

ЧОРНА А.І., ШУЛЬГА О.С., АРСЕНЬЄВА Л.Ю.

Національний університет харчових технологій

ОЦІНКА ЯКОСТІ ПОЛІМЕРНИХ ПАКУВАЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ ДЛЯ ХЛІБОБУЛОЧНИХ ВИРОБІВ

В статті наведено результати досліджень та аналізу фізико-механічних властивостей біорозкладальних плівок. Експериментально підтверджено вплив кожної складової на властивості плівки. Розглянуто різні склади плівок та обрано найбільш оптимальне співвідношення компонентів. Досліджено вплив їстівного покриття на якість хлібобулочних виробів. Підтверджена доцільність використання їстівного покриття для хлібобулочних виробів з метою подовження строку їх зберігання. Запропонований спосіб нанесення покриття не передбачає значних економічних затрат.

Ключові слова: біополімер, біорозкладальні плівки, їстівні плівки, крохмаль, хлібобулочні вироби

Черная А.И., Шульга О.С., Арсеньева Л.Ю. Оценка качества полимерных упаковочных материалов для хлебобулочных изделий. В статье приведены результаты исследований и анализу физико-механические свойства биоразлагаемых пленок. Экспериментально подтверждено влияние каждой составляющей на свойства пленок. Рассмотрены разные составы пленок и выбрано самое оптимальное соотношение компонентов. Исследовано воздействие съедобного покрытия на качество хлебобулочных изделий. Подтверждена целесообразность использования съедобного покрытия для хлебобулочных изделий с целью продления срока их хранения. Предложенный способ нанесения покрытия не предусматривает значительных экономических затрат.

Ключевые слова: биополимер, биоразлагаемые пленки, съедобная пленка, крахмал, хлебобулочные изделия

Chorna A.I., Shulga O.S., Arsenieva L.Y. Assessment of polymer packaging materials for bakery products. Abstract. In article was studied and analyzed the physical and mechanical properties of the biodegradable films. Experimentally validated the influence of each component on the properties of the films. Various compositions of films have been described and choose the optimal ratio of components. Effect of edible coating on quality of bakery products was studied. Confirmed the feasibility of using edible coatings for bakery products with a view to extending their shelf life. The method proposed of coating does not provide significant economic costs.

Keywords: biopolymer, biodegradable films, edible film, starch, bakery products

Постановка проблеми у загальному вигляді і її зв'язок з важливими науковими та практичними завданнями. Упаковка відіграє важливу роль для збереження і захисту всіх видів харчових продуктів. Пластмаси на основі нафтохімічних матеріалів, таких як поліолефіни, складні полієфіри, поліаміди

та ін., широко використовуються як пакувальні матеріали. Вони повністю не піддаються біохімічному розкладанню, а отже, призводять до забруднення навколишнього середовища. Тому їх використання повинно бути обмеженим [1]. Перспективним є створення композицій на основі біополімерів, за допомогою яких можна отримати пакувальні матеріали, що повністю розкладаються у довкіллі протягом короткого терміну. Актуальність роботи обумовлена необхідністю розширення досліджень в області створення та вивчення властивостей біорозкладальних полімерних матеріалів з метою їх подальшого застосування для пакування харчових продуктів. Ці матеріали також можуть застосовуватись як їстівні покриття для поліпшення властивостей харчових продуктів.

Аналіз останніх досліджень, у яких започатковано вирішення проблеми. Перспективним матеріалом для виробництва біорозкладальних харчових плівок є природні гідроколюїди (полісахариди). Дослідження структурно-механічні властивості біорозкладальної плівки на основі крохмалю, отриманої методом видувної екструзії [2]. Останнім часом значні дослідження проведено з розроблення і застосування біополімерів на основі сільськогосподарської сировини та/або харчових відходів [3].

Їстівні покриття надають додаткові переваги для харчових продуктів, такі як смакові властивості, біосумісність, естетичний вигляд, бар'єр для газів, нетоксичність, екологічність і низьку вартість [4]. Крім того, біоплівки і покриття самі по собі можуть бути носіями добавок для харчових продуктів (антиоксидантів, антимікробних агентів) [5].

Перспективним напрямом є використання їстівних покриттів, плівкоутворюючу основу яких складають природні полімери – полісахариди. Такі покриття мають високі сорбційні властивості, захищають харчові продукти від втрати маси та стримують процеси псування харчових продуктів. Розроблення в області отримання і застосування покриттів зосереджені у дослідженні загальних закономірностей підбору компонентів і технологічних параметрів для виготовлення полімерних матеріалів, які поєднують високий рівень експлуатаційних характеристик [6].

Введення в біополімерну плівку компонентів різного походження впливає на їх товщину. Кількість використовуваних плівкоутворювачів у складі плівки 1-5 %. Використання природної відновлювальної сировини дозволить отримувати екологічно безпечні, біорозкладні харчові плівкові покриття для більш тривалого зберігання харчових продуктів і одночасним зберіганням їх якості [7].

Цілі статті. Метою даної роботи є вивчення впливу виду біополімерів на фізико-механічні властивості плівок, а також впливу їстівного покриття на якість хлібобулочних виробів.

Виклад основного матеріалу дослідження з повним обґрунтуванням отриманих наукових результатів. Основні компоненти, які використовувались для утворення плівок:

- Elastigel – модифікований харчовий крохмаль;
 - Crisp Film – хімічно модифікований харчовий крохмаль очищений із високоамілозних сортів кукурудзи, желатин, пектин низькометоксильований.
- В біополімерних плівках варіювали співвідношення компонентів.

Як пластифікатор використовували гліцерин концентрацією 99 %. Пластифікатор є дуже важливим компонентом, що впливає на фізико-хімічні властивості плівок і додається, щоб уникнути крихкості у плівках. Додавання пластифікаторів поліпшує гнучкість, подовження, міцність і опір розриву плівки [8; 9].

Плівки отримували змішуванням компонентів, їх нагріванням при 85-90 °C протягом 30 хв. та подальшим формуванням на тефлонових покриттях методом ручного відливання. Так як режими сушіння впливають на фізико-механічні властивості плівок, їх висушували за температури $(50 \pm 2)^\circ\text{C}$ протягом 12 год. в сушильній шафі.

Перед дослідженням зразки кондиціонували за температури $(23 \pm 2)^\circ\text{C}$ і відносній вологості $(75 \pm 5)^\circ\text{C}$ протягом 24 год. за ГОСТ 12423-66 [10]. Оптимальний склад покриттів було встановлено експериментально.

Товщину зразків вимірювали за допомогою електронного мікрометра «Еталон» у п'яти місцях, у середині зразка і на відстані 5 мм від країв плівки. Визначення відносного подовження і міцності плівки під час розриву проводили за ГОСТ 14236-81 [11] на розривній машині F-1000.

За результат досліджень приймали середнє арифметичне п'яти визначень.

Для досліджень були використані плівки із складами, які наведені в табл. 1.

З табл. 1 видно, що збільшення концентрації складових (зразок №7) призводить до потовщення плівки, оскільки збільшується поверхневий натяг розчину і тому методом відливання з розчину отримати тоншу плівку складніше, тому доцільним є нанесення плівки розпиленням.

Показник міцність плівки змінюється залежно від концентрації желатину в складі плівки (зразок №5).

Для підтвердження впливу желатину у складі плівки розглянемо два зразки без цієї складової (№8 та №9).

Таблиця 1

Зразки плівки на основі Elastigel і желатину

№ зразка	Elastigel, %	Желатин, %	Гліцерин, %	Товщина, мкм	Міцність, мПа	Подовження, %
1	1	1,0	0,5	0,03	2,5	34
2	1	1,0	1,0	0,07	2,5	68
3	3	3,0	1,5	0,13	10,7	44
4	3	3,0	3,0	0,15	9,2	114
5	3	6,0	3,0	0,11	17,6	80
6	4	4,0	2,5	0,15	12,5	50
7	5	3,5	2,5	0,23	13,2	60
8	3	-	2	0,17	14,4	64
9	5	-	2	0,12	9,4	24

Дійсно, за вмістом у складі плівки желатину більше 2 % суттєво збільшується міцність плівки. Помічене явище можна пояснити асоціюванням (утворенням водневих зв'язків) іміногруп желатину, встановленим за допомогою ІЧ-спектроскопії (див. рис. 1 і 2).

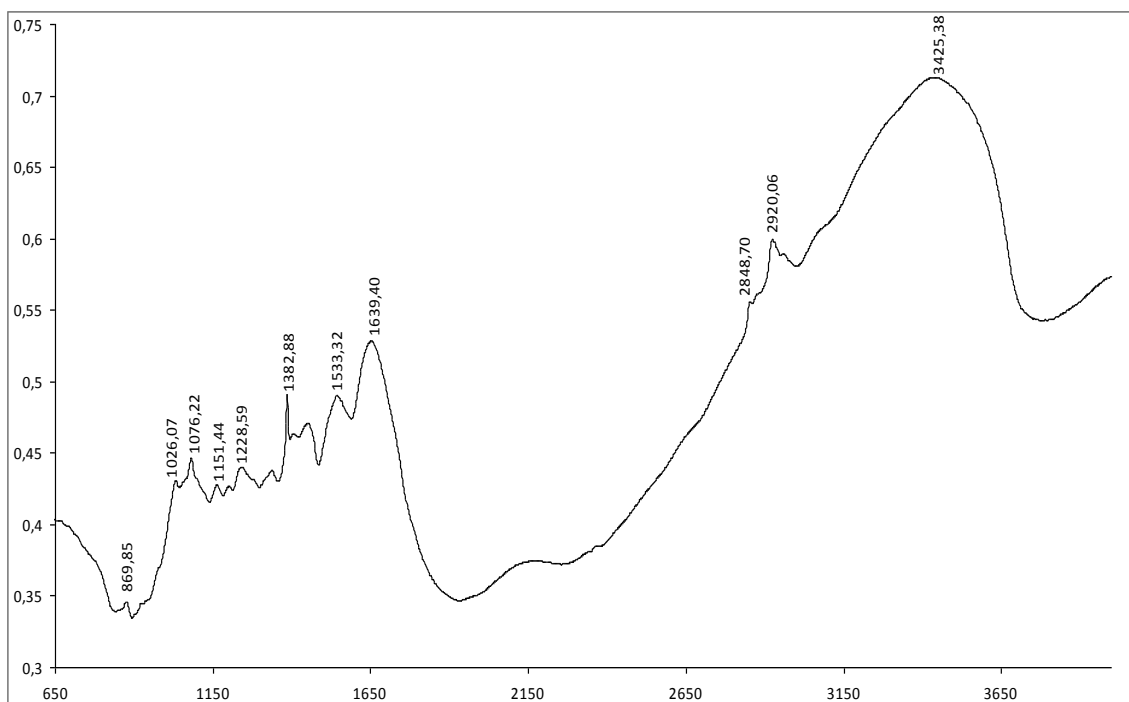


Рис. 1. ІЧ-спектр желатину

На спектрі желатину (рис. 1) коливання NH-групи знаходиться при $3425,38\text{ см}^{-1}$ (вільна), тоді як в спектрах плівок (рис. 2), що містять желатин ця група має коливання при $3284,59\text{ см}^{-1}$ (зв'язана). Зміщення коливань NH-групи в менші частоти підтверджує її асоціацію [12].

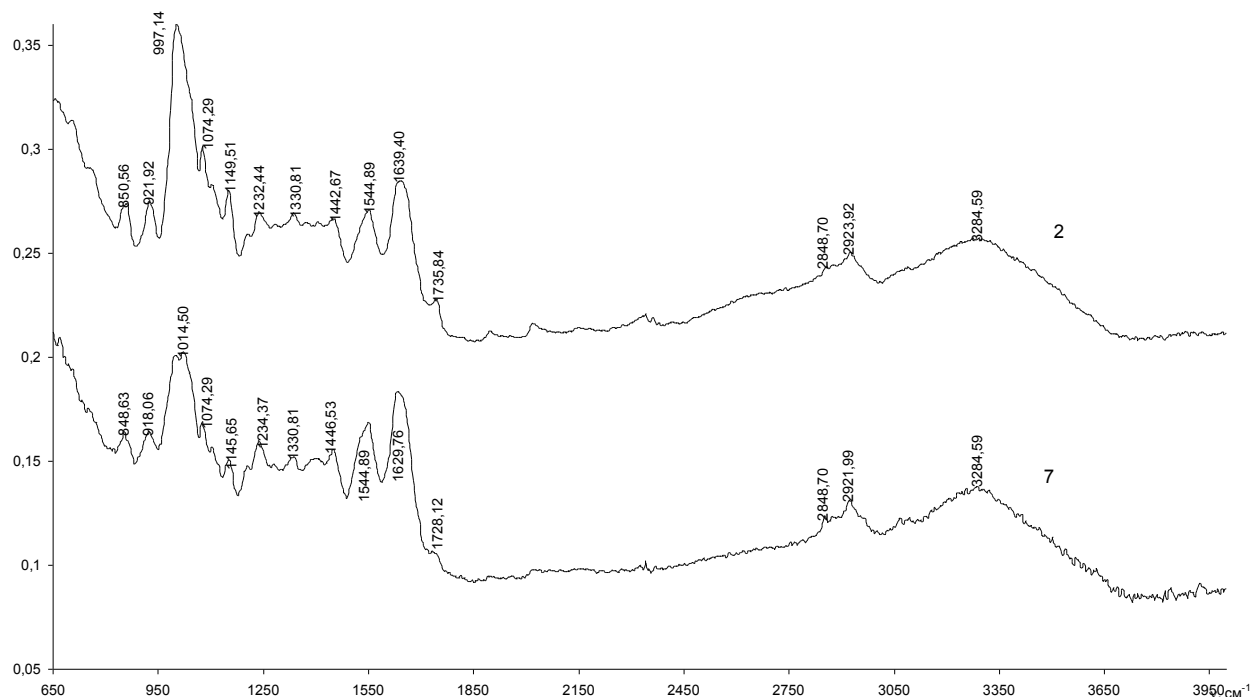


Рис. 2. ІЧ-спектр зразків плівки №2 та №7

Ще одним підтвердженням утворення водневих зв'язків NH-групи з OH-групами крохмалю, гліцерину є зниження інтенсивності коливань ν NH-групи в спектрах плівок: в спектрі гліцерину (рис. 1) інтенсивність знаходиться при 0,71, тоді як в зразку №2 – при 0,26, а в зразку №7 – 0,14. Різна інтенсивність коливань в зразках плівок №2 та №7 пояснюється різним вмістом желатину у складі плівки: більший вміст у зразка №7 зумовлює зменшення інтенсивності коливання більшим асоціюванням NH-групи [13].

Коливання ν ОН та ν NH-груп спостерігається за майже однакових частотах ($3200\text{--}3600\text{ см}^{-1}$ та $3100\text{--}3500\text{ см}^{-1}$ відповідно [14]), тому в ІЧ-спектрах вони накладаються. В спектрі гліцерину присутня смуга $3363,66\text{ см}^{-1}$ (рис. 3), а в спектрах зразків плівок №2 та №7 смуга $3284,59\text{ см}^{-1}$ (рис. 2), що підтверджує активну участь гідроксильних груп гліцерину в утворенні водневих зв'язків між складовими. Зазначене підтверджує роль гліцерину як пластифікатора у складі плівок.

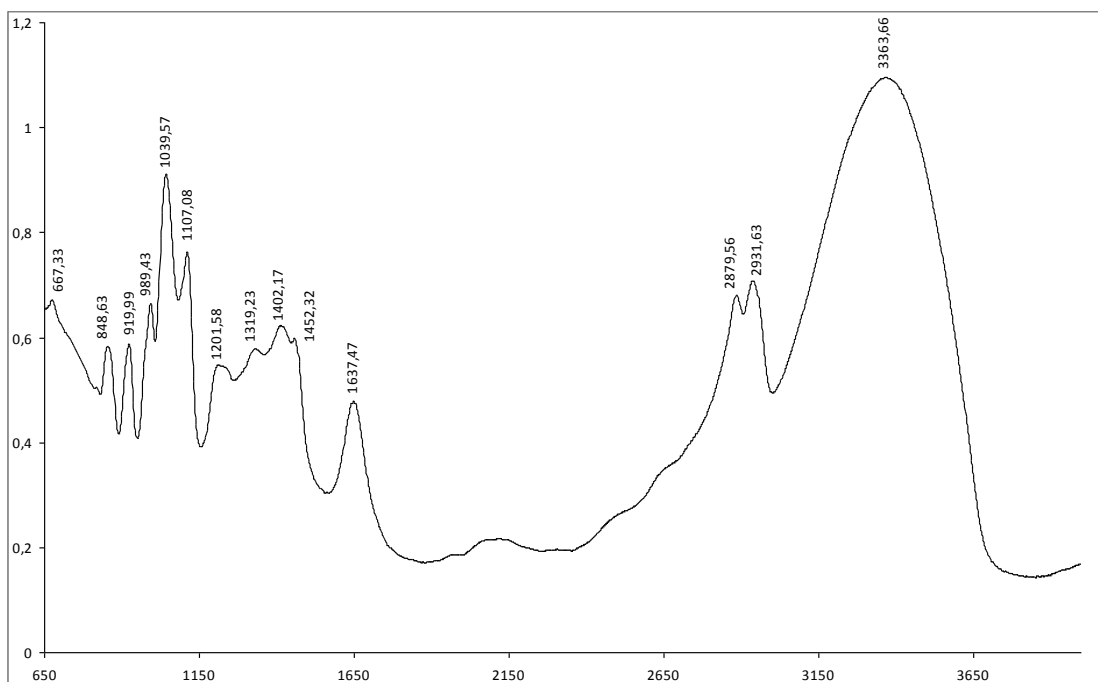


Рис. 3. ІЧ-спектр гліцерину

Крім того, інтенсивність ОН-групи в спектрі гліцерину доволі висока (1,09 див. рис. 3), тоді як в плівках суттєво менша, що було наведено вище.

Фізико-хімічний показник подовження змінюється залежно від концентрації пластифікатора (гліцерину) в плівці (зразок №4 та №5). Різна величина подовження при однаковій концентрації гліцерину пояснюється різною концентрацією желатину 3% у зразку №4 та 6% у зразку №5. Концентрація Elastigel і гліцерину не впливає на товщину отриманих плівок. З наведених експериментальних даних видно, що Elastigel надає плівці крихкості: міцність і подовження зменшується (див. табл. 1).

Отже, згідно аналізу отриманих даних встановлено, що кожна складова плівки відіграє свою роль у формуванні фізико-механічних показників плівки, що підтверджено ІЧ-спектрами. Залежно від призначення плівки (пакети, індивідуальне пакування тощо) необхідно підбирати відповідні складові для формування необхідних споживчих властивостей пакувального матеріалу.

Для індивідуального пакування найбільш важливим є міцність плівки, оскільки саме від міцності буде залежати її цілісність. Показник подовження для індивідуального пакування є важливим, коли необхідно, щоб плівка повторювала форму товару або необхідно скріплювати гуртове пакування (на сьогодні використовують біонерозкладальну стрейч-плівку). Розроблені плівки було випробувано на хлібобулочних виробках. З досліджуваних зразків

найбільшу міцність має зразок №3 (див. табл. 3), тому покриття із цим складом було обране для нанесення на хлібобулочні вироби і подальшим дослідженням їх якості.

Одним зі шляхів запобігання випаровуванню вологи зі скоринки хлібних виробів є створення бар'єру, що утворюється тонкою плівкою «їстівного» покриття. Зміна властивостей м'якушки під час зберігання відбувається у такій послідовності: скоринка втрачає блиск і хрусткість, смак і аромат, притаманні свіжому хлібу, з'являється жорсткість, знижується еластичність і пружність як цілого хліба із скоринкою, так і його м'якушки. Зміна свіжості хліба є результатом складних фізико-хімічних, колоїдних і біохімічних процесів – зміна у вуглеводах і білках (черствіння) і зниження маси за рахунок втрати вологи і летких речовин (усихання) [15].

Хлібобулочні вироби готували безопарним способом в лабораторних умовах. Покриття наносили на свіжовипечені хлібобулочні вироби. Як контроль було обрано хліб без покриття. Досліджувані зразки зберігали за температури $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ і відносній вологості $(75 \pm 2)\%$. Перевіряли якість хліба через 3, 24 та 48 год. зберігання після випікання.

Найбільш характерним для процесу черствіння хліба є зміни структурно-механічних властивостей м'якушки. Під час черствіння знижується пружність та еластичність м'якушки та підвищується її крихкуватість. У зв'язку із цим протягом зберігання було проведено визначення показника відносної пружності м'якушки хліба з покриттям та контролю.

У процесі черствіння відбувається ретроградація крохмалю м'якушки хліба. Під час випікання крохмаль частково клейстеризується, а при ретроградації він ущільнюється, зменшується його розчинність та відбувається часткове відділення вологи. Таким чином, показник стискування м'якушки демонструє відсоток старіння крохмалю [16]. Хліб вважають черствим, коли стискування його м'якушки зменшується більше ніж на 40 % [17]. Зміни структурно-механічних властивостей м'якушки хліба, які визначали за її деформацією через 3, 24 і 48 год. зберігання за допомогою пенетрометра АП 4/1 [18]. Результати досліджень наведено в табл. 2.

Як свідчать дані табл. 2, за рахунок нанесення їстівного покриття на хлібобулочні вироби покращується загальна, пластична і пружна деформація м'якушки. Їстівне покриття сприяє подовженню свіжості хліба, черствіння хліба з їстівним покриттям через 48 год. зменшується на 10,2 %. Це можна пояснити тим, що покриття стримує втрату вологи під час зберігання хліба.

Таблиця 2

Показники зміни деформації м'якушки хліба під час зберігання

Зразки хліба, термін зберігання	Показники пенетрометра, од. (середні)			Збереження свіжості, %
	загальна	пластична	пружна	
3 год.				
Контроль (без покриття)	82	64	27,4	-
З плівковим покриттям	115	85	35,2	-
24 год.				
Контроль (без покриття)	68	43	18,6	82,9
З плівковим покриттям	96	78	31,5	83,5
48 год.				
Контроль (без покриття)	48	30,5	16	58,5
З плівковим покриттям	79	54	26,5	68,7

У роботі також проаналізовано зміни показника крихкуватості та гідрофільності м'якушки під час зберігання. Встановлено, що під час черствіння хліба змінюються гідрофільні властивості м'якушки, знижується здатність м'якушки до набрякання та поглинання води, а також здатність колоїдів та інших речовин м'якушки переходити у водний розчин [18, 19]. Тому першим етапом дослідження було визначення характеру зміни показника гідрофільності м'якушки хліба під час зберігання, потім крихкуватості і вологості. Результати досліджень наведені в табл. 3.

Таблиця 3

Зміна властивостей хліба під час зберігання

Тривалість зберігання	Крихкуватість, %		Кількість адсорбованої води, %		W, %	
	контроль	зразок	контроль	зразок	контроль	зразок
3 год.	0,4	0,3	404,9	412,8	44,5	45,0
24 год.	10,5	9,0	385,6	404,6	39,6	42,0
48 год.	12,2	9,8	325,5	375,6	40,8	40,4

Паралельно збільшенню крихкуватості відбуваються зміни в набуханні м'якушки хліба, що носить зворотний характер, так як пов'язано із зниженням здатності колоїдних речовин поглинати воду за рахунок ущільнення структури крохмалю і білків у процесі їх старіння. Цей процес є більш інтенсивним під час зберігання контролю. Під час вивчення гідрофільних властивостей м'якушки хліба з їстівним покриттям встановили, що

водопоглинальна здатність м'якушки дослідних зразків через 3 год. після випікання перевищувала контрольний зразок на 2 %. Через 48 год. зберігання зниження водопоглинальної здатності виробів з їстівним покриттям становить 9 % до початкового значення, в той час як в контрольному зразку 19,6 %, що свідчить про уповільнення старіння гідроколоїдів виробів. В процесі зберігання значення крихкуватості поступово зростало в обох зразках. Процес черствіння часто пов'язують із ущільненням структури крохмалю, що відбувається в результаті його ретроградації. При цьому об'єм крохмальних зерен зменшується, і між молекулами білка і крохмалю з'являються пустоти. Утворення таких тріщин і пояснює збільшення значень крихкуватості хліба під час зберігання [20]. Отримані результати вологості хліба свідчать про те, що нанесення їстівного покриття затримує процес втрати вологи і, як наслідок, усихання хліба під час зберігання.

Висновки та перспективи подальших досліджень. Найбільш перспективними із біорозкладальних полімерів є ті, що виготовляються з відновлюваної сировини, перш за все, матеріали на основі крохмалю та його модифікацій. Встановлено, що для створення нових видів біорозкладальних матеріалів з заданими фізико-механічними та іншими споживчими властивостями необхідно враховувати функціональні властивості кожної складової плівки. Використання їстівних плівок є відносно новим, але перспективним напрямом пакування для хлібобулочних виробів.

Перевагами їстівних покриттів є використання екологічно безпечних природних біополімерів (білків, полісахаридів), простота технічних рішень, покриття забезпечує щільне облягання поверхні продукту за рахунок чого гарантується відсутність мікропорожнин, де б могли розвиватися мікроорганізми. Також була встановлена закономірність між складовими біорозкладальних плівок та їх фізико-механічними показниками. Білкова складова (желатин) збільшує міцність плівки, пластифікатор (гліцерин) сприяє подовженню плівки. Перспективою подальших досліджень є розроблення математичної моделі для виготовлення покриттів із заданими властивостями та подальше їх дослідження.

Список використаних джерел

1. Tharanathan R. N. Hydrocolloid-based packa-ging films – alternate to synthetic plastics / R.N. Tharanathan, N. Saroja // Journal of Scientific and Industrial Research. – 2001. – №60. – P. 547–559.
2. Averrous L. Plasticized starch-cellulose interactions in polysaccharides composites / L. Averrous, C. Fringant, L. Moro // Polymer. – 2001. – № 42. – P. 6565-6572.

3. Vázquez M.B. Antimicrobial activity and physical properties of chitosan-tapioca starch based edible films and coatings / M.B. Vázquez, S.K. Flores, C.A. Campos etc. // Food Research International. – 2009. – № 42. – P. 762–769.
4. Han J.H. Antimicrobial food packaging / J.H. Han // Food Technology. – 2000. – №54. – P. 56–65.
5. Sallam K.I. Antimicrobial and antioxidant effects of sodium acetate, sodium lactate, and sodium citrate in refrigerated sliced salmon / K.I. Sallam // Food Control. – 2007. – №18. – P. 566–575.
6. Кудрякова Г.Х. Съедобная упаковка: состояние и перспективы / Г.Х. Кудрякова, Л.С. Кузнецова, М.Н. Нагула, Н.В. Михеева, Е.В. Казакова // Пищевая промышленность. – 2007. – №6. – С. 24–25.
7. Евтушенко М.В. Пленочные пищевые модифицированные покрытия и качество замороженных продуктов / М.В. Евтушенко, В.М. Горбатова, О.В. Бредихина // Мясная индустрия. – 2012. – №10. – С. 40–42.
8. Guilbert, S. Technology and application of edible protective films. In: M. Mathlouthi (Ed.), Food Packaging and Preservation: Theory and Practice. Elsevier Applied Science Publishing Co., London, England. – 1986.
9. McHugh T.H. Plasticized whey protein edible films: water vapor permeability properties / T.H. McHugh, J.F. Aujard, J.M. Krochta // Journal of Food Science. – 1994. – №59. – P. 416–419.
10. ГОСТ 12423-66 «Пластмассы. Условия кондиционирования и испытания образцов (проб)».
11. ГОСТ 14236-81 «Пленки полимерные. Метод испытания на растяжение».
12. Миронов В.А. Спектроскопия в органической химии. Сборник задач / Миронов В.А., Янковский С.А. – М.: Химия, 1985. – 232 с.
13. Бранд Дж. Применение спектроскопии в органической химии / Бранд Дж., Эглинтон Г.; пер. с англ. М.Ю. Корнилова, В.А. Чуйгука. – М.: Мир, 1967. – 279 с.
14. Миронов В.А. Спектроскопия в органической химии. Сборник задач / Миронов В.А., Янковский С.А. – М.: Химия, 1985. – 232 с.
15. Васильева, О.Л. Пищевые добавки в хлебобулочных изделиях / О.Л. Васильева, З.И. Асмаева, Е.О. Михайлова // Хлебопродукты. – 1991. – № 1 – С. 34–38.
16. Румянцева В.В. Технично-економическая оценка качества пшеничного хлеба с применением нетрадиционного сырья. [Текст] / В.В.Румянцева, Т.Н.Новикова, О.В.Миллер // Обладнання та технології харчових виробництв. – 2009. - №20. – С. 259–266.
17. Военная А.В. Качество хлебобулочных изделий на основе замороженных полуфабрикатов [Текст] / А.В. Военная, И.В. Матвеева // Хлебо- продукты. – 1996. – №6. – С. 18–21.
18. Дробот В.І. Лабораторний практикум з технології хлібопекарського виробництва. [Текст] / В.І.Дробот, Л.Ю.Арсеньєва, О.А.Білик, В.Ф.Доценко та інші. – К.: Центр навчальної літератури, 2006. – 341с.
19. Черникова В.В. Замораживание тестовых полуфабрикатов [Текст] / В.В. Черникова // Хлебопекарная и кондитерская промышленность. – №8. – 1985.– С. 30–31.
20. Champenois Y. Retrigeneration of Wheat Starch Gels / Y. Champenois, Valle G. Della, V. Planhot et al. // Science des aliments. – 1999. – № 19 – P. 471–486.

Стаття рекомендована до друку професором Гаввою О.М.

Стаття поступила в редакцію 17.12.2015 р