

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПОЛИМЕРА СОРБИНОВОЙ КИСЛОТЫ ДЛЯ СОХРАНЕНИЯ ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ

В статье изучена целесообразность полимеризации пищевого консерванта – сорбиновой кислоты с целью получения оберточной пленки с антимикробными свойствами для сохранения пищевых продуктов. Подробно рассмотрены антибактериальные и антигрибковые свойства сорбиновой кислоты. Проведена полимеризация сорбиновой кислоты и исследованы антимикробные свойства образовавшегося полимера. Показана возможность образования пленкообразного покрытия из полимера сорбиновой кислоты.

Ключевые слова: сорбиновая кислота, полимер, пищевые консерванты, антимикробные свойства.

RESEARCH POSSIBILITY OF THE USE OF POLYMER SORBIC ACID FOR MAINTENANCE FOOD PRODUCTS

Abstract

In the article expediency of polymerization of food preservative – sorbic acid with the purpose of receipt of overwrapped tape with antimicrobial properties for maintenance of food products is studied. Antibacterial and antimycotic properties of sorbic acid are considered in detail. Polymerization of sorbic acid is conducted and antimicrobial properties of appearing polymer are investigated. Possibility of formation of coverage from the polymer of sorbic acid is shown.

Keywords: sorbic acid, polymer, food preservatives, antimicrobial properties.

Постановка проблемы

В настоящее время при производстве продуктов питания все шире используются различные консерванты. К консервантам относятся пищевые добавки, угнетающие размножение микроорганизмов в продуктах питания. При этом данные добавки защищают продукты от появления плесени, неприятного запаха и вкуса, а также от образования вредных токсинов, образующихся в результате жизнедеятельности микроорганизмов.

Консерванты используются уже не одно тысячелетие. Самые древние натуральные консерванты – это соль, вино, мед, спирт, уксус. Сейчас при производстве продуктов все чаще используются консерванты синтетического происхождения, так как они обладают большей эффективностью и более низкой стоимостью производства.

Основной проблемой является определение оптимальной концентрации консервантов для достижения безопасности. Недостаточное количество консервантов не обеспечивает хранения на заданный период времени, а их избыток может быть неприемлем в связи с ухудшением качества защищаемых продуктов, или по экономическим соображениям.

Анализ последних исследований и публикаций

Как показывает анализ литературных источников [1-4], сорбиновая кислота очень широко используется для консервирования пищевых продуктов. Применяется как в свободном виде, так и в виде калиевой и кальциевой солей и поставляется в различных формах (порошок, гранулы, растворы). Эфиры сорбиновой кислоты и низших алифатических спиртов также проявляют консервирующее действие, но из-за своего интенсивного запаха в качестве консервантов пищевых продуктов не применяются. Вследствие физиологической безопасности и органолептической нейтральности сорбиновую кислоту всё чаще предпочитают другим консервантам [1].

Сорбиновая кислота, сорбаты калия и кальция разрешены во всех странах мира для консервирования многих пищевых продуктов. Разрешённые максимальные количества (за некоторым исключением) составляют от 0,1 до 0,2%. Вследствие несомненной гигиенической безопасности повсюду в мире наблюдается тенденция использования сорбиновой кислоты вместо других, менее проверенных, консервантов.

Однако, помимо полезных свойств был научно доказан вред пищевого консерванта сорбиновая кислота (E200) для здоровья человеческого организма. Считается, что химический состав пищевого консерванта E200 содержит элементы, которые могут вызывать тяжелые и устойчивые аллергические реакции. Из отрицательного действия можно выделить то, что E200 разрушает в организме человека цианокобаламин (витамин B12), а его недостаток может вызывать неврологические расстройства и в некоторых случаях даже гибель нервных клеток.

Учитывая возможные тяжелые последствия вреда от пищевого консерванта E200 сорбиновая кислота, медиками была установлена допустимая дозировка вещества, которая не должна превышать уровня в 25 мг/кг массы здорового взрослого человека.

Постановка цели исследования

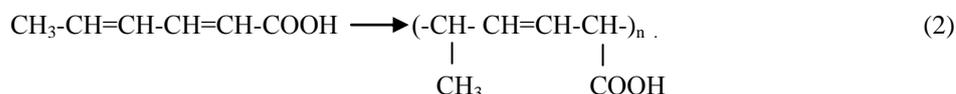
Учитывая вышеизложенное, целью данной работы являлось изучение возможности полимеризации сорбиновой кислоты, исследование антимикробных свойств полученного полимера и создание оберточных пленок для пищевых продуктов на основе полимера сорбиновой кислоты.

Изложение основного материала исследования

По химическому строению сорбиновая кислота является представителем ненасыщенных кислот:



Наличие в структуре сорбиновой кислоты двух двойных связей позволяет предположить, что при полимеризации данный мономер будет полимеризоваться по принципу диеновых углеводов. Ожидаемый процесс полимеризации будет происходить по такой схеме:



Сорбиновая кислота, сорбат калия и особенно сорбат кальция, несмотря на две двойные связи в молекуле, в твердом состоянии очень стабильны. В то же время, как свидетельствуют литературные данные [2, 5], сорбиновая кислота при высоких температурах или в присутствии иницирующих агентов обладает высокой склонностью к полимеризации и сополимеризации. Получающиеся полимеры являются высокомолекулярными соединениями с линейной структурой, в основном сохраняющие транс-форму остатка двойной связи.

В предыдущих работах [6] получен полимер сорбиновой кислоты (полимер № 1) путем суспензионной полимеризации. При суспензионной полимеризации мономер суспендируется в воде в виде капелек и поддерживается в таком состоянии благодаря интенсивному перемешиванию и стабилизации водорастворимыми высокополимерами (поливиниловым спиртом, полиоксиэтиленом, полиакриловой или полиметакриловой кислотой), защитными коллоидами (белковыми продуктами) или твердыми эмульгаторами (гидрофильными порошками). Защитный коллоид не должен совмещаться с мономером и полимером и переходить в масляную фазу. Иницирование и рост цепи происходят в каплях мономера, поэтому используют инициаторы, растворимые в мономере, а не в воде: перекись бензоила, диниз и др. За счет хорошего теплообмена при таком оформлении процесса удается довести превращение мономера до очень высокой степени. Однако при суспензионной полимеризации трудно регулировать размер частиц образующейся полимерной дисперсии, который зависит от концентрации защитного коллоида, его природы, интенсивности перемешивания и других параметров процесса. Размеры частиц таких дисперсий велики: обычно в пределах 20-150 мк. Суспензионную полимеризацию трудно проводить как непрерывный процесс. В настоящее время методом суспензионной полимеризации широко пользуются для получения порошкообразных полимеров (например, поливинилхлорида, полистирола) [7-11].

Полимер сорбиновой кислоты (полисорбиновая кислота) получен способом суспензионной полимеризации в присутствии катализатора перекиси водорода при температуре 60⁰С, но в течении 2-5 дней. Поскольку разработанный метод получения полимера сорбиновой кислоты отличается достаточно длительным временем проведения эксперимента, целью данной работы являлось усовершенствование технологии полимеризации сорбиновой кислоты.

Процесс полимеризации проводили согласно следующей схеме. В трехгорлую колбу с мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой помещали дистиллированную воду. Включали мешалку и при интенсивном перемешивании (400-600 об/мин) растворяли в воде при 20° С полиакриламид. Затем через капельную воронку прибавляли мономер с предварительно растворенным в нем инициатором (перекись бензоила). При интенсивном перемешивании температуру поднимали до 80° С и проводили полимеризацию в течение 6-12 часов.

По окончании полимеризации массу выливали в стакан с холодной водой. После осаждения гранул воду сливали, а гранулы переносили в колбу Бюхнера и промывали теплой дистиллированной водой. Конец промывания фиксировали по отсутствию осадка на часовом стекле после испарения 1 мл промывных вод. Промытые гранулы переносили во взвешенную чашку Петри и сушили при 50° С в термостате до постоянной массы.

В результате получено соединение (полимер № 2), по внешнему виду напоминающее полимер №1, но отличающееся от него рядом свойств. Сравнение физико-химических свойств и отношения к растворителям полимеров № 1 и № 2 и исходной сорбиновой кислоты представлено в табл.1.

Таблица 1

Сравнение физико-химических свойств и отношения к растворителям сорбиновой кислоты и полимеров сорбиновой кислоты

Физико-химические свойства	Препарат		
	Сорбиновая кислота	Полимер №1	Полимер № 2
Температура кипения, °С	220	-	-
Температура плавления, °С	130	95-105	150
Показатель преломления	1,4533	-	-
Плотность, кг/м ³	0,756	0,925-1,27	-
Отношение к растворителям			
Вода	растворяется	не растворяется	не растворяется
Спирт этиловый (96%)	растворяется	не растворяется	не растворяется
ДМФА	растворяется	не растворяется	не растворяется
Формалин (40%)	не растворяется	не растворяется	не растворяется
Этиленгликоль	не растворяется	не растворяется	растворяется
Бутиловый спирт	растворяется	не растворяется	не растворяется
Ацетон	растворяется	не растворяется	не растворяется
Диоксан	растворяется	не растворяется	не растворяется
Уксусная кислота (лед.)	растворяется	не растворяется	растворяется
Этилцеллозольв	растворяется	не растворяется	не растворяется
Бензол	не растворяется	не растворяется	не растворяется
Гидроксид калия (2н раствор)	растворяется	не растворяется	не растворяется

Следующим этапом исследования являлось изучение антимикробных свойств полимеров сорбиновой кислоты и сравнение их с антимикробной активностью мономера. Антимикробное действие сорбиновой кислоты многосторонне. Во-первых, она угнетает в клетках микроорганизмов различные ферменты. Из них особенно важны ферменты углеводного обмена – енолаза и лактатдегидрогеназа. Во-вторых, сорбиновая кислота сравнительно глубоко, хотя и не очень специфично, вмешивается в цикл лимонной кислоты и подавляет, среди прочего, малатдегидрогеназу, изо-цитратдегидрогеназу, α-кетоглутаратдегидрогеназу, сукцинатдегидрогеназу, фумаразу и аспартазу. В-третьих, сорбиновая кислота, имея две двойные связи, инактивирует ферменты, ковалентно связывая сульфгидрильные группы. В-четвёртых, в связи с известным действием сорбиновой кислоты на каталазоположительные микроорганизмы представляется возможным её влияние на каталазу и пероксидазу. Угнетающее действие сорбиновой кислоты на микроорганизмы, вероятно, нельзя объяснить подавлением какого-либо одного фермента. К тому же уязвимые места в клетках различных типов микроорганизмов (бактерий, дрожжей, плесеней) должны быть разными [1, 2, 5].

Другой мишенью сорбиновой кислоты служат клеточные мембраны. Так, например, для подавления роста бактерий вида *Escherichia coli* и усвоения ими таких аминокислот, как серин и аланин, требуются меньшие концентрации сорбиновой кислоты, чем для подавления синтеза нуклеиновых кислот и активности лактатдегидрогеназы. Вследствие частичного разрушения клеточной мембраны

поток протонов в клетку усиливается; клетка должна расходовать больше энергии, чтобы компенсировать изменение разности потенциалов [5].

Для консервирования пищевых продуктов самой важной, бесспорно, является недиссоциированная часть кислоты. Из-за малой константы диссоциации ($1,73 \cdot 10^{-5}$) сорбиновая кислота, в противоположность другим кислотам-консервантам, может использоваться также и для консервирования слабокислых пищевых продуктов с высоким значением pH. Есть основания утверждать, что сорбиновая кислота проявляет антимикробное действие и в диссоциированной форме. Правда, оно примерно в 100 раз слабее, чем действие недиссоциированной кислоты.

Устойчивость к действию сорбиновой кислоты в узком смысле, т.е. возрастание её минимальной действующей концентрации под влиянием подпороговых концентраций, не наступает ни у бактерий вида *Escherichia coli*, ни у грибов. Использование сорбиновой кислоты в консервировании пищевых продуктов в течение 40 лет подтверждает этот факт.

Однако следует учесть, что этот консервант не уничтожает микробы, а лишь замедляет их развитие, вот почему есть смысл добавлять его только в незагрязненное микроорганизмами сырьё. А некоторые микроорганизмы обладают способностью к расщеплению и усвоению сорбиновой кислоты. Кислота проявляет свои антимикробные свойства только при кислотности ниже pH 6,5. Она химически устойчива, но может улетучиваться с водой.

Действие сорбиновой кислоты направлено главным образом против дрожжей и плесневых грибов, включая афлатоксинообразующие. Из бактерий сильнее угнетаются каталазоположительные, чем каталазоотрицательные, строгие аэробы – более всего, молочнокислые бактерии и клостридии – менее всего [2, 5]. Данные о том, что сорбиновая кислота вряд ли оказывает действие на клостридии, получены в опытах на питательных средах при оптимальном для этих микроорганизмов значении pH (около 7). В данной области pH сорбиновая кислота из-за диссоциации и так почти не действует. Дополнительные исследования на мясопродуктах показали, что сорбиновая кислота очень хорошо подавляет клостридии (и образование ими токсинов) в сочетании с нитритом и (или) поваренной солью, и (или) фосфатом, присутствующими в малой, самостоятельно не действующей концентрации, а также если pH несколько понижен.

Минимальные эффективные концентрации сорбиновой кислоты в отношении некоторых бактерий, дрожжей и плесневых грибов, участвующих в порче пищевых продуктов, приведены в табл. 2. Минимальные эффективные концентрации в большинстве случаев получены в опытах на питательных средах. Из-за разнообразного влияния субстрата для практического консервирования эти данные имеют только ориентировочное значение.

Тормозящее действие сорбиновой кислоты против различных микроорганизмов представлено в таблице 2.

Антимикробную активность полимеров сорбиновой кислоты, а также исходной сорбиновой кислоты (для сравнения), исследовали по методу посева на плотной агаровой среде [12] в лабораторных условиях при воздушной микрофлоре. Результаты испытаний свидетельствуют о высоком антимикробном действии как сорбиновой кислоты, так и полимеров на ее основе.

Таким образом, подтверждена возможность и целесообразность использования полимера сорбиновой кислоты для создания оберточной пленки для сохранения пищевых продуктов. В промышленности для получения полимерных пленок (монопленок) используют следующие методы:

- экструзия расплава полимера-наиболее экономически выгодный и технологически рациональный способ производства пленок. Этим методом перерабатывают термопластичные полимеры в вязкотекучем состоянии. Методом экструзии полимерные пленки изготавливают, например, из следующих полимеров: полиолефинов-полиэтилена высокой и низкой плотности, линейного, полипропилена, сополимеров этилена с винилацетатом или виниловым спиртом; пластифицированного поливинилхлорида; полиэтилентерефталата; линейных алифатических полиамидов, полигексаметиленадипинамида, полидодеканамида; сополимеров винилиденхлорида (75-90%) с винилхлоридом; поливинилиденфторида; блочного полистирола; полиамидоимидов, полисульфонов, полиэфирсульфонов и других термостойких термопластов;

- полив раствора или суспензии (например, латекса) полимера. Это один из старейших промышленных способов. Этим способом получают пленки, например, из поликарбоната, полиарилатов, ацетатов целлюлозы, поливинилфторида;

- каландрование. Полимерная пленка образуется при проходе пластической массы полимера через несколько зазоров между последовательно расположенными валками. Имеются также приспособления для одно- и двухосной вытяжки пленки, ее термофиксации и др. Каландрованием получают пленки из жесткого и полужесткого ПВХ, ацетатов целлюлозы, ударопрочного полистирола, полиуретанов;

- строгание, прокатка. Метод применяется в основном для изготовления полимерных пленок из неплавких полимеров, например, из политетрафторэтилена;

– сочетание различных методов. Например, экструзией и каландрованием получают толстые полимерные пленки (0,2-2,5 мм) из ударопрочного полистирола, АБС-пластика, полипропилена, которые подвергают глубокой вытяжке, и полимерные пленки из некоторых термостойких термопластов [13].

Таблица 2

Тормозящее действие сорбиновой кислоты против микроорганизмов

Вид микроорганизмов	Значение рН	Минимальная эффективная концентрация сорбиновой кислоты, г/кг
Бактерии:		
<i>Pseudomonas spec.</i>	6,0	1
<i>Micrococcus spec.</i>	5,5-6,4	0,5-1,5
<i>Pediococcus cerevisiae</i>		1
<i>Lactobacillus spec.</i>	4,4-6,0	2-7
<i>Achromobacter spec.</i>	4,3-6,4	0,1-1
<i>Escherichia coli</i>	5,2-5,6	0,5-1
<i>Serratia marcescens</i>	6,4	0,5
<i>Bacillus spec.</i>	5,5-6,3	0,5-10
<i>Clostridium spec.</i>	6,7-6,8	Более 1
<i>Salmonella spec.</i>	5,0-5,3	0,5-10
Дрожжи:		
<i>Saccharomyces cerevisae</i>	3,0	0,25
<i>Saccharomyces ellipsoideus</i>	3,5	0,5-2
<i>Saccharomyces spec.</i>	3,2-5,7	0,3-1
<i>Hansenula anomala</i>	5,0	5
<i>Brettanomyces versatilis</i>	4,6	2
<i>Byssochlamys fulva</i>	3,5	0,5-2,5
<i>Rhodotorula spec.</i>	4,0-5,0	1-2
<i>Turulopsis holmii</i>	4,6	4
<i>Torula lipolytica</i>	5,0	1-2
<i>Kloeckera apiculata</i>	3,5-4,0	1-2
<i>Candida krusei</i>	3,4	1
<i>Candida lipolytica</i>	5,0	1
Плесневые грибы:		
<i>Rhizopus spec.</i>	3,6	1,2
<i>Mucor spec.</i>	3,0	0,1-1
<i>Geotrichum candidum</i>	4,8	10
<i>Oospora lactis</i>	2,5-4,5	0,25-2
<i>Trichophyton mentagrophytes</i>		1
<i>Penicillium spec.</i>	3,5-5,7	0,2-1
<i>Penicillium digitatum</i>	4,0	2
<i>Penicillium glaucum</i>	3,0	1-2,5
<i>Aspergillum spec.</i>	3,3-5,7	0,2-1
<i>Aspergillum flavus</i>		1
<i>Aspergillum niger</i>	2,5-4,0	1-5
<i>Botrytis cinerea</i>	3,6	1,2-2,5
<i>Fusarium spec.</i>	3,0	1
<i>Cladosporium spec.</i>	5,0-7,0	1-3

Поскольку полисорбиновая кислота имеет в своей структуре ненасыщенную связь и карбоксильную группу, для получения пленки из данного полимера в производственных условиях можно предложить метод экструзии.

Выводы

1. Получен полимер сорбиновой кислоты методом суспензионной полимеризации.
2. Исследованы антимикробные свойства полимера сорбиновой кислоты. Установлено, что полученный полимер обладает высокой антимикробной активностью.

3. Предложен метод получения полимерной пленки из полисорбиновой кислоты.

Список использованной литературы

1. Овчарова Т.П. Применение сорбиновой кислоты в пищевой промышленности / Т.П. Овчарова, В.А. Засосов, О.Н. Бабичева. - М.: Химия, 1960. – 368 с.
2. Икрина М.А. Сорбиновая кислота и ее производные / М.А. Икрина, В.Д. Симонов. – М.: Химия, 1977. – 184 с.
3. Люк Э. Консерванты в пищевой промышленности: Свойства и применение / Э. Люк, М. Ягер; пер. с нем. Сарафановой Л. А. – СПб.:ГИОРД, 1998. – 256 с.
4. Полянский Н. Г. Химия сорбиновой кислоты / Н.Г. Полянский // Химическая промышленность. – 1963. – № 1. – С. 20-25.
5. Супрун О.В. Полимерные комплексы сорбиновой кислоты и их антифунгальное действие: автореф. дис. на соискание ученой степ. канд. хим. наук: спец. 02.00.06 «Высокомолекулярные соединения» / О.В. Супрун. – М.: Химия, 2006. – 19с.
6. Сумська О.П. Оцінка продуктів карбоксиметилювання крохмалю і целюлози та сорбінової кислоти як складових композиції для завершального оброблювання тканин / О.П. Сумська, М.С. Рацук // Вісник Київського національного університету технології і дизайну. – 2010. – № 4. – С. 240 - 246.
7. Тугов И.И. Химия и физика полимеров / И.И. Тугов, Г.И. Костыркина. – М.: Химия, 1989. – 432 с.
8. Браун Д. Практическое руководство по синтезу и исследованию свойств полимеров / Д. Браун, Г. Шердрон, В. Керн; пер. с нем. Е.С. Гариной. – М.: Химия, 1976. – 456 с.
9. Гетманчук Ю.П. Хімія та технологія полімерів / Ю.П. Гетманчук, М.М. Братичак. – Львів: Бескид Біт, 2006. – 496 с.
10. Кочнев А.М. Модификация структуры и свойств полимеров / А.М. Кочнев, С.С. Галибеев // Известия ВУЗов. Химия и технология. – 2003. – Т.36. – Вып.4. – С.3-10, 107-110.
11. Анохин В.В. Химия и физикохимия полимеров / В.В. Анохин – К.: Вища школа, 1987. – 399 с.
12. Хвала А. Текстильные вспомогательные вещества (справочное пособие): Пер. с нем. В.А. Карлова. В 2 ч. Ч. 2 / Под ред. Хвалы А., Ангера В., Хвала К. – М.: Легпромбытиздат, 1991. – 432 с.
13. Козлов П. В. Химия и технология полимерных пленок / П.В. Козлов, Г. И. Брагинский. – М.: Химия, 1965. – 624 с.