

SCHARDINGER DEXTRINS AS RAW MATERIALS FOR EDIBLE FILMS AND COATINGS

O. Shulga, A. Chorna

National University of Food Technologies

Key words:

Cyclodextrins
Edible film and coating
Strength
Elongation
Vapor permeability

Article history:

Received 16.09.2017
Received in revised form
03.10.2017
Accepted 27.10.2017

Corresponding author:

O. Shulga
E-mail:
npnuht@ukr.net

ABSTRACT

The article presents experimental results of the study of Schardinger dextrins as raw materials for edible films and coatings. The object of the study was Schardinger dextrins (cyclodextrin). Schardinger dextrin is compatible with starch as a film-forming agent by origin and structure, soluble in water as a solvent for the production of edible films and coatings. It has been established that cyclodextrins play the role of plasticizers based on the results of the study of strength, elongation and vapor permeability. Thus, the strength index decreases from 10.2 MPa to 9.1 MPa, while the elongation increases by 38% to 54%. As the intermolecular force decreases and the film structure is softened, the chain mobility and intermolecular distance increase. Taking into account the abovementioned changes in the structure of the film due to the use of cyclodextrins, the vapor permeability index increases from 15.2% to 18.3%. Consequently, Schardinger dextrins should be used in the production of edible films and coatings as a plasticizer.

DOI: 10.24263/2225-2924-2017-23-5-2-17

ДЕКСТРИНИ ШАРДИНГЕРА ЯК СИРОВИНА ДЛЯ ЇСТІВНИХ ПЛІВОК І ПОКРИТТІВ

О.С. Шульга, А.І. Чорна

Національний університет харчових технологій

У статті представлено експериментальні результати дослідження декстринів Шардингера як сировини для їстівних плівок і покриттів. Об'єктом дослідження були декстрини Шардингера (циклодекстрини). Їстівні плівки з використанням і без використання циклодекстринів було досліджено за органолептичними, фізико-механічними показниками й паропроникністю. Декстрини Шардингера сумісні з крохмалем як плівкоутворювачем за походженням і будовою, розчинні у воді як розчиннику для виготовлення їстівних плівок та покриттів. Встановлено, що циклодекстрини відіграють роль пластифікатора на основі результатів дослідження показників міцності, подовження та паропроникності. Так, показник міцності зменшується з 10,2 МПа до 9,1 МПа, а подовження, навпаки, збільшується з 38% до 54%, оскільки знижується міжмолекулярна сила і пом'якшується структура

плівки, збільшується рухливість ланцюга та міжмолекулярна відстань. Враховуючи зазначені зміни у структурі плівки внаслідок використання циклодекстринів, показник паропроникності збільшується з 15,2% до 18,3%. Отже, декстрини Шардингера варто використовувати під час виробництва їстівних плівок і покриттів як пластифікатор.

Ключові слова: циклодекстрини, їстівна плівка та покриття, міцність, подовження, паропроникність.

Постановка проблеми. Їстівна плівка або покриття — це оболонка на поверхні харчового продукту, яку видаляти перед вживанням продукту не обов'язково і яка забезпечує більш надійний захист харчового продукту (порівняно з упаковкою з полімерної плівки) від окислювального та мікробіологічного псування за рахунок відсутності прошарку повітря між продуктом і плівкою, що робить технологію пакування більш сучасною та раціональною.

Перші дослідження в даній галузі почалися ще в 40-х роках минулого століття [1]. Проте і досі в харчовій промисловості їстівні плівки та покриття не набули масового впровадження. На сьогодні їстівна плівка використовується під час виготовлення порційно розфасованого рису та кави, ковбасних виробів, свіжих овочів і фруктів.

У виробництві їстівних плівок перш за все використовують крохмаль для того, щоб частково або повністю замінити синтетичний полімер. Плівки з крохмалю прозорі або напівпрозорі, без запаху, смаку і кольору [2]. Їстівні плівки з кукурудзяного і картопляного крохмалю в поєднанні з різними харчовими добавками використовують також для упаковки кондитерських виробів. Проте плівки з крохмалю потребують використання пластифікатора для подолання крихкості плівки [3]. Крохмаль є відновлюваною природною сировиною, яка доступна і відносно недорого.

Для виготовлення їстівних плівок також використовують желатин, який добре розчинний у воді за температури вище 40° С з утворенням в'язкого розчину [4]. Властивості желатину, зокрема термостабільність, сприяють використовувати його для їстівних плівок [5, 6]. Желатин є перспективною сировиною для виготовлення їстівних плівок через його доступність і відносно невелику вартість.

Як плівкоутворювач у рецептурі їстівних плівок також використовується декстрин (E 1400) [7].

Мета статті: дослідити можливість використання циклодекстринів з метою розширення асортименту сировини для виготовлення їстівних плівок і покриттів за показниками якості плівок.

Об'єктом дослідження були декстрини Шардингера як сировини для виготовлення їстівної плівки.

Матеріали і методи. У дослідженнях були використані такі інгредієнти: декстрини з тапікового крохмалю або воскової кукурудзи, циклодекстрини (декстрини Шардингера) E 459 (β-циклодекстрин), желатин (E 441), нативний картопляний крохмаль, сечовина (E 927b), гліцерин (E 422).

Зразки плівки готували так: плівкоутворювачі крохмаль, желатин або декстрин змішувалися з циклодекстрином у сухому вигляді, додавали воду, нагрівали до їх розчинення або клейстеризації, далі вносили пластифікатор — сечовину або гліцерин. Розчин плівки виливали на тефлонову поверхню та витримували в кімнатних умовах до повного висихання протягом 10—12 год.

Плівки досліджували за органолептичними показниками (див. табл. 1).

Таблиця 1. Органолептичні показники якості їстівних плівок і покриттів та їх характеристика

| Назва показника | Характеристика |
|-----------------|--|
| Смак | Нейтральний, без стороннього присмаку |
| Запах | Властивий запаху використовуваної сировини, без стороннього запаху |
| Поверхня | Гладка, глянцева або матова |
| Колір | Безбарвний або блідо-жовтий |
| Прозорість | Прозора |

Наведені показники були оцінені за 5-бальною шкалою, градацію якої наведено в табл. 2

Таблиця 2. Балова оцінка якості їстівних плівок і покриттів

| Назва показника | Характеристика залежно від кількості балів | | | | |
|-----------------|--|---|---|----------------------------|----------------------------|
| | 5 | 4 | 3 | 2 | 1 |
| Смак | Нейтральний, без стороннього присмаку | Нейтральний, проте має ледь помітний сторонній присмак | Помітний сторонній присмак, поява гіркуватого, солодкуватого присмаку | Стійкий сторонній смак | Нехарактерний смак |
| Запах | Властивий запаху використовуваної сировини, без стороннього запаху | Властивий запаху використовуваної сировини, з ледь помітним стороннім запахом | Стійкий помітний сторонній запах | Неприємний сторонній запах | Неприємний сторонній запах |
| Поверхня | Гладка. Глянцева або матова | Гладка. Незначна матовість | Незначна шорстка та помітна матовість | Шорстка, матова | Дуже шорстка, матова |
| Колір | Безбарвний або блідо-жовтий | Безбарвний або жовтуватим відтінком | Жовтий, сірий | Темно-жовтий, сірий | Темно-жовтий, сірий |
| Прозорість | Прозора | Прозора | Прозора з невеликим помутнінням | Мутна | Мутна |

На основі отриманих даних розраховувався комплексний показник якості: Комплексний показник якості розраховувався згідно з формулою [8]:

$$K_o = M_1 \frac{P_1}{P_1^b} + M_2 \frac{P_2}{P_2^b} + M_3 \frac{P_3}{P_3^b} + M_4 \frac{P_4}{P_4^b} + M_5 \frac{P_5}{P_5^b}, \quad (1)$$

де P_1, P_2, P_3, P_4, P_5 — показники, що характеризують органолептичні властивості зразків (смак, колір, запах, поверхня, прозорість); $P_1^b, P_2^b, P_3^b, P_4^b,$

P_5^b — значення основних показників органолептичних властивостей зразків ($P_1^b = P_2^b = P_3^b = P_4^b = P_5^b = 5$); M_1, M_2, M_3, M_4, M_5 — коефіцієнти вагомості відповідних органолептичних показників півки ($M_1 + M_2 + M_3 + M_4 + M_5 = 1,0$): смак = 0,5; запах = 0,2; поверхня = 0,1; колір = 0,1; прозорість = 0,1.

Фізико-механічні властивості досліджувалися на універсальній випробувальній машині TIRAtest-2151 (рис. 1) відповідно до ГОСТ 14359-69 [9] та ГОСТ 14236-81 [10].



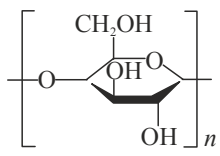
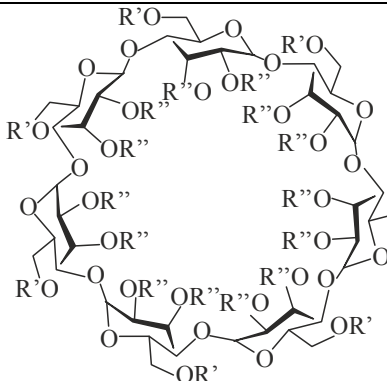
Рис. 1. Випробувальна машина TIRAtest-2151 та її пульт керування (праворуч)

Паропроникність плівок перевірялася відповідно до ГОСТ 7730-89 [11].

Результати і обговорення. Для проведення порівняльної характеристики декстрину та циклодекстрину як сировини для виробництва їстівних плівок і покриттів необхідно порівняти основні властивості зазначених речовин (табл. 3).

Таблиця 3. Характеристика властивостей декстринів і циклодекстринів

| Властивість (показник) | Декстрини | Декстрини Шардингера (циклодекстрини) |
|------------------------|---|---|
| 1 | 2 | 3 |
| Визначення | Сполуки, які одержують термічним обробленням крохмалю за наявності каталізатора і поділяються на кислотні, сольові і лужні [12] | Сполуки отримані за допомогою мікроорганізму <i>Bacillus macerans</i> до складу якого входить фермент, що володіє властивістю α -амілази та властивістю синтезувати циклічні декстрини (декстрини Шардингера), які складаються з α , β та γ циклічних декстринів, до складу яких входять, відповідно, шість, сім і вісім глюкозних залишків; не володіють відновлювальною властивістю на відміну від декстринів як різновиду модифікованого крохмалю [13]. |
| Харчова добавка | E1400 [14] | E459 (β -циклодекстрин) [15] |

| 1 | 2 | 3 |
|----------------------------|--|--|
| Структурна формула |  |  |
| Супутні речовини | Амілодекстрини, еритродекстрини, ахродекстрини, мальтодекстрини | α -циклодекстрин, β -циклодекстрин, γ -циклодекстрин |
| Органолептичні властивості | Порошок білого або жовтого кольору, солодкуватий на смак [14] | Білий порошок, без запаху, солодкуватий на смак [15] |
| Розчинність | У холодній воді, в лугах під час нагрівання, малорозчинний у розведеному спирті [14] | У гарячій воді, майже нерозчинний у спирті [15] |
| Фізичні властивості | Висока клеюча здатність, плівкоутворювач, ефективно зв'язують однорідні і неоднорідні поверхні, згущувач, стабілізатор [14] | Зберігає і стабілізує властивості ароматизаторів і вітамінів під час їх включення в склад продуктів, захист матеріалів від окислення і старіння під дією УФ випромінювання впродовж строку зберігання або використання. Емульгатор [15] |
| Застосування | Застосовується як адгезив і фіксатор хірургічних пов'язок; наповнювач у таблетках і капсулах; загущувач в емульсіях; зв'язуюча речовина під час гранулювання; під час дражирування таблеток в оболонці виконує роль пластифікатора та адгезиву; також є джерелом карбогідратів для людей, які дотримуються спеціальної дієти [14]. У харчовій промисловості для підвищення в'язкості розчинів; у кондитерській промисловості як складова патоки. Під час виробництва ковбас як наповнювач або сполучна речовина [14]. | Використовуються для маскування неприємного смаку діючих речовин і перетворення рідких речовин на тверді. Використовують у рецептурі розчинів, супозиторіїв і косметичних засобів, а також для підвищення розчинності деяких діючих речовин (ібупрофену, недостатньо водорозчинних протизапальних речовин тощо). Застосовуються у фармацевтичній, косметичній та текстильній промисловості, в процесах очищення води тощо [15]. У харчовій промисловості у складі шоколадних мас, для зниження в'язкості. З метою пролонгації строків придатності під час виготовлення бісквітів і печива [15]. |

Отже, дані табл. 1 показують, що досліджувані два види декстринів є абсолютно різними речовинами з принципово різними властивостями. Тому до-

слідження застосування циклодекстрину для виробництва їстівних покриттів є актуальним для розширення асортименту сировинної бази для виготовлення їстівних плівок. Застосування декстрину для виробництва їстівної плівки відомо вже досить давно [1], використання циклодекстринів потребує дослідження їх ролі в структурі утворення плівки.

На першому етапі досліджень зупинилися на ключових характеристиках споживних властивостей їстівної плівки — органолептичних, фізико-механічних показників і паропроникності. Органолептичні показники є вирішальними для споживача під час вибору товару, фізико-механічні є визначальними під час експлуатації, а паропроникність впливатиме на властивість їстівної плівки затримувати вологу в продукті і, як наслідок, затримувати черствіння виробів.

Вплив виду декстрину на органолептичні показники якості їстівної плівки наведено в табл. 4.

Таблиця 4. Результати впливу циклодекстрину на якість їстівної плівки

| Назва показника | Кількість балів | | | | |
|-----------------|--------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|---------------------------|
| | Без циклодекстрину на крохмалі | Без циклодекстрину на желатині | З циклодекстрином на крохмалі | З циклодекстрином на желатині | З декстринами на желатині |
| Смак | 5 | 4,5 | 5 | 5 | 4,5 |
| Запах | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| Поверхня | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| Колір | 4,5 | 4 | 5 | 4,5 | 5 |
| Прозорість | 4 | 4 | 5 | 5 | 4,5 |

Отримані результати показують, що у разі використання циклодекстрину під час виробництва плівки суттєво поліпшується прозорість і смак за рахунок набуття нейтральності, колір стає світлішим. Наведені відмінності пояснюються властивостями циклодекстринів (табл. 1), а саме: менша молекулярна маса циклодекстринів не дає їм змоги брати участь в утворенні матриці плівки, тому досліджена плівка має лише матрицю базового плівкоутворювача (крохмаль або желатин) і тому є більш прозорою. Циклодекстрини є водорозчинними (табл. 3), тому, ймовірно, вони відіграють роль пластифікатора в плівці. Для підтвердження наведеної гіпотези необхідні фізико-механічні дослідження, які наведені далі.

За розрахованим комплексним показником якості отримано результати, наведені у табл. 5.

Таблиця 5. Значення розрахованого показника якості досліджуваних їстівних плівок (покриттів)

| Зразок плівки | Комплексний показник якості (K_0) |
|--------------------------------|---------------------------------------|
| Без циклодекстрину на крохмалі | 0,97 |
| Без циклодекстрину на желатині | 0,91 |
| З циклодекстрином і крохмалем | 1,00 |
| З циклодекстрином і желатином | 0,99 |
| З декстринами на желатині | 0,94 |

Отже, враховуючи органолептичні показники плівки, циклодекстрини варто рекомендувати як сировину (ймовірно пластифікатор) для виготовлення їстівних плівок.

За фізико-механічними показниками отримано результати, що наведені в табл. 6.

Таблиця 6. Вплив циклодекстринів на фізико-механічні показники їстівної плівки (покриття)

| Зразок плівки | Міцність при розриві, МПа | Подовження, % |
|--------------------------------|---------------------------|---------------|
| Без циклодекстрину на крохмалі | 8,8±0,3 | 43±1 |
| Без циклодекстрину на желатині | 10,2±0,4 | 38±1 |
| З циклодекстрином на крохмалі | 7,5±0,2 | 62±2 |
| З циклодекстрином на желатині | 9,1±0,4 | 54±2 |
| З декстринами на желатині | 8,0±0,3 | 47±1 |

Менша міцність плівки з циклодекстрином пояснюється тим, що вода, яка використовується для виготовлення плівки, іде на розчинення циклодекстринів, а не утворення розгалуженої матриці з плівкоутворювачем (желатин, крохмаль).

Отримані результати табл. 5 підтверджують припущення, що циклодекстрини відіграють роль пластифікатора, оскільки автори [16] стверджують, що з додаванням пластифікатора знижується міжмолекулярна сила і пом'якшується структура плівки, збільшується рухливість ланцюга та міжмолекулярна відстань. Як наслідок, подовження плівки збільшується, а міцність зменшується (табл. 6).

За умови зміни фізико-механічних характеристик можна очікувати і зміну властивостей плівки пропускати вологу. Результати визначення показника паропроникності наведено в табл. 7.

Таблиця 7. Вплив циклодекстрину на показник паропроникності плівки

| Зразок плівки | Паропроникність, г/м ² -год |
|--------------------------------|--|
| Без циклодекстрину на крохмалі | 16,0±0,5 |
| Без циклодекстрину на желатині | 15,2±0,4 |
| З циклодекстрином і крохмалем | 18,3±0,6 |
| З циклодекстрином і желатином | 17,4±0,6 |
| З декстринами на желатині | 16,1±0,5 |

Результати табл. 7 показують, що при додаванні циклодекстрину показник паропроникності збільшується, що підтверджує роль циклодекстрину як пластифікатора, оскільки в літературі [17] стверджується, що додавання пластифікатора може призвести до помітного збільшення коефіцієнтів дифузії для газу або водяної пари і зниження зчеплення, міцності на розрив. Оскільки декстрини Шардингера збільшують здатність плівки пропускати вологу, то доцільно рекомендувати їх застосовувати як пластифікатор для плівок, що будуть використовуватися для виробів з нетривалим строком зберігання, наприклад, хлібобулочні вироби.

Декстрини Шардингера варто рекомендувати для використання як пластифікаторів для плівок, оскільки пластифікатор повинен бути сумісний з полі-

мером і, якщо можливо, добре розчинний у розчиннику (щоб уникнути передчасного розшарування під час сушіння плівки), тобто ефективні пластифікатори повинні бути наближені до структури полімеру [18]. Декстрини Шардингера відповідають наведеним умовам, оскільки є вуглеводної природи як і крохмаль добре розчинні у воді, як розчиннику для приготування плівки.

Висновки

Отже, декстрини Шардингера доцільно використовувати у виробництві їстівних плівок і покриттів як пластифікатор. Органолептичні показники їстівної плівки покращуються в разі використання декстринів Шардингера: поліпшується прозорість, смак стає більш нейтральним, колір більш світлий. Їстівна плівка з циклодекстринами отримала найбільший комплексний якості 0,99...1,0.

Міцність їстівної плівки з циклодекстринами зменшується з 10,2 МПа до 9,1 МПа, а подовження, навпаки, збільшується з 38% до 54%, що пояснюється впливом циклодекстринів на структуру плівки: знижується міжмолекулярна сила і пом'якшується структура плівки, збільшується рухливість ланцюга та міжмолекулярної відстані.

Паропроникність їстівної плівки збільшується з 15,2% до 18,3% унаслідок розрідження структури плівки, проте визначене збільшення особливо не впливатиме на виробу з нетривалим строком зберігання, наприклад, хлібобулочні вироби.

Література

1. *Embuscado M.E., Huber K.C.* Edible films and coatings for food applications. — New York : springer, 2009. — 411 p.
2. *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.
3. *Parra D.F.* Mechanical properties and water vapor transmission in some blends of cassava starch edible films / D.F. Parra, C.C. Tadini, P. Ponce, A.B. Lagao // Carbohydrate Polymers. — 2004. — Vol. 58. — P. 475—481.
4. *Walstra P.* Changes in dispersity in Physical Chemistry of Foods. Marcel Dekker, New York, Chapte 13. — 2003. — P. 476—547.
5. *Mitchell, J.R.* Functional properties of food macromolecules / Hill, S.E.; Ledward, D.A.; Mitchell, J.R.; Ed.; Aspen Publishers., 1998; P. 50—73.
6. *Ledward, D.A.* Handbook of hydrocolloids; Phillips G.; Willians P.; Ed.; CRC Press, Cambridge, England, 2000; P. 67—86.
7. Виготовлення декстрину і його властивості [Електронний ресурс]. — Режим доступу до ресурсу: <http://likuvan.in.ua/vigotovlennya-dekstrinu-i-jogo-vlastivosti.html>.
8. *Чекмарев А.Н.* Квалиметрия и управление качеством. Ч 1. Квалиметрия: учеб. пособие / А.Н. Чекмарев. — Самара : Изд-во Самар. гос. аэрокосм. ун-та, 2010. — 172 с.
9. ГОСТ 14359-69 Пластмассы. Методы механических испытаний. Общие требования. — [Введ. 01.01.1970]. — Москва : Государственный комитет СССР по стандартам, 1970. — 21 с.
10. ГОСТ 14236-81. Пленки полимерные. Метод испытания на растяжение. — [Введ. 01.07.81]. — Москва : Государственный комитет СССР по стандартам, 1981. — 9 с.
11. ГОСТ 7730-89. Пленка целлюлозная. Технические условия. — [Введ. 01.07.90]. — Москва : ИПК Издательство стандартов, 1990. — 32 с.

12. Крохмаль модифікований. Загальні технічні умови: ДСТУ 4380:2005. — [Введ. в дію 2006-04-01]. — Київ : Держстандарт України, 2006. — 20 с. — (Національний стандарт України).
13. *Неницеску К.Д.* Органическая химия; [пер. с румын. Л. Бырлэдяна]. — Москва : Изд-во иностр. лит-ры, 1963. — Т. 2. — С. 320.
14. E1400 — Декстрины, крахмал, обработанный термически, белый и желтый [Электронный ресурс]. — Режим доступа до ресурсу: <https://prodobavki.com/dobavki/E1400.html>.
15. E459 (β-циклодекстрин) [Электронный ресурс]. — Режим доступа до ресурсу: <http://dobavkam.net/additives/e459>.
16. Декстрин картофельный (E-1400) [Электронный ресурс]. — Режим доступа до ресурсу: <http://starch.vimal.ua/ru/potato-dextrin>.
17. E1400 — Декстрин [Электронный ресурс]. — Режим доступа до ресурсу: <http://isit-good.info/dobavki/elxxx/e1400-dekstrin.html>.
18. Бета-Циклодекстрин E459 (beta-Cyclodextrin, BCD, цикломальтодекстрин, кристаллические декстрины Шардингера) [Электронный ресурс]. — Режим доступа до ресурсу: <http://www.goodsmatrix.ru/glossary/421.html>.
19. *Bordes P.* Nano-biocomposites: biodegradable polyester/nanoclay systems / P. Bordes, E. Pollet, L. Averous // Prog. Polym. Sci. — 2009. — № 34(2). — P. 125—155.
20. *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.
21. *McHugh T.* Sorbitol-vs glycerol-plasticized whey protein edible films: integrated oxygen permeability and tensile property evaluation / T. McHugh, J. Krochta // Journal of Agricultural and Food Chemistry. — 1994. — № 42. — P. 841—845.