail: bulashevag@mail.ru

Түйін

Ацетилендіру крахмалдардың суға төзімділік қасиеттерін арттырады, бұл композиттік биологиялық ыдырайтын материалдарды алу үшін оларды пайдалану кезінде маңызды. Бұл мақалада бидайдың және картоп крахмалдарының мұзды сірке қышқылымен ацетилендіруінің полисахаридтердің физикалық-химиялық қасиеттеріне әсері және биоыдырайтын қабықшалардың композиттік қоспасын алу үшін модификацияланған крахмалдардың пайдалану мүмкіндіктерін зерттеу нәтижелері берілген. Полисахаридтер мен олардың модификаторларының физика-химиялық қасиеттерін салыстырмалы зерттеулер ацетилендірілген крахмалдағы амилоза үлесінің төмендеуіне әкелетінін, сонымен қатар крахмалдың ісінуін азайтатынын көрсетті.

Крахмалдардағы орынбасу дәрежесі тек ацетилдену реакциясының бастапқы кезеңдерінде жоғарылайтыны анықталды, бұл ісіну және желатинизация кезінде крахмалдарға ортақ реологиясына байланысты болуы мүмкін. Ацетилдеу агентінің мөлшері азайған кезде реакцияның біркелкі жүруі байқалады, ылғалдың максималды мөлшерін сіңіргеннен кейін түйіршіктер әлі де ацетил топтарымен алмасу реакциясы жүру үшін кіру нүктелеріне ие, реакция баяу, бірақ тереңірек жүреді. Модификацияланған крахмалдардың ерігіштігі реакция уақытына көбірек тәуелді.

Ацетилденген крахмалдарды өндірудің оңтайлы технологиялық параметрлері анықталды. Сонымен, картоп крахмалы үшін мыналар оңтайлы: сірке мүз қышқылының концентрациясы 1:5, реакция уақыты 60 минут; бидай крахмалы үшін: сірке мұзды қышқылының концентрациясы 1:7, реакция уақыты 40 минут.

Кілт сөздер: бидай крахмалы; картоп крахмалы; амилоза; ісіну; ерігіштік; ацетилдену; реология.

STUDY OF THE INFLUENCE OF ACETYLATION ON THE PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES OF POTATO AND WHEAT STARCH

Yermekov Yernaz Yermekovich
Doctoral student
S.Seifullin Kazakh Agrotechnical University
Nur-Sultan, Kazakhstan
E-mail: YernazYermekov@outlook.com

Toimbaeva Dana Bolatovna
Doctoral student
Northwestern University of Agriculture and Forestry University
Yangling, China
E-mail: bio.dana@mail.ru

Kamanova Svetlana Georgievna
Doctoral student
Northwestern University of Agriculture and Forestry University
Yangling, China
E-mail: kamanovasveta@mail.ru

Murat Linara Azamatkyzy
Master of technical sciences. Science officer
S.Seifullin Kazakh Agrotechnical University
Nur-Sultan, Kazakhstan
E-mail: linaraazamatkyzy@mail.ru

Muratkhan Marat
Doctoral student
Northwestern University of Agriculture and Forestry University
Yangling, China
E-mail: muratkhanm@mail.ru

Aidarkhanova Gulnar Sabitovna
Doctor of Biological Sciences, Associated professor
S.Seifullin Kazakh Agrotechnical University
Nur-Sultan, Kazakhstan
E-mail: exbio@yandex.ru

Ospankulova Gulnazym Khamitovna
Candidate of Biological Sciences, Senior Lecturer
S.Seifullin Kazakh Agrotechnical University
Nur-Sultan, Kazakhstan
E-mail: bulashevag@mail.ru

Annotation: Acetylation increases the water-resistant properties of starches, which is important when using them to obtain composite biodegradable materials. This article presents the results of studies on the effect of acetylation of native wheat and potato starches with glacial acetic acid on the physicochemical properties of polysaccharides and the study of the potential of using modified starches to obtain a composite mixture of biodegradable films. Comparative studies of the physicochemical properties of polysaccharides and their modifiers have shown that acetylation leads to a decrease in the proportion of amylose in starch, and also reduces the swelling of starch.

It was found that the degree of substitution in starches increases only at the initial stages of the acetylation reaction, which is possibly due to the rheology of starches common to starches during swelling and gelatinization. With a decrease in the amount of the acetylating agent, a more uniform course of the reaction is observed, the granules destroyed after absorbing the maximum amount of moisture still have access points for substitution with acetyl groups, the reaction proceeds more slowly, but deeper. The solubility of modified starches is more dependent on the reaction time.

The optimal technological parameters for the production of acetylated starches have been determined. So, for potato starch, the following are optimal: the concentration of acetic glacial acid is 1:5, the reaction time is 60 minutes; for wheat starch: concentration of acetic glacial acid 1:7, reaction time 40 minutes.

Key words: wheat starch; potato starch; amylose; swelling; solubility; acetylation; rheology.

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Технология производства биодеградируемого пленочного материала

Министерство сельского хозяйства Республики Казахстан
НАО «Казахский Агротехнический университет им. С. Сейфуллина»

ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА БИОДЕГРАДИРУЕМОГО ПЛЕНОЧНОГО МАТЕРИАЛА

Астана, 2022

СОДЕРЖАНИЕ

Настоящая технология производства биодеградируемого пленочного материала предназначена для производителей упаковочных материалов.

Биодеградируемый пленочный материал представляет собой однородный пленочный материал белого или белого с желтоватым оттенком цвета, изготовляемый путем химической и физической модификации (модификация крахмала уксусным ангидридом, экструдирование смеси компонентов с крахмалом (гранулирование), выдува пленки из гранул).

1 Характеристика сырья и материалов

1.1 В качестве сырья используется:

- пшеничный А и В крахмал ГОСТ Р 53501-2009 «Крахмал пшеничный. Технические условия»;
- кальций карбонат (CaCO3) ГОСТ 4530-76;
- натрий едкий технический по ГОСТ 2263;
- уксусный ангидрид (Reag ISO, ≥ 99%) или уксусная кислота (хч.лед. ГОСТ 61-75 изм.1-3)
- глицерин ГОСТ 6259-75;
- поликапролактон (PCL) (ч.д.а. содержание основного компонента выше или значительно выше 98%).

2 Общие особенности технологического процесса

2.1 Процессуальная технологическая схема производства модифицированного ацетилированного крахмала представлена на рисунках 1, 2, а аппаратурно технологическая схема получения гранул и биодеградируемых пленочных материалов на основе крахмала представлена показана на рисунке 3.

2.2 Технологический процесс производства ацетилированного крахмала включает следующие этапы:

- просеивание крахмала;
- дозирование крахмала;
- химическая модификация уксусным ангидридом;
- промывание крахмала от остатка ангидрида;
- фильтрование;
- сушка;
- измельчение;
- просеивание;
- взвешивание;
- упаковка;
- транспортирование и хранение.

2.3 Технологический процесс производства биодеградируемого материала включает следующие этапы:

- смешивание ингредиентов;
- грануляция в стренговом экструдере;

- выдувание пленок.

3 Описание технологического процесса

3.1 Производство ацетилированного пшеничного крахмала включает следующие последовательно осуществляемые технологические этапы: просеивание, внесение уксусного ангидрида, кальций карбоната и глицерина, смешивание, промывание, сушка, измельчение, просеивание, взвешивание, упаковка, транспортирование и хранение. Процесс ацетилирования крахмала контролируется по степени замещения, определяемой кислотным титрованием. Также контролировалась температура проведения реакции и pH среды.

3.1.1 Модифицирование пшеничного А и В крахмалов

3.1.2 Осуществляют контроль пшеничного нативного и А и В крахмалов на соответствие ГОСТ Р 53501-2009 «Крахмал пшеничный. Технические условия»

3.1.3 Просеивание крахмала через сетку проволочную стальную тканную для мукомольной промышленности № 067.

3.1.4 Смешивание крахмала в уксусном ангидриде

3.1.5 Реакция ацетилирования при 120 °С, в течении 3-6 часов.

3.1.6 Охлаждение суспензии до 50 °С и осаждение крахмала.

3.1.7 Сушка крахмала в барабанной сушилке 105 °С.

3.1.8 Технологическая линия комплектуется оборудованием с параметрами и производительностью в зависимости от объема перерабатываемой продукции.

3.1.9 Взвешивание и упаковка

3.1.10 Измельченный ацетилированный крахмал поступает в бункер хранения, а затем на взвешивание и упаковку.

3.1.11 Допускается упаковывание ацетилированного крахмала в четырехслойные бумажные мешки без дополнительной упаковки в тканевые мешки при транспортировании только автомобильным транспортом на расстояние не более 350 км. Масса нетто крахмала ацетилированного пшеничного А и В крахмала при этом не более 30 кг.

3.1.12 Допускается упаковывание ацетилированного пшеничного А и В крахмалов в мягкий контейнер одноразового или многоразового использования с полиэтиленовым вкладышем. Масса нетто ацетилированного пшеничного А и В крахмалов в контейнере – не более 1 т.

3.1.13 Допускается использовать другие виды тары, упаковки и упаковочных материалов разрешенные к применению.

3.1.14 Транспортирование и хранение

3.1.15 Ацетилированный пшеничный А и В крахмал транспортируют всеми видами крытого транспорта с соблюдением санитарных требований и в соответствии с правилами перевозки грузов, действующих на соответствующем виде транспорта.

3.1.16 При перевозке, погрузке и выгрузке ацетилированный пшеничный А и В крахмал должен быть предохранен от атмосферных осадков. Не допускается перевозка крахмала ацетилированного совместно с продуктами, обладающими специфическим запахом, а также использование транспортных средств, в которых транспортировались ядовитые или резко пахнущие грузы.

3.1.17 Ацетилированный пшеничный А и В крахмалы должны хранится в сухих, чистых и проветриваемых помещениях при температуре воздуха от –30 до +30 ºС и относительной влажности не более 75%.

3.1.18 Срок хранения ацетилированного пшеничного А и В крахмалов – 18 месяцев с даты изготовления.

Описание технологической схемы получения ацетилированого крахмала приведено на рисунке Б.1.

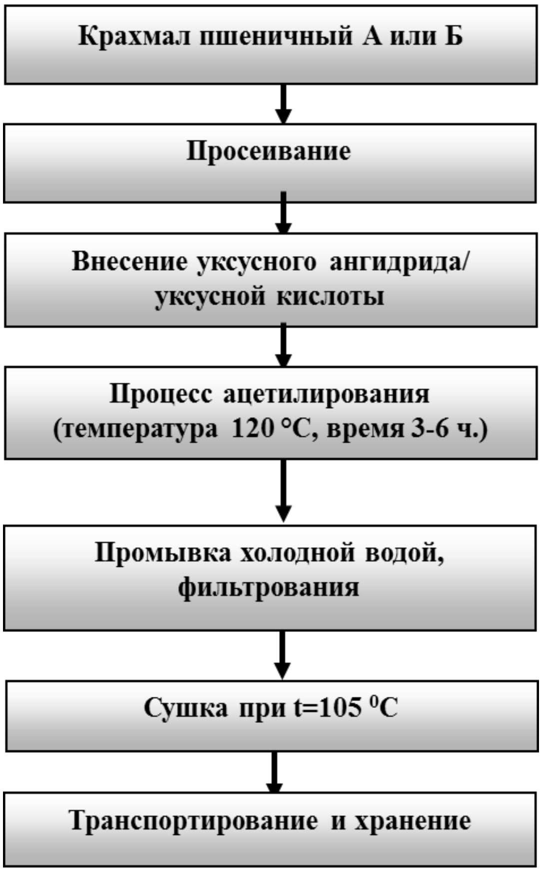


Рисунок Б.1 – Технологическая схема получения ацетилированного крахмала

3.2 Производство гранул

3.2.1 Для приготовления исходной смеси используется холодное смешивание в высокоскоростном смесители с добавлением 40% ацетилированного крахмала, 60% поликапролактона, а также 10% глицерина, 5% кальция карбоната из расчета к сухому веществу смеси. Полученная смесь после перемешивания поступает в двухшнековый экструдер для гомогенизации. Температура на входе составляет 70°С, температура расплава на выходе из головки экструдера с отверстиями Д = 5 мм составляет 115°С (рисунок Б.2). Полученные стренги охлаждают в охладительной ванне и разрезают на гранулы размером 3–5 мм (рисунок Б.3).

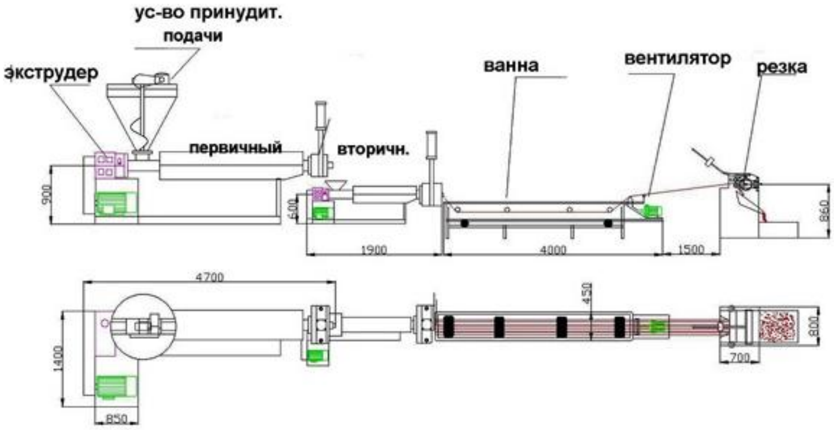


Рисунок Б.2 – Схема стренгового гранулятора

A  B 

Рисунок Б.3 – Гранулы полученные из ацетилированного А и В крахмала

3.3 Производство пленок

3.3.1 В процессе экструзии происходит непрерывное превращение термопластичного материала в виде гранул в пленку. Последовательность стадий процесса экструзии была следующей: 1) пластикация сырья в виде гранул; 2) дозирование пластицированного расплава через фильеру, которая придает ему требуемую форму; 3) охлаждение и фиксирование требуемой формы; 4) намотка в рулоны. Выдувание экспериментальных пленок в пленочном экструдере проходило в следующем температурном режиме 70/90/70/60 °С (рисунок Б.4).

Рисунок б.4 – Выдувание пленки в пленочном экструдере

Экструдер состоит из: корпуса с нагревательными элементами и головкой; рабочего органа – шнека, размещенного в корпусе; узла загрузки перерабатываемого материала в бункере; силового привода; для системы управления и поддержания температурного режима, других контрольно-измерительных и регулирующих устройств (рисунок 5). Стадии 1 и 2 происходят в экструдере, стадии 3 и 4 являются вспомогательными. Экструдер содержит главный рабочий орган – шнек, который вращается внутри нагретого цилиндра. Полимерные гранулы поступают через загрузочную воронку, установленную на одном конце цилиндра, и перемещаются с помощью шнека вдоль цилиндра к головке.

При движении вперед гранулы расплавляются за счет контакта горячими стенками цилиндра и за счет тепла, которое выделяется в процессе трения. Расплавленный полимер поступает в головку, где он обтекает мундштук и выходит через кольцевое отверстие головки в форме трубы.

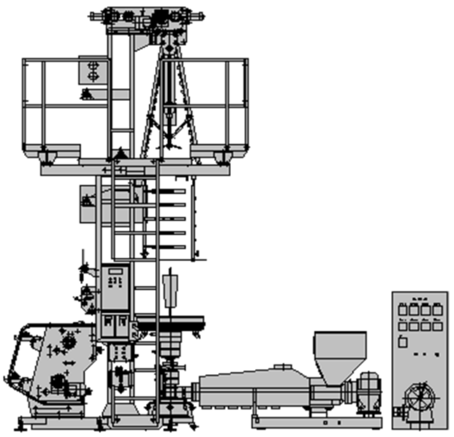


Рисунок Б.5 - Экструзионная линия для производства рукавной пленки

3.3.2 Упаковка готовых пленок

Пленку наматывают в рулоны на пластмассовые втулки, шпули или картонно-бумажные стержни (рисунок Б.6). Рулон пленки упаковывают герметично в один слой пленки из полипропилена по ГОСТ 26966.

Рисунок Б.6 – Закатывание пленок в рулоны и их упаковка

3.3.3 Транспортирование и хранение

Пленку транспортируют всеми видами транспорта в крытых транспортных средствах в соответствии с правилами перевозки грузов, действующими на данном виде транспорта.

Пленку хранят в крытых складских помещениях, исключающих попадание влаги и прямых солнечных лучей. Пленку из природных полимеров хранят при относительной влажности не более 50%. Срок хранения готовой пленки не более 6 месяцев со дня изготовления.

Описание технологической схемы и линии получения биодеградируемого пленочного материала приведены на рисунке Б.7-Б.8.

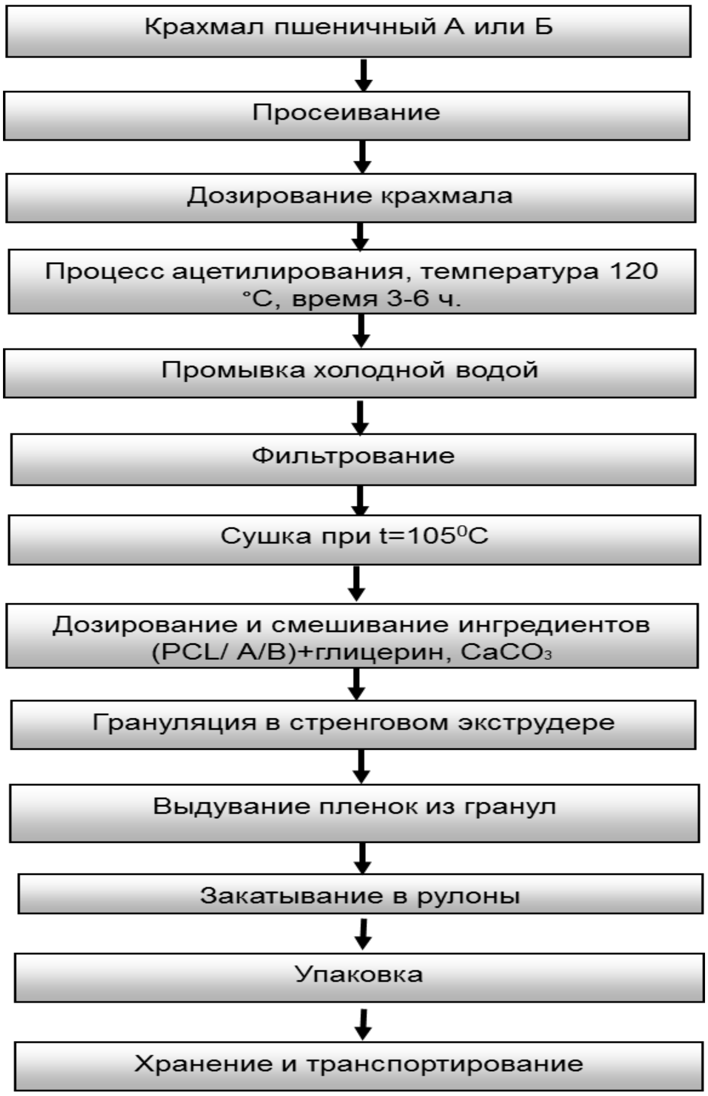


Рисунок Б.7 – Технологическая схема получения биодеградируемого пленочного материала

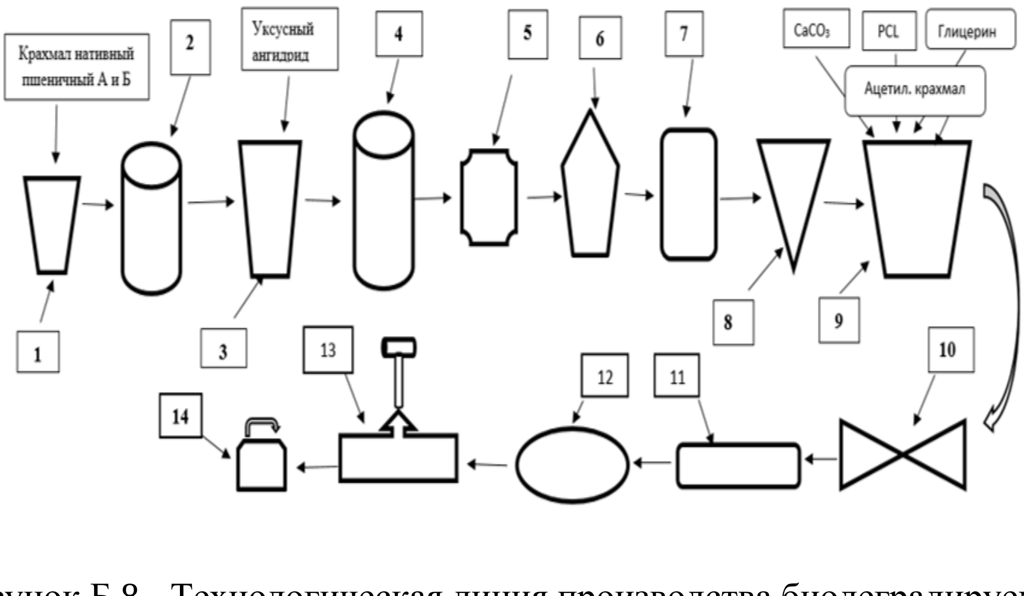


Рисунок Б.8 - Технологическая линия производства биодеградируемого пленочного материала

1- бункер для загрузки крахмала, 2 - просеиватель, 3 - смеситель, 4 - химический реактор, 5 - фильтрующая центрифуга, 6 - барабанная сушилка, 7 - измельчитель и просеиватель, 8 - бункер хранения ацетилированного крахмала, 9 - смеситель, 10 - экструдер гранулятор, 11- охлаждающая ванна, 12 - резак гранул, 13 - экструдер пленочный, 14 - упаковщик

4 Качество готового продукта

4.1 Качество готового продукта (пшеничного А и Вацетилированных крахмалов) по физико-химическим показателям должно соответствовать техническим условиям на данный вид продукции разработанной, согласованной и утвержденной в установленном порядке.

4.2 Качество биодеградируемых пленочных материалов

Качество биодеградируемых пленок должно соответствовать ГОСТ Р 57432-2017 Упаковка. Пленки из биодеградируемого материала. Общие технические условия.

5 Контроль производства

5.1 Контроль технологического процесса, вспомогательных материалов, готовой продукции осуществляется согласно схеме технологического контроля согласованной и утвержденной в установленном порядке на предприятии и в соответствии с действующей нормативной документацией в Республике Казахстан.

Технологическое оборудование для производства

Линия грануляции со стренговой резкой представляет собой аппаратурный комплекс, состоящий из: дробилки, загрузчика, экструдера, охлаждающей ванны, тянущего устройства и гранулятора (рисунок Б.9).

Рисунок Б.9 – Стренговый гранулятор

Стренговые грануляторы являются наиболее простыми и весьма распространенными устройствами для получения гранул. В основе метода лежит получение заготовки в виде стренга, который впоследствии режется специальным инструментом. Резка стренг может быть холодной или горячей.

При горячей резке расплав подается через стренговую экструзионную головку и режется еще до застывания. Затем гранулы попадают в ванну с водой (рисунок Б.10), где охлаждаются. Далее гранулят подается в центрифугу, где отжимается под действием центробежных сил.

При холодной резке стренги охлаждаются в ванне, обдуваются, а затем режутся на гранулы и калибруются. Данная технология получения гранулированного полимерного материала является самой распространенной и наиболее применяемой.

Для внедрения технологии рекомендуется использование оборудования представленное на рисунке Б.11-Б.12.

Рисунок Б.10 – Охлаждающая ванна для стренгов

Рисунок Б.11 – Экструдер гранулятор (Single screw extruder)

Рисунок Б.12 – Экструдер для производства рукавной пленки (iSCM50 Small Single Layer Film Blowing Machine)

ПРИЛОЖЕНИЕ В

Акт опытно-промышленной апробации технологии производства композиционных биодеградируемых гранул и пленок на их основе

ТОО Социальный проект Улы Дала

Исх.УД-01\1
от 28 октября 2022 года

Акт опытно-промышленной апробации
технологии производства композиционных биодеградируемых гранул и пленок на их основе

Проведены производственные испытания технологии производства композиционных биодеградируемых гранул и пленок на их основе, разработанных сотрудниками НАО «Казахский агротехнический университет имени С.Сейфуллина» (проект: АР08857439 «Разработка новых биодеградируемых пленочных материалов на основе крахмала») на ТОО «СП Ұлы Дала».

Для производства гранул и пленок применялось следующее сырье

№	Статья затрат	Ед. изм.	Расход на 0,1 т продукта
1	Пшеничный крахмал	кг	50
2	Кальция карбонат	кг	5
3	Натр едкий	кг	20
4	Ангидрид уксусный	л	100
5	Электроэнергия	кВт	10215
6	Глицерин	л	10
7	Поликапролактон (PCL)	кг	60
8	Водопроводная вода	л	100

Процесс производства пленок состоял из 3 этапов:

Этап 1. Производство ацетилированного крахмала

Процесс ацетилирования крахмала контролировался по степени замещения, определяемой кислотным титрованием. Также контролировалась температура проведения реакции и pH среды:

1) Приготовление суспензии крахмала в уксусном ангидриде, СВ50%;
2) Реакция ацетилирования при 120^{o}С, в течении 3-6 часов;
3) Охлаждение суспензии до 50^{o}С и осаждение крахмала в холодной воде;
4) Сушка крахмала в барабанной сушилке.

Этап 2. Производство гранул

1

Экспериментальные образцы гранул на основе ацетилированного крахмала были получены следующим образом:

1) Приготовление эструзионной смеси для получения гранул 10-40% ацетилированного крахмала, 10-20% глицерина, 5% кальция карбоната, 37-77% поликапролактона в смесителе;

2) Грануляция в стренговом экструдере с 3 температурными зонам 70/80/115°С с охладительной ванной и резаком.

Этап 3. Производство пленок

1) Выдувание экспериментальных пленок в пленочном экструдере, температурный режим 70/90/80/70/60°С

2) Упаковка готовых пленок, хранение

В результате испытаний получено 204 кг композиционных биодеградируемых пленок в рулонах на основе пшеничного крахмала, подготовлены рекомендации по внедрению.

ТОО «СП Ұлы Дала»
Директор — Аббасов М.

НАО «Казахский агротехнический университет им. С.Сейфуллина»:
Руководитель проекта — Оспанкулова Г.

Научный сотрудник — Тоймбаева Д.

Младший научный сотрудник — Ермеков

2

ПРИЛОЖЕНИЕ Г

Рекомендации по внедрению в ТОО «СП Ұлы дала» технологии производства композиционных биодеградируемых пленок

Министерство сельского хозяйства Республики Казахстан

НАО «КАЗАХСКИЙ АГРОТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМ. С.СЕЙФУЛЛИНА»

УТВЕРЖДАЮ

Директор ТОО «СП Ұлы Дала»

_______________М.Аббасов

«____»_____________2022 г.

РЕКОМЕНДАЦИИ

ПО ВНЕДРЕНИЮ В ТОО «СП ҰЛЫ ДАЛА» ТЕХНОЛОГИИ КОМПОЗИЦИОННЫХ БИОДЕГРАДИРУЕМЫХ ПЛЕНОК

АСТАНА, 2022

1 Область применения

Настоящие рекомендации предназначены для производителей упаковочных материалов.

Рекомендации устанавливают последовательность проведения технологических процессов и параметров производства новых биодеградируемых пленочных материалов на основе крахмала, а также необходимое оборудование для их производства.

2 Характеристика сырья и материалов

При производстве новых биодеградируемых пленочных материалов на основе крахмала должно использоваться следующее сырье и основные материалы:

- пшеничный А и В крахмал ГОСТ Р 53501-2009 «Крахмал пшеничный. Технические условия»;
- кальций карбонат (CaCO3) ГОСТ 4530-76;
- натрий едкий технический по ГОСТ 2263;
- уксусный ангидрид (Reag ISO, ≥ 99%) или уксусная кислота (хч. лед. ГОСТ 61-75 изм. 1-3);
- глицерин ГОСТ 6259-75;
- поликапролактон (PCL) (ч.д.а. содержание основного компонента выше или значительно выше 98%).

3 Общие требования к качеству готового продукта

По физико-механическим показателям биодеградируемая пленка должна соответствовать требованиям, указанным в таблице Г.1.

Таблица Г.1 – Физико-механические показатели пленки в зависимости от типа пленки

Наименование показателя	Тип пленки: смешения биодеградируемых полимерных материалов	Метод испытания
Прочность на растяжении, Мпа, не менее - в продольном направлении -в поперечном направлении	14 14	По ГОСТ 14236 и ГОСТ Р 57432-2017
Относительное удлинение при разрыве,%, не менее	5	
Удельное поверхностное электрическое сопротивление, Ом, не более	1*1016	По ГОСТ 6433.2 и ГОСТ 57432-2017
Паропроницаемость, г/м^2 сут, не более	300	По ГОСТ 21472

Проницаемость кислорода, $см^3/м^2$ сут, 10^5Па, не более	500	По ГОСТ Р 53656.2-2009

По показателям стойкости к внешним воздействиям пленка должна соответствовать требованиям представленным в таблице Г.2.

Таблица Г.2 - Показатели стойкости к внешним воздействиям в зависимости от типа пленки

Наименование показателя	Тип пленки: смешения биодеградируемых полимерных материалов
Температура, °С	60
Влажность,%	До 75
Химическая стойкость	Не допускается контакт со щелочами, кислотами. Умеренная восприимчивость к маслам и воде
Биологическая стойкость	Не допускается контакт с природными микроорганизмами

4 Описание технологического процесса

4.1 Получение ацетилированного крахмала

При расчете на 0,1 тонну готовой продукции берется 50 кг нативного пшеничный А или В крахмала с влажностью 3%, просеивается через сито 60 меш, помещается в химический реактор с механической мешалкой, затем добавляется уксусный ангидрид (уксусная кислота) 100 л. Пшеничный А или В крахмал сначала смешивают с уксусным ангидридом (уксусной кислотой) при температуре 25 °С в течение 10 мин. Затем при постоянном перемешивание температуру доводят до 120 °С.

Реакцию ацетилирования проводят при перемешивании в течение 3-6 часов. По истечении времени реакции реактор немедленно охлаждают до 50 ºС. Затем смесь осаждают холодной водой для удаления непрореагировавшей уксусного ангидрида (уксусной кислоты) и побочных продуктов, фильтруют, а затем сушат в барабанной сушилке при 105 °С. Описание процесса получения ацетилированного крахмала приведена на рисунке Г.1.

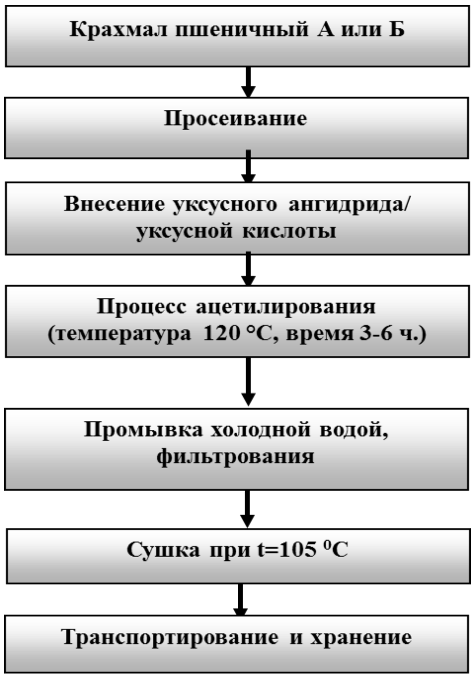


Рисунок Г.1 – Технологическая схема получения ацетилированного крахмала

4.2 Производство гранул

Для получения гранул в смесителе при постоянном перемешивании в течении 15-20 минут готовят экструзионную смесь, состоящую из 40% ацетилированного крахмала и 60% поликапролактона, в состав также входят такие компоненты как 10% глицерина, 5% кальция карбоната из расчета к сухому веществу смеси.

Полученную массу загружают в экструдер (рисунок Г.2) и перерабатывают в стренги: температура для 1 секции 70 °С, температура во второй секции цилиндра - 80 °С, температура в третьей секции на выходе из экструдера 115 °С. Стренги охлаждают и дробят на гранулы в автономном устройстве (гранулятор) до размера 3х4 см (рисунок Г.3). Гранулы используют для приготовления биодеградируемой пленки.

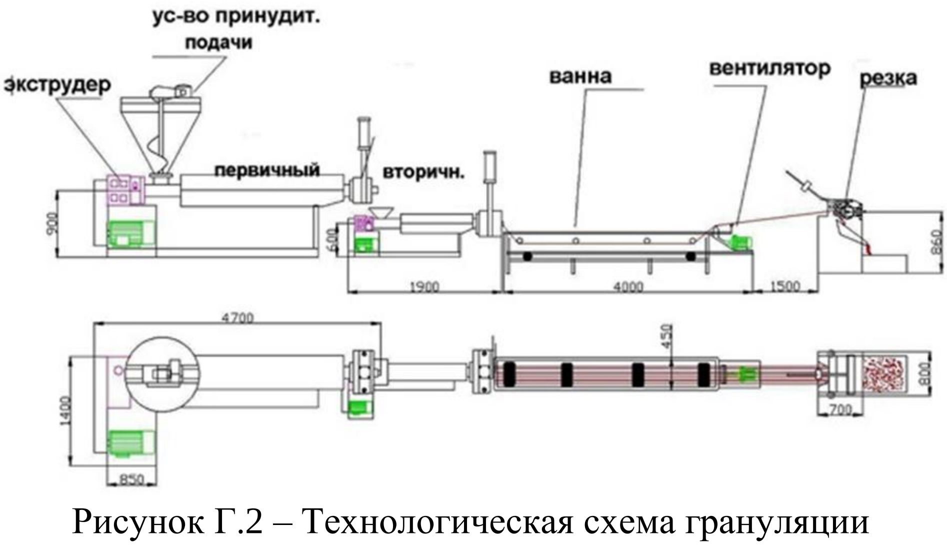
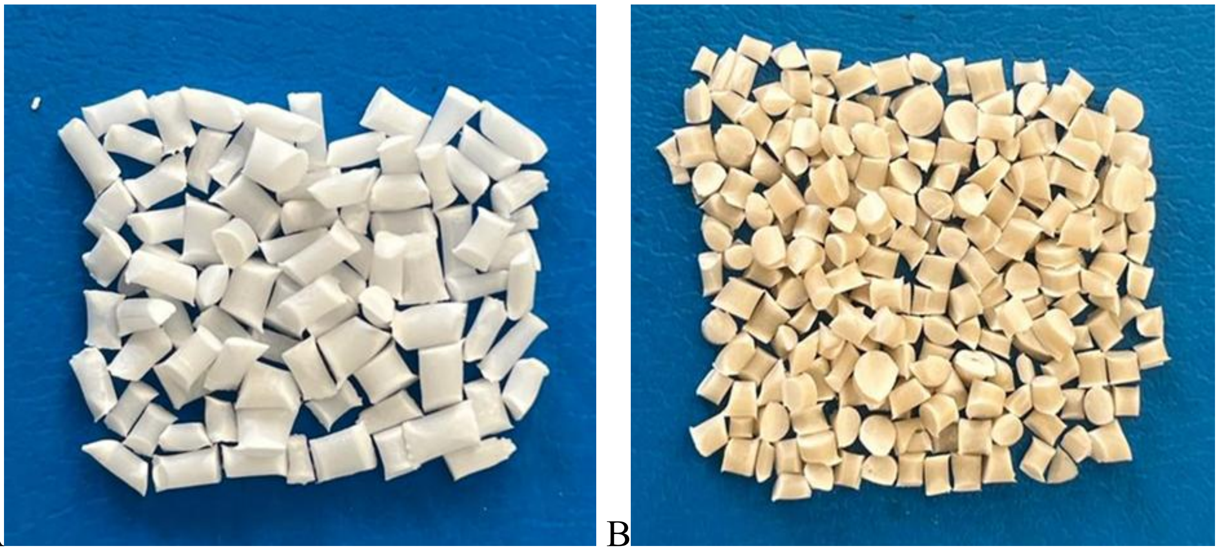


Рисунок Г.2 – Технологическая схема грануляции



A B

Рисунок Г.3 – Гранулы полученные из ацетилированного А и В крахмала

4.3 Выдувание пленок в пленочном экструдере, экструзия рукавной пленки.

Гранулы полимера поступают в головку через вход, поворачивая на 90 °С. Проходя через винтовой распределитель (1 секция), расплав попадает непосредственно в формующий канал (вторая секция цилиндра) между дорном и мундштуком и выходит через кольцевую щель (третья секция) в виде круглой цилиндрической заготовки. Температура формования пленки: первая секция 70 ℃, вторая секция цилиндра 90 ℃, третья секция 70 ℃, температура на выходе пленки 60 ºС. Затем заготовку раздувают до необходимого диаметра воздухом, подаваемым через отверстие в дорне, в результате формируется пленочный рукав (рисунок 4). Охлаждение рукава осуществляется с помощью равномерного обдува потоком воздуха из обдувочного кольца. Далее, пленочный рукав, проходя через складывающее устройство, вытягивается тянущими валками и в сложенном виде, через систему приводных валков поступает в намоточное устройство, где готовая пленка наматывается на шпулю.

Для обеспечения постоянства толщины и ширины пленки необходимо сохранять постоянное давление внутри рукава. Производительность экструдера, скорость вытяжки и температурное распределение в цилиндре и головке экструдера также являются технологическими параметрами, влияющими на геометрические параметры пленки и ее качество, поэтому их необходимо строго контролировать.

Экструзионная линия для производства рукавной пленки показана на рисунке Г.5.

Рисунок 4 – Выдувание пленки в пленочном экструдере

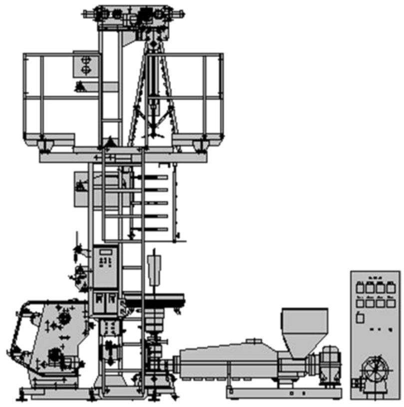


Рисунок Г.5 - Экструзионная линия для производства рукавной пленки

5 Упаковка готовых пленок

Пленку наматывают в рулоны на пластмассовые втулки, шпули или картонно-бумажные стержни (рисунок 6). Рулон пленки упаковывают герметично в один слой пленки из полипропилена по ГОСТ 26966.

Описание технологической схемы и линии получения биодеградируемого пленочного материала показаны на рисунках Г.7-Г.8.

Рисунок Г.6 – Закатывание пленок в рулоны и их упаковка

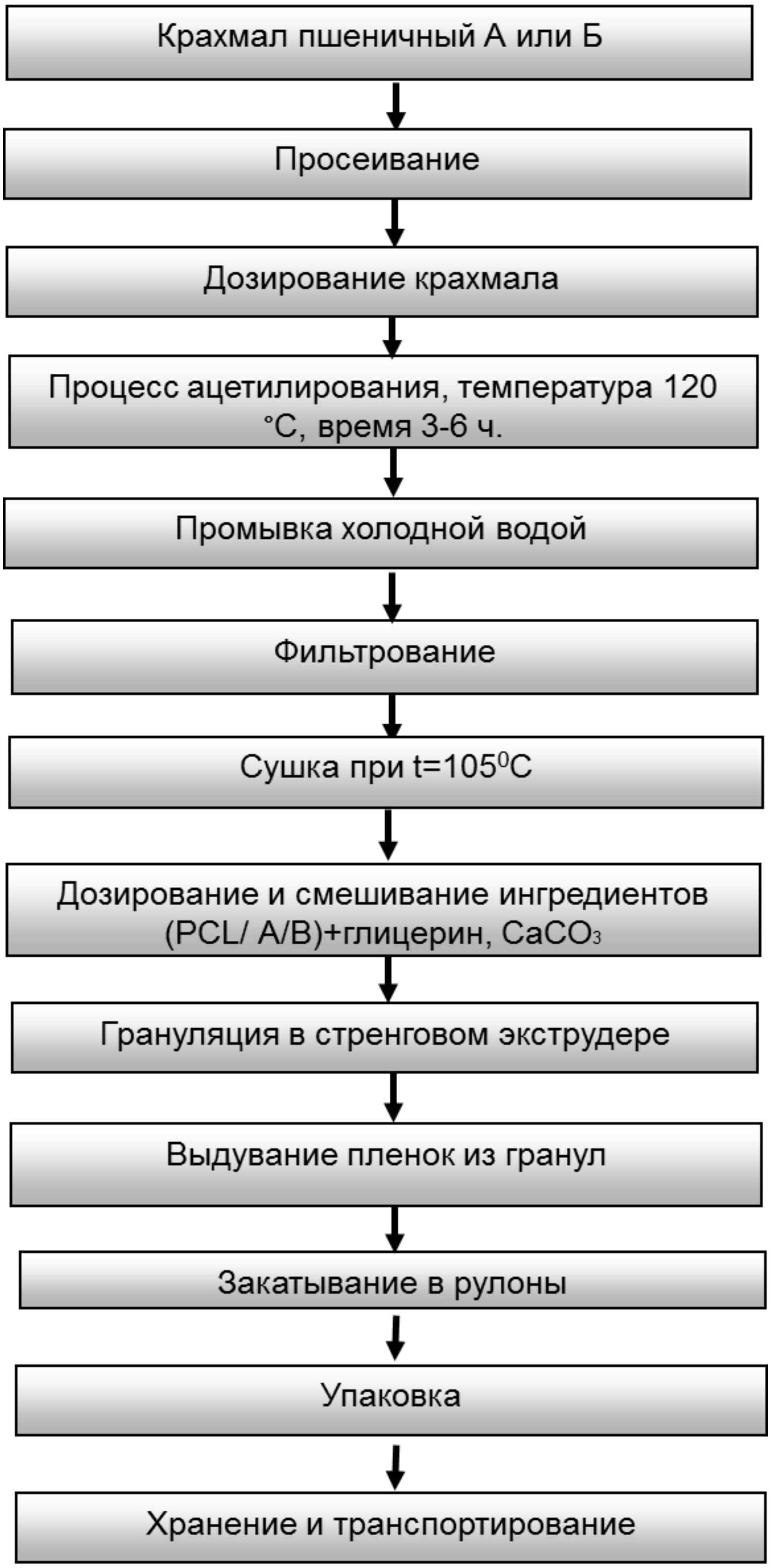


Рисунок Г.7 – Технологическая схема получения биодеградируемого пленочного материала

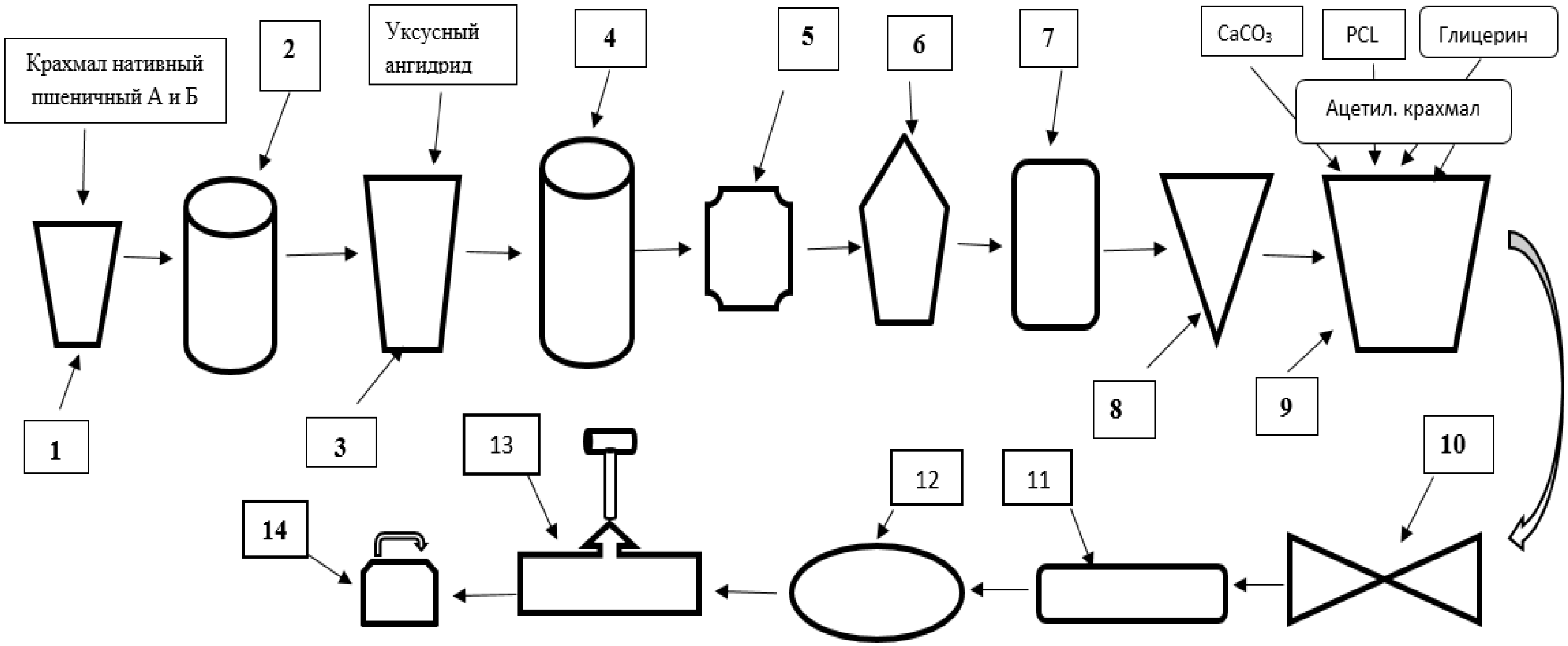


Рисунок Г.8 - Технологическая линия производства биодеградируемых пленок: 1- бункер для загрузки крахмала, 2 - просеиватель, 3 - смеситель, 4 - химический реактор, 5 - фильтрующая центрифуга, 6 - барабанная сушилка, 7 - измельчитель и просеиватель, 8 - бункер хранения ацетилированного крахмала, 9 - смеситель, 10 - экструдер гранулятор, 11- охлаждающая ванна, 12 - резак гранул, 13 - экструдер пленочный, 14 - упаковщик

6 Технологическое оборудование для производства

Линия грануляции со стренговой резкой представляет собой аппаратурный комплекс, состоящий из: дробилки, загрузчика, экструдера, охлаждающей ванны, тянущего устройства и гранулятора (рисунок Г.9).

Рисунок Г.9 – Стренговый гранулятор

Стренговые грануляторы являются наиболее простыми и весьма распространенными устройствами для получения гранул. В основе метода лежит получение заготовки в виде стренга, который впоследствии режется специальным инструментом. Резка стренг может быть холодной или горячей.

При горячей резке расплав подается через стренговую экструзионную головку и режется еще до застывания. Затем гранулы попадают в ванну с водой, где охлаждаются. Далее гранулят подается в центрифугу, где отжимается под действием центробежных сил.

При холодной резке стренги охлаждаются в ванне (рисунок Г.10), обдуваются, а затем режутся на гранулы и калибруются. Данная технология получения гранулированного полимерного материала является самой распространенной и наиболее применяемой.

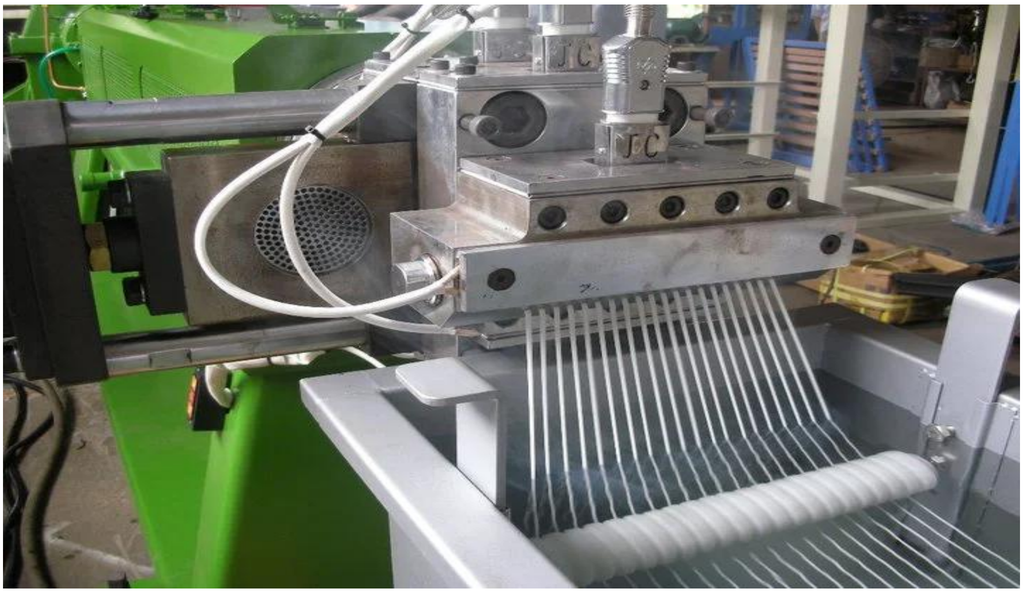


Рисунок Г.10 – Охлаждающая ванна для стренгов

Для внедрения технологии рекомендуется использование оборудования представленное на рисунке Г.11-Г.12.

Рисунок Г.11 – Экструдер гранулятор (Single screw extruder)

Рисунок Г.12 – Экструдер для производства рукавной пленки (iSCM50 Small Single Layer Film Blowing Machine)

7 Требования по технике безопасности, промышленной санитарии и взрыво - пожаробезопасности

7.1 При реконструкции, расширении и Техническом перевооружении предприятий необходимо выполнять требования по технике безопасности, пожарной безопасности и промышленной санитарии, изложенные в следующих нормативных документах:

- ТР ТС 010/2011 «О безопасности машин и оборудования» (утвержден Решением Комиссии Таможенного союза от 18 октября 2011 года № 823) (с изменениями и дополнениями от 16.05.2016 г.)

- Санитарные правила и нормы по гигиене труда в промышленности часть 2 Санитарные правила для химической, нефтехимической, микробиологической промышленности и биотехнологии.

- Правила пожарной безопасности для промышленных предприятий ГОСТ 12.1.004-91.

- Санитарные правила проектирования, оборудования и содержания складов для хранения сильнодействующих ядовитых веществ (СДЯВ).

- Правила устройства и безопасной эксплуатации грузоподъемных кранов, утвержденные приказом министра по инвестициям и развитию Республики Казахстан от 30 декабря 2014 года № 359.

- Правила техники безопасности для предприятий автомобильного транспорта, указанным в трудовом кодексе РК.

- Правила технической эксплуатации железных дорог, утвержденные приказом министра по инвестициям и развитию Республики Казахстан от 30 апреля 2015 года № 544.

- Правила безопасности во взрывоопасных и взрывопожароопасных химических и нефтехимических производствах, в соответствии с Правилами обеспечения промышленной безопасности для опасных производственных объектов в нефтехимической, нефтеперерабатывающей отраслях, нефтебаз и автозаправочных станций утвержденные приказом министра по инвестициям и развитию Республики Казахстан от 30 декабря 2014 года № 342.

- Правила техники безопасности при эксплуатации систем водоснабжения и водоотведения населенных мест, утвержденные Приказом Министра национальной экономики Республики Казахстан от 28 февраля 2015 года № 158.

- Правила устройства и безопасной эксплуатации паровых и водогрейных котлов, утвержденные Утверждены приказом Министерства транспорта и коммуникаций Республики Казахстан от 18 июня 1997 г. N 489 6.3.

- При проектировании предприятий следует предусматривать мероприятия, не допускающие превышения норм уровня шума, вибрации.

7.2 Шумовые характеристики оборудования следует принимать по паспортным данным заводов-изготовителей.

7.3 Допустимые уровни шума на рабочих местах необходимо принимать в соответствии с ГОСТ I2.1.003-83.

Защиту от шума для обеспечения допустимых уровней следует выполнять в соответствии с главами МСН 2.04-03–2005 по проектированию защиты от шума.

7.4 Проектируемые предприятия должны отвечать требованиям раздела «Вибрации» ГОСТ 12.1.012-2004. Утвержденный межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации по переписке (протокол N 15 от 4 февраля 2004 г.)

7.5 Установку холодильных машин следует выполнять в соответствии с Правилами по технике безопасности на фреоновых холодильных установках и Правилами устройства и безопасной эксплуатации аммиачных холодильных установок и дополнения к ним.

7.6 Электродвигатели всех напряжений должны проектироваться в соответствии с Правилами устройства электроустановок, утвержденными приказом Министра энергетики Республики Казахстан от 20 марта 2015 года № 230 зарегистрированном в Министерстве юстиции Республики Казахстан 29 апреля 2015 года № 10851.

7.7 Освещенность рабочих мест необходимо выполнять в соответствии с требованиями глав СНиП по проектированию естественного и искусственного освещения.

7.8 Здания и сооружения или их части в зависимости от назначения, интенсивности грозовой деятельности в районе строительства должны быть защищены в соответствии с категориями устройства молниезащиты и типом зоны защиты, приведенными в СП РК 2.04-103-2013 Устройство молниезащиты зданий и сооружений, утвержденной приказом комитета по делам строительства, жилищно-коммунального хозяйства и управления земельными ресурсами Министерства национальной экономики Республики Казахстан.

7.9 При проектировании предприятий необходимо выполнять мероприятия по защите от статического электричества в соответствии с Постановление Правительства Республики Казахстан от 24 октября 2012 года № 1355 Об утверждении Правил устройства электроустановок.

7.10 Материалы аппаратов, трубопроводов, арматуры следует принимать с учетом агрессивности сред.

7.11 Трубопроводы и арматура, расположенные в охлаждаемых местах, должны быть утеплены.

7.12 Насосные станции, как правило, следует проектировать с автоматическим управлением без постоянного пребывания на них обслуживающего персонала.

7.13 Автоматическими средствами пожаротушения должны оборудоваться помещения отделений сушки кристаллической лимонной кислоты и сушки мицелия площадью более 500 $м^2$, помещения склада готовой продукции площадью более 1000 $м^2$.

7.14 Автоматической пожарной сигнализацией необходимо оборудовать помещения согласно требованиям санитарных норм РК.

7.15 По надежности электроснабжения установок пожаротушения и пожарной сигнализации следует относить к I категории.

7.16 Наружное пожаротушение следует предусматривать в соответствии с требованиями глав СНиП по проектированию водоснабжения, наружных сетей и сооружений.