

P O L I M E R Y

MIESIĘCZNIK POŚWIĘCONY CHEMII, TECHNOLOGII I PRZETWÓRSTWU POLIMERÓW

KATARZYNA SZTUKA, ILONA KOŁODZIEJSKA^{*)}

Politechnika Gdańska

Wydział Chemiczny

Katedra Chemii, Technologii i Biotechnologii Żywności

ul. G. Narutowicza 11/12, 80-952 Gdańsk

Jadalne folie oraz powłoki powierzchniowe z polimerów naturalnych stosowane do opakowań żywności

Cz. I. WŁAŚCIWOŚCI

Streszczenie — Artykuł stanowi przegląd literatury dotyczącej wykorzystania polimerów naturalnych (białek i polisacharydów) do wytwarzania jadalnych powłok powierzchniowych bądź opakowań artykułów żywnościowych. Omówiono wymagania stawiane takim materiałom oraz ich właściwości ze szczególnym uwzględnieniem przepuszczalności pary wodnej (WVP). Przedstawiono sposoby modyfikacji folii z polimerów naturalnych poprzez włączenie w ich struktury substancji hydrofobowych w celu poprawy ich właściwości barierowych w stosunku do pary wodnej.

Słowa kluczowe: polimery naturalne, białka, polisacharydy, opakowania jadalne, właściwości barierowe, modyfikacja.

EDIBLE FILMS AND SURFACE COATINGS MADE OF NATURAL POLYMERS FOR FOOD PACKAGING. PART I. PROPERTIES

Summary — In the review the use of natural polymers (proteins, polysaccharides) for preparation of edible surface coatings or food packaging was presented. The requirements concerning such materials as well as their properties, especially water vapor permeability (WVP), were discussed. The methods of modification of natural polymer films by incorporation of hydrophobic substances into their structure to improve the barrier properties against water vapor, were presented.

Key words: natural polymers, proteins, polysaccharides, edible packaging, barrier properties, modification.

ROLA OPAKOWAŃ DO ŻYWNOCI

Jakość żywności zależy m.in. od jej wartości odżywczych i sensorycznych, jednak cechy te mogą zmieniać się podczas przechowywania i transportu produktów żywnościowych. Dlatego też jest niezbędne stosowanie

opakowań chroniących żywność przed niekorzystnym wpływem czynników środowiska zewnętrznego. Używane do tego celu opakowania powinny charakteryzować się korzystnymi właściwościami barierowymi w odniesieniu do lipidów, chronić higroskopijne produkty żywnościowe przed zawilgoceniem, a w przypadku artykułów szybko schnących — zapobiegać wysuszeniu. Ponadto powinny one, selektywnie bądź całkowicie,

^{*)} Autor do korespondencji: e-mail: i.kolodziejska@chem.pg.gda.pl

ograniczać migrację gazów (np. tlenu, ditlenku węgla, etylenu) oraz innych związków lotnych do i na zewnątrz żywności zapobiegając w ten sposób m.in. zmianom oksydacyjnym wrażliwych składników, utracie aromatu, a w przypadku produktów roślinnych — utracie świeżości i jędrności. Opakowania muszą również stanowić fizyczną barierę dla szkodliwej mikroflory a także chronić przed światłem będącym aktywatorem reakcji utleniania niektórych składników żywności, zwłaszcza lipidów.

Jako opakowania do żywności najczęściej stosuje się papier, tekturę, metal, drewno, szkło oraz syntetyczne tworzywa polimerowe. W ostatnich kilkunastu latach dużo uwagi poświęca się wykorzystaniu w produkcji folii do żywności naturalnych polimerów — białek oraz polisacharydów pochodzenia zarówno zwierzęcego, jak i roślinnego. Zaletą opakowań z polimerów naturalnych jest to, że mogą być spożywane wraz z opakowanym produktem. Możliwe jest także użycie tego rodzaju folii do pojedynczych porcji żywności bądź do oddzielenia jej poszczególnych warstw, dzięki czemu ogranicza się migrację wilgoci, substancji zapachowych i lipidów. Dodatkowo, folie z naturalnych polimerów mogą być aktywnym nośnikiem substancji przeciwdrobnoustrojowych, zapachowych, barwników, witamin lub przeciwutleniaczy, polepszając w ten sposób właściwości sensoryczne a nawet uzupełniając wartość odżywczą opakowanego produktu.

Stosowanie folii jadalnych a także powłok powierzchniowych (np. osłonek wędlin) do wybranych produktów żywnościowych ogranicza udział klasycznych opakowań, z których powstają odpady wymagające odzysku lub unieszkodliwienia. Ważnym aspektem ekologicznym jest możliwość wykorzystania w procesie otrzymywania niektórych naturalnych polimerów uciążliwych dla środowiska produktów odpadowych przemysłu spożywczego.

W naszej Katedrze od wielu lat prowadzi się badania nad wykorzystaniem produktów ubocznych powstających podczas przetwarzania surowców pochodzenia morskiego do otrzymywania białek i polisacharydów oraz nad możliwością ich użycia w przemyśle żywnościowym i farmaceutycznym, a także w medycynie. Obecnie prace koncentrują się na chemicznych i enzymatycznych modyfikacjach białek oraz polisacharydów w celu uzyskania m.in. biodegradowalnych materiałów opakowaniowych. W niniejszym dwuczęściowym opracowaniu przedstawiamy przegląd literatury dotyczący właściwości i modyfikacji jadalnych folii i powłok powierzchniowych z naturalnych polimerów stosowanych do opakowań żywności.

WŁAŚCIWOŚCI FOLII WYTWARZANYCH Z NATURALNYCH POLIMERÓW

Folie białkowe otrzymuje się z surowców pochodzenia zarówno zwierzęcego (kolagenu, żelatyny, keratyny, owoalbuminy, kazeiny), jak i roślinnego (zein kukury-

dzy, glutenu pszenicy, białek soi i orzechów ziemnych) [1—3]. Natomiast podstawę folii polisacharydowych stanowią skrobia i niektóre jej pochodne, alginiany, karrageny, chitozan oraz pektyny [4—5].

Folie białkowe, w zależności od źródła pochodzenia, odznaczają się zróżnicowaną wytrzymałością mechaniczną — od 2 do 50 MPa [6—11]. Niektóre spośród nich są tak kruche, że pomiar pewnych istotnych ich właściwości mechanicznych bez dodatku substancji plastyfikującej jest zupełnie niemożliwy [12—14], dodatek zaś plastyfikatora powoduje pogorszenie wytrzymałości mechanicznej. Znane są jednak białkowe folie wykazujące jeszcze stosunkowo dużą wytrzymałość nawet po wprowadzeniu plastyfikatora. Na przykład, wytrzymałość na zerwanie (σ) plastyfikowanych glicerolem folii z żelatyny bydłczej lub wieprzowej wynosi, odpowiednio 15 i 35 MPa [15—16].

Folie polisacharydowe charakteryzują się na ogół lepszą wytrzymałością mechaniczną niż białkowe: ich σ mieści się w przedziale 15 — 70 MPa [17—21]. Wyjątek stanowią tu folie z amylopektyny, w przypadku których σ jest < 6 MPa [22]. Na właściwości mechaniczne polisacharydowych folii chitozanowych wpływa stopień deacetylacji polimeru i rodzaj kwasu, w którym został on rozpuszczony w celu uzyskania folii [23, 24]. Mianowicie, folie z chitozanu rozpuszczonego uprzednio w kwasie mlekowym wykazują umiarkowanie dobre właściwości mechaniczne (σ tych folii wynosi ok. 20 MPa), natomiast folie wytwarzane z roztworu chitozanu w kwasie solnym mają wprawdzie 4-krotnie większą wartość σ , ale ich rozciągliwość jest 5 razy mniejsza [23].

Obydwa rodzaje folii — białkowe oraz polisacharydowe — charakteryzują się z reguły małym wydłużeniem przy zerwaniu, najczęściej wartością $\epsilon < 5\%$ [8, 9, 19, 21, 22, 25—28]. Stosunkowo dużą rozciągliwością (ϵ ok. 20%) wyróżniają się folie uzyskane z roztworu chitozanu w kwasie mlekowym. Również w przypadku niektórych folii kolagenowych i żelatynowych ϵ mieści się, w zależności od pochodzenia białka, w przedziale 7—15% [8, 11, 29]. Właściwości mechaniczne folii skrobiowych także zależą od źródła z którego wyodrębniono polimer [20, 21, 28, 30].

Hydrofilowy charakter folii z naturalnych polimerów powoduje, że ulegają one nadmiernemu rozprowadzeniu w roztworach wodnych o różnym pH [15, 31—34]. Wyjątek pod tym względem wśród folii białkowych stanowią produkty uzyskane z glutenu oraz z zein. Obecność w wymienionych białkach licznych reszt aminokwasów hydrofobowych, takich jak leucyna, prolina i alanina, powoduje, że folie są nierozpuszczalne w wodzie, i stanowią wprawdzie dobrą barierę dla pary wodnej, lecz są bardziej niż pozostałe folie białkowe przepuszczalne dla gazów [3, 35].

Ze względu na hydrofilowy charakter białek i polisacharydów otrzymywane z nich folie to na ogół dobre bariery dla substancji niepolarnych: tlenu, związków zapachowych oraz lipidów [3, 36, 37]. Przepuszczalność

tlenu zależy od rodzaju polimeru oraz wilgotności względnej otoczenia (RH). Folie z białek soi wykazują 200-krotnie mniejszą przepuszczalność tlenu niż folie z celulozy i od ok. 300 do ponad 1000 razy mniejszą niż opakowania syntetyczne [38]. Pogorszenie właściwości barierowych wobec tlenu następuje wraz ze zwiększającą się wartością RH [39, 40].

Obecność grup hydrofilowych w białkach i polisacharydach jest przyczyną znacznej przepuszczalności pary wodnej (Water Vapor Permeability — WVP) wytwarzanych z nich folii. Zwłaszcza w środowisku o dużej wilgotności względnej następuje spęcznienie usieciowanych polimerów spowodowane absorpcją wody. Ułatwia to dyfuzję cząsteczek wody, a przez to znacznie pogarsza właściwości barierowe folii [41]. Ze względu na rozmaite warunki oznaczania WVP , trudno porównywać wyniki uzyskiwane przez różnych autorów. Pomimo jednak rozbieżności danych literaturowych można stwierdzić, iż wartość WVP folii z naturalnych polimerów jest kilkaset razy większa niż folii syntetycznych [11, 42–44].

WPŁYW DODATKU SUBSTANCJI HYDROFOBOWYCH NA PRZEPUSZCZALNOŚĆ PARY WODNEJ FOLII Z NATURALNYCH POLIMERÓW

Wartość WVP folii z naturalnych polimerów ogranicza się na drodze włączania w ich strukturę różnych substancji hydrofobowych. W charakterze składników hydrofobowych folii stosuje się wyższe kwasy i alkohole tłuszczowe, oleje oraz woski. Dodatek do folii z glutenu 20 % wosku karnauba lub alkoholu stearylowego zmniejsza wartość przepuszczalności pary wodnej w stosunku do WVP folii bez tego składnika odpowiednio o ok. 30 i 50 % [41].

Struktura i właściwości barierowe folii zawierających lipidy zależą m.in. od techniki ich formowania. Najbardziej rozpowszechnione techniki to:

— zanurzanie folii hydrofilowych w upłynnionym tłuszczu i uzyskiwanie na niej obustronnej homogenicznej powłoki tłuszczowej [45],

— formowanie i suszenie folii uzyskanej z emulsji błonotwórczej (lipidy rozproszone w wyjściowym hydrokolooidalnym roztworze) [41, 46–48],

— osadzanie na folii hydrofilowej warstwy upłynnionego lub rozpuszczonego w odpowiednim rozpuszczalniku tłuszczu [49, 50].

Właściwości barierowe folii hydrofilowych w stosunku do wody polepszają się wraz ze wzrostem udziału w nich substancji hydrofobowej [46, 51–53]. Stwierdzono, że wartość WVP folii z białek serwatki zawierających 40 % wosku pszczelego jest ok. 4 razy mniejsza niż folii zawierających 20 % wosku [52].

Właściwości folii z udziałem lipidów zależą również od rodzaju obecnych w nich grup funkcyjnych oraz od długości i stopnia nienasycenia łańcuchów kwasów tłuszczowych.

Kester i Fennema [45] porównali rozmaite lipidy i uszeregowali je następująco według zwiększającej się hydrofobowości, zatem i barierowości w stosunku do pary wodnej: kwas stearynowy < tristearynian glicerolu < heksatriakontan < monoacyloglicerole < alkohol stearylowy < wosk pszczeli. Wosk jest najbardziej barierowy ze względu na znaczną hydrofobowość, wynikającą z dużej zawartości długołańcuchowych alkoholi tłuszczowych i alkenów. Mniejsza przepuszczalność pary wodnej alkoholu stearylowego w porównaniu z przepuszczalnością triacylogliceroli lub kwasów tłuszczowych jest przypuszczalnie efektem mniejszego powinowactwa do wody ich grupy hydroksylowej niż grupy karbonylowej bądź karboksylowej [45].

W przypadku lipidów o takim samym charakterze chemicznym, właściwości barierowe zależą od długości łańcucha. McHugh i Krochta [54] stwierdzili, że WVP alkoholi i kwasów tłuszczowych wzrasta wraz z liczbą atomów węgla w łańcuchu w badanym zakresie od 14 do 18 atomów C, ponieważ zwiększa się wówczas udział apolarnego fragmentu cząsteczki. Taką samą zależność stwierdzili Koelsch i Labuza [55] w odniesieniu do folii wytworzonych z mieszanin polisacharydów i lipidów zawierających kwasy tłuszczowe o wzrastającej liczbie atomów węgla w przedziale od 12 do 18. Kwasy tłuszczowe o jeszcze dłuższym łańcuchu pogarszają natomiast właściwości barierowe folii. Wykazano, że WVP folii z udziałem kwasu arachidowego ($C_{20:0}$ gdzie pierwszy indeks oznacza liczbę atomów węgla w łańcuchu a drugi liczbę wiązań podwójnych) lub behenowego ($C_{22:0}$) była odpowiednio 6 i 14 razy większa niż folii zawierających kwas palmitynowy ($C_{16:0}$) bądź stearynowy ($C_{18:0}$) [55]. Według cytowanych autorów [55], dłuższy łańcuch kwasów arachidowego i behenowego może być już wystarczającą zawadą ograniczającą powstawanie barierowej, ciasno upakowanej sieci przestrzennej folii. Folie zawierające kwas stearynowy wykazują bardziej zwartą strukturę, co powoduje, że wydłuża się droga jaką cząsteczka wody musi przebyć pokonując taką barierę. Natomiast, Tanaka i in. [53] nie stwierdzili, w przypadku folii z białek rybich, wpływu długości łańcucha dodanych nasyconych kwasów tłuszczowych ($C_{12:0}$, $C_{16:0}$ i $C_{18:0}$) na przepuszczalność pary wodnej takich materiałów.

Jak już wspomniano, wartość WVP folii lub powłok zależy również od stopnia nienasycenia obecnych w nich kwasów tłuszczowych. Powłoki z samego kwasu stearynowego ($C_{18:0}$) lub palmitynowego ($C_{16:0}$) ograniczały utratę wilgoci pokrytych nimi pomarańczy w większym stopniu niż powłoki z kwasu oleinowego ($C_{18:1}$) [56]. Według autorów, nasycone kwasy tłuszczowe efektywniej od nienasyconych odpowiedników zmniejszają WVP ze względu na mniejszą polarność. Odwrotną natomiast zależność stwierdzono w przypadku folii wytworzonych z emulsji składających się z białek rybich i różnych kwasów tłuszczowych. Przepuszczalność pary wodnej folii zawierających 20 % kwasu

laurynowego (C_{12:0}), palmitynowego (C_{16:0}) lub stearynowego (C_{18:0}) mieściła się w przedziale od ok. 22,2 do 29,6·10⁻² g·mm/(kPa·h·m²), podczas gdy folie z dodatkiem kwasów oleinowego (C_{18:1}), linolowego (C_{18:2}) lub linolenowego (C_{18:3}) charakteryzowały się wartością WVP od ok. 14,8 do 22,2·10⁻² g·mm/(kPa·h·m²), zmniejszając się wraz ze wzrostem stopnia nienasylenia [53].

PODSUMOWANIE

Zastosowanie polisacharydów oraz białek pochodzenia zarówno roślinnego, jak i zwierzęcego do otrzymywania jadalnych folii jest uzasadnione nie tylko możliwością ograniczenia zużycia opakowań z syntetycznych tworzyw polimerowych, ale także faktem, iż do pozyskiwania niektórych naturalnych polimerów można wykorzystywać produkty uboczne lub produkty odpadowe powstające podczas przetwarzania surowców żywnościowych. Materiały z polimerów naturalnych są dobrą barierą dla tlenu i ditlenku węgla, jednakże z reguły cechuje je nadmierna rozpuszczalność w środowisku wodnym oraz przepuszczalność pary wodnej, a także zbyt mała rozciągliwość. Z tego względu folie z takich polimerów powinny być modyfikowane.

LITERATURA

- [1] Sobral P. J. A., Menegalli F. C., Hubinger M. D., Roques M. A.: *Food Hydrocol.* 2001, **15**, 423. [2] Tendaj M., Tendaj B.: *Przem. Spoż.* 2001, **55**, nr 7, 20. [3] Krochta J. M.: „Protein-based films and coatings”, CRC Press LLC Boca Raton 2002, str. 1—32. [4] Buttler B. L., Vergano P. J., Testin R. F., Bunn J. M., Wiles J. L.: *J. Food Sci.* 1996, **61**, 953. [5] Gennadios A., Hanna M. A., Kurth L. B.: *Lebensm.-Wiss. u.-Technol.* 1997, **30**, 337. [6] Weber C. J.: „Biobased packaging materials for the food industry. Status and perspectives.”, A European Concerted Action Project, Dept of Dairy and Food Science, Royal Veterinary and Agricultural University Copenhagen 2000, str. 13—44. [7] Sheu M. T., Huang J. C., Yeh G. C., Ho H. O.: *Biomaterials* 2001, **22**, 1713. [8] Yamauchi K., Takeuchi N., Kurimoto A., Tanabe T.: *Biomaterials* 2001, **22**, 855. [9] Kim S., Sessa D. J., Lawton J. W.: *Ind. Crop. Prod.* 2004, **20**, 291. [10] Moore G. R. P., Martelli S. M., Gandolfo C., Sobral P. J., Laurindo J. B.: *Food Hydrocoll* 2006, **20**, 975. [11] Jongjareonrak A., Benjakul S., Visessanguan W., Prodpran T., Tanaka M.: *Food Hydrocol.* 2006, **20**, 492. [12] Jangchud A., Chinnan M. S.: *Lebensm.-Wiss. u.-Technol.* 1999, **32**, 89. [13] Yang L., Paulson A. T.: *Food Res. Int.* 2000, **33**, 563. [14] Sothornvit R., Krochta J. M.: *J. Food Eng.* 2001, **50**, 149. [15] Carvalho R. A., Grosso C. R. F.: *Food Hydrocol.* 2004, **18**, 717. [16] Chambi H., Grosso C.: *Food Res. Int.* 2006, **39**, 458. [17] Park H. J., Weller C. L., Vergano P. J., Testin R. F.: *J. Food Sci.* 1993, **58**, 1361. [18] Singh D. K., Ray A. R.: *Carbohydr. Polym.* 1998, **36**, 251. [19] Psomiadou E., Arvanitoyannis I., Yamamoto N.: *Carbohydr. Polym.* 1996, **31**, 193. [20] Mali S., Sakanaka L. S., Yamashita F., Grossmann M. V. E.: *Carbohydr. Polym.* 2005, **60**, 283. [21] Chang Y. P., Karim A. A., Seow C. C.: *Food Hydrocol.* 2006, **20**, 1. [22] Lourdin D., Valle G. D., Colonna P.: *Carbohydr. Polym.* 1995, **27**, 261. [23] Begin A., Van Calsteren M.: *Int. J. Biol. Macromol.* 1999, **26**, 63. [24] Khan T. A., Peh K. K., Chang H. S.: *J. Pharm. Pharmaceut. Sci.* 2000, **3**, 303. [25] Cuq B., Gontard N., Cuq J. L., Guilbert S.: *J. Agric. Food Chem.* 1997, **45**, 622. [26] Pérez-Gago M. B., Nadaud P., Krochta J. M.: *J. Food Sci.* 1999, **64**, 1034. [27] García M. A., Pinotti A., Martino M. N., Zaritzky N. E.: *Carbohydr. Polym.* 2004, **56**, 339. [28] Mali S., Grossmann M. V. E., Garsia M. A., Martino M. N., Zaritzky N. E.: *J. Food Eng.* 2006, **75**, 453. [29] Angele P., Abke J., Kujat R., Faltermeier H., Schumann D., Nerlich M., Kinner B., Englert C., Ruszczak Z., Mehrl R., Mueller R.: *Biomaterials* 2004, **25**, 2831. [30] Parra D. F., Tadini C. C., Ponce P., Lugao A. B.: *Carbohydr. Polym.* 2004, **58**, 474. [31] Motoki M., Aso H., Seguro K., Nio N.: *Agric. Biol. Chem.* 1987, **51**, 993. [32] Yildirim M., Hettiarachchy N. S.: *J. Food Sci.* 1998, **63**, 248. [33] Piotrowska B., Kołodziejaska I., Januszewska-Jóźwiak K., Wojtasz-Pająk A.: „Advances in chitin science”, Institute of Plant Protection Poznań 2005, str. 71. [34] Kołodziejaska I., Piotrowska B., Bulge M., Tylingo R.: *Carbohydr. Polym.* 2006, **65**, 404. [35] Miller K. S., Krochta J. M.: *Trends Food Sci. Technol.* 1997, **8**, 228. [36] Gennadios A., Weller C. L.: *Food Technol.* 1990, **44**, 63. [37] Park J., Chinnan M. S.: *J. Food Eng.* 1995, **25**, 497. [38] Sothornvit R., Krochta J. M.: *J. Agric. Food Chem.* 2000, **48**, 6298. [39] Lieberman E. R., Gilbert S. G.: *J. Polym. Sci.* 1973, **41**, 33. [40] Forssell P., Lahtinen R., Lahelin M., Myllärinen P.: *Carbohydr. Polym.* 2002, **47**, 125. [41] Gontard N., Guilbert S., Cuq J. L.: *J. Food Sci.* 1993, **58**, 206. [42] Rindlav-Westling A., Stading M., Hermansson A. M., Gatenholm P.: *Carbohydr. Polym.* 1998, **36**, 217. [43] Krochta J. M., De Mulder-Johnston C.: *Food Technol.* 1997, **51**, nr 10, 61. [44] Turhan K. N., Ahabaz F.: *J. Food Eng.* 2004, **61**, 459. [45] Kester J. J., Fennema O. R.: *J. Food Sci.* 1989, **54**, 1390. [46] Sapru V., Labuza T. P.: *J. Food Process. Preserv.* 1994, **18**, 359. [47] Sherwin C. P., Smith D. E., Fulcher R. G.: *J. Agric. Food Chem.* 1998, **46**, 4534. [48] Perez-Gago M. B., Krochta J. M.: *J. Food Sci.* 1999, **64**, 695. [49] Kamper S. L., Fennema O.: *J. Food Sci.* 1984, **49**, 1478. [50] Weller C. L., Gennadios A., Saraiva R. A.: *Lebensm.-Wiss. u.-Technol.* 1998, **31**, 279. [51] Ayranci E., Tunc S.: *Z Lebensm Unters Forsch A* 1997, **205**, 470. [52] Shellhammer T. H., Krochta J. M.: *J. Food Sci.* 1997, **62**, 390. [53] Tanaka M., Ishizaki Sh., Suzuki T., Takai R.: *J. Tokyo Univ. Fish.* 2001, **87**, 31. [54] Mchugh T. H., Krochta J. M.: *Food Technol.* 1994, **48**, 97. [55] Koelsch C. M., Labuza T. B.: *Lebensm.-Wiss. u.-Technol.* 1992, **25**, 404. [56] Hagenmaier R. D., Baker R. A.: *Agric. Food Chem.* 1997, **45**, 349.

Otrzymano 2 VII 2007 r.