

УДК 541.49, 541.6, 544.02, 546.05, 546.47

КОМПОЗИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ БИОСОВМЕСТИМОГО МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКОГО КООРДИНАЦИОННОГО ПОЛИМЕРА И АНТОЦИАНОВ ЦВЕТКОВ СУДАНСКОЙ РОЗЫ *Hibiscus sabdariffa* ДЛЯ АКТИВНОЙ УПАКОВКИ ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ

© 2024 г. А. М. Пак^{1,2}, В. В. Новиков^{2,*}

¹Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия

²Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет), Москва, Россия

*e-mail: novikov84@gmail.com

Поступила в редакцию 02.05.2023 г.

После доработки 27.07.2023 г.

Принята к публикации 28.07.2023 г.

Биосовместимый металл-органический координационный полимер $[Zn_4(GA)_4(H_2O)_4] \cdot 4H_2O$ (H_2GA = глутаминовая кислота) использован в качестве “контейнера” для антоцианов цветков суданской розы *Hibiscus sabdariffa* в композитных пленках на основе каппа-каррагинана и гидроксипропилметилцеллюлозы. Полученные композитные материалы проявили высокую антиоксидантную активность и способность к цветовому pH-переходу при взаимодействии с газообразными продуктами развития патогенных организмов, что указывает на потенциал их практического применения в качестве функциональных материалов для упаковки пищевых продуктов.

Ключевые слова: биосовместимый металл-органический координационный полимер, антоцианы, активная упаковка, гидроколлоиды, композитные материалы

DOI: 10.31857/S0132344X24020012 EDN: OSGKHL

Активная пищевая упаковка [1] является одним из самых динамично развивающихся направлений современной пищевой химии. Благодаря наличию компонентов различной природы, обладающих биологической активностью, композитные материалы могут увеличить срок хранения продуктов питания путем ингибирования процессов, ведущих к их порче [2]. В роли активных агентов в составе таких материалов часто выступают антоцианы [3]. Эти распространенные в растительном мире водорастворимые окрашенные флавоноиды, придающие окраску цветкам, листьям и плодам многих растений, используются как натуральные красители в пищевых продуктах и напитках [4]. Антоцианы меняют свою окраску от красной (в сильнокислой среде) до фиолетовой (в нейтральной среде) и зелено-желтой (в щелочной среде) [5], благодаря чему материалы на их основе подходят [6] для определения накопления в пищевой упаковке газообразных продуктов развития патогенных организмов — биогенных аминов и CO_2 . Благодаря своей полифенольной природе антоцианы обладают широким спектром биоактивных свойств, включающих антиоксидантную, антибактери-

альную и противовоспалительную активность. Например, антоцианы в цветках суданской розы (англ. *Hibiscus sabdariffa*) проявляют антимикробные [7] и антиоксидантные [8] свойства, снижают уровень холестерина [9], предотвращают заболевания почек [10] и снижают артериальную гипертензию у пациентов с сахарным диабетом II типа [11].

В современных исследованиях в области активной пищевой упаковки важная роль отведена композитным материалам на основе природных гидроколлоидов [12]. Эти водорастворимые биополимеры полисахаридной и белковой природы давно нашли свое применение в пищевой промышленности в качестве эмульсификаторов [13], загустителей [14], стабилизаторов [15] и желеобразующих агентов [16]. Такой интерес научного сообщества к гидроколлоидам вызван их способностью образовывать трехмерные сетки геля в водных и спиртовых растворах, которые после удаления растворителя формируют прочные пленочные покрытия [17]. Полученные пленки (в отличие от упаковочных материалов из традиционных синтетических полимеров) полностью биосовме-

стимы и биоразлагаемы [18], что делает исследования материалов на основе гидроколлоидов особенно актуальными.

Введение антоцианов в гидроколлоидную матрицу осложнено высокой чувствительностью их молекул к свету, кислороду, температуре и наличию ферментов [3], что ограничивает их применение в пищевой упаковке длительного хранения. Одним из способов решения данной проблемы является нанопакетирование молекул антоцианов в пористые материалы, такие как цеолиты [19] и натуральные глины [20]. Такой подход позволяет стабилизировать молекулы антоцианов, а при использовании субстрата, также обладающего активными свойствами, создавать композитные материалы комплексного действия [21].

Металл-органические координационные полимеры (МОКП) являются уникальным классом пористых кристаллических материалов [22], обладающих огромной удельной поверхностью и контролируемой структурой пор, определяемой природой выбранных на этапе синтеза структурных компонентов [23]. МОКП активно применяются в различных областях науки, например в катализе [24], для разделения смесей газов [25] и оптически-активных соединений [26], адресной доставки лекарств [27] и биомедицинской визуализации [28]. Однако они до сих пор не рассматривались в качестве субстрата для мало-стабильных молекул в материалах для активной пищевой упаковки. Ранее авторами статьи были описаны примеры использования МОКП ZnGlu $\{[Zn_4(GA)_4(H_2O)_4] \cdot 4H_2O\}_n$ (H_2GA = глутаминовая кислота) как носителя антимикробных гидрофобных молекул [29] в составе композитных материалов для данного применения.

В настоящей работе нами получены композитные материалы на основе гидроколлоидной матрицы, состоящей из каппа-каррагинана и гидроксипропилметилцеллюлозы, биосовместимого МОКП ZnGlu и антоцианов цветков суданской розы. Полученные материалы продемонстрировали хорошую антиоксидантную активность для использования в качестве активных упаковочных материалов для определения газообразных продуктов развития патогенных организмов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все операции, связанные с синтезом МОКП и получением композитных пленок, выполняли на воздухе с использованием коммерчески до-

ступных реагентов и растворителей. Анализ на содержание углерода и водорода проводили на микроанализаторе CarloErba, модель 1106.

Для экстракция антоцианов брали 5 г сухого порошка чашечек суданской розы (англ. *Hibiscus sabdariffa*), помещали в подкисленный лимонной кислотой этанол (30 мл, pH 2) и выдерживали в ультразвуковой бане при 80°C в течение 30 мин. Полученный экстракт гибискуса отделяли центрифугированием и хранили в закрытом сосуде в холодном темном месте.

Синтез ZnGlu проводили согласно адаптированному ранее опубликованному протоколу [30]. К раствору L-глутаминовой кислоты (50 ммоль, 7.36 г) и гидроксида натрия (100 ммоль, 4 г) в дистиллированной воде (100 мл) при перемешивании по каплям добавляли раствор гексагидрата нитрата цинка (50 ммоль, 14.86 г) в воде (100 мл). Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 30 мин. Полученный осадок отфильтровывали, промывали водой и сушили при комнатной температуре. Выход – 13.57 г (97%).

Найдено, %:	C 24.43;	H 4.68;	N 5.64.
Для $C_{24}H_{12}O_{13}Zn_4$			
вычислено, %:	C 24.36;	H 4.51;	N 5.68.

Синтез ZnGlu-HE. Внедрение молекул антоцианов в частицы МОКП проводили вымачиванием порошка ZnGlu в спиртовом экстракте суданской розы при перемешивании в течение 12 ч. Полученный фиолетовый порошок отфильтровывали, промывали спиртом и сушили при комнатной температуре.

Получение композитных пленок. Порошок ZnGlu или ZnGlu-HE добавляли в различных количествах (5, 15, 30 масс.% общей массы гидроколлоидов) к раствору глицерина (0.80 г) и сорбата калия (0.02 г) в дистиллированной воде (100 мл). Смесь перемешивали с помощью ультразвуковой бани в течение 3 мин, после чего нагревали до 80°C. Смесь каппа-каррагинана (1.60 г) и гидроксипропилметилцеллюлозы (0.40 г) вносили при перемешивании, а полученную в результате однородную суспензию охлаждали при перемешивании до 50°C. Раствор выливали на стекло, подогретое до температуры 50°C, разравнивали с помощью ножевого устройства с высотой ножа 3 мм и оставляли на подогреваемой подложке до полного высыхания. Полученную пленку отделяли от стекла и хранили в сухом месте при комнатной температуре.

Исследования методом порошковой рентгеновской дифракции проводили на дифрактометре Proto AXRD с медным анодом, никелевым K_{α} -фильтром ($K_{\alpha} = 1.541874 \text{ \AA}$) и 1D-детектором Dectris Mythen 1K в геометрии Брэгга–Брентано в угловом диапазоне 5° – 50° с шагом 0.02° по углу 2θ .

Исследование антиоксидантной активности методом FRAP (Ferric Reducing Antioxidant Power assay) проводили с помощью спектрофотометра Shimadzu UV-2600. Образцы композитных пленок (50 мг) нагревали до 50°C в водном растворе гексацианоферрата(III) калия (1 масс.%, 2.5 мл) в течение 3 ч, после чего добавляли водные растворы уксусной кислоты (10%, 2.5 мл) и нитрата железа(III) (0.1 масс.%, 5 мл). После окончания реакции, протекание которой определялось появлением синей окраски, раствор центрифугировали и отделяли для регистрации спектра поглощения на длине волны 700 нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез ZnGlu проводили по ранее опубликованному экологичному протоколу путем прямого осаждения из водного раствора при комнатной температуре [30]. Данные рентгеновской дифракции ZnGlu (рис. 1), совпадающие с теоретически рассчитанными для чистого ZnGlu, подтвердили образование данного МОКП. Внедрение антоцианов, полученных ультразвуковой экстракцией из порошка чашечек суданской розы, в частицы МОКП проводили вымачиванием порошка ZnGlu в спиртовом экстракте в течение 12 ч. При этом белый порошок ZnGlu приобретал фиолетовую окраску.

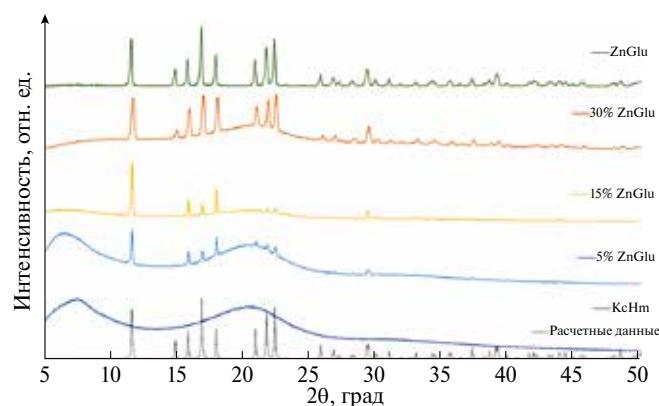


Рис. 1. Данные порошковой рентгеновской дифракции для образцов ZnGlu и композитных пленок на его основе, добавленного в количествах 5, 15 и 30% общей массы гидроколлоидов, в сравнении с теоретически рассчитанной дифрактограммой ZnGlu.

Композитные пленки на основе ZnGlu и ZnGlu-HE и гидроколлоидной матрицы из каппа-каррагинана и гидроксипропилметилцеллюлозы в соотношении 4 : 1 [29] получали путем формирования пленкообразующего раствора методом “doctor blade” с использованием мембранно-наливочной машины ножевого типа [31]. В состав композитной смеси также добавляли глицерин в качестве пластификатора и сорбат калия в качестве консерванта и источника ионов калия, снижающих отталкивание между сульфатными группами каппа-каррагинана для создания эластичного геля [32]. Порошки ZnGlu и ZnGlu-HE распределяли в растворе вышеуказанных добавочных агентов с помощью ультразвукового перемешивания в течение 3 мин перед добавлением смеси гидроколлоидов. В качестве контрольного образца выступала гидроколлоидная пленка (KcHm), которая не содержала частиц МОКП.

Все изготовленные композитные пленки (рис. 2) обладали высокой эластичностью, при этом их прозрачность снижалась с увеличением концентрации МОКП. Помимо этого пленки, содержащие ZnGlu-HE, обладали фиолетовой окраской, интенсивность которой также усиливалась при увеличении концентрации ZnGlu-HE. Анализ дифрактограмм (см. рис. 1) образцов композитных пленок подтвердил наличие в них кристаллической фазы, отвечающей ZnGlu (кроме контрольного образца).

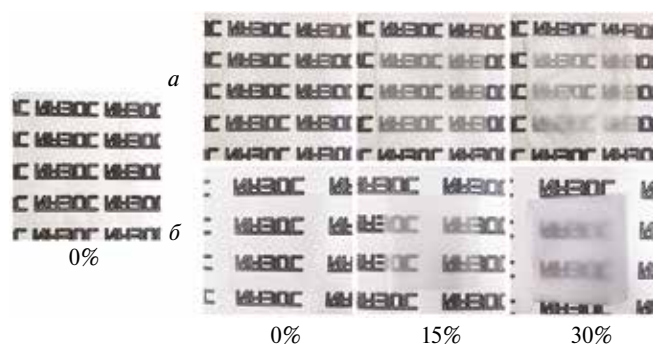


Рис. 2. Фотографии композитных пленок на основе ZnGlu и ZnGlu-HE различного состава.

Для определения характера изменения окраски раствора экстракта гибискуса в зависимости от кислотности среды небольшое количество экстракта гибискуса помещали в растворы с различными значениями pH (рис. 3). При этом наблюдали переход из розового (кислая среда) в синий (нейтральная-слабощелочная среда) и зеленый (щелочная среда).



Рис. 3. Изменение окраски экстракта чашечек суданской розы в зависимости от кислотности среды, указанной на виалах.

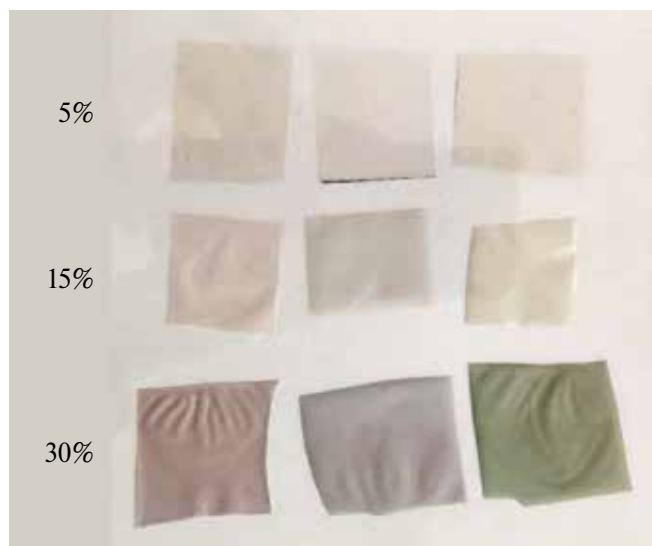


Рис. 4. Изменение окраски композитных пленок на основе ZnGlu-HE при воздействии с парами уксусной кислоты и аммиака. Слева от фотографии указан весовой процент МОКП относительно суммарного веса гидроколлоидной матрицы.

Выдерживание образцов полученных композитных пленок, содержащих ZnGlu-HE, в закрытых сосудах над растворами уксусной кислоты и аммиака в течение более 5 мин приводило к изменению окраски пленок, соответствующее ожидаемому изменению pH (рис. 4). С ростом содержания МОКП окрашивание композитных пленок становилось более интенсивным, благодаря чему заметный переход наблюдался для образцов с содержанием МОКП 15 и 30%.

В соответствии с результатами исследования антиоксидантной активности композитных пленок по методу FRAP, основанному на способности антиоксидантов восстанавливать ионы железа(III), было обнаружено, что увеличение содержания ZnGlu-HE ведет к увеличению восстановительной способности композитных пленок (рис. 5). Наблюдаемое небольшое увеличение восстановительной способности

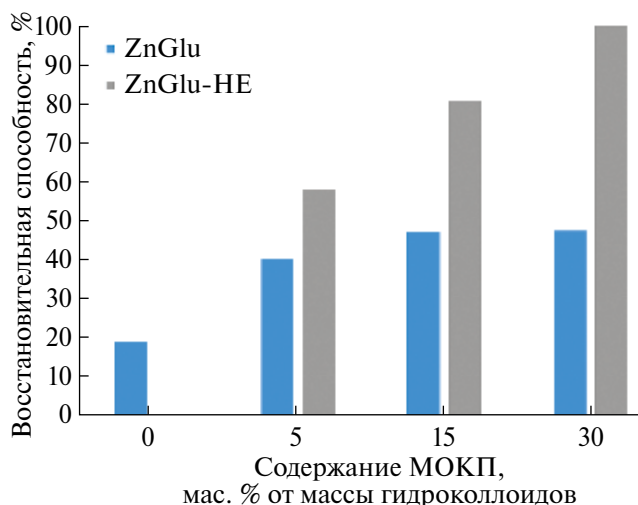


Рис. 5. Восстановительная способность композитных пленок на основе ZnGlu-HE в сравнении с композитными пленками, содержащими ZnGlu.

композитных пленок, содержащих исходный МОКП, по сравнению с контрольным образцом может быть связано с синергетическим эффектом взаимодействия каппа-каррагинана и МОКП.

Таким образом, нами получены новые композитные пленки на основе гидроколлоидной матрицы из смеси каппа-каррагинана и гидроксипропилметилцеллюлозы, содержащие частицы МОКП ZnGlu с антоцианами, полученными ультразвуковой экстракцией из порошка чашечек суданской розы. Данные материалы охарактеризованы с помощью порошковой рентгеновской дифракции и спектрофотометрии. Наличие антиоксидантной активности и pH-чувствительного цветового перехода данных композитных материалов указывает на возможность дальнейшего использования МОКП в качестве субстрата для активных агентов в функциональных материалах для активной упаковки пищевых продуктов.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 20-73-10200). Элементный анализ проводили на оборудовании Центра исследования строения молекул ИНЭОС РАН при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Госзадание № 075-03-2023-642).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yildirim S., Röcker B., Pettersen M.K. et al. // Compr. Rev. Food Sci. Food Saf. 2018. V. 17. № 1. P. 165.
2. Ozdemir M., Floros J.D. // Crit. Rev. Food Sci. Nutr. Taylor & Francis, 2004. V. 4. № 3. P. 185.
3. Oliveira Filho J.G. de, Braga A.R.C., Oliveira B.R. de et al. // Food Res. Int. 2021. V. 142. P. 110202.
4. Khoo H.E., Azlan A., Tang S.T. et al. // Food Nutr. Res. 2017. V. 61. № 1. P. 1361779.
5. Etxabide A., Kilmartin P.A., Maté J.I. // Food Control. 2021. V. 121. P. 107645.
6. Priyadarshi R., Ezati P., Rhim J.-W. // ACS Food Sci. Technol. 2021. V. 1. № 2.
7. Abdallah E.M. // J. Acute Dis. 2016. V. 5. № 6. P. 512.
8. Jabeur I., Pereira E., Barros L. et al. // Food Res. Int. 2017. V. 100. P. 717.
9. Lin T.-L., Lin H.-H., Chen C.-C. et al. // Nutr. Res. 2007. V. 27. № 3. P. 140.
10. Ali B.H., Cahliková L., Opletal L. et al. // J. Pharm. Pharmacol. 2017. V. 69. № 9. P. 1219.
11. Mozaffari-Khosravi H., Jalali-Khanabadi B.-A., Afkhami-Ardekani M. et al. // J. Hum. Hypertens. 2009. V. 23. № 1. P. 48.
12. Siracusa V., Rocculi P., Romani S. et al. // Trends Food Sci. Technol. 2008. V. 19. № 12. P. 634.
13. Dickinson E. // Food Hydrocoll. Elsevier. 2009. V. 23. № 6. P. 1473.
14. Saha D., Bhattacharya S. // J. Food Sci. Technol. 2010. V. 47. № 6. P. 587.
15. Krempel M., Griffin K., Khouryieh H. Preservatives and Preservation Approaches in Beverages / Ed. Grumezescu A.M., Holban A.M. Academic Press, 2019. P. 427.
16. Vries J. de // Conf. Gums and Stabilisers for the Food Industry – 12. 2004. P. 23.
17. BeMiller J.N. // Gluten-Free Cereal Products and Beverages / Ed. Arendt E.K., Dal Bello F. San Diego: Academic Press, 2008. P. 203.
18. Jiménez A., Requena R., Vargas M. et al. Role of Materials Science in Food Bioengineering. Elsevier, 2018. P. 266.
19. Hanula M., Pogorzelska-Nowicka E., Pogorzelski G. et al. // Agriculture. Multidisciplinary Digital Publishing Institute. 2021. V.11. № 7. P. 653.
20. Gutiérrez T.J., León I.E., Ponce A.G. et al. // Polymers. Multidisciplinary Digital Publishing Institute. 2022. V. 14. № 22. P. 4881.
21. Alizadeh Sani M., Tavassoli M., Salim S.A. et al. // Food Hydrocoll. 2022. V. 124. P. 107324.
22. Wang Q., Astruc D. // Chem. Rev. 2020. V. 120. № 2. P. 1438.
23. Kirchon A., Feng L., Drake H.F. et al. // Chem. Soc. Rev. 2018. V. 47. № 23. P. 8611.
24. McKinlay A.C., Morris R.E., Horcajada P. et al. // Ang Chem Int Ed. 2010. V. 49. № 36. P. 6260.
25. Li J.-R., Sculley J., Zhou H.-C. // Chem. Rev. 2012. V. 112. № 2. P. 869.
26. Dybtsev D.N., Nuzhdin A.L., Chun H. et al. // Angew. Chem. 2006. V. 118. № 6. P. 930.
27. Horcajada P., Chalati T., Serre C. et al. // Nat. Mater. 2010. V. 9. P. 172.
28. Wang H.-S. // Coord. Chem. Rev. 2017. V. 349. P. 139.
29. Pak A.M., Zakharchenko E.N., Korlyukov A.A. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2022. V. 48. № 4. P. 195.
30. Kathalikkattil A.C., Roshan R., Tharun J. et al. // Chem. Commun. 2016. V. 52. № 2. P. 280.
31. Cherrington R., Liang J. Materials and Deposition for Plastic Components for Multifunctionality. Oxford: William Andrew Publishing, 2016. V. 13. № 6. P. 3340.
32. Rhein-Knudsen N., Ale M.T., Meyer A.S. // Mar. Drugs. 2015. V. 13. № 6. P. 3340.

Composite Materials Based on Biocompatible Metal-Organic Framework and Anthocyanins from *Hibiscus sabdariffa* for Active Food Packaging

A. M. Pak^{1, 2} and V. V. Novikov^{2, *}

¹Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

²Moscow Institute of Physics and Technology (National Research University), Moscow, Russia

*e-mail: novikov84@ineos.ac.ru

The biocompatible metal-organic framework $[\text{Zn}_4(\text{GA})_4(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (H_2GA = glutamic acid) was used as a container for anthocyanins from *Hibiscus sabdariffa* in composite films based on kappa-carrageenan and hydroxypropyl methylcellulose. The obtained composite materials showed high antioxidant activity and ability to undergo pH-induced color change upon reactions with gaseous products of pathogen development and, hence, possess the potential for practical application as functional materials for food packaging.

Keywords: biocompatible metal-organic frameworks, anthocyanins, active packaging, hydrocolloids, composite materials

REFERENCES

1. Yildirim S., Röcker B., Pettersen M.K. et al. // Compr. Rev. Food Sci. Food Saf. 2018. V. 17. № 1. P. 165.
2. Ozdemir M., Floros J.D. // Crit. Rev. Food Sci. Nutr. Taylor & Francis, 2004. V. 4. № 3. P. 185.
3. Oliveira Filho J. G. de, Braga A. R. C., Oliveira B. R. de et al. // Food Res. Int. 2021. V. 142. P. 110202.
4. Khoo H.E., Azlan A., Tang S. T. et al. // Food Nutr. Res. 2017. V. 61. № 1. P. 1361779.
5. Etxabide A., Kilmartin P.A., Maté J. I. // Food Control. 2021. V. 121. P. 107645.
6. Priyadarshi R., Ezati P., Rhim J.-W. // ACS Food Sci. Technol. 2021. V. 1. № 2.
7. Abdallah E.M. // J. Acute Dis. 2016. V. 5. № 6. P. 512.
8. Jabeur I., Pereira E., Barros L. et al. // Food Res. Int. 2017. V. 100. P. 717.
9. Lin T.-L., Lin H.-H., Chen C.-C. et al. // Nutr. Res. 2007. V. 27. № 3. P. 140.
10. Ali B.H., Cahliková L., Opletal L. et al. // J. Pharm. Pharmacol. 2017. V. 69. № 9. P. 1219.
11. Mozaffari-Khosravi H., Jalali-Khanabadi B.-A., Afkhami-Ardekani M. et al. // J. Hum. Hypertens. 2009. V. 23. № 1. P. 48.
12. Siracusa V., Rocculi P., Romani S. et al. // Trends Food Sci. Technol. 2008. V. 19. № 12. P. 634.
13. Dickinson E. // Food Hydrocoll. Elsevier. 2009. V. 23. № 6. P. 1473.
14. Saha D., Bhattacharya S. // J. Food Sci. Technol. 2010. V. 47. № 6. P. 587.
15. Krempel M., Griffin K., Khouryieh H. Preservatives and Preservation Approaches in Beverages / Ed. Grumezescu A. M., Holban A. M. Academic Press, 2019. P. 427.
16. Vries J. de // Conf. Gums and Stabilisers for the Food Industry – 12. 2004. P. 23.
17. BeMiller J.N. // Gluten-Free Cereal Products and Beverages / Ed. Arendt E. K., Dal Bello F. San Diego: Academic Press, 2008. P. 203.
18. Jiménez A., Requena R., Vargas M. et al. Role of Materials Science in Food Bioengineering. Elsevier, 2018. P. 266.
19. Hanula M., Pogorzelska-Nowicka E., Pogorzelski G. et al. // Agriculture. Multidisciplinary Digital Publishing Institute. 2021. V. 11. № 7. P. 653.
20. Gutiérrez T.J., León I. E., Ponce A. G. et al. // Polymers. Multidisciplinary Digital Publishing Institute. 2022. V. 14. № 22. P. 4881.
21. Alizadeh Sani M., Tavassoli M., Salim S. A. et al. // Food Hydrocoll. 2022. V. 124. P. 107324.
22. Wang Q., Astruc D. // Chem. Rev. 2020. V. 120. № 2. P. 1438.
23. Kirchon A., Feng L., Drake H. F. et al. // Chem. Soc. Rev. 2018. V. 47. № 23. P. 8611.
24. McKinlay A.C., Morris R. E., Horcajada P. et al. // Ang Chem Int Ed. 2010. V. 49. № 36. P. 6260.
25. Li J.-R., Sculley J., Zhou H.-C. // Chem. Rev. 2012. V. 112. № 2. P. 869.
26. Dybtsev D.N., Nuzhdin A. L., Chun H. et al. // Angew. Chem. 2006. V. 118. № 6. P. 930.
27. Horcajada P., Chalati T., Serre C. et al. // Nat. Mater. 2010. V. 9. P. 172.
28. Wang H.-S. // Coord. Chem. Rev. 2017. V. 349. P. 139.
29. Pak A.M., Zakharchenko E. N., Korlyukov A. A. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2022. V. 48. № 4. P. 195.
30. Kathalikkattil A.C., Roshan R., Tharun J. et al. // Chem. Commun. 2016. V. 52. № 2. P. 280.
31. Cherrington R., Liang J. Materials and Deposition for Plastic Components for Multifunctionality. Oxford: William Andrew Publishing, 2016. V. 13. № 6. P. 3340.
32. Rhein-Knudsen N., Ale M. T., Meyer A. S. // Mar. Drugs. 2015. V. 13. № 6. P. 3340.