

БІОХІМІЯ

УДК 544.77.022+547.96

doi: 10.25128/2078-2357.19.2.4

В. А. БОГАТИРЕНКО, І. В. КАЛІНІН, О. М. ВОЛОЧНЮК

Національний педагогічний університет імені М. П. Драгоманова
вул. Пирогова, 9, Київ, 02000
e-mail: ikalin@rambler.ru

РОЗРОБЛЕННЯ БІОРОЗКЛАДНОЇ ПОЛІМЕРНОЇ КОМПОЗИЦІЇ НА ОСНОВІ КАЗЕЇНУ МОЛОКА

Наведені сучасні відомості про складну структуру молекул казеїну молока. Показано, що на основі казеїну можна одержати полімерні плівки за умови додавання до полімерної композиції модифікованих полісахаридів, зокрема карбоксиметилцелюлози, а також ряду добавок, що відіграють роль пластифікаторів і структуроутворювачів.

Ключові слова: біорозкладні полімерні матеріали, казеїн, кополімери, карбоксиметилцелюлоза, плівки, міцність на розрив.

Відомо, що молоко містить усі необхідні для людського організму поживні речовини (білки, жири, вуглеводи, мінеральні речовини, вітаміни) і складається як з білкових (казеїну, альбуміну, глобуліну), так і з небілкових компонентів (вода, лактоза, жирні кислоти, зола, мікроелементи, вітаміни, ферменти, гормони), з яких найбільшу частку складає вода – 88,18%. Молочний цукор, жири, білки та органічні кислоти складають лише 11,2%. Основна частка білків (2,79% усіх речовин молока) представлена казеїном – це близько 80%.

Казеїн відноситься до білків з біологічною цінністю, тому в усьому світі він і його похідні знаходять все більше застосування в харчовій промисловості. З казеїну виготовляють молочні продукти, використовують для створення модифікованих продуктів (імітація сиру в піці, гамбургерах), входить до складу напоїв (стабілізатор для збереження пінних властивостей), хлібобулочних виробів (підвищує зв'язувальну здатність, тобто здатність тримати форму); він також вводиться в суміші для дитячого харчування. Відомі перетворення казеїну в штучне м'ясо і штучну ікру [3].

Окрім харчової, казеїн широко застосовують в деревообробній промисловості, зокрема здавна відомий казеїновий клей для дерев'яних поверхонь і казеїнові ґрунтовки; казеїн додають у фарби, де він виконує функції загущувача й стабілізатора, або до текстильної продукції – у присутності казеїну волокна не дають усадку при пранні. Наразі одним з найбільш актуальних напрямків його використання є виготовлення біопластику, здатного до біорозкладання [2]. Необхідність у розробці нового надлегкого і біорозкладаючого матеріалу постала у зв'язку із зростанням стурбованості людства з приводу накопичення пластикових відходів і залежності виробництва пластмас від видобутку нафти.

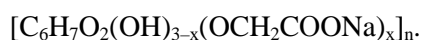
Модифікація структури казеїну є підґрунтям для розроблення нових та удосконалення впроваджених технологій одержання біорозкладних матеріалів. Одним з перспективних напрямків цих досліджень є створення плівок медичного призначення. Проте розв'язання такого завдання не є простим, оскільки плівки з чистого казеїну мають низькі технологічні характеристики, а саме дуже низьку міцність й еластичність; вони легко розчинні у воді.

Покращання властивостей плівок можна досягнути одержанням композиційних матеріалів на основі казеїну та інших матеріалів. Зараз уже відомі дослідження, присвячені розробці таких матеріалів, зокрема можливість формування кополімеру казеїну та метилцелюлози і одержання плівок [4].

Відповідно до зазначеного, метою нашої роботи стала розробка біорозкладної полімерної композиції на основі казеїну, яка б утворювала міцні та еластичні плівки.

Матеріал і методи досліджень

Об'єктом досліджень був свіжовиділений кислотний казеїн, який осаджували з молока торгової марки «Селянське» з жирністю 0,5%. Процес включав такі стадії: нагрівання молока, додавання розчину ацетатної кислоти (з масовою часткою кислоти 15%) і фільтрування під вакуумом. Після фільтрування маса казеїну містила 30% води. Для одержання нетоксичної водорозчинної полімерної композиції другим полімером була вибрана карбоксиметилцелюлоза КМЦ промислового виробництва, хімічна формула якої може бути записана так:



У промислових зразках КМЦ (вона також відома як харчова добавка Е466) ступінь заміщення коливається в межах від 0,5 до 1,2 карбоксиметильних груп на одну ангідроглюкозну одиницю, тому він змінюється від 60 до 90%. Середня молекулярна маса лежить в межах 50000–500000. Як пластифікатор у полімерну суміш додавали гліцерин та дифеніламін. Для стабілізації композиції у водному середовищі додавали кальцій хлорид, що попереджає агрегацію міцел казеїну.

Одержані зразки плівок тестували за параметром міцності на розрив (σ_r) за формулою [3, 5]

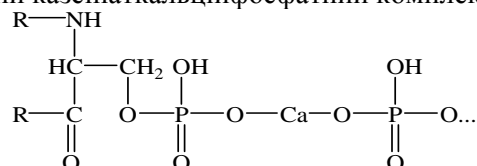
$$\sigma_r = \frac{F_r}{A_0},$$

де F_r – розтягувальне навантаження в момент розриву, Н, A_0 – початковий поперечний переріз зразка, мм².

Результати досліджень та їх обговорення

Дослідженнями останніх років доведено існування чотирьох фракцій казеїну – α_{s1} -Сп, α_{s2} -Сп, β -Сп й κ -Сп [1, 6, 7]. При їх асоціації утворюються стабільні наночастинки – субміцели казеїну з розміром приблизно 10 нм, які далі з'єднуються між собою й утворюють більші структури – міцели глобулярної форми. Поліпептидні ланцюги фракцій казеїну згортаються в субміцелі так, що більшість гідрофобних радикалів складають основне ядро, а гідрофільні групи розташовуються на поверхні субміцел. Гідрофільна частина містить негативно заряджені кислотні групи глутамінової, аспарагінової і ортофосфатної кислот κ -казеїну. Гідрофільні ділянки κ -казеїну – глікомакропептиди виступають за межі міцел, що надає їм «ворсистого» вигляду і попереджає агрегацію окремих міцел.

Окрім органічних складових, казеїн містить неорганічний кальцій фосфат у вигляді наночастинок $Ca_9(PO_4)_6$, який виконує роль зв'язуючого компонента, утворюючи з молекулами різних фракцій казеїну єдиний казеїнаткальційфосфатний комплекс (ККФК):



Казеїнаткальційфосфатний комплекс та гідрофобні взаємодії між субодинамиціями забезпечують у цілому стабільність глобул казеїну. Кількість кальцій фосфату в молоці зумовлюється вмістом казеїну, який, у свою чергу, підвищує розчинність колоїдного $Ca_9(PO_4)_6$. Стабілізувати міцели казеїну можуть також і розчини деяких солей, наприклад, кальцій хлориду. Загальноприйнята схема, що відображає структуру міцели казеїну, показана на рис. 1.

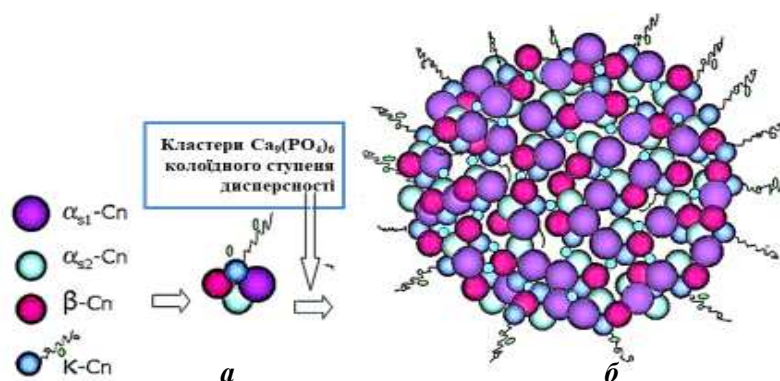


Рис. 1. Структура глобули казеїну: *a* – субміцели казеїну розміром приблизно 10 нм; *б* – міцели казеїну (20–300 нм) глобулярної форми

При одержанні полімерної композиції співвідношення між вмістом казеїну та КМЦ у відсотках становило відповідно 30 до 70 на суху масу полімерів. Полімерні композиції виливали на скляну поверхню в чашки Петрі шаром товщиною 3-4 мм і залишали до повного застигання й висушування. Фотографії одержаних плівок представлені на рис. 2.

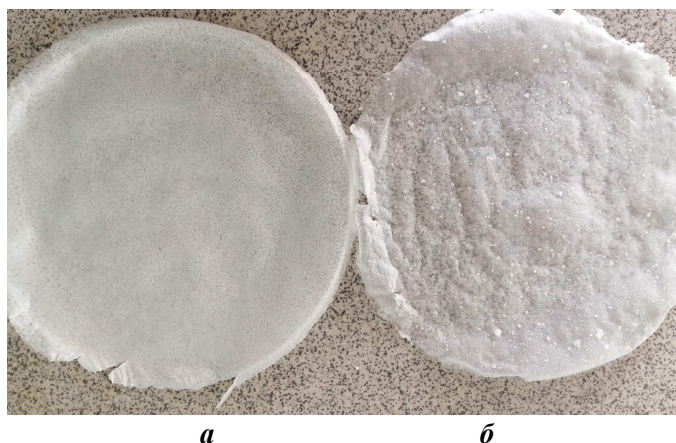


Рис. 2. Плівки на основі КМЦ та казеїну з додаванням CaCl_2 і дифеніламіну (а) та без добавок (б)

Згідно з рис. 2, за зовнішнім виглядом одержані плівки можна оцінити так: введення солі CaCl_2 та дифеніламіну до складу полімерної композиції дозволяє одержати прозоріші плівки з більш рівномірною структурою.

Використання цих додаткових компонентів при створенні композиційного матеріалу позитивно впливає також на міцність і еластичність плівок, зокрема міцність на розрив (σ_r). Цей показник збільшується майже вдвічі.

Висновки

Використання казеїну для створення біорозкладних плівок, які можна застосовувати як пакувальний матеріал в харчових технологіях, у медицині, є перспективним напрямом сучасних досліджень. Позитивного результату можна досягти, якщо створювати композиційні матеріали на основі казеїну та модифікованих полісахаридів, зокрема карбоксиметилцелюлози із додаванням в якості пластифікатора гліцерину та стабілізатора водної емульсії – водорозчинних солей кальцію.

1. Гринченко Н. Г. Модифікація структури та функціонально-технологічних властивостей казеїну: наукові та прикладні аспекти / Н. Г. Гринченко, Д. О. Тютюкова, П. П. Пивоваров // Харчова наука та технологія, 2017. – Т. 11. – Вип. 1. – С. 57–70.
2. Замотаєв П. В. Тенденции развития мирового рынка биоразлагаемых полимеров / П. В. Замотаєв, Е. В. Шиби́рин, О. Д. Федоряк // Упаковка, 2010. – № 2. – С. 18–23.
3. Їстівні плівки на базі казеїну та доцільні способи визначання їхніх механічних характеристик / [К. В. Копилова, С. Б. Вербицький, Т. С. Кос, О. В. Вербова, О. Б. Козаченко] // Матеріали VII Міжнародної спеціалізованої науково-практичної конференції «Ресурсо- та енергоощадні технології виробництва і пакування харчової продукції – основні засади її конкурентоздатності», 13 вересня 2018 р., Київ. – К. : НУХТ, 2018. – С. 116–117.
4. Патент RU 2395540: Способ получения композиций, подвергающихся биодеструкции, на основе простого эфира целлюлозы [Электронный ресурс] / А. А. Каданова, С. Ф. Андрусенко, О. В. Воробьева, С. С. Аванесян, Е. В. Волосова; владелец Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования Ставропольский государственный университет (RU). – Режим доступа: <https://findpatent.ru/patent/239/2395540.html>.
5. Пленки полимерные. Метод испытания на растяжение (с Изменением №1) : ГОСТ 14236-81 [Электронный ресурс]. – М. : Издательство стандартов, 1992. – Режим доступа : <http://docs.cntd.ru/document/gost-14236-81>.
6. Скалка В. В. Визначення різних форм казеїну у молоці методом диск-електрофорезу / В. В. Скалка, О. М. Савчук, Л. І. Остапченко // Фізика живого, 2010. – Т. 18, № 3. – С. 36–38.
7. Юкало В. Г. Электрофорез білків молока / В. Г. Юкало // Медична хімія. – 2000. – Т.2, № 4. – С. 79–82.

References

1. Hrynchenko N. H. Modyfikatsiia struktury ta funktsional'no-tekhnologichnykh vlastyvostey kazeinu: naukovi ta prykladni aspekty / Hrynchenko N.H., Tiutiukova D.O., Pyvovarov P.P. // Kharchova nauka ta tekhnolohiia, 2017. – Т. 11. – Vyp. 1. – S. 57-70.
2. Zamotaev P.V. Tendentsii razvitiia mirovogo rynka biorazlagaemykh polimerov / Zamotaev P.V., Shibirin E.V., Fedoriak O.D. // Upakovka, 2010. – No 2. – S. 18-23.
3. Istivni plivky na bazi kazeinu ta dotsil'ni sposoby vyznachannia ikhnikh mekhanichnykh kharakterystyk / [Kopylova K.V., Verbyts'kyu S.B., Kos T.S., Verbova O.V., Kozachenko O.B.] // Materialy VII Mizhnarodnoi spetsializovanoi naukovo-praktychnoi konferentsii «Resurso- ta enerhooshchadni tekhnolohii vyrobnytstva i pakuvannia kharchovoi produktsii – osnovni zasady ii konkurentozdatnosti», 13 veresnia 2018 r., m. Kyiv. – K. : NUKhT, 2018. – S. 116-117.
4. Patent RU 2395540: Sposob polucheniia kompozitsiy, podvergaiushchikhsia biodestruktsii, na osnove prostogo efira tselliulozy [Elektronniy resurs] / Kadanova A. A., Andrusenko S. F., Vorob'eva O. V., Avanesian S. S., Volosova E. V.; vladelets Gosudarstvennoe obrazovatel'noe uchrezhdenie vysshego professional'nogo obrazovaniia Stavropol'skiy gosudarstvennyy universitet (RU). – Rezhim dostupu: <https://findpatent.ru/patent/239/2395540.html>.
5. Plenki polimernye. Metod ispytaniia na rastiazhenie (s Izmeneniem No1) : GOST 14236-81 [Elektronniy resurs]. – M.: Izdatel'stvo standartov, 1992. – Rezhim dostupu : <http://docs.cntd.ru/document/gost-14236-81>.
6. Skalka V.V. Vyznachennia riznykh form kazeinu u molotsi metodom dysk-elektroforezu / Skalka V.V., Savchuk O.M., Ostapchenko L.I. // Fizyka zhyvoho, 2010. – Т. 18, No 3. – S. 36-38.
7. Yukalo V. H. Elektroforez bilkiv moloka / V. H. Yukalo // Medychna khimiia. — 2000. — Т.2, No 4. — S. 79–82.

V. A. Bohatyrenko, I. V. Kalinin, O. M. Volochnyk
National Pedagogical Dragomanov University, Ukraine

DEVELOPMENT OF A BIODEGRADABLE POLYMER COMPOSITION BASED ON CASEIN MILK

The article sums up the results of the study of milk casein as a biopolymer, which is widely used in food industry, construction, pharmacy, etc. and on the basis of which polymer films for biodegradable materials can be obtained. The analysis draws on data on the structure of milk casein molecules as a complex globular micellar system, which is constructed by nanoscale sub-micelles, interconnected by calcium phosphate sites, with the formation of a casein-calcium phosphate complex. Sub-micelles differ in structure and function, according to which their four fractions are distinguished. The hydrophilic carboxyl groups of the glutamic, aspartic and orthophosphate acids of the κ -casein

fraction provide the stabilization of casein micelles in the aqueous medium. Such structure of casein does not allow to receive film materials, they have low technological characteristics, very low durability and elasticity, high fragility. Moreover, they are easily soluble in water.

Studies have shown that on the basis of casein it is possible to obtain polymer films, provided the use of a polymer composition, in which besides casein there is a modified polysaccharide. To obtain such a composition, carboxymethylcellulose was used, which also has biodegradable properties, however, unlike casein, it is capable of forming sufficiently strong polymer films. The polymer composition was synthesized in two steps: first, an aqueous solution of carboxymethyl cellulose was prepared, to which freshly precipitated casein with a moisture content of 20%, precipitated from skim milk, was added. The composition of the polymer composition was enriched with a number of additives serving as plasticizers, and structure-forming. The triatomic alcohol glycerol and diphenylamine were added as plasticizers too. In order to regulate the structure of the aqueous dispersion medium and prevent the processes of aggregation of casein micelles, calcium chloride solution was injected in the composition. The given polymer composition after polymerization in the air-drying process makes it possible to obtain sufficiently strong composite polymer films, the transparency of which depends on the type of plasticizer selected and the presence of CaCl_2 .

Key words: biodegradable polymeric materials, casein, copolymers, carboxymethylcellulose, films, tensile strength.

Надійшла 26.04.2019.

УДК: 546,47:546.05:544.021

doi: 10.25128/2078-2357.19.2.5

O. I. HORYN, H. I. FALFUSHYNSKA

Volodymyr Hnatyuk Ternopil National Pedagogical University
M. Kryvonosa Str., 2, Ternopil, 46027, Ukraine
e-mail: falfushynska@tnpu.edu.ua

GREEN SYNTHESIS OF ZINC OXIDE NANOPARTICLES FROM THE AYURVEDIC HERBS AND THEIR ANTIRADICAL POTENTIALS

Green synthesis of nanoparticles using environmental-friendly reducing agents is in the focus. We applied green technology for the synthesis of zinc nanoparticles (nZnO) using leaves extract of *Catharanthus roseus* and fruits extract of *Momordica charantia* (Karela). The development and advance of nZnO biosynthesis from leaves and fruits extracts of *target medicinal plants* was observed by UV/VIS spectroscopy. The peaks were determined at 355 and 365 nm for nZnO synthesized from the leaf extracts of *M. charantia* and *C. roseus* correspondingly. Synthesized nanoparticles have demonstrated antiradical capacity against 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl and towards 2,2'-azino-bis(3-ethylbenzothiazoline-6-sulphonic acid) in physiologically relevant concentration. Synthesized nZnO using *Catharanthus roseus* and *Momordica charantia* extracts reflected the same optical, antioxidant and antihyperglycemic (Horyn et al., 2019) characteristics and could be applied in the fields of medical and pharmaceuticals for formulation of new drugs.

Key words: Green synthesis, nano zinc oxide, Catharanthus roseus, Momordica charantia, antiradical capacity.

Nowadays, metal-containing nanoparticles, and particularly nanozinc oxide (nZnO), is going shares deeply in broad range of industrial fields namely electronics, photonic devices, biomedical and pharmaceutical sector [9]. However, the potential adverse effects of metal oxide nanoparticles in biomedical and pharmaceutical fields needs to be properly evaluated. Numerous studies have demonstrated that nZnO should provoke adverse effects to both animals and human [8, 28, 30]. We have shown in particular that nZnO provoked up-regulation of stress-related, metal-binding proteins,