



<https://doi.org/10.15407/polymerj.46.01.056>
UDC 678.562, 66.022.393, 678.049, 66.092-977, 543.51

TETIANA SAMOILENKO* , LARYSA YASHCHENKO , NATALIYA YAROVA , VOLODYMYR BORT-
NYTSKYI , OLEKSANDR BROVKO ,

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine, 48, Kharkivske highway, Kyiv, 02155, Ukraine,
*e-mail: s_t_f@ukr.net

PYROLYSIS OF PLASTICIZED FILMS BASED ON SOY PROTEIN, DENATURED BY DIFFERENT SUBSTANCES

Polymer films based on soy protein isolate (SPI) were obtained using the thermo-pressing method. Plasticizers and denaturing agents were added to ensure better the film-forming properties and reduce the fragility of the resulting materials. Glycerol, sorbitol and their mixture were used for plasticization, while solutions of alkali (potassium hydroxide), surfactants of natural origin (sodium coco sulfate) and reducing agent (sodium sulfite) were used for denaturation. By combining different types of plasticization and denaturation, a series of samples were obtained and compared with a sample based on raw soy protein. In addition to the obvious differences in the appearance of the films, the processes of their thermal degradation, studied by pyrolysis mass spectrometry, also differed significantly. In fact, unprocessed soy protein has the highest thermal stability with the temperature of the most intensive decomposition equal to 270 °C, which can decrease to 200 °C under the conditions of denaturation and plasticization. Despite the increase in the number of film components, the amount of volatile decomposition products decreases (from 86 to 32), as well as the molecular weight of the heaviest of them (from 169 to 74). This is a sign of a change in the mechanism of soy protein degradation due to denaturation and plasticization caused by transformations in its supramolecular structure, such as unfolding and extension of macrochains with increased availability of functional groups. The pyrolytic behavior of some protein samples plasticized with sorbitol is closest to that of untreated soy protein, which may indicate a lower plasticizing efficiency of sorbitol with longer molecules than glycerol. The interpretation of the recorded mass spectra of the volatile pyrolysis products showed that the thermal degradation of protein materials is dominated by processes such as decarboxylation, dehydration, deamination and decarbonylation, while in the presence of plasticizers the splitting of their own molecules also becomes dominant. The characteristic mass spectra of protein films denatured by surfactants also contain ionic fragments of relatively high molecular weight, probably derived from sodium coco sulfate molecules.

Keywords: soy protein, pyrolysis mass-spectrometry, denaturation, plasticizer, thermal degradation.

Тетяна Самойленко*, Лариса Ященко, Наталія Ярова, Володимир Бортницький, Олександр Бровко,
Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 48, Харківське шосе, Київ, 02155, Україна
* e-mail: s_t_f@ukr.net

ПІРОЛІЗ ПЛАСТИФІКОВАНИХ ПЛІВОК НА ОСНОВІ СОЄВОГО БІЛКА, ДЕНАТУРОВАНОГО РІЗНИМИ СПОЛУКАМИ

З використанням способу термопресування сформовано полімерні плівки на основі соєвого білкового ізоляту (СБІ). Для забезпечення ліпших плівкотвірних властивостей та зменшення крихкості готових матеріалів вводили пластифікатори й агенти денатурації. Для пластифікування використовували гліцерин, сорбіт і їх

Цитування: Samoilenko Tetiana, Yashchenko Larysa, Yarova Nataliia, Bortnytskyi Volodymyr, Brovko Oleksandr
Pyrolysis of plasticized films based on soy protein, denatured by different substances. Polimernyi Zhurnal. 2024. 46,
no. 1: 056—065. <https://doi.org/10.15407/polymerj.46.01.056>

© Publisher PH "Akadempriodyka" of the NAS of Ukraine, 2024. This is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons CC BY-NC-ND licence

суміш, а для денатурації – розчини лугу (калій гідроксиду), поверхнево-активних речовин (ПАР) природного походження (натрій кокосульфату) та відновника (натрій сульфіту). Поєднуючи різні типи пластифікування та денатурації, отримали серію зразків, які порівнювали зі зразком на основі необробленого соєвого білка. Крім очевидних відмінностей у зовнішньому вигляді плівок, істотно відрізнялися і процеси їх термічної деградації, досліджені методом піролітичної мас-спектрометрії. Так необроблений соєвий білок має найвищу термічну стійкість. Температура найбільш інтенсивного розкладу, яка становить 270 °С, за умови денатурації та пластифікування може знизитись до 200 °С. Незважаючи на збільшення числа компонентів плівки, зменшується кількість летких продуктів розпаду (в межах від 86 до 32) та молекулярна маса найважчого з них (у межах від 169 до 74). Це є ознакою зміни механізму деструкції соєвого білка внаслідок денатурації та пластифікування, зумовленої трансформаціями у його надмолекулярній структурі, такими як розкручування та розсування макроланцюгів з покращенням доступності функціональних груп. Піролітична поведінка деяких білкових зразків, пластифікованих сорбітом, найближча до такої для необробленого соєвого білка, що може свідчити про нижчу ефективність пластифікування сорбітом із довшою, ніж у гліцерину молекулою. Розшифрування отриманих мас-спектрів летких продуктів піролізу показало, що під час термічної деградації білкових матеріалів переважають такі процеси як декарбоксілювання, дегідратація, дезамінування та декарбонілювання, а за наявності пластифікаторів – ще й розщеплення їхніх молекул, яке стає домінуючим. У характеристичних мас-спектрах білкових плівок, денатурованих ПАР, також містяться іонні фрагменти з досить високою молекулярною масою, які, ймовірно, є уламками молекул натрій кокосульфату.

Ключові слова: соєвий білок, піролітична мас-спектрометрія, денатурація, пластифікатор, термічна деградація.

Вступ

На тлі сучасних екологічних проблем, пов'язаних з утилізацією пластикових відходів, які не підлягають біорозкладанню, зростає потреба в заміні синтетичних полімерів природними. Завдяки доступності та низькій вартості серед біополімерів перспективні рослини білки. Використання соєвого білка як побічного продукту виготовлення соєвої олії особливо важливе, оскільки його велика кількість не споживається раціонально [1–3].

Однак у чистому вигляді білкові пластики жорсткі, крихкі та чутливі до впливу води [4]. Лише за умови денатурації та ефективного пластифікування білки проявляють хороші плівкотвірні й експлуатаційні властивості [1, 5, 6]. Денатурацію, яка змінює вторинну, третинну та четвертинну структуру білка без руйнування пептидних зв'язків, необхідно провести перед формуванням плівки, щоб глобулярні білки розкрутились, переорієнтувались і надалі були стабілізовані новими взаємодіями [2].

Один із найпоширеніших способів денатурації – зміна рН формувальної білкової суміші. В ізоелектричній точці, яка для соєвого білка становить 4,5 [5, 7], він коагулює і не може утворити плівку. Кислотність повинна істотно відрізнятись від цього значення, щоб забезпечити ефективно розкручування білкового поліелектроліту та вивільнення функціональних

груп для подальшої взаємодії [1, 3, 8, 9]. Дослідження показали, що між кислим і лужним середовищем варто вибирати лужне, яке забезпечує вищі механічні показники та вологостійкість [7]. Водночас рН розчину не повинно бути надто високим, бо наявність великої кількості заряджених функціональних груп білка зумовлює відштовхування між ними, яке теж перешкоджає утворенню плівки [1].

Відомо [4, 10], що аніонні поверхнево-активні речовини (ПАР), зокрема натрій додецилсульфат, навіть за низьких концентрацій зумовлюють денатурацію, руйнуючи гідрофобні й електростатичні взаємодії та вносячи істотні кооперативні зміни в конформацію білка. Також ПАР виступають і як еластифікатори, підвищуючи значення відносного подовження та міцності на розрив білкових матеріалів [4]. Водночас у наукових публікаціях подано суперечливі результати щодо впливу введених ПАР на водостійкість зразків, адже в роботі [11] вона була вищою, а в роботі [4] – нижчою, ніж у вихідних.

Також існують літературні відомості, що використання відновників для денатурації ефективно руйнує дисульфідні містки, а отже – й великі білкові агрегати [12]. Це поліпшує технологічність переробки білка та істотно підвищує модуль Юнга, проте зменшує подовження при розриві отриманих біопластиків порівняно з контрольними зразками.

Введення пластифікаторів з гідроксильними групами, здатними утворювати водневі зв'язки з пептидними групами білка, зменшує внутрішньомолекулярні взаємодії білкових макромолекул, збільшує міжланцюгову відстань і вільний об'єм. Це супроводжується зміною тривимірної організації, зростанням рухливості ланцюгів і зменшенням крихкості матеріалів [1, 2, 5, 13]. Гліцерин і сорбіт вважають одними з найефективніших нетоксичних пластифікаторів [3]. Гліцерин з нижчою молекулярною масою легше вбудовується в білкову матрицю [14], однак менш гідрофільний сорбіт забезпечує нижчу проникність водяної пари [8, 13], тому деякі дослідники рекомендують їх поєднувати [8].

Для отримання білкових плівок використовують дві технології: мокрий спосіб (лиття з розчину) та термомеханічний (наприклад, пресування) [2]. Перевагою останнього є кращі механічні властивості та вища прозорість готових плівок [7]. Проте він особливо потребує попереднього інтенсивного змішування та пластифікування. Без додавання води та/або пластифікаторів сильна міжмолекулярна взаємодія у білках призведе до термічної деградації плівки. За підвищених температур білкові молекули додатково денатурують з руйнуванням водневих і гідрофобних взаємодій [5], після чого можуть рекомбінувати, зшиватися та агрегувати уже зовсім по-іншому, утворюючи нові зв'язки [7, 8, 15].

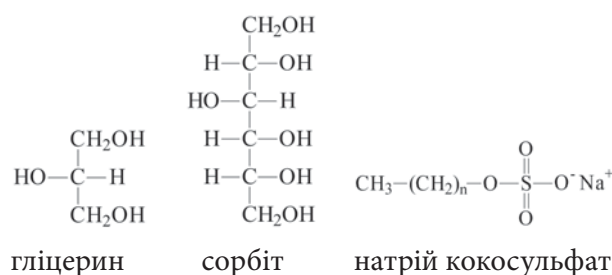
У літературі досить детально описано вплив різних способів денатурації і пластифікування на механічні властивості та водопоглинання білкових плівок, однак мало досліджено термостабільність, зокрема її взаємозв'язок зі структурою білка. Тому метою цієї роботи було сформулювати плівки на основі соєвого білка методом термопресування, використовуючи різні пластифікатори і способи денатурації, та дослідити, як ці відмінності у складі зразків впливають на процес їх термодеструкції методом піролітичної мас-спектрометрії.

Експериментальна частина

Джерелом білка слугував соєвий білковий ізолят (СБІ), вибір якого серед інших соєвих білкових продуктів, таких як соєве борошно та соєвий білковий концентрат, найдоцільніший,

зважаючи на те, що він найповніше вивчений і має найвищий вміст білка ($\geq 90\%$) [3, 6]. Його денатурували трьома способами, зокрема, використали водні розчини лугу (калій гідроксиду, 50,0%), який забезпечив $pH=9$, ПАР природного походження (натрій кокосульфату, 2,0%), який забезпечив $pH=8$, і відновника (натрій сульфїту, 2,0%). Застосовували також три типи пластифікувальних систем: гліцерин, сорбіт і їх суміш за співвідношення 1:2 за загального незмінного вмісту пластифікатора (30 мас. %). Гліцерин вводили до білкової суміші в чистому вигляді, а сорбіт, який є кристалічним, – у вигляді розчину в гліцерині або у воді.

Хімічну структуру використаних органічних сполук подано нижче (для натрій кокосульфату, який є сумішшю натрієвих солей сульфонованих залишків жирних кислот, наявних у кокосовій олії, зображено загальну формулу натрій алкілсульфату, де n змінюється в межах від 11 до 17).



Білкові плівки, склад яких наведено в табл. 1, отримували термопресуванням, поєднуючи різні способи денатурації та пластифікування. Для цього СБІ з певною комбінацією води, пластифікаторів і агентів денатурації протягом 15 хв. перемішували вручну до утворення тістоподібного матеріалу, а згодом – інтенсивно перемішували міксером за контрольованих умов (температура, швидкість і час) до утворення пластичної суміші, придатної для формування. Для порівняння також формували плівки на основі необробленого соєвого білка без добавок (СБ-Н).

Температура перемішування повинна бути достатньою, щоб забезпечити пластичність суміші, але нижчою, ніж $100\text{ }^\circ\text{C}$, щоб запобігти втраті води на цьому етапі, а також – деструкції низькомолекулярних білкових фрагментів. У межах цього дослідження встановили, що перемішування протягом 30 хв. за швидкості 50 об/хв. за температури $70\text{ }^\circ\text{C}$ оптимальне для отримання однорідної суміші без видимих

Таблиця 1. Склад білкових плівок залежно від типу пластифікатора та денатурації

| Умове позначення зразка | Агент денатурації | Пластифікатор |
|-------------------------|----------------------------|-----------------------|
| СБ-Н | – | – |
| СБ-Л-Г | луг (калій гідроксид) | гліцерин |
| СБ-Л-Г/С | луг (калій гідроксид) | суміш гліцерин/сорбіт |
| СБ-Л-С | луг (калій гідроксид) | сорбіт |
| СБ-ПАР-Г | ПАР (натрій кокосульфат) | гліцерин |
| СБ-ПАР-Г/С | ПАР (натрій кокосульфат) | суміш гліцерин/сорбіт |
| СБ-ПАР-С | ПАР (натрій кокосульфат) | сорбіт |
| СБ-В-Г | відновник (натрій сульфід) | гліцерин |
| СБ-В-Г/С | відновник (натрій сульфід) | суміш гліцерин/сорбіт |
| СБ-В-С | відновник (натрій сульфід) | сорбіт |

ознак деградації. Протягом 3 хв. суміш пресували між двома алюмінієвими плитами за температури 120 °С і тиску 15 МПа. Алюмінієву раму розмірами 10x10 см розміщували між плитами для розмітки країв плівки та контролю товщини. Перед тестуванням усі плівки було врівноважено за умов 70 %-вої відносної вологості та $T=20$ °С протягом тижня. В подальшому їх зберігали в герметично запакованих поліетиленових пакетах.

Термодеструкцію плівок на основі соєвого білка досліджували методом піролітичної мас-спектрометрії на мас-спектрометрі МХ-1321, який дає змогу визначити леткі продукти в діапазоні масових чисел 1–4000. Обробку мас-спектрів летких продуктів проводили за допомогою комп'ютерної програми, яка дає змогу реєструвати інтенсивність кожного газоподібного продукту за інтегральною площею під відповідним піком. Вивчали температурну залежність зміни інтенсивності виділення летких продуктів термодеструкції досліджуваних зразків (загальний іонний струм, I), склад іонних фрагментів, які утворюються при розкладі зразків та інтенсивність виділення окремих летких продуктів (I).

Результати дослідження та їх обговорення

Судячи з зовнішнього вигляду отриманих зразків зрозуміло, що поєднання СБІ з пластифікаторами й агентами денатурації є надзвичайно важливим для надання матеріалам необхідних експлуатаційних властивостей, адже плівка СБ-Н, сформована без їх додавання,

істотно відрізняється від решти своєю високою крихкістю. Як раніше було досліджено методом ІЧ-спектроскопії [16, 17], це пов'язано з перетвореннями у вторинній структурі білка. Зокрема, процеси денатурації та пластифікування сприяють перегрупуванню α -спіралей, неорганізованих структур і β -поворотів як конформацій зі щільною системою внутрішньомолекулярних водневих зв'язків у більш розтягнуті β -листи з переважанням водневих зв'язків між відносно віддаленими одне від одного амінокислотами або ж різними ланцюгами білка. З літературних даних відомо [3], що розгортання складних білкових структур при одночасному розсуванні макроланцюгів зменшує крихкість матеріалу та підвищує його гнучкість. Такі зміни безсумнівно позначаються й на інших властивостях, у тому числі й на стійкості матеріалів до термодеструкції.

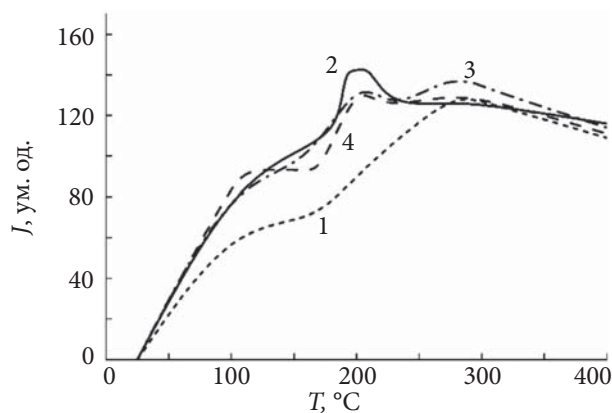


Рис. 1. Температурна залежність загального іонного струму виділення летких продуктів термодеструкції: СБ-Н (1); СБ-Л-Г (2); СБ-Л-Г/С (3) та СБ-Л-С (4)

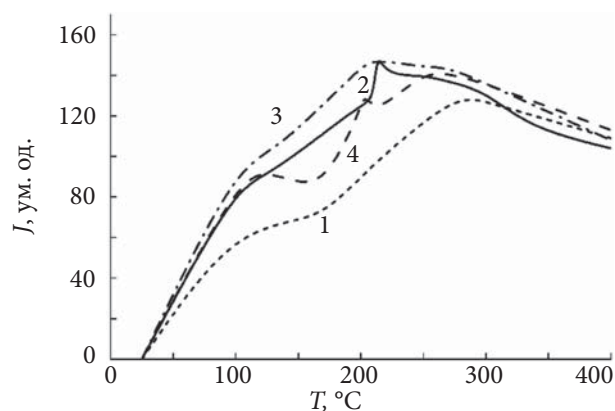


Рис. 2. Температурна залежність загального іонного струму виділення летких продуктів термодеструкції: СБ-Н (1); СБ-ПАР-Г (2); СБ-ПАР-Г/С (3) та СБ-ПАР-С (4)

Результати дослідження термостабільності плівок на основі соєвого білка з різними пластифікаційними системами методом піролітичної мас-спектрометрії подано в координатах загальний іонний струм – температура на рис. 1–3 для зразків, денатурованих лугом, ПАР і відновником відповідно.

Форма температурних залежностей загального іонного струму (рис. 1–3) вказує на те, що усі зразки розкладаються в дуже широкому температурному діапазоні. Це досить очікувано, зважаючи на складну хімічну будову білкових полімерних молекул. Так, згідно з літературними даними [3, 18], до складу соєвого білка входять залишки 18-ти амінокислот, серед яких найчастіше зустрічаються глутамінова (~18,7 %) й аспарагінова (~11,7 %) кислоти.

На графіках зміни загального іонного струму (рис. 1–3) для порівняння подано відповідну залежність і для вихідного СБ-Н, яка в усіх випадках характеризується істотно нижчими показниками. А оскільки загальний іонний струм показує інтенсивність виділення летких продуктів піролізу досліджуваних зразків, то це означає найменшу схильність плівки СБ-Н до термодеструкції. Про зниження термостабільності білкових матеріалів при денатурації, зокрема натрій додецилсульфатом, повідомляли й інші дослідники [10]. Також судячи з кута нахилу відповідної графічної залежності, який вказує на швидкість процесу деструкції, видно, що особливо на початковій стадії СБ-Н розкладається найповільніше. Таку особливу поведінку вихідного СБ-Н можна пояснити з огляду на декілька

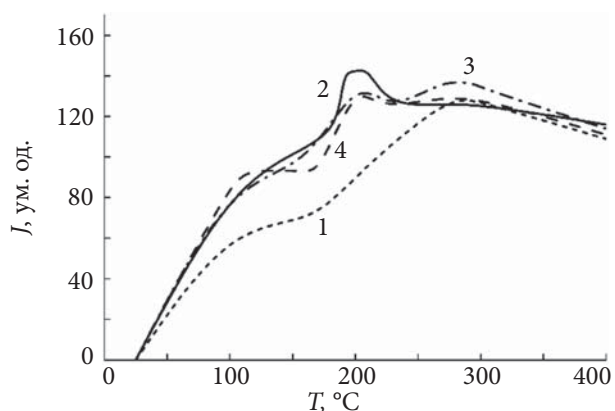


Рис. 3. Температурна залежність загального іонного струму виділення летких продуктів термодеструкції: СБ-Н (1); СБ-В-Г (2); СБ-ПАР-Г/С (3) та СБ-В-С (4)

можливих причин. По-перше, для пластифікованих зразків визначальним може бути розклад самих молекул пластифікаторів, зокрема за невисоких температур. По-друге, не виключено, що найбільш термочутливі складники СБІ вже частково деградували на стадії термопресування, про можливість чого для необроблених зразків було згадано вище. Третьою ймовірною причиною нижчої термостабільності денатурованих і пластифікованих плівок на основі соєвого білка є безпосередня зміна його вторинної структури під впливом цих добавок. Так формування більш розгорнутих конформацій і зростання вільного об'єму збільшує доступність функціональних груп, що зумовлює їх швидшу деградацію. До того ж, сильні взаємодії між ланцюгами замінюються слабшими з пластифікаторами [8], а наявність слабких зв'язків відповідно полегшує процес деструкції матеріалів.

Водночас для пластифікованих плівок (рис. 1–3) криві залежності $J - T$ досить подібні, що означає їх схожу поведінку при піролізі. Найбільш відрізняються серед них зразки, денатуровані ПАР – зокрема в діапазоні середніх температур крива відповідної білкової плівки, пластифікованої сорбітом, наближається до такої для необробленого. Це означає меншу ефективність пластифікування в цьому випадку внаслідок того, що молекули натрій кокосульфату з довгими аліфатичними ланцюгами, які нековалентно зв'язуються з білком на його поверхні, можуть блокувати проникнення вдвічі довшого ніж гліцерин сорбіту у простір між білковими макромолекулами.

Таблиця 2. Показники термодеструкції при піролізі плівок на основі соєвого білка

| Зразок | $T_{\text{макс.}}$, °C | J , ум.од. | K , од. | Макс. m/z |
|------------|-------------------------|--------------|-----------|-------------|
| СБ-Н | 270 | 129 | 86 | 169 |
| СБ-Л-Г | 207 | 143 | 38 | 103 |
| СБ-Л-Г/С | 200 | 132 | 40 | 98 |
| СБ-Л-С | 200 | 131 | 39 | 103 |
| СБ-ПАР-Г | 220 | 146 | 54 | 140 |
| СБ-ПАР-Г/С | 210 | 147 | 57 | 168 |
| СБ-ПАР-С | 250 | 141 | 63 | 154 |
| СБ-В-Г | 200 | 130 | 39 | 103 |
| СБ-В-Г/С | 200 | 120 | 32 | 74 |
| СБ-В-С | 270 | 132 | 94 | 167 |

Наведено температури, за яких деструкція відбувається найбільш інтенсивно – вони відповідають максимумам на кривих зміни загального іонного струму (табл. 2). Також подано значення загальної кількості виділених за цієї температури летких компонентів (K) і молекулярної маси максимального m/z .

З табл. 2 видно, що зразок СБ-Н має найвищу температуру розкладання (270 °C). Це вказує на його термостійкість та узгоджується з низькими значеннями загального іонного струму в усьому температурному діапазоні, на що звертали увагу вище. Зразок СБ-В-С має таку ж відповідну температуру, а СБ-ПАР-С –

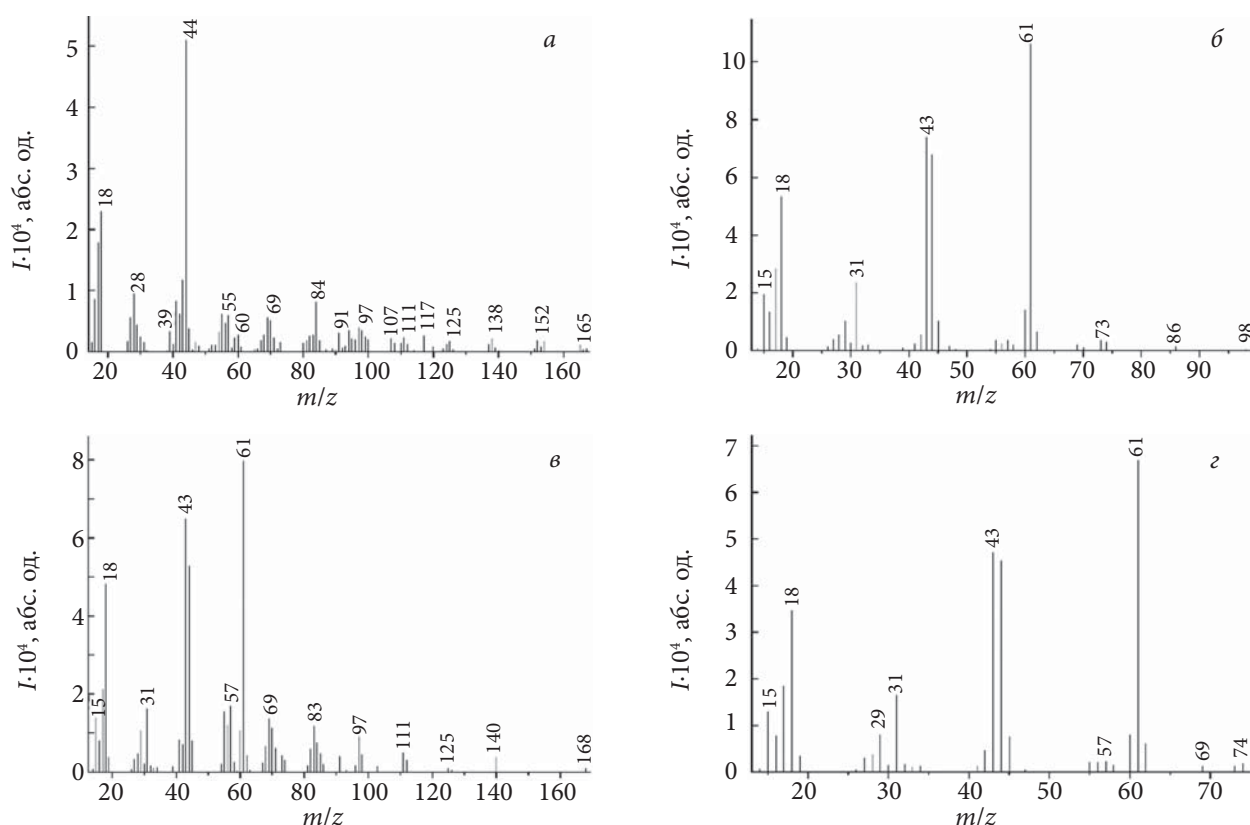


Рис. 4. Мас-спектри летких продуктів термодеструкції плівок на основі: СБ-Н (а); СБ-Л-Г/С (б); СБ-ПАР-Г/С (в) та СБ-ПАР-Г/С (г)

Таблиця 3. Ймовірний склад іонних фрагментів, утворених при піролізі зразків

| <i>m/z</i> | Ймовірний хімічний склад і походження фрагмента |
|------------|--|
| 15 | -NH, -CH ₃ |
| 16 | CH ₄ (метан), -NH ₂ |
| 17 | -OH, NH ₃ (дезамінування) |
| 18 | H ₂ O (дегідратація) |
| 28 | CO (декарбонілювання), C ₂ H ₄ (етилен), -CH=NH |
| 29 | -C ₂ H ₅ , -CHO, =CH-NH ₂ , CH ₂ =NH |
| 30 | -CH-OH треоніну, гліцерину або сорбіту, -CH ₂ -NH ₂ , -CH ₂ -O-, HCOH (метаналь), C ₂ H ₆ (етан) |
| 31 | -CH ₂ OH серину, гліцерину або сорбіту, CH ₃ NH ₂ (метанамін) |
| 41 | -C ₂ H ₂ NH, -C ₃ H ₅ , CH ₃ CN (етаннітріл) |
| 42 | (CH ₂) ₃ аргініну, -C ₂ H ₂ NH ₃ , C ₃ H ₆ (пропен), C ₂ H ₂ O- |
| 43 | C ₃ H ₇ - валіну, лейцину або ПАР; CH ₃ -CH=NH (етанімін), CH ₃ CO-, -CH-CH(OH) гліцерину або сорбіту |
| 44 | CO ₂ (декарбоксілювання), C ₃ H ₈ (пропан), CH ₃ CHO (етаналь), -CH ₂ -CH(OH) гліцерину або сорбіту, -CH ₂ -CH ₂ -O- |
| 45 | -CONH- (пептидна група), CH ₃ CHOH треоніну, CH ₂ -CH ₂ OH, CH ₃ -CH ₂ NH ₂ , залишок аспарагіну, декарбоксілюваного по 2-х групах, -CO ₂ H |
| 55 | (CH ₂) ₃ CH- аргініну, C ₃ H ₃ O-, CH ₃ -CH ₂ CN (пропаннітріл) |
| 56 | -(CH ₂) ₄ лізину або ПАР, C ₄ H ₈ (бутен), C ₃ H ₄ O-, CH ₃ CH ₂ CHO (пропаналь) |
| 57 | C ₄ H ₉ лейцину та ізолейцину, CH ₃ (CH ₂) ₃ - ПАР, C ₃ H ₅ O- |
| 60 | CH ₃ COOH (етанова кислота), -CH(OH)-CH(OH) гліцерину або сорбіту |
| 61 | -CH(OH)-CH ₂ (OH) гліцерину або сорбіту, CH ₃ -C(O)-NH ₂ , -CH ₂ SCH ₃ метіоніну |
| 62 | CH ₃ CH ₂ SH |
| 69 | C ₅ H ₉ - лізину, лейцину, ізолейцину або ПАР |
| 70 | C ₅ H ₁₀ - лейцину, ізолейцину або ПАР, C ₃ H ₂ O ₂ - гліцерину або сорбіту |
| 82 | C ₆ H ₁₀ - ПАР |
| 84 | Залишок декарбоксілюваного та дезамінованого глутаміну |
| 97 | Продукт циклізації аргініну (пірол-2,5-діол), залишок аргініну без NH ₃ і NH ₂ , C ₅ H ₅ O ₂ - сорбіту |
| 98 | Залишок дезамінованого та декарбоксілюваного по двох групах аргініну, C ₃ H ₆ O ₂ - сорбіту |

наближену до неї (250 °C). Як бачимо, обидва ці зразки пластифіковані сорбітом, що може бути ще однією ознакою його нижчої ефективності порівняно з гліцерином і сумішшю пластифікаторів.

Ці ж само зразки (СБ-Н, СБ-В-С і СБ-ПАР-С) характеризуються і найбільшою кількістю утворених в процесі піролізу фрагментів, у тому числі з досить високими молекулярними масами (табл. 2). Для СБ-Н значення К одне з найвищих, хоча здавалося б, що збільшення кількості складників формувальної системи повинно викликати появу більшої кількості продуктів піролізу. Це може означати, що за умови ефективного пластифікування змінюється механізм розкладу білкової плівки. Так,

доступність функціональних груп і наявність водневих зв'язків з пластифікаторами сприяє більш однорідній і швидкій деградації, а також – меншій кількості реакцій між фрагментами, таких як циклізація.

Розподіл утворених при піролізі фрагментів за молекулярними масами та інтенсивністю їх виділення, яка відповідає висоті відповідного піка, продемонстровано на рис. 4 у вигляді мас-спектрів на прикладі систем, пластифікованих сумішшю гліцерину та сорбіту.

Досить низькі значення молекулярних мас продуктів піролізу вказують на те, що серед них немає таких великих фрагментів як олігопептиди, деколи наявних у мас-спектрах соєвого білка [19], тобто процеси деструкції були

Таблиця 4. Інтенсивність виділення іонних фрагментів при піролізі зразків

| Зразок | <i>m/z</i> / $I \cdot 10^4$, абс. од. | | | | | | | | | |
|------------|--|---------------------|---------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
| СБ-Н | 44/ 5,09 | 18/ 2,29 | 17/ 1,78 | 43/ 1,17 | 28/ 0,95 | 16/ 0,83 | 41/ 0,83 | 42/ 0,61 | 55/ 0,61 | 57/ 0,59 |
| СБ-Л-Г | 61/ 14,73 | 44/ 10,17 | 43/ 9,86 | 31/ 4,29 | 15/ 3,87 | 18/ 3,71 | 60/ 2,12 | 17/ 1,78 | 29/ 1,76 | 62/ 1,22 |
| СБ-Л-Г/С | 61/ 10,61 | 43/ 7,39 | 44/ 6,79 | 18/ 5,33 | 17/ 2,83 | 31/ 2,34 | 15/ 1,94 | 60/ 1,40 | 16/ 1,34 | 45/ 1,03 |
| СБ-Л-С | 61/ 10,73 | 43/ 6,55 | 44/ 6,29 | 18/ 5,16 | 17/ 2,69 | 31/ 2,14 | 15/ 1,97 | 16/ 1,18 | 60/ 1,08 | 29/ 1,03 |
| СБ-ПАР-Г | 61/ 5,76 | 43/ 5,10 | 44/ 3,59 | 18/ 2,58 | 17/ 1,42 | 55/ 1,41 | 57/ 1,25 | 31/ 1,14 | 56/ 1,05 | 15/ 1,03 |
| СБ-ПАР-Г/С | 61/ 7,96 | 43/ 6,49 | 44/ 5,28 | 18/ 4,82 | 17/ 2,12 | 57/ 1,69 | 31/ 1,62 | 55/ 1,54 | 15/ 1,39 | 69/ 1,35 |
| СБ-ПАР-С | 18/ 4,01 | 44/ 3,42 | 43/ 2,29 | 17/ 1,99 | 55/ 1,68 | 69/ 1,53 | 56/ 1,43 | 57/ 1,41 | 70/ 1,34 | 82/ 1,28 |
| СБ-В-Г | 61/ 18,64 | 43/ 14,23 | 44/ 11,44 | 18/ 6,51 | 15/ 5,03 | 60/ 3,15 | 17/ 2,89 | 29/ 2,78 | 62/ 1,86 | 45/ 1,43 |
| СБ-В-Г/С | 61/ 6,68 | 43/ 4,70 | 18/ 3,47 | 17/ 1,85 | 31/ 1,64 | 15/ 1,30 | 29/ 0,80 | 60/ 0,79 | 16/ 0,78 | 45/ 0,75 |
| СБ-В-С | 44/ 6,98 | 18/ 3,65 | 17/ 2,42 | 43/ 1,83 | 16/ 1,33 | 28/ 1,19 | 41/ 1,03 | 55/ 0,86 | 29/ 0,78 | 57/ 0,74 |

доволі інтенсивними. Щоб розшифрувати хімічний склад утворених летких продуктів, необхідно вивчити ймовірні шляхи розпаду білкових макромолекул.

Білки можуть розкладатися на амінокислоти внаслідок руйнування пептидних зв'язків [20]. Повідомляють також, що випадковий розрив поліпептидного ланцюга супроводжується утворенням дикетопіперазинів, а бічні групи вступають у реакції зшивання, циклізації, дегідроароматизації та інші, продуктами яких є аміди, аміни, нітрили, вуглеводні та N-гетероциклічні сполуки [21].

Фундаментальні дослідження піролізу амінокислот, описані у [22] та [23], показують, що першим етапом розпаду алифатичних амінокислот є декарбоксілювання, при якому, крім вуглекислого газу, утворюються аміни. Подальше перетворення амінів до відповідних нітрילів через проміжну стадію формування імінів пов'язане з втратою двох молекул водню [22, 23]. Паралельно відбуваються реакції конденсації. Так при виділенні двох молекул води послідовно формуються дипептиди та дикетопіперазини. Для амінокислот з

α -алкільними замісниками характерне дезамінування до лактону, при декарбонілюванні якого утворюється кетон. Серед продуктів піролізу трапляються й альдегіди, які мають на один атом Карбону менше, ніж вихідні амінокислоти [22]. У піролізаті також зустрічаються вуглеводні, серед яких алкени більш поширені, ніж алкани [23].

Спираючись на наведені вище літературні відомості, для найбільш поширених продуктів піролізу плівок на основі соєвого білка було запропоновано їх хімічний склад. Ймовірне розшифрування фрагментів усіх досліджених зразків разом з їхнім можливим походженням сумарно подано в табл. 3.

В мас-спектрах кожного окремого зразка вибрали по десять найбільш поширених іонних фрагментів, утворених за відповідної температури, яка відповідає максимальній інтенсивності його розкладу (табл. 2). Ці фрагменти, які ще називають характеристичними, разом зі значеннями інтенсивності їх виділення подано в табл. 4.

На основі даних, наведених у табл. 3 і 4, можна зробити висновок, що при піролізі СБ-Н

домінантним є процес декарбоксілювання ($m/z=44$). Досить інтенсивно відбувається перебіг процесів дегідратації ($m/z=18$), дезамінування ($m/z=17$) та декарбонілювання або утворення етилену ($m/z=28$). У роботі [10] під час термогравіметричного аналізу СБІ, денатурованого натрій додецилсульфатом, також спостерігали формування CO_2 , CO , NH_3 та ненасичених сполук внаслідок розриву зв'язків C-N , C(O)-NH , C(O)-NH_2 та C(O)-OH у його структурі. Виділення вуглекислого газу та води переважають також при піролізі плівок СБ-В-С і СБ-ПАР-С, пластифікованих сорбітом. В усіх інших зразках найпоширенішим є продукт піролізу з $m/z=61$, який найвірогідніше відповідає залишку розщепленої молекули гліцерину або сорбіту $-\text{CH(OH)-CH}_2(\text{OH})$. Утворення уламків з молекулярними масами 43, 44, 31 і 60 теж може бути зумовлено розпадом пластифікаторів.

З табл. 4 видно, що молекулярна маса практично всіх характеристичних іонних фрагментів досить низька, що свідчить про високу активність процесу термодеструкції. Лише для білкових зразків, денатурованих ПАР, поширені продукти піролізу з такими значеннями m/z як 69, 70 і 82, які ймовірно є залишками молекул самого натрій кокосульфату.

На відміну від результатів деяких інших дослідників [21], які повідомляють про утворення дикетопіперазинів як основних первинних продуктів піролізу білка, серед даних характеристичних іонних фрагментів такі сполуки відсутні, адже найменша можлива молекулярна маса найпростішого дикетопіперазину ста-

новить 112. Це може бути пов'язано або з дуже швидким їх повним розпадом або з хімічним складом самого соєвого білка, в якому переважають гідрофільні амінокислоти з додатковими карбоксильними групами [3, 18], здатними пригнічувати утворення дикетопіперазинів та інших циклічних сполук [21]. Додатковою причиною цього може бути введення в білкову матрицю гідрофільних пластифікаторів.

Висновки

Отже було виявлено, що піролітична поведінка плівок на основі денатурованого та пластифікованого соєвого білка істотно відрізняється від такої для плівки на основі необробленого. Наявність додаткових компонентів сприяє зменшенню температури, за якої виділення іонних фрагментів відбувається найбільш інтенсивно, та зростанню загального іонного струму в усьому температурному діапазоні. Піролітичне мас-спектрометричне дослідження дало змогу встановити, що основними леткими продуктами деградації білка є CO_2 , H_2O , NH_3 та CO , а за наявності пластифікаторів – уламки їхніх молекул з молекулярною масою, яка дорівнює 61, і ймовірною хімічною формулою $-\text{CH(OH)-CH}_2(\text{OH})$. Загалом за умови ефективного пластифікування та денатурації в піролізаті зменшується кількість утворених іонних фрагментів і молекулярна маса максимального m/z , що свідчить про зміну механізму термодеструкції соєвого білка внаслідок зміни його конформації.

REFERENCES

1. Song F., Tang D.L., Wang X.L., Wang Y.Z. Biodegradable soy protein isolate-based materials: a review. *Biomacromolecules*, 2011, **12**, no. 10: 3369–3380. <https://dx.doi.org/10.1021/bm200904x>.
2. Cuq B., Gontard N., Guilbert S. Proteins as agricultural polymers for packaging production. *Cereal Chem.*, 1998, **75**: 1–9. <https://doi.org/10.1094/CCHEM.1998.75.1.1>
3. Kumar R., Choudhary V., Mishra S., Varma I.K., Mattiason B. Adhesives and plastics based on soy protein products. *Ind. Crops Prod.*, 2002, **16**: 155–172. [https://doi.org/10.1016/S0926-6690\(02\)00007-9](https://doi.org/10.1016/S0926-6690(02)00007-9).
4. Zhong Z.K., Sun X.S. Thermal and mechanical properties and water absorption of sodium dodecyl sulfate-modified soy protein (11S). *J. Appl. Polym. Sci.*, 2001, **81**: 166–175. <https://doi.org/10.1002/app.1426>.
5. Wihodo M., Moraru C.I. Physical and chemical methods used to enhance the structure and mechanical properties of protein films: A review. *J. Food Eng.*, 2013, **114**, no. 3: 292–302. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2012.08.021>.
6. Liu P., Xu H., Zhao Y., Yang Y. Rheological properties of soy protein isolate solution for fibers and films. *Food Hydrocoll.*, 2017, **64**: 149–156. <http://dx.doi.org/10.21577/0103-5053.20170090>.
7. Zink J., Wyrobnik T., Prinz T., Schmid M. Physical, chemical and biochemical modifications of protein-based films and coatings: an extensive review. *Int. J. Mol. Sci.*, 2016, **17**: 1376. <https://doi.org/10.3390/ijms17091376>.
8. Wan V.C.-H., Kim M.S., Lee S.-Y. Water vapor permeability and mechanical properties of soy protein isolate

- edible films composed of different plasticizer combinations. *J. Food Sci.*, 2005, **70**, no. 6: 387–391. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.2005.tb11443.x>.
9. Brandenburg A.H., Weller C.L., Testin R.F. Edible films and coatings from soy proteins. *J. Food Sci.*, 1993, **58**: 1086 – 1089. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.1993.tb06120.x>.
 10. Schmidt V., Giacomelli C., Soldi V. Thermal stability of films formed by soy protein isolate–sodium dodecyl sulfate. *Polym. Degrad. Stabil.*, 2005, **87**: 25–31. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2004.07.003>.
 11. Huang W., Sun X. Adhesive properties of soy proteins modified by sodium dodecyl sulfate and sodium dodecyl benzene sulfonate. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 2000, **77**, no. 7: 705–708. <https://doi.org/10.1007/s11746-000-0113-6>.
 12. Du Y., Li S., Zhang Y. Treatments of protein for biopolymer production in view of processability and physical properties: a review. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2018, **133**, no. 17: 43351–43364. <https://doi.org/10.1002/app.43351>.
 13. Kim K.M., Marx D.B., Weller C.L., Hanna M.A. Influence of sorghum wax, glycerin, and sorbitol on physical properties of soy protein isolate films. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 2003, **80**: 71–76. <https://doi.org/10.1007/s11746-003-0653-9>.
 14. Sothornvit R., Krochta J.M. Plasticizer effect on mechanical properties of β -lactoglobulin films. *J. Food Eng.*, 2001, **50**, no. 3: 149–155. [https://doi.org/10.1016/S0260-8774\(00\)00237-5](https://doi.org/10.1016/S0260-8774(00)00237-5).
 15. Ruan Q., Chen Y., Kong X., Hua Y. Analysis using fluorescence labeling and mass spectrometry of disulfide-mediated interactions of soy protein when heated. *J. Agric. Food Chem.*, 2015, **63**: 3524–3533. <https://doi.org/10.1021/jf504519z>.
 16. Samoilenko T.F., Yashchenko L.M., Yarova N.V., Brovko O.O. Vplyv plastyfikatoriv na vtorynnyu strukturu soievoho bilka. *Materialy Vseukrainskoi naukovoï konferentsii: «Aktualni zadachi khimii: doslidzhennia ta perspektyvy»*: Zhytomyr. Vydavets PP «Yevro-Volyn», 2022: 141–142.
 17. Samoilenko T.F., Yashchenko L.M., Yarova N.V., Brovko O.O. Zmina konformatsii soievoho bilka, denaturovanoho natrii kokosulfatom, zalezno vid skladu plastyfikatsiinoï systemy «hlytseryn/sorbit». *Materialy Vseukrainskoi naukovoï konferentsii «Aktualni zadachi khimii: doslidzhennia ta perspektyvy»*: Zhytomyr: PP «Yevro-Volyn», 2023: 232–233.
 18. Wang Y., Cao X., Zhang L. Effects of cellulose whiskers on properties of soy protein thermoplastics. *Macromol. Biosci.*, 2006, **6**: 524–531. <https://doi.org/10.1002/mabi.200600034>.
 19. Li X., Fan P., Zang M., Xing J. Rapid determination of oligopeptides and amino acids in soybean protein hydrolysates using high-resolution mass spectrometry. *Phytochem. Anal.*, 2015, **26**: 15–22. <https://doi.org/10.1002/pca.2531>.
 20. Niu Q., Jinglan W., Congcong C., Zhanjun C., Yanan Z., Wu W., Jian W., Yang P., Beibei Y., Guanyi C., Frederik R. Comparative study of different algae pyrolysis using photoionization mass spectrometry and gas chromatography/mass spectrometry. *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 2021, **155**: 105068. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2021.105068>.
 21. Li J., Yanan Z., Chengbiao W., Wei W., Zhengyi L., Yuanyu T., Peijie Z., Yingyun Q., Song Q. Golden seaweed tides from beach inundations as a valuable sustainable fuel resource: Fast pyrolysis characteristics, product distribution and pathway study on *Sargassum horneri* based on model compounds. *Algal Res.*, 2020, **48**: 101888. <https://doi.org/10.1016/j.algal.2020.101888>.
 22. Ratcliff M.A., Medley E.E., Simmonds P.G. Pyrolysis of amino acids. Mechanistic considerations. *J. Org. Chem.*, 1974, **39**, no. 11: 1481–1490. <https://doi.org/10.1021/jo00924a007>.
 23. Simmonds P.G., Medley E.E., Ratcliff M.A., Shulman G.P. Thermal decomposition of aliphatic monoamino-monocarboxylic acids. *Anal. Chem.*, 1972, **44**, no. 12: 2060–2066. <https://doi.org/10.1021/ac60320a040>.

Received 04.01.2024