

УДК 621.798.18:664.22]:664.38

ВЛИЯНИЕ ЖЕЛАТИНА НА СВОЙСТВА СЪЕДОБНЫХ ПЛЕНОК И ПОКРЫТИЙ ИЗ КАРТОФЕЛЬНОГО КРАХМАЛА

О.С. ШУЛЬГА⁺, О.А. ПЕТРУША

Национальный университет пищевых технологий, ул. Владимирская, 68, 01033 г. Киев, Украина.

В статье представлены результаты изучения влияния желатина на свойства съедобных пленок и покрытий из картофельного крахмала. Установлено, что увеличение концентрации желатина с 10 до 20% в составе пленки приводит к увеличению вязкости формовочного раствора и толщины покрытия на поверхности кондитерских изделий, а также к повышению температуры застывания формовочного раствора (с 23,5 до 25,5 °С) и прочности пленки (с 6,68 до 14,11 МПа). На показатель удлинения этого показателя — 0,44–0,78%. Ретроградация крахмала в течение срока хранения существенно замедляется с увеличением концентрации желатина. Показатель «активность воды» находится в пределах 0,405–0,500, что позволяет отнести исследуемые съедобные пленки и покрытия к продуктам длительного хранения.

Ключевые слова: желатин, крахмал, съедобная пленка и покрытие, прочность, удлинение, вязкость, паропроницаемость, рентгенограмма, активность воды.

Введение

В последние годы большое внимание сосредоточено на исследованиях, направленных на замену нефти экономически эффективными товарными пластмассами, которые были бы конкурентоспособными, содержащие биологически деструктивные материалы с необходимыми механическими свойствами. Биополимеры считаются наиболее перспективными материалами для этой цели. Однако они, как правило, имеют слабые механические свойства, что может ограничивать их потенциал для применения. Для того, чтобы преодолеть эту проблему, добавляются пластификаторы [1].

С целью ограничения использования упаковочных материалов из синтетического сырья, которое отрицательно влияет на экологическую ситуацию, целесообразным является разработка пленочных материалов с доступного и возобновляемого сырья [2–4], например, крахмала [5], пектина [6], клетчатки [7], желатина [8, 9] и т.п. [10]. Однако пленки и покрытия на основе указанного сырья имеют ряд недостатков: меньшую механическую прочность, худшие барьерные свойства. Однако каждый природный полимер придает изделиям своих свойств, поэтому можно предполагать, что комбинирование состава пленки или покрытия из различных природных полимеров позволит улучшить свойства упаковочных

материалов на основе природных полимеров.

На сегодня уже известны различные комбинации биополимеров для съедобных пленок и покрытий, например, сочетание высокоамилозного и амилопектинового крахмалов с желатином [11], крахмала маниоки (нативного и модифицированного) с желатином в разных пропорциях с глицерином или сорбитом, как пластификаторами [12], хитозана и желатина [13], гидроксипропилового крахмала и желатина [14], крахмала и желатина с добавлением нанокристаллов целлюлозы [15], рыбного желатина с катехин-лизоцимом с целью придания антимикробных свойств упаковке [16], сагового крахмала и рыбного желатина с пластификаторами глицерином или сорбитом [17].

Приведенные составы пленок и покрытий получают путем литья, однако для них также можно применять и способ экструзии [18].

Учитывая опыт мировых ученых, считаем целесообразным предложить комбинацию следующих пленкообразователей — картофельный крахмал и желатин из-за их относительно низкой стоимости по сравнению с другими пленкообразователями, доступностью и свойств образованных пленок или покрытий на их основе. Крахмал образует более хрупкие по сравнению с желатином пленки и покрытия,

⁺ Автор, с которым следует вести переписку. E-mail: shulgaos@ukr.net

в то время как желатин образует более прочные пленки или покрытия, однако к нему следует добавлять крахмал с целью облегчения разжевывания.

Цель работы — определение влияния выбранных концентраций желатина на свойства съедобной пленки и покрытия как в процессе производства (температуру застывания и вязкость формовочного раствора, толщину покрытия на поверхности изделий), готовой пленки (прочность, удлинение, паропроницаемость, активность воды), так и в течении определенного срока хранения (изменения кристаллической фазы крахмала).

Материалы и методы

Образцы пленки и покрытия для исследования были изготовлены из картофельного крахмала — 5%, желатина — 10, 15 или 20%, карбамида (E 927b) — 3%, льняного масла — 5%, воды — остальное. Общее количество полимеров составляло 15–25%. Пленку готовили следующим образом: пленкообразователи крахмал и желатин смешивали в сухом виде, добавляли воду и нагревали до растворения желатина и клейстеризации крахмала, далее добавляли пластификатор — карбамид. Раствор охлаждали до 40 °С и добавляли льняное масло взбивая до образования однородной массы. Образовавшуюся эмульсию выливали на тефлоновую поверхность и выдерживали (10–12 ч) до полного высыхания. На изделия (кондитерские, хлебобулочные и т.д.) формовочный раствор наносят путем глазирования, используя соответствующее оборудование.

Вязкость формовочного раствора измеряли в соответствии с ГОСТ 1929-87 [19].

Температуру застывания формовочного раствора определяли в соответствии с ГОСТ 8285-91 [20].

Физико-механические свойства определяли на универсальной испытательной машине TIRAtest-2151 в соответствии с ГОСТ 14359-69 [21] и ГОСТ 14236-81 [22].

Толщину покрытия на изделиях измеряли пу-

тем сканирования изделий в разрезе с последующей обработкой с помощью *ImageJ* — программа с открытым исходным кодом для анализа и обработки изображений, написанная на языке *Java* сотрудниками *National Institutes of Health* распространяется без лицензионных ограничений как общественное достояние.

Паропроницаемость пленок проверяли в соответствии с ГОСТ 7730-89 [23].

Рентгенофазовый анализ проводили на приборе ДРОН-3М в излучении $\text{CuK}\alpha$ с Ni фильтром; $U = 35 \text{ kV}$, $I = 20 \text{ mA}$; угол перемещения счетчика $\Delta 2\theta = 0,04$; время отсчета интенсивности 3 с. Степень кристалличности рассчитывали по методу Мэтьюза [24].

Активность воды определяли на приборе *HygroLab*.

Результаты и их обсуждение

Желатин представляет собой водорастворимый полимер, который будет влиять на вязкость формовочного раствора. Результаты исследования приведены на графике рис. 1.

График показывает, что при увеличении доли желатина в составе пленки, приводит к увеличению вязкости формовочного раствора. Приведенную закономерность необходимо учитывать при подборе оборудования для нанесения съедобного покрытия на изделия.

Известно, что вязкость зависит от температуры и при большей вязкости раствор будет более густым при более высоких температурах, поэтому целесообразным является установление температуры застывания данных формовочных растворов. Также можно ожидать, что большая вязкость предопределяет более толстый слой нанесения на поверхности изделий, поэтому целесообразным является определение влияния содержания желатина на толщину съедобного покрытия на изделиях.

Температура застывания формовочного рас-

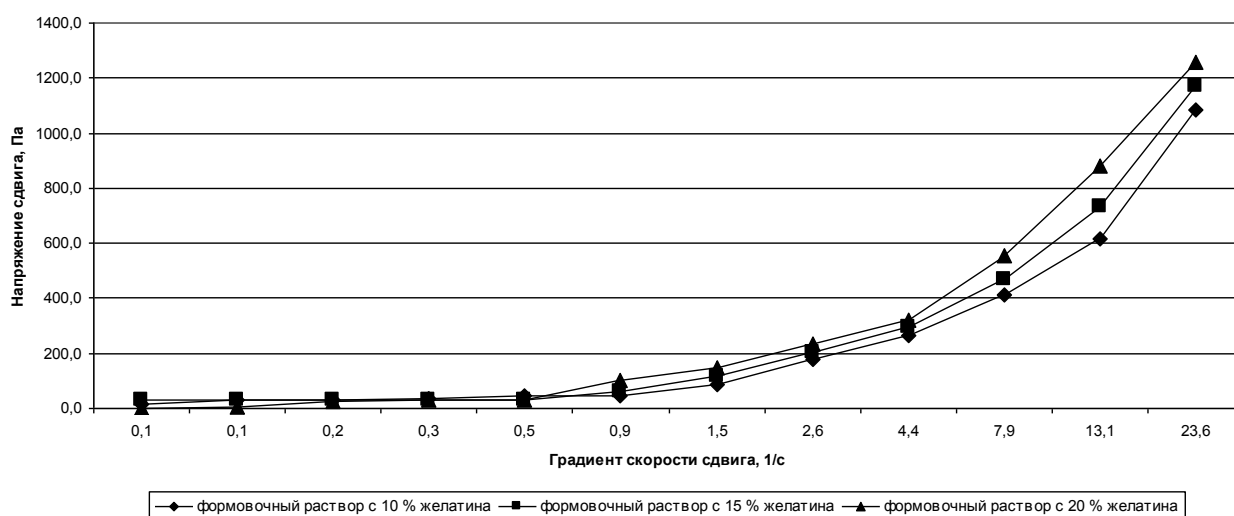


Рисунок 1 — Кривые течения формовочных растворов с различным содержанием желатина

твора является важной технологической характеристикой съедобного покрытия, поскольку определяет условия, при которых необходимо наносить его на поверхность изделий. Желатин способен после нагревания вновь переходить в жидкое состояние, однако формовочный раствор является эмульсией, а эмульсии при нагревании способны к расслаиванию, поэтому во избежание этого, следует работать с формовочным раствором в диапазоне температур, избегая его застывания.

Согласно методики приведенной в [20] была установлена температура застывания формовочных растворов. Результаты приведены в табл. 1.

Таблица 1 — Температура застывания формовочного раствора с различным содержанием желатина

Содержание желатина в формовочном растворе, %	Температура застывания формовочного раствора, °С
10	23,5±0,1
15	25,0±0,1
20	25,5±0,1

Результаты (табл. 1) показывают, что при увеличении концентрации желатина в составе пленки или покрытия, температура застывания повышается, что является закономерным, поскольку известно, что желатин образует студень при понижении температуры, и поэтому, чем желатина в составе пленки больше, тем температура застывания формовочного раствора выше. Итак, температурный диапазон при работе с формовочным раствором должен быть не ниже 26–28 °С в зависимости от концентрации желатина в составе пленки или покрытия. Для поддержки указанной температуры целесообразно применять temperирующие оборудования, как, например, для temperирования шоко-

ладной массы, а с целью быстрой фиксации съедобного покрытия после нанесения целесообразно перемещение изделий в охлаждающий транспортер. Нанесение съедобного покрытия не потребует разработку специального оборудования, а, следовательно, не потребует дополнительных капиталовложений.

Съедобные покрытия при эксплуатации не будут испытывать деформацию на удлинение, поскольку плотно прилегают к поверхности изделий. Поскольку съедобное покрытие относится к первичному упаковочному материалу, необходимо определить традиционные показатели упаковочных материалов — физико-механические, в частности, прочность и удлинение.

Результаты исследования приведены на рис. 2.

Результаты диаграммы (см. рис. 2) показывают, что наличие желатина в составе пленки увеличивает показатель прочности с 6,68 МПа при содержании желатина 10% до 14,11 МПа — при 20% желатина. Удлинение предложенных пленок имеет крайне низкое значение и наличие желатина существенно на этот показатель не влияет.

Толщину съедобного покрытия измеряли на кондитерских изделиях, срок хранения которых ограничивается десорбционными процессами и для которых следует применять съедобное покрытие: пряничные изделия, помадные конфеты и мармеладные изделия. Приведенные продукты имеют разную степень шероховатости поверхности. Кроме того, как было показано на рис. 1, что при разном содержании желатина в составе пленки вязкость формовочного раствора тоже разная. Нашей целью было установить влияние разного количества желатина, на толщину покрытия нанесенного на изделия. Результаты исследования приведены в табл. 2.

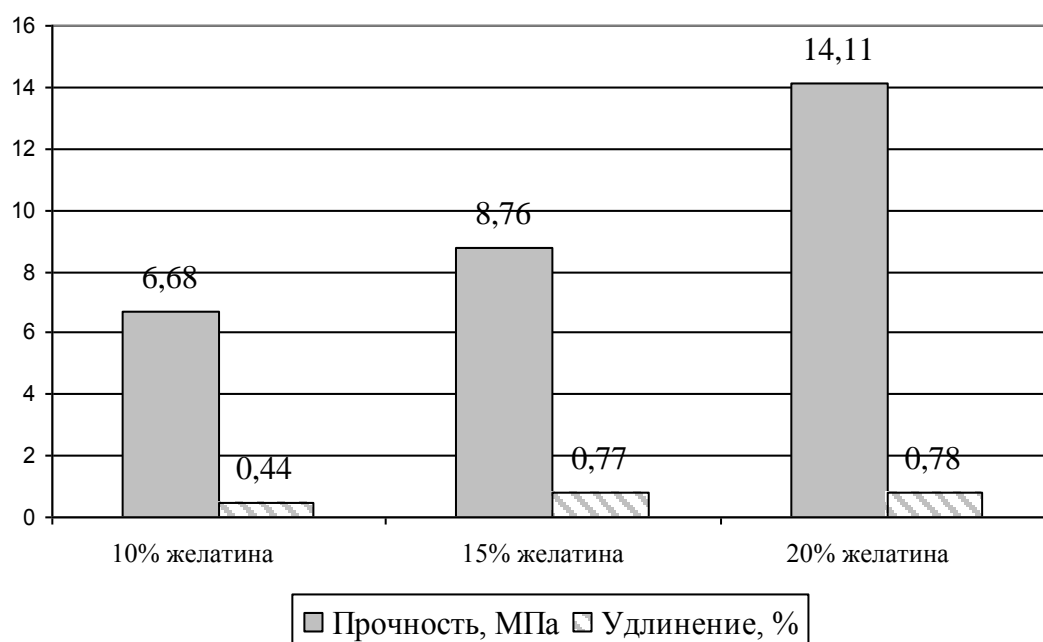


Рисунок 2 — Значение физико-механических показателей исследуемых съедобных пленок

Таблица 2 — Влияние содержания желатина в составе съедобного покрытия на его толщину на изделиях

Изделие	Содержание желатина в составе покрытия, %		
	10	15	20
Толщина покрытия на изделии, мм			
Пряничное	0,078±0,004	0,085±0,005	0,092±0,005
Помадная конфета	0,088±0,005	0,096±0,050	0,128±0,070
Мармеладное	0,056±0,003	0,061±0,003	0,083±0,004

Результаты табл. 2 показывают, что увеличение содержания желатина в составе покрытия приводит к незначительному увеличению толщины покрытия на изделии, что является вполне закономерным, поскольку вязкость формовочного раствора с большим содержанием желатина больше (см. рис. 1). Кроме того, на толщину нанесенного покрытия влияет состояние поверхности кондитерских изделий: мармеладные имеют наиболее плотную и гладкую поверхность, поэтому адгезия между поверхностью изделия и нанесенным покрытием будет маленькой и, как следствие, на поверхности мармеладных изделий образуются более тонкое покрытие. Более тонкое покрытие на поверхности пряничных изделий обуславливается частичным поглощением корочкой изделия формовочного раствора до момента образования покрытия на поверхности изделий.

Одной из важных потребительских характеристик съедобной пленки или покрытия является их способность задерживать влагу, а, следовательно, низкая паропроницаемость. Именно от этого свойства будет зависеть целесообразность применения их для пищевых изделий срок хранения, которых ограничивается десорбционными процессами. Напомним, что паропроницаемость (*water vapour permeability*) — это произведение относительной паропроницаемости и толщины образца; паропроницаемость однородного изделия характеризует свойство материала и определяется как количество пара, проходящего в единицу времени через единицу площади образца при разности давления пара на лицевых гранях и толщине образца, равных единице.

Учитывая, что желатин увеличивает вязкость системы (см. рис. 1) и повышает прочность (см. рис. 2) необходимо установить, каким образом увеличение содержания желатина влияет на паропроницаемость съедобной пленки. Результаты исследования приведены на рис. 3.

Согласно полученных экспериментальных данных увеличение содержания желатина в составе пленки способствует уменьшению показателя паропроницаемости с 5,54 до 3,88 мг/(м·ч·кПа), что можно объяснить образованием более плотной структуры пленки за счет большей вязкости формовочного раствора (см. рис. 1).

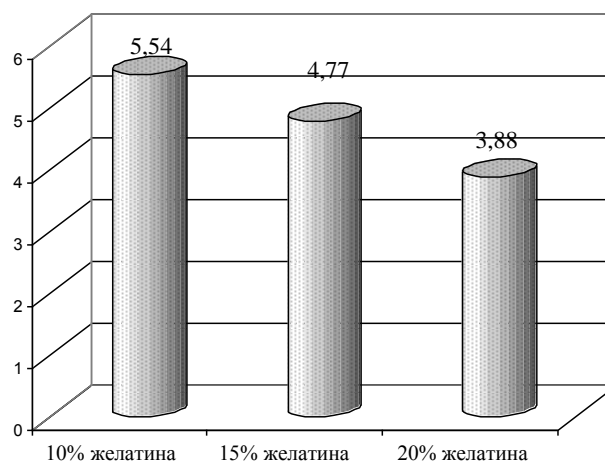


Рисунок 3 — Изменение показателя паропроницаемости в зависимости от содержания желатина в составе пленки

Известно [25], что крахмал в течение срока хранения способен восстанавливать свою первоначальную кристаллическую структуру. Ретроградация в зависимости от условий происходит быстрее или медленнее. Исследуемые пленки и покрытия рекомендуется применять для хлебобулочных и кондитерских изделий. Хлебобулочные изделия имеют непродолжительный срок хранения (12–72 ч), кондитерские изделия, срок хранения которых ограничивается десорбционными процессами (помадные конфеты, пряничные изделия, мармеладные изделия и т.п.), имеют в среднем срок хранения 4 мес, поэтому изменение степени кристалличности пленок исследовали в течение этого срока хранения.

Полученные дифрактограммы представлены на рис. 4.

Из табл. 3 видно, что в пленке с меньшим содержанием желатина (10%) интенсивность дифрактометрических рефлексов увеличивается в течение срока хранения и, как следствие, степень кристалличности увеличивается с 5 до 9%.

В пленке с большим содержанием желатина (15%) увеличение кристалличности происходит менее интенсивно и к концу срока хранения количество кристаллической фазы составляет лишь 7%.

Пленка с наибольшим содержанием желатина (20%) имеет наиболее аморфную структуру и, как следствие, степень кристалличности составляет лишь 3%, причем в течение срока хранения увеличение кристаллической фазы происходит в незначительном количестве и в конце хранения количество кристаллической фазы составляет 4%.

В пленке без добавления желатина увеличение кристалличности происходит наиболее интенсивно и к концу срока хранения количество кристаллической фазы составляет 13%.

Приведенная закономерность согласуется с литературными данными [25], что увеличение белковой составляющей в составе хлебобулочных изделий способствует уменьшению процесса ретроградации крахмала и, как следствие, сохранение свежести хлебобулочных изделий. Кроме того, при

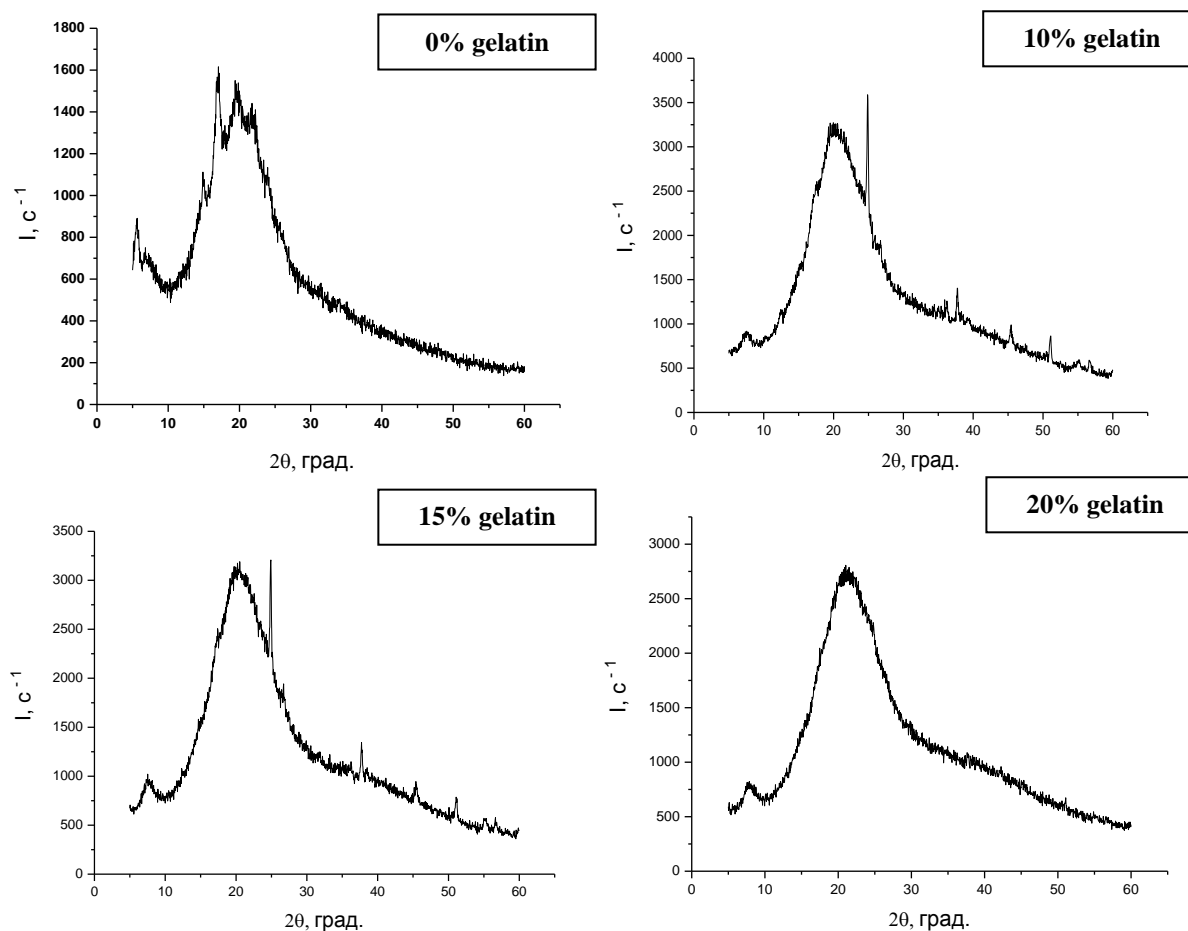


Рисунок 4 — Рентгенограммы съедобных пленок с разным содержанием желатина после 4-х месяцев хранения

Таблица 3 — Результаты анализа дифрактограмм съедобных пленок

Содержание желатина в составе пленки, %	Срок хранения, мес.							
	1		2		3		4	
	2 θ , град.	Интенсивность, с ⁻¹	2 θ , град.	Интенсивность, с ⁻¹	2 θ , град.	Интенсивность, с ⁻¹	2 θ , град.	Интенсивность, с ⁻¹
10	7,49	920,44	7,65	1194,11	7,65	951,21	7,49	916,66
	20,64	295,51	20,31	3610,1	20,64	3170,73	20,4	3276,86
	—	—	24,97	2749,23	24,47	2682,91	25,16	3610,10
	—	—	37,96	11,94,11	38,16	1170,72	36,63	1221,88
	—	—	45,62	916,41	45,78	829,26	38,16	1388,50
	—	—	51,61	722,02	51,61	658,53	45,78	985,83
	—	—	—	—	55,61	560,97	51,61	860,87
	—	—	—	—	57,24	512,19	—	—
Степень кристалличности, %	5		7		8		9	
15	7,32	1020,83	24,37	2693,65	7,15	916,58	76,59	999,99
	19,98	2666,84	38,29	1221,88	20,48	2770,83	20,14	3243,87
	—	—	51,61	749,79	25,14	2395,45	25,14	3170,70
	—	—	—	—	38,13	999,84	38,13	1341,45
	—	—	—	—	45,78	729,05	45,95	926,82
	—	—	—	—	51,61	604,07	51,61	780,48
Степень кристалличности, %	4		5		6		7	
20	7,99	848,7	7,82	1124,68	7,82	977,68	7,82	811,03
	20,31	2451,8	—	—	—	—	20,97	2755,28
Степень кристалличности, %	3		3		3		4	

изготовлении пленок или покрытий желатин нагревают в водной среде, после нанесения на поверхность желатин в составе пленки или покрытия превращается в гель. Известно [26], что вода в геле содержится не только за счет гидратации групп COO^- и NH_3^+ , поскольку они способны связать только 30–60%. Связывание воды в геле желатина обусловлено образованием решеток нитевидных полимерных макромолекул неправильного строения, которые заполняют все свободное пространство. Во многих отношениях эта связанная неподвижная вода ведет себя как свободная [26], и, как следствие, может поглощаться крахмалом, что и замедляет его ретроградацию.

Подтверждением приведенного утверждения является исследование активности воды предложенных съедобных покрытий. Напомним, что активность воды соответствует относительной влажности, выраженной в долях 0...1, которая достигается в равновесных условиях в герметично закрытом контейнере с помещенным в него гигроскопичным продуктом. Результаты исследования приведены на рис. 5.

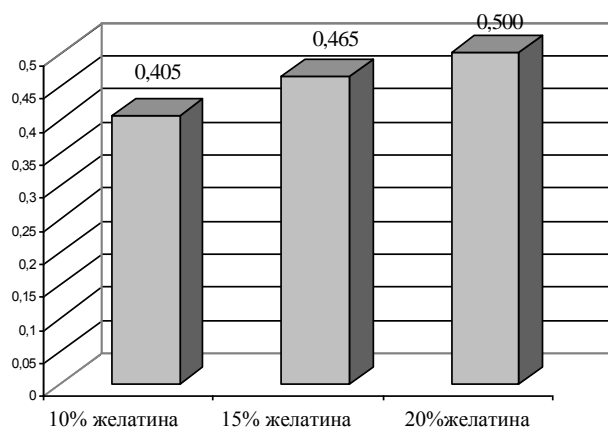


Рисунок 5 — Показатель «активность воды» в зависимости от содержания желатина в составе пленки

Из рис. 5 видно, что значение показателя активности воды больше для пленки с большим содержанием желатина, что, во-первых, согласуется с приведенными выше литературными данными [26], а во-вторых, и влияет на степень ретроградации крахмала в пленке в течение срока хранения. Приведенные значения активности воды пленок относят их к продуктам с низкой влажностью [27], а, следовательно, длительного хранения, поэтому ассортимент продуктов, для которых целесообразно применять предложенные съедобные пленки и покрытия может быть расширен за счет продуктов более длительного срока хранения.

Выводы

Установлено, что желатин влияет на исследованные свойства съедобных пленок и покрытий, изготовленных на картофельном крахмале. Увеличение концентрации желатина в составе покрытия

приводит к увеличению вязкости формовочного раствора и, как следствие, толщины покрытия на поверхности изделий. Большая концентрация желатина приводит к повышению температуры застывания формовочного раствора (с 23,5 до 25,5 °C), а также увеличение прочности пленки (с 6,68 до 14,11 МПа). Показатель удлинения пленок предложенного состава имеет очень низкие значения (0,44–0,78%) и желатин практически не оказывает влияния на этот показатель. Увеличение содержания желатина в составе пленки приводит к прекращению ретроградации крахмала в течение срока хранения, что доказано с помощью рентгеноструктурного анализа. Согласно установленному показателю «активность воды» (0,405–0,500) пленки относятся к продуктам длительного хранения, и большее значение имеют пленки с большим содержанием желатина.

Литература

1. Vieira M. G. A., M. A. da Silva, L. O. dos Santos, M. M & Bepu Natural-based plasticizers and biopolymer films: a review // *European Polymer Journal*. – 2011. – Vol. 47. – № 3. – P. 254–263.
2. Nayak P. L. Biodegradable polymers: opportunities and challenges // *Journal of Macromolecular Science, Part C*. – 1999. – Vol. 3. – № 3. – P. 481–505.
3. Shit S. C., Shah P. M. Edible polymers: challenges and opportunities // *Journal of Polymers*. – 2014. – Vol. 2014. – 13 p.
4. Савицкая Т. А. Съедобные полимерные пленки и покрытия: история вопроса и современное состояние (обзор) // *Полимерные материалы и технологии*. – 2016. – Т. 2. – № 2. – С. 6–36.
5. Kramer M. E. Structure and function of starch-based edible films and coatings. *Edible films and coatings for food applications* – New York: Springer, 2009. – P. 113–134.
6. Chambi H. N. M., Grosso C. R. F. Mechanical and water vapor permeability properties of biodegradable films based on methylcellulose, glucomannan, pectin and gelatin // *Food Science and Technology (Campinas)*. – 2011. – Vol. 31. – № 3. – P. 739–746.
7. Khan A., Huq T., Khan R.A., Riedl B., Lacroix M. Nanocellulose-based composites and bioactive agents for food packaging // *Critical reviews in food science and nutrition*. – 2014. – Т. 54. – № 2. – С. 163–174.
8. Hanani Z. A. N., Roos Y. H., Kerry J. P. Use and application of gelatin as potential biodegradable packaging materials for food products // *International journal of biological macromolecules*. – 2014. – Vol. 71. – P. 94–102.
9. Hanani Z. A. N., McNamara J., Roos Y. H., Kerry J. P. Effect of plasticizer content on the functional properties of extruded gelatin-based composite films // *Food Hydrocolloids*. – 2013. – Vol. 31. – № 2. – P. 264–269.
10. Yu L., Dean K., Li L. Polymer blends and composites from renewable resources // *Progress in polymer science*. – 2006. – Vol. 31. – № 6. – P. 576–602.
11. Soliman E. A., Furuta M. Influence of phase behavior and miscibility on mechanical, thermal and micro-structure of soluble starch-gelatin thermoplastic biodegradable blend films // *Food and Nutrition Sciences*. – 2014. – Vol. 5. – № 11. – P. 1040.
12. Fakhoury F. M., Martelli S. M., Bertan L. C., Yamashita F., Mei L. H. I., Queiroz F. P. C. Edible films made from blends of manioc starch and gelatin–Influence of different types of plasticizer and different levels of macromolecules on their properties // *LWT-Food Science and Technology*. – 2012. – Vol. 49. – № 1. – P. 149–154.
13. Arvanitoyannis I. S., Nakayama A., Aiba S. Chitosan and gelatin based edible films: state diagrams, mechanical and permeation properties // *Carbohydrate polymers*. – 1998. – Vol. 37. – № 4. – P. 371–382.
14. Arvanitoyannis I., Nakayama A., Aiba S. Edible films made

- from hydroxypropyl starch and gelatin and plasticized by polyols and water // Carbohydrate Polymers. – 1998. – Vol. 36. – № 2–3. – P. 105–119.
15. Alves J. S., Dos Reis E. G. T., Menezes F. V. Effect of cellulose nanocrystals and gelatin in corn starch plasticized films // Carbohydrate polymers. – 2015. – T. 115. – С. 215–222.
 16. Rawdkuen S., Suthiluk P., Kamhangwong D., Benjakul S. Mechanical, physico-chemical, and antimicrobial properties of gelatin-based film incorporated with catechin-lysozyme // Chemistry Central Journal. – 2012. – Vol. 6. – №. 1. – P. 131.
 17. Al-Hassan, A. A., Norziah M. H. Starch–gelatin edible films: Water vapor permeability and mechanical properties as affected by plasticizers // Food Hydrocolloids. – 2012. – Vol. 26. – №. 1. – P. 108–117.
 18. Hanani Z. A. N., J. McNamara Y. H. Roos, J. P. Kerry Effect of plasticizer content on the functional properties of extruded gelatin-based composite films // Food Hydrocolloids. – 2013. – Vol. 31. – №. 2. – P. 264–269.
 19. ГОСТ 1929-87. Методы определения динамической вязкости на ротационном вискозиметре.
 20. ГОСТ 8285-91. Жиры животные топленые. Правила приемки и методы испытания.
 21. ГОСТ 14359-69 Пластмассы. Методы механических испытаний. Общие требования.
 22. ГОСТ 14236-81. Пленки полимерные. Метод испытания на растяжение.
 23. ГОСТ 7730-89. Пленка целлюлозная. Технические условия.
 24. Липатов Ю. С., Шилов В. В., Гомза Ю. П., Кругляк Н. Е. Рентгенографические методы изучения полимерных систем – К.: Наукова думка. – 1982. – 296 с.
 25. Дробот В.И. Технологія хлібопекарського виробництва – К.: Логос, 2002. – 365 с.
 26. Неницеску К.Д. Органическая химия; [пер. с румын. Л. Бырлэдяна]. – М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1963. – Т. 2. – 1047 с.
 27. Цуканов М. Ф., Черноморец А. Б. Технологические аспекты показателя «активность воды» и его роль в обеспечении качества продукции общественного питания // Технико-технологические проблемы сервиса. – 2010. – №. 11. – С. 58–63.

O. S. Shulga, O. A. Petrussha

Influence of gelatin on the properties of edible films and coatings on the basis of potato starch

The article presents the results of studying the effect of gelatin on the properties of edible films and coatings based on potato starch. It has been established that an increase in the concentration of gelatin from 10 to 20% in the composition of the film results in an increase in the dynamic viscosity of the forming solution and the thickness of the coating on the surface of the confectionery products, as well as to the increase of the freezing point of the forming solution (from 23.5 to 25.5 °C) and strength films (from 6.68 to 14.11 MPa). The increase in the concentration of gelatin does not affect the elongation, and the films of the test composition have a low value of this index — 0.44–0.78%. Retrograde of starch during the storage period significantly slows down with increasing gelatin concentration. The indicator of "water activity" is within the range of 0.405–0.500, which makes it possible to classify investigated films and coatings for long-term storage products.

Keywords: gelatin, starch, viscosity, edible films and coatings, strength, elongation, vapor permeability, X-ray phase analysis, water activity

Поступила в редакцию 30.08.2017

© О. С. Шульга, О. А. Петруша, 2017