

Analiza wytrzymałościowa folii jadalnych na bazie ksantanu

Marcin Kucharek^{1),*}, Piotr Janas¹⁾

DOI: dx.doi.org/10.14314/polimery.2015.279

Streszczenie: W niniejszej pracy przedstawiono metodę otrzymywania folii jadalnych na bazie ksantanu z dodatkiem różnej ilości gliceryny i mąki szarańczynu strąkowego (LBG) oraz badania wytrzymałościowe wytworzonych wieloskładnikowych folii. Oceniono wytrzymałość na zerwanie, wydłużenie nominalne oraz odporność na przenikanie pary wodnej. Na tej podstawie określono wpływ zawartości poszczególnych składników na parametry otrzymywanych powłok.

Słowa kluczowe: biopolimery, powłoki jadalne, ksantan, rozciąganie, zerwanie, przenikanie pary wodnej.

Strength analysis of edible films based on xanthan

Abstract: The present article describes a method of obtaining xanthan — based edible films with addition of various amounts of glycerin and carob flour (LBG) as well as the strength tests of the produced multi-component films. The breaking strength, nominal elongation and resistance to water vapour penetration were determined. On this basis, the effect of the content of particular components on the parameters of the obtained coatings was studied.

Keywords: biopolymers, edible coatings, xanthan, tension, breaking, water vapour penetration.

Wzrost zainteresowania badaczy właściwościami biopolimerów wynika ze zwiększającego się znaczenia takich materiałów w różnych gałęziach gospodarki, a przede wszystkim w przemyśle spożywczym. Stosowanie opakowań wytwarzanych z biopolimerów umożliwia zachowanie, a nawet poprawę jakości przechowywanych produktów spożywczych oraz pozwala na otrzymywanie żywności „nowej generacji”. Ze względu na znaczne koszty związane z wyodrębnianiem biopolimerów z masy roślinnej, ważną staje się możliwość ich uzyskiwania na drodze mikrobiologicznej [1].

Opakowania jadalne i biodegradowalne muszą spełniać różne — w zależności od potrzeb — wymagania funkcjonalne. Głównym kryterium użyteczności jest odpowiednia wytrzymałość mechaniczna i nieprzepuszczalność wobec pary wodnej, konieczna w przypadku opakowań produktów zawierających wodę. Zależnie od rodzaju produktu, wymogiem stawianym foliom jest przezroczystość, nierozpuszczalność w wodzie i tłuszczach, brak smaku itp. Właściwości te uzyskuje się w wyniku modyfikacji polimerów, np. za pomocą enzymów, związków alkalicznych, temperatury, promieniowania UV lub plastyfikatorów, poprawiających elastyczność i wytrzymałość mechaniczną tworzywa [2–4].

Polisacharydem pochodzenia mikrobiologicznego, często wykorzystywanym w przemyśle spożywczym, jest ksantan. Możliwość otrzymywania z ksantanu stabilnych i nietoksycznych żeli odpornych na niską temperaturę, pozwala na użycie ich do produkcji lodów. Ksantan nadaje płynom charakter pseudoplastyczny, zagęszcza oraz stabilizuje żywność, utrzymuje strukturę zarówno mrożonek, jak i wyrobów cukierniczych, stosowany jest także jako dodatek do zup i deserów [5, 6]. Ważną cechą ksantanu jest możliwość zmiany jego struktury w roztworach wodnych, pod wpływem wysokiej temperatury (>80 °C). Podczas ogrzewania roztworu ksantanu o małym stężeniu, następuje przejście z formy natywnej helisy do form zdenaturowanych, co prowadzi do siedmiokrotnego zwiększenia gęstości roztworu. Cząsteczki ksantanu tworzą rodzaj sieci, w której unieruchamiane są cząstki pozostałych składników układu. Natomiast ogrzanie roztworu ksantanu o dużym stężeniu powoduje skręcenie ze sobą wielu helis tego polisacharydu, bez zwiększenia przy tym gęstości roztworu i wiązania innych cząsteczek. W warunkach tych próba renaturacji, czyli przywrócenia struktury pierwotnej, prowadzi do całkowitej agregacji cząsteczek ksantanu [7–9]. Zjawisko to jest szczególnie pożądanym w tworzeniu wieloskładnikowych mieszanin zawierających ksantan. Otoczenie przez cząsteczki ksantanu cząstek pozostałych składników pozwala na ich równomierne rozproszenie w żelu i zapobiega ich sedymentacji podczas suszenia [10, 11].

¹⁾ Uniwersytet Przyrodniczy w Lublinie, Katedra Biotechnologii, Żywności Człowieka i Towaroznawstwa Żywności, ul. Skromna 8, 20-704 Lublin.

^{*} Autor do korespondencji; e-mail: kucharek.marcin@gmail.com

Celem pracy było otrzymanie żelu polisacharydowego i folii jadalnych zawierających ksantan oraz określenie wytrzymałości mechanicznej uzyskanego produktu, przeznaczonego do wykorzystania w przemyśle opakowań żywności. Badaniami objęto również niestosowane dotychczas mieszanki ksantanu, mączki szarańczynu strąkowego (LBG) oraz gliceryny.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

— Ksantan pozyskiwany przez autorów w wyniku syntezy mikrobiologicznej z *Xanthomonas campestris* NRRL-1459B, zakupionego od ATCC-LGC partnership, prowadzonej w bioreaktorze Bioflo III. Otrzymane podłoże pohodowlane wirowano (14000 obr/min) w celu usunięcia mikroorganizmów i części zanieczyszczeń. Następnie otrzymany supernatant mieszano za pomocą mieszadła mechanicznego (300 obr/min) z dwukrotną objętością etanolu 99,6 % i ekstrahowano ksantan. Tak otrzymany polisacharyd oddzielono przy użyciu sączków filtracyjnych 0,2 μm Millipore i suszono w temperaturze 50 °C. Po wysuszeniu ksantan przemywano etanolem 99,6 % i ponownie suszono, cykl powtórzono trzykrotnie. Uzyskany oczyszczony ksantan w postaci sproszkowanej użyto do dalszych badań.

— Mączka szarańczynu strąkowego (LBG) w postaci sproszkowanej (Natura-Med L. Kulczyk Sp. J).

— Gliceryna syntetycznie czysta (POCh SA).

Metodyka badań

Przygotowanie próbek do badań

Sporządzono próbki o sumarycznej masie odpowiadającej 4 g suchej masy i stosunku masowym poszczególnych składników przedstawionym w tabeli 1. Próbki rozpuszczono w 100 cm^3 wody destylowanej. Następnie, mieszając przez 30 min, podgrzano do 90 °C, co zapewniło odpowiednie otoczenie cząstek związków współtworzących folie przez powstające zdenaturowane struktury ksantanu. W celu usunięcia ewentualnych zanieczyszczeń żele przefiltrowano przez sito o grubości oczek 0,5 mm, po czym gorące żele wylewano na płytki polistyrenowe — w ilości 1,573 mg suchej masy żelu na 1 cm^2 — zapewniającej optymalną grubość gotowej folii. Po upływie 24 h suszenia w temperaturze pokojowej uformowane folie oddzielono od podłoża.

Z każdego z dziewięciu typów folii wycięto po dwie próbki w kształcie koła o średnicy 70 mm do pomiaru przepuszczalności pary wodnej oraz po sześć pasków o wymiarach 20 \times 50 mm do badania wytrzymałości na rozciąganie i zerwanie.

Tak przygotowane próbki równomiernie rozmieszczono w wykonanej samodzielnie, prostej komorze klimatycznej, zbudowanej z tafli polipropylenowych. Prób-

ki klimatyzowano przez 48 h w temperaturze pokojowej. Wilgotność powietrza (kontrolowaną przy użyciu higrometru TFA 30.5024) na poziomie 50 % utrzymywano dzięki zastosowaniu nasyconego wodnego roztworu azotanu(V) magnezu.

Tabela 1. Oznaczenia próbek i stosunek masowy składników

T a b l e 1. Sample designations and weight proportions of the components

Oznaczenie próbek	Składniki		
	Udział masowy / stężenie (g/dm^3)		
	ksantan	LBG	gliceryna
A	1/16,0	1/16,0	0,5/8,0
B	1/16,0	2/19,5	0,5/8,0
C	1/16,0	3/22,0	0,5/8,0
D	1/16,0	1/16,0	0,25/4,5
E	2/19,5	1/16,0	0,5/8,0
F	3/22,0	1/16,0	0,5/8,0
G	1/16,0	1/16,0	0,75/11,0
H	4/25,0	0/0,0	0,5/8,0
I	1/16,0	1/16,0	1/16,0

Po upływie 2 dób zmierzono grubość za pomocą ręcznego grubościomierza z dokładnością do 2 μm :

— kół — w 5 miejscach każdej próbki,

— pasków — w 3 miejscach każdej próbki,

po czym obliczono średnią arytmetyczną grubości każdej próbki.

Metody badań

Szybkość przenikania pary wodnej oznaczono według normy PN-EN ISO 2528:2000. W pokrywach, o gwintowanych zamknięciach, przygotowanych uprzednio dziewięciu polimerowych pojemników, wycięto otwory o średnicy 50 mm. Następnie przy użyciu spoiwa cyjanoakrylowego szczelnie przyklejono do nich przygotowane próbki w kształcie koła, z każdego typu folii. Do pojemnika nalano 100 cm^3 wody destylowanej i zakręcono. Przez osiem godzin, w odstępach jednogodzinnych, mierzono ubytek masy za pomocą wagi analitycznej. Na podstawie średniego ubytku masy obliczono szybkość przenikania pary wodnej przez badane folie.

$$WVTR = \frac{m \cdot 24}{A} \quad (1)$$

gdzie: WVTR — szybkość przenikania pary wodnej [$\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$], m — ubytek masy, A — powierzchnia przenikania pary wodnej.

Wytrzymałość na rozciąganie i wydłużenie całkowite określono na podstawie normy PN-EN ISO 527-1:1998. Próbki umieszczono w, wykalibrowanych na 30 mm, szczękach teksturometru Stabile Micro System TA.XTplus Texture AnalyserTM. Próbki poddano równo-

miernemu jednokierunkowemu rozciąganiu wzdłuż głównej osi, z prędkością 1 mm/s. Wydłużenie nominalne próbki oraz wytrzymałość na zerwanie obliczono ze wzorów:

$$\sigma m = \frac{F_{maks.}}{A} \quad (2)$$

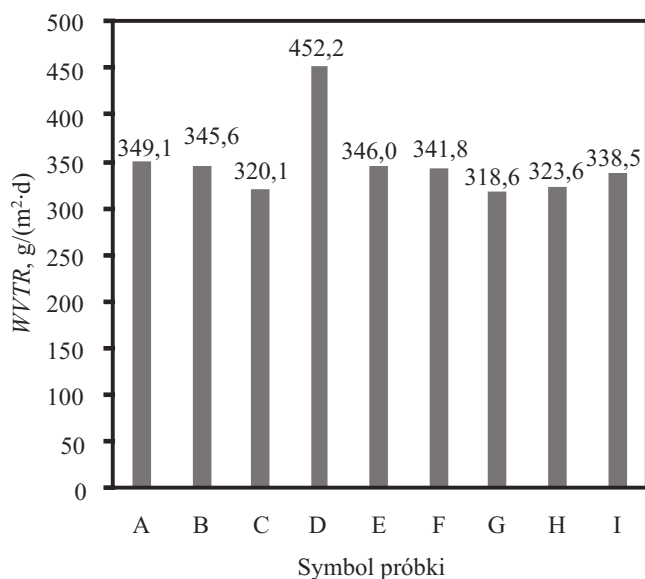
gdzie: σm – wytrzymałość na rozciąganie (MPa), $F_{maks.}$ – maksymalna siła rozciągająca, A – początkowy przekrój odcinka pomiarowego próbki,

$$\varepsilon t = \frac{\Delta L}{L} \cdot 100 \quad (3)$$

gdzie: εt – względne wydłużenie nominalne (%), L – początkowa odległość między zaciskami, ΔL – przyrost odległości między zaciskami.

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

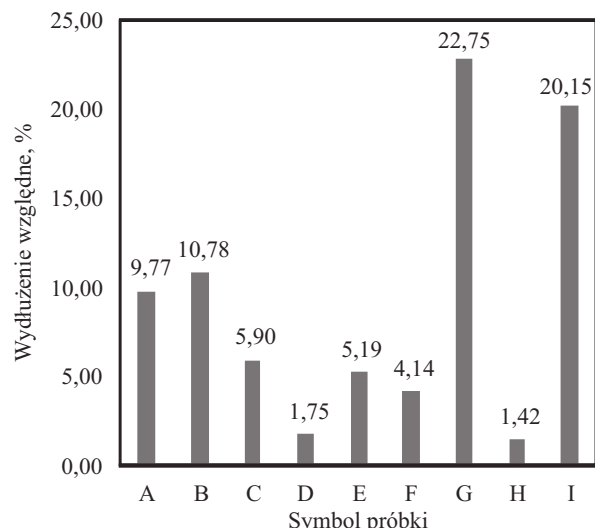
Wszystkie folie, z wyjątkiem próbki D o najmniejszej zawartości gliceryny (4,5 g/dm³), charakteryzowały się zbliżoną przepuszczalnością pary wodnej, co można tłumaczyć właściwościami hydrofobowymi tego plastyfikatora. Większy udział (powyżej 9 g/dm³) gliceryny w stosunku do pozostałych składników nie wpływał już w istotnym stopniu na przenikalność pary wodnej przez otrzymane folie (rys. 1).



Rys. 1. Szybkość przenikania pary wodnej (WVTR) folii ksantanowych; oznaczenie próbek jak w tabeli 1

Fig. 1. Water vapour transmission rate (WVTR) of xanthan films; sample designations as in Table 1

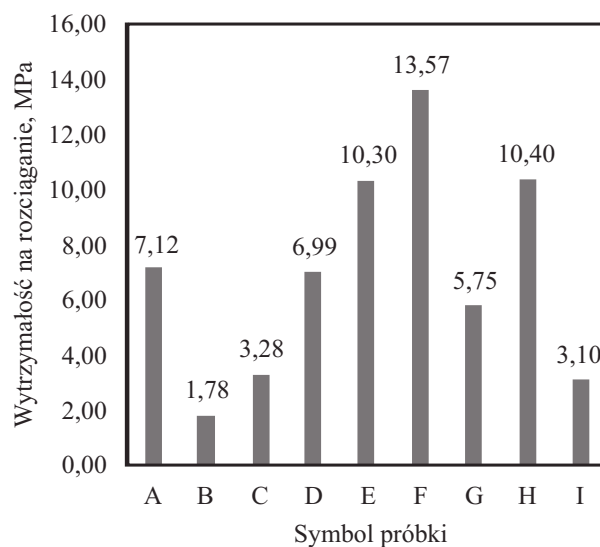
Największym wydłużeniem względnym charakteryzowały się próbki G i I o dużej zawartości gliceryny (G – 11 g/dm³, I – 13 g/dm³). Wykazano, że taki stosunek ilości gliceryny do pozostałych składników foliotwórczych prowadzi do zmniejszenia zarówno wydłużenia względnego nominalnego, jak i wytrzymałości na rozciąganie.



Rys. 2. Wydłużenie względne nominalne folii ksantanowych; oznaczenie próbek por. tabela 1

Fig. 2. Nominal relative elongation of xanthan films; sample designations as in Table 1

W przypadku folii wytworzonych z ksantanu z gliceryną (próbka H) obserwowano stosunkowo dużą wartość siły zrywającej, ale niewielkie względne wydłużenie, co powodowało, że ulegały one szybkiemu rozerwaniu. Folie z dużym udziałem ksantanu z dodatkiem LBG (próbki D, E, F) charakteryzowały się większym wydłużeniem i wytrzymałością na rozciąganie niż folie wytworzone jedynie z ksantanu i gliceryny. Próbki folii wytworzonej z jednakowej ilości ksantanu i LBG (16 g/dm³), a jednocześnie z mniejszą zawartością gliceryny (8 g/dm³, próbka A) charakteryzowały się zarówno dużą wytrzymałością na rozciąganie, jak i wydłużeniem względnym (rys. 2, 3).



Rys. 3. Wytrzymałość na rozciąganie folii ksantanowych; oznaczenie próbek por. tabela 1

Fig. 3. Ultimate tensile strength of xanthan films; sample designations as in Table 1

Wykazano, że wytrzymałość folii ksantanowych zależy od wzajemnej proporcji stosowanych składników powłokotwórczych. Decydujący wpływ na właściwości wytrzymałościowe folii wywiera badany polisacharyd – ksantan. Gliceryna jako plastyfikator powodowała znaczne zwiększenie wartości wydłużenia nominalnego, ale równocześnie zmniejszenie wartości siły zrywającej. Mączka szarańczynu strąkowego (LBG) wpływała na poprawę sprężystości próbek, jednak zastosowanie większej ilości zmniejszało wartości siły potrzebnej do rozerwania folii.

WNIOSKI

Dodatek gliceryny do ksantanu oraz mieszaniny ksantan-mączka szarańczynu strąkowego umożliwia wytworzenie z nich żeli oraz cienkich folii. Folie z mieszaniny ksantan/LBG charakteryzują się dobrą wytrzymałością mechaniczną i dostateczną odpornością na przenikanie pary wodnej. Wykazano iż folie wytworzone z równych ilości ksantanu i LBG (16 g/dm^3) z niewielkim dodatkiem gliceryny (8 g/dm^3) wykazują dobry stosunek wydłużenia całkowitego do wytrzymałości na zerwanie. Folie wytworzone z ksantanu z dodatkiem mączki szarańczynu strąkowego i gliceryny mogą znaleźć zastosowanie w technologii żywności, jednak niezbędne jest przeprowadzenie badań także innych właściwości takich materiałów, a następnie opracowanie technologii otrzymywania opakowań dla określonych rodzajów produktów spożywczych.

LITERATURA

- [1] Leszczyński W.: *Przemysł Spożywczy* **2001**, 55, 81.
- [2] Kokoszka S., Lenart A.: *Trwałość żywności* **2009**, 63, 30.
- [3] Gottfried K., Sztuka K., Statroszczyk H., Kołodziejska I.: *Opakowanie* **2010**, 8, 26.
- [4] Brandenburg A.H., Weller C.L., Testin R.F.: *Journal of Food Science* **1993**, 58, 1086.
<http://dx.doi.org/10.1111/j.1365-2621.1993.tb06120.x>
- [5] Moorhouse R., Walkinshaw M.D., Arnott S.: *Extracellular Microbial Polysaccharides* **1977**, 45, 90.
<http://dx.doi.org/10.1021/bk-1977-0045.ch007>
- [6] Clark A.H., Ross-Murphy S.B.: *Advances in Polymer Science* **1987**, 83, 57. <http://dx.doi.org/10.1007/BFb0023332>
- [7] Matsuda Y., Biyajima Y., Sato T.: *Polymer Journal* **2009**, 41, 526. <http://dx.doi.org/10.1295/polymj.PJ2008300>
- [8] Hayward A.C.: "The hosts of *Xanthomonas*" w "Xanthomonas" (red. Swings J.G., Civerolo E.L.) Chapman & Hall, United Kingdom **1993**, str. 1–119.
http://dx.doi.org/10.1007/978-94-011-1526-1_1
- [9] Garcia-Ochoa F., Santos V.E., Casas J.A., Gomez E.: *Biotechnology Advances* **2000**, 18, 549.
[http://dx.doi.org/10.1016/S0734-9750\(00\)00050-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0734-9750(00)00050-1)
- [10] Salah B.H., Chaari K., Besbes S., Blecker C., Attia H.: *Journal of Food Process Engineering* **2011**, 34, 457.
<http://dx.doi.org/10.1111/j.1745-4530.2009.00369.x>
- [11] Liakopoulou-Kyriakides M., Tzanikakis E.S.: *Chemical Engineering & Technology* **1997**, 20, 354.
<http://dx.doi.org/10.1002/ceat.270200513>

Otrzymano 7 V 2014.

Instytut Chemii Przemysłowej im. prof. I. Mościckiego w Warszawie

opracował ogólnokrajową

BAZĘ APARATURY DO OKREŚLANIA CHARAKTERYSTYKI I PRZETWÓRSTWA POLIMERÓW

będącej w posiadaniu uczelni, instytutów PAN i instytutów badawczych.

Baza jest wyposażona w funkcje umożliwiające wyszukiwanie wg zadanych parametrów: nazwy, typu lub modelu aparatu, roku produkcji, producenta, charakterystyki parametrów technicznych, zastosowania do badań, lokalizacji, słów kluczowych, sposobu wykonywania badań, numerów norm, wg których prowadzi się badania, oraz adresu i kontaktu z osobą odpowiedzialną za dany aparat. Baza jest ciągle uaktualniana.

Dostęp do danych i wyszukiwanie informacji w bazie jest bezpłatne.

Instytucje i firmy zainteresowane zamieszczeniem w bazie informacji o posiadanej aparaturze prosimy o przesłanie danych na adres polimery@ichp.pl

aparaturapolimery.ichp.pl