

PAULINA PAJĄK, TERESA FORTUNA,
IZABELA PRZETACZEK-ROŻNOWSKA

OPAKOWANIA JADALNE NA BAZIE BIAŁEK I POLISACHARYDÓW – CHARAKTERYSTYKA I ZASTOSOWANIE

Streszczenie

Opakowania do żywności muszą spełniać wymagania mające na celu zapewnienie odpowiedniej jakości produktów spożywczych, w tym ich bezpieczeństwa zdrowotnego. Powinny zapewniać także wygodę konsumentom. Podstawową funkcją opakowań jest ochrona żywności przed zepsuciem w wyniku działania mikroflory, a także procesów chemicznych i fizycznych. Większość opakowań dostępnych na rynku to niebiodegradowalne pochodne produktów ropy naftowej. Obecnie na świecie obserwuje się trend proekologiczny mający na celu ograniczenie zużycia opakowań syntetycznych na rzecz opakowań na bazie polimerów naturalnych. Jedno z działań w tym kierunku dotyczy badań nad produkcją opakowań jadalnych. W niniejszej pracy przedstawiono charakterystykę najpopularniejszych jadalnych folii i błon na bazie białek i polisacharydów stosowanych do pakowania i powlekania żywności.

Słowa kluczowe: materiały opakowaniowe, folie jadalne, powłoki jadalne, polimery naturalne

Wprowadzenie

Funkcją opakowań do żywności jest m.in. ochrona produktu przed niekorzystnym działaniem czynników zewnętrznych i wewnętrznych. Opakowanie powinno chronić żywność przed działaniem światła i wilgoci, wykazywać korzystne właściwości barierowe w stosunku do lipidów, być selektywne lub odporne na migrację gazów oraz innych związków lotnych do i na zewnątrz opakowania. Materiały przeznaczone na opakowania powinny stanowić także fizyczną barierę w stosunku do szkodliwej mikroflory [29, 30, 32]. Bariery te mają służyć przedłużeniu trwałości produktu oraz zapewnieniu jego świeżości i jakości w momencie spożycia. Folia i pokryć jadalnych, pomimo że spełniają te założenia, nie stosuje się jednak samodzielnie i nie można ich uznać za pełnowartościowe opakowania, nie spełniają bowiem wszystkich funkcji w myśl

Dr inż. P. Pająk, prof. dr hab. T. Fortuna, dr inż. I. Przetaczek-Rożnowska, Katedra Analizy i Oceny Jakości Żywności, Wydz. Technologii Żywności, Uniwersytet Rolniczy w Krakowie, ul. Balicka 122, 30-149 Kraków

definicji opakowań. Wymagają zwykle dodatkowego opakowania chroniącego je przed zabrudzeniem, przed zniekształceniem w wyniku działania sił mechanicznych występujących podczas transportu i przechowywania, dającego się zadrukować oraz spełniającego funkcję marketingową. Zaletą pokryć i folii jadalnych jest to, że pozwalają na zmniejszenie stosowania tradycyjnych opakowań bezpośrednich np. folii z tworzyw sztucznych, ograniczając w ten sposób ilość odpadów stanowiących obciążenie dla środowiska naturalnego.

Folie i osłonki jadalne produkuje się z naturalnych polimerów ulegających biodegradacji. Biopolimery te można podzielić na trzy kategorie [7, 11, 25]:

1. Polimery otrzymane z biomasy:
 - a) polisacharydy: skrobia, celuloza, gumy (guar, mąka chleba świętojańskiego, alginiany, karagen, pektyny i inne), chitozan/chityna;
 - b) białka: zwierzęce (kazeina, serwatkowe, kolagen, żelatyna) i roślinne (zeina, sojowe, gluten);
 - c) lipidy: woski, tłuszcze, oleje.
2. Polimery zsyntetyzowane z biopochodnych monomerów:
 - a) polilaktyd (PLA);
 - b) inne poliestry.
3. Polimery pochodzenia mikrobiologicznego: celuloza bakteryjna, celuloza z alg morskich, kurdlan, ksantan, pullulan.

Opakowania jadalne są to cienkie błony tworzące powłokę na produkcie, które można stosować także jako folie oddzielające warstwy żywności. Opakowania te formuje się z polimerów naturalnych, głównie polisacharydów oraz białek roślinnych i zwierzęcych [29]. Zaletą opakowań jadalnych jest głównie to, że mogą być spożywane razem z opakowanym produktem, zatem nie wymagają zabiegów odzysku lub utylizacji i są przyjazne dla środowiska.

Udział folii jadalnych w produkcji opakowań bezpośrednio stykających się z żywnością jest dotychczas niewielki, ale zyskuje na popularności, stanowiąc obiecującą alternatywę dla niedegradowalnych folii z tworzyw sztucznych. Przykładem zastępowania folii i osłonek z tworzyw sztucznych w przemyśle spożywczym są pokrycia jadalne wyrobów przetwórstwa mięsnego, rybnego, owocowego, a także osłonki rozdzielające poszczególne partie produktu (np. plasterki sera), które można spożyć razem z produktem. Dodatkowo ważnym aspektem ekologicznym jest fakt, że do pozyskania niektórych polimerów naturalnych, np. kolagenu czy żelatyny można wykorzystać uciążliwe dla środowiska odpady lub uboczne produkty przemysłu spożywczego, m.in. skóry ryb [5, 34].

Podstawowa funkcja opakowania jadalnego polega na przedłużeniu czasu przydatności towaru do spożycia (głównie poprzez zahamowanie zmian mikrobiologicznych w produkcie), ponadto na stworzeniu bariery dla tlenu, dwutlenku węgla, wody

oraz innych związków [28]. Powłoki i folie jadalne poprzez dodatek substancji słodzących, aromatów i barwników zwiększają również atrakcyjność sensoryczną żywności, a wzbogacenie ich witaminami, związkami o charakterze przeciwutleniającym oraz składnikami mineralnymi poprawia właściwości odżywcze i zdrowotne żywności [2, 4, 7, 15].

Opakowania jadalne otrzymuje się w różny sposób, jednak najpowszechniejsza metoda polega na zmieszaniu polimeru naturalnego (lub ich mieszaniny) i ewentualnie dodatków (np. plastyfikatorów) z rozpuszczalnikiem, a następnie na ogrzaniu zawiesiny aż do uzyskania gęstego żelu. Roztwór powłokotwórczy rozprowadzany jest na podłożu (np. szalce) w postaci cienkiej warstwy, po czym następuje usunięcie rozpuszczalnika użytego do sporządzenia roztworu powłokotwórczego (m.in. poprzez jego odparowanie) [16]. Rozpuszczalnikiem może być woda, etanol, kwas octowy. Tak przygotowaną folię można użyć do odseparowania warstw żywności. Innymi metodami służącymi do powlekania produktów spożywczych są m.in. [4, 7, 37]: ekstruzja lub w celu uzyskania wielowarstwowych pokryć – koekstruzja, powlekanie poprzez rozpylanie, powlekanie strumieniowe, pokrywanie w trakcie suszenia rozpyłowego, powlekanie przez zanurzenie w zawieszynie polimeru.

Powłoki jadalne mają bezpośredni kontakt z żywnością, dlatego muszą spełniać określone wymagania prawne i funkcjonalne, m.in.: nie powinny być szkodliwe dla zdrowia, powinny mieć dobrą barierowość wobec wilgoci, związków aromatycznych, olejów i gazów, dobrze rozpuszczać się w wodzie i tłuszczach, charakteryzować się pożądaną barwą i wyglądem oraz odpowiednimi właściwościami mechanicznymi i reologicznymi. Właściwości te zależą od rodzaju polimeru naturalnego, metody modyfikacji tych folii w procesie wytwarzania (sieciowanie fizyczne, chemiczne bądź enzymatyczne) oraz od sposobu i warunków formowania folii [15, 30, 40]. W celu poprawy właściwości barierowych oraz polepszenia wytrzymałości mechanicznej folii jadalnych stosuje się ich modyfikacje. Właściwości funkcjonalne można poprawić m.in. poprzez ogrzewanie, promieniowanie UV oraz γ (sieciowanie fizyczne), sieciowanie białek przy użyciu aldehydów (mrówkowego, glutarowego i glicerowego), poliepoksydów i izocyjanianów (metoda chemiczna) oraz poprzez sieciowanie enzymatyczne. Folie białkowe modyfikuje się przy zastosowaniu transglutaminazy, ponadto białka i polisacharydy można sieciować przy użyciu laktazy i tyrozynazy. Innym czynnikiem zwiększającym wytrzymałość mechaniczną folii jadalnych jest dodatek plastyfikatora, np. glicerolu, glikolu polioksyetylenowego, glikolu propylenowego, sorbitolu i sacharozy, których zadaniem jest przede wszystkim uelastycznić folię i zwiększyć jej rozciągliwość, a ograniczyć kruchość [40].

Celem pracy była charakterystyka jadalnych folii i błon na bazie białek i polisacharydów do pakowania i powlekania żywności, przedstawienie metod ich produkcji oraz zastosowania.

Właściwości folii i pokryć jadalnych

Grubość oraz równomierność powłok jadalnych należą do parametrów, które wpływają na biologiczne właściwości i czas przydatności do spożycia pokrytej nimi żywności. Zależą one od właściwości samego roztworu (jego gęstości, lepkości i napięcia powierzchniowego) oraz sposobu wytwarzania filmów. Dobór grubości warstwy kryjącej jest trudny, gdyż w zależności od polarności warstwy płynnej (pokrycia) i stałej (żywności) film może przylegać do powierzchni produktu (ale można go łatwo odseparować), ewentualnie może częściowo lub całkowicie ją zwilżać, tworząc nierozdzielalną całość. Metody pomiaru grubości warstwy folii jadalnej dzielą się na kontaktowe i bezkontaktowe. Metody kontaktowe należą do najprostszych i polegają na zdjęciu warstwy pokrycia z produktu i zmierzeniu jej grubości przy użyciu mikrometru [18]. W grupie metod bezkontaktowych do pomiaru grubości warstwy folii stosuje się mikroskop optyczny lub skaningowy mikroskop elektronowy, konfokalny mikroskop ramanowski oraz powierzchniowo wzmocnioną spektroskopię ramanowską. W tych przypadkach pomiaru grubości dokonuje się bez niszczenia pokrycia [37].

Właściwości mechaniczne filmów jadalnych stanowią jedno z ważniejszych kryteriów doboru surowców do produkcji folii. Charakteryzują je następujące parametry: wytrzymałość na rozciąganie, moduł Younga oraz procentowe wydłużenie próbki aż do momentu zerwania. W tab. 1. przedstawiono przykładowe wartości powyższych parametrów dla różnych rodzajów polimerów zastosowanych do produkcji folii jadalnych oraz dla folii wyprodukowanych na bazie niebiodegradowalnych tworzyw sztucznych.

Podane właściwości mechaniczne zależą od rodzaju i stężenia komponentów stosowanych do produkcji filmów jadalnych (polimerów, plastyfikatorów, substancji hydrofobowych i innych dodatków funkcjonalnych), a także od wilgotności względnej otoczenia, sposobu produkcji pokrycia i jego aplikacji na produkt spożywczy.

Skuteczność folii jadalnych w zabezpieczeniu żywności przed zepsuciem zależy od ich właściwości barierowych w stosunku do gazów: O_2 , CO_2 czy N_2 , pary wodnej, związków aromatycznych oraz tłuszczów. W celu polepszenia ich działania często w trakcie produkcji pokryć wprowadza się do ich składu dodatki funkcjonalne: m.in. substancje przeciwdrobnoustrojowe, związki przeciwutleniające, witaminy, barwniki. Folie na bazie polimerów hydrofilowych, takich jak: skrobia, chitozan, pektyny i białka są bardzo wrażliwe na działanie wody i wykazują nadmierną przepuszczalność pary wodnej. Właściwości barierowe w stosunku do wody można poprawić, stosując w produkcji folii dodatek substancji hydrofobowych. Suyatma i wsp. [39] w celu zmniejszenia wrażliwości pokryć jadalnych na działanie wody i pary wodnej w trakcie wytwarzania folii chitozanowych dodawali polilaktyd (PLA) w ilości 10, 20 i 30 %.

Tabela 1

Właściwości mechaniczne wybranych folii jadalnych oraz folii z tworzyw sztucznych.
Mechanical properties of selected edible and synthetic films.

Polimer Polymer		Wytrzymałość na rozciąganie [MPa] Tensile strength [MPa]	Moduł Young'e'a [MPa] Young's modulus [MPa]	Wydłużenie próbki aż do momentu zerwania [%] Elongation at break [%]	Źródło Source
Białko Protein	zeina zein	-	800	-	[13]
		20-20,4	-	4,3-7,4	[33]
	serwatkowe whey	-	80	-	[13]
		0,6-12,1	2,0-421,3	4,4-118,5	[24]
wyzolowane z otrąb ryżowych isolated from rice bran	0,72-0,94	-	12,35-25,54	[35]	
Chitozan Chitosan		8,7-64,3 82,4	- 534	11,9-48,7 5,2	[42] [39]
Chitozan/PLA (polilaktyd) Chitosan/PLA (polylactide)		54,5-72,7	406-470	4,1-4,9	[39]
Agar / Agar		42,11	-	6,51	[26]
Skrobia Starch	pszenna of wheat	4,57-12,52	6,03-12,84	82,17-103,47	[16]
	maniokowa of cassava	35,17	-	2,64	[26]
	bananowa of banana	25	1,6	40	[31]
Arabinoksylany Arabinoxylans		22,30	-	5,46	[26]
Clean Wrap™ (folia LDPE) Clean Wrap™ (LDPE film)		20,4	-	67,8	[42]
M Wrap™ (folia PVC) M Wrap™ (PVC film)		22,0	-	62,2	[42]
Cellophane™ 300P (folia celofanowa) Cellophane™ 300P (cellophane film)		55-124	-	16-60	[26]
Riblene® FF30 (folia LDPE) Riblene® FF30 (LDPE film)		9-17	-	500	[26]
Folia OPP/LLDPE OPP/LLDPE film		176,5	-	32	[33]

Objaśnienia: / Explanatory notes:

- LDPE – Low-Density Polyethylene / polietylen małej gęstości; PVC – Polyvinyl Chloride / polichlorek winylu; OPP/LLDPE / orientowany polipropylen/liniowy polietylen małej gęstości / Oriented Polypropylene / Linear Low-Density Polyethylene.

Autorzy stwierdzili znaczne zmniejszenie przepuszczalności pary wodnej wraz ze wzrostem dodatku PLA. Folie jadalne powinny charakteryzować się również dobrymi właściwościami barierowymi w stosunku do tlenu. Utlenianie jest niepożądanym procesem powodującym niekorzystne zmiany barwy, smaku i zapachu produktu, ponadto straty substancji odżywczych oraz psucie się żywności. Ze względu na hydrofilowy charakter białek i polisacharydów, folie z nich otrzymane charakteryzują się przeważnie dobrymi właściwościami barierowymi w stosunku do tlenu, związków zapachowych oraz lipidów. Przykładowo folie otrzymane z mączki bananowej oraz glicerolu (30 % m/m) odznaczały się dobrą barierowością wobec tlenu. W zależności od dodatku mączki bananowej (4, 6 i 8 % m/m) przepuszczalność tlenu (liczona jako ilość tlenu w cm^3 przepuszczona przez powierzchnię folii w m^2 w ciągu 24 h trwania testu, pomnożona przez grubość folii w μm i podzielona przez wartość różnicy ciśnień w kPa) wynosiła od około 23 do 38 $\text{cm}^3 \cdot \mu\text{m}/(\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h} \cdot \text{kPa})$ [38]. W celu uwydatnienia tych wyjątkowych właściwości folii polisacharydowych wystarczy podać przykład folii polietylenowych, których przepuszczalność tlenu wynosi aż 427 i 1870 $\text{cm}^3 \cdot \mu\text{m}/(\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h} \cdot \text{kPa})$ (odpowiednio folie HDPE i LDPE) [38]. Dobrymi właściwościami barierowymi ($15,9 \times 10^{10} (\text{cm}^3 \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$) charakteryzowały się także folie wytworzone na bazie skrobi kukurydzianej badane przez Viña i wsp. [43]. Autorzy stwierdzili, że wraz z dodatkiem różnych substancji uplastyczniających (glicerolu, sorbitolu i mieszaniny glicerol/olej słonecznikowy) przepuszczalność tlenu malała co najmniej trzykrotnie (w przypadku dodania do skrobi sorbitolu ponad sześciokrotnie). Autorzy podają, że pomimo zastosowania wspomnianych dodatków funkcjonalnych folie jadalne nie uzyskały właściwości barierowych zbliżonych do właściwości folii z polichlorku winylu, gdyż przepuszczalność tlenu tych ostatnich wynosiła zaledwie $0,1924 \times 10^{10} (\text{cm}^3 \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$.

Odpowiednia barierowość w stosunku do gazów jest bardzo istotna w przypadku owoców i warzyw, w których w trakcie przechowywania zachodzi wiele często sprzężonych ze sobą procesów biochemicznych, jak oddychanie oraz fizycznych i mikrobiologicznych powodujących ich psucie. Powłoki jadalne mają w tym przypadku na celu kontrolę wymiany gazowej surowców między produktem a otoczeniem. Umożliwia to zmniejszenie ubytków wody i modyfikację składu wewnętrznej atmosfery gazowej produktu. Wszystkie te procesy sprzyjają spowolnieniu procesów metabolicznych i wydłużeniu trwałości pozbiorecznej produktów roślinnych [21]. Kowalczyk i Pikula [21] w badaniach dotyczących wpływu jadalnej powłoki białkowo-woskowej (skład: handlowy preparat białka grochu, sorbitol oraz воск kandelila) na jakość przechowywanych winogron stwierdzili, że zastosowanie wspomnianych powłok spowodowało

znaczące ograniczenie ubytku masy, kwasu askorbinowego i cukrów redukujących w winogronach powlekanych w stosunku do próby kontrolnej (bez powłoki jadalnej). Powłokę białkowo-woskową Kowalczyk [19] zastosował także do pokrycia główek kapusty brukselskiej. Na podstawie badań autor stwierdził około 1,5-krotnie wolniejszy ubytek masy kapusty w porównaniu z próbą kontrolną. Powlekanie ograniczyło także straty witaminy C oraz polifenoli, a także spowolniło utratę twardości główek brukselki w trakcie przechowywania.

Wybrane polimery stosowane do produkcji folii jadalnych

Z uwagi na różnorodność polimerów stosowanych do produkcji jadalnych folii i błon poniżej scharakteryzowano najpopularniejsze.

Białka zwierzęce i roślinne

Folie białkowe otrzymywane są przede wszystkim z kolagenu, żelatyny, kazeiny, keratyny, owoalbuminy, białek soi i orzechów ziemnych, zein kukurydzy, glutenu pszenicy [4, 25].

Kolagen jest to główne białko tkanki łącznej kręgowców i bezkręgowców. Występuje w ścięgnach, tkance łącznej kości, chrząstkach stawowych, błonach łącznotkankowych i naczyniach krwionośnych [4]. W zależności od miejsca występowania i warunków życia zwierzęcia spełnia różne funkcje. Folie kolagenowe można wyprodukować następującą metodą: zmielony kolagen miesza się z wodnym roztworem kwasu mlekowego (2-hydroksypropanowego) i aldehydu glicerynowego (2,3-dihydroksypropanalu) i ogrzewa do temperatury 75 °C, zobojętnia oraz powleka nim produkty mięsne, np. hamburgery [11]. Niekiedy do otrzymywania osłonek stosuje się także mieszaninę kolagenu z nanocelulozą [12]. Folie kolagenowe stosowane są głównie do powlekania mięsa i jego przetworów, służą także jako osłonki na wędliny (w tej postaci kolagen jest nierozpuszczalny i zwykle się go nie spożywa, mimo że jest jadalny) oraz do rozdzielania plastrów wędlin [11].

Powłoki kolagenowe w handlu występują w postaci folii lub rękawów. Produkty te podczas obróbki spajają się z mięsem, tworząc atrakcyjną powierzchnię, poza tym zapobiegają wyciekowi soku mięsnego, zmniejszając straty podczas ogrzewania. Stosując specjalne formy, wyrobom wędliniarskim można nadać atrakcyjny wygląd. Powłoki kolagenowe znajdują zastosowanie na wyrobach peklowanych i parzonych w siatce, ułatwiając jej zdejmowanie z produktu bez zniszczenia powierzchni mięsa [11].

Żelatyna otrzymywana jest w wyniku kontrolowanej hydrolizy nierozpuszczanej frakcji białek włóknistych - kolagenu. Żelatyna charakteryzuje się dużą zawartością aminokwasów: glicyny, proliny i hydroksyproliny. W temp. około 40 °C wodny roztwór żelatyny tworzy żół, który następnie w wyniku ochładzania tworzy fizyczny, ter-

moodwracalny żel. Powłoki żelatynowe otrzymuje się np. w wyniku zmieszania 20 - 30 % żelatyny, 10 - 30 % plastyfikatora (glicerol lub sorbitol) i 40 - 70 % wody oraz wysuszenia powstałego żelu. Folie żelatynowe służą głównie do mikrokapsułkowania aromatów spożywczych i pokrywania leków. Ponadto żelatyną powleka się mięso w celu ograniczenia parowania z niego wody, rozwoju mikroflory bakteryjnej, migracji substancji tłuszczowych oraz utleniania składników mięsa, a także dla zmniejszenia wchłaniania tłuszczu podczas smażenia mięsa [4, 32].

Białka mleka (kazeinę oraz białka serwatki) zalicza się do najpowszechniejszych i najtańszych surowców stosowanych do otrzymywania folii jadalnych. Są elastyczne, bezwonne i bez smaku, a w zależności od czystości białek i ich składu mogą charakteryzować się różną przezroczystością [29]. Jedną z prostszych metod laboratoryjnych otrzymywania powłok serwatkowych jest sporządzenie wodnych roztworów białka (7 - 10 %) i glicerolu (40 % względem ilości białka), a następnie ich 10-minutowe mieszanie z prędkością 700 obr./min. Roztwory powłokotwórcze ogrzewa się w temp. 80 °C przez 30 min, pH doprowadza do ok. 7, a po wystudzeniu do temp. 20 - 25 °C roztwory filtruje się. Po wysuszeniu na szalkach Petriego w temp. 25 °C w ciągu 16 h powłoki mogą służyć do pokrywania żywności [10].

W celu zwiększenia odporności folii na działanie wody, do białek mlecznych dodaje się substancje tłuszczowe. Przykładem takiego pokrycia są folie sporządzone na bazie roztworu białek serwatkowych z plastyfikatorami (sorbitolem lub glicerolem) oraz wodą destylowaną. Po doprowadzeniu całości do pH 8 przy użyciu NaOH, roztwór ogrzewa się do 90 °C i dodaje do niego воск kandelila lub tłuszcz mleczny. Po zhomogenizowaniu i przefiltrowaniu roztwór wylewa się na płyty teflonowe i suszy [18]. Białka mleczne charakteryzują się nie tylko dobrymi właściwościami mechanicznymi i barierowymi oraz dobrą rozpuszczalnością w wodzie, ale przyczyniają się także do poprawy wartości odżywczej żywności. Folie białkowe stosuje się do pokrywania owoców i warzyw, przetworów mlecznych, przetworów mięsnych, ryb, smażonych chipsów i orzeszków [7, 11, 32, 44].

Białka roślinne, pochodzące z soi, pszenicy i kukurydzy mogą służyć do produkcji jadalnych błon stosowanych do powlekania świeżych owoców. Atres i wsp. [1] badali wpływ powłok z białek soi i pszenicy z dodatkiem tymolu (terpenoid o działaniu aseptycznym) i chlorku wapnia na jakość truskawek. Stwierdzono, że błony te w znacznym stopniu ograniczały ubytek masy oraz utratę jędrności owoców podczas przechowywania i przyczyniały się do zahamowania zmian barwy truskawek. Ponadto dodatek tymolu oraz chlorku wapnia wykazywały inhibitujące działanie na rozwój mikroflory patogennej w produkcji. Z kolei Kowalczyk i Gustaw [20] z powodzeniem stosowali roztwory powłokotwórcze sporządzone m.in. na bazie izolatu białka grochu oraz białka sojowego do powlekania frytek w celu ograniczenia absorpcji tłuszczu podczas ich smażenia.

Do wytwarzania jadalnych folii i błon na skalę przemysłową stosuje się także zeinę wyizolowaną z kukurydzy wysokoamylozowej. Zeina kukurydziana jest prolaminą rozpuszczalną w 70 - 80 % w alkoholu etylowym. Wykazuje doskonałe właściwości błonotwórcze i barierowe, jest także termozgrzewalna [4]. Wadą folii i błon na bazie zeiny i plastyfikatorów (pomimo względnie hydrofobowego charakteru zeiny) jest ich mała odporność na działanie wody i pary wodnej. Wymagają one dodatku lipidów zwiększających ich hydrofobowy charakter. Najprostszym sposobem wytworzenia błon na bazie zeiny jest wysuszenie alkoholowego roztworu zeiny z dodatkiem substancji plastyfikującej [4]. Folie na bazie tego białka stosuje się do odseparowywania warstw żywności, np. plasterków sera, a także do powlekania wielu produktów m.in. owoców i warzyw, orzechów, gotowanego mięsa i słodczy. Ponadto folie zeinowe wykorzystywane są do pokrywania żywności smażonej w głębokim tłuszczu (w celu redukcji wchłaniania tłuszczu przez produkt), mają także za zadanie kontrolować uwalnianie aktywnych składników z leków i maskować ich gorycz [2, 33].

Polisacharydy jako substraty do wytwarzania folii jadalnych

Do produkcji jadalnych folii polisacharydowych stosuje się głównie skrobię i niektóre jej pochodne, chitozan, pektyny oraz alginiany i karageny [3, 23, 26, 30, 31, 33, 43].

Skrobia jest jedną z najbardziej rozpowszechnionych w przyrodzie substancji naturalnych wytwarzanych przez rośliny. Zbudowana jest z dwóch frakcji – amylozy i amylopektyny [36, 41]. Głównym, światowym surowcem do produkcji skrobi (ok. 90 %) jest kukurydza, następnie pszenica, maniok i ziemniaki. Na skalę przemysłową produkuje się również skrobię z ryżu, sago, batatów, owsa i jęczmienia [14, 17, 36, 41]. W przemyśle spożywczym oprócz skrobi naturalnej stosuje się także hydrolizaty skrobiowe i dekstryny [14, 41]. Skrobia stanowi dobrą bazę do wytwarzania jadalnych folii i błon. Charakteryzują się one odpowiednią trwałością, siłą kohezji oraz przepuszczalnością dla gazów (dwutlenku węgla, tlenu) i dobrymi właściwościami mechanicznymi [3, 11]. Wadą powłok skrobiowych jest duża przepuszczalność pary wodnej i wrażliwość na działanie wilgoci. Dlatego często w fazie produkcji folii dodaje się składniki o właściwościach hydrofobowych, np. kwas oleinowy, glikol polietylenowy [33]. Do produkcji jadalnych filmów stosuje się przede wszystkim skrobię wysokoamylozową (o zawartości amylozy powyżej 70 %,) np. wysokoamylozową skrobię kukurydzianą zawierającą 85 % amylozy [4, 33]. Z tej frakcji skrobi otrzymuje się bowiem spójne, mocne i sztywne folie, natomiast amylopektyna sprawia, że folie są kruche i łatwo ulegają zerwaniu [11]. W latach 60. XX w. opakowania jadalne produkowano na bazie ekstrudowanej wysokoamylozowej skrobi hydroksypropylowanej pod nazwą handlową Ediflex®. Powłoki te stosowano głównie do pakowania mrożonego mięsa, drobiu i ryb. Charakteryzowały się dobrą elastycznością i przezroczystością,

były nieprzepuszczalne dla tlenu, odporne na działanie olejów i tłuszczu, rozpuszczalne w ciepłej i zimnej wodzie, a ponadto dawały się zadrukować [9, 11].

Filmy jadalne produkuje się różnymi sposobami. Pod względem wielkości partii nadal jednak przeważa skala laboratoryjna. Jednym z przykładów jest metoda opisana przez Javanmarda i wsp. [16]. Autorzy wytworzyli błony na bazie skrobi pszennej z dodatkiem plastyfikatorów, glikolu i glicerolu. Otrzymane zawiesiny ogrzewali do temp. 95 °C, wlewali na szalki Petriego i suszyli w temp. otoczenia. W folie pakowali obłuszczone orzeszki pistacjowe. Dodatek środków zmiękczejących przyczynił się do zwiększenia elastyczności i wytrzymałości mechanicznej powstałych folii oraz zmniejszył ich podatność na pękanie. Autorzy stwierdzili, że wyprodukowane przez nich filmy skrobiowe przyczyniły się do zmniejszenia parowania wody z orzeszków i ograniczyły proces jęlczenia lipidów. Powłoki jadalne wyprodukować można również na bazie mąki z amarantusa (*Amaranthus cruentus* o zawartości skrobi 48 - 62 %), z dodatkiem kwasu stearynowego i glicerolu. Błony te zastosowano do pokrywania świeżych truskawek [6].

Opakowania jadalne na bazie skrobi wykazują zdolność do wiązania dużych ilości wody z produktu (powstałej np. na skutek wycieku z przechowywanego mięsa), obniżają przy tym aktywność wody w żywności, co przyczynia się do ograniczania rozwoju mikroorganizmów chorobotwórczych [7]. Opakowania na bazie skrobi stosuje się głównie do pokrywania produktów piekarniczych w celu przedłużenia ich świeżości, do powlekania mięsa, drobiu i ryb, a także owoców i warzyw przechowywanych w stanie zamrożenia [30, 32, 43].

Chityna jest naturalnym polimerem pochodzenia zwierzęcego, otrzymuje się ją z pancerzy skorupiaków (krabów, krewetek, homarów, ostryg) i owadów. Można ją także otrzymać ze ścian komórkowych grzybów [32, 39]. Jest to polisacharyd złożony z reszt glukozyaminy i jej pochodnych połączonych wiązaniami β -1,4-glikozydowymi o stopniu polimeryzacji rzędu 10^4 [4]. **Chitozan** jest pochodną chityny, produkowaną w procesie chemicznej deacetylacji chityny. Jest nietoksyczny i jadalny [39].

Chityna i chitozan, ze względu na spełniane funkcje opakowań, charakteryzują się wieloma cennymi cechami m.in. [32, 39]:

- są całkowicie lub częściowo rozpuszczalne w wodzie,
- wykazują zdolność do tworzenia błon bez konieczności użycia innych dodatków, ponadto są odporne na ogrzewanie,
- charakteryzują się dobrą przepuszczalnością dla tlenu i dwutlenku węgla, ale mniejszą niż syntetyczne folie polietylenowe,
- wykazują bardzo dobre właściwości mechaniczne,
- są biodegradowalne, a więc nieuciążliwe dla środowiska.

Z kolei wadą opakowań z chitozanu jest ich słaba odporność na działanie wilgoci. Błony chitozanowe stosuje się do powlekania świeżych owoców, zwłaszcza truskawek,

jagód i winogron. Poprzez dodatek nizinny, wyciągu z czosnku, sorbinianu potasu, lizozymu i wielu innych związków o charakterze przeciwutleniaczy i konserwantów, pozwalają one na dłuższe przechowywanie produktów bez rozwoju bakterii i grzybów [27, 28, 30].

Pektyny to polisacharydy roślinne składające się z polimerów kwasu D-galakturonowego o różnym stopniu estryfikacji metylowej [8]. Błony pektynowe wytwarza się przez odparowanie wody z żelu pektynowego. Służą przede wszystkim do pakowania żywności o małej zawartości wody z uwagi na to, że w wodzie łatwo ulegają rozpuczeniu [7, 8]. Istnieją doniesienia o zastosowaniu żelu sporządzonego na bazie pektynianu wapnia do pokrywania plastrów wołowiny przed procesem zamrażania. Zabieg ten ma na celu zapobieżenie skurczowi mięsa i zahamowanie rozwoju bakterii [7]. Najczęściej jednak pektyna jest stosowana w połączeniu z innymi polimerami (np. skrobią, białkami sojowymi, żelatyną, alginianem), wykazuje wtedy dużo lepsze właściwości mechaniczne i barierowe niż stosowana samodzielnie [8, 22, 38].

Karagen to polisacharyd wyprodukowany przez chrząstnicę kędzierzawą, krasnorost określane potocznie jako mech irlandzki (*Chondrus crispus*) [11].

Błony wytworzone na bazie karagenu służą głównie do pakowania mięsa, drobiu i tłustych ryb. Według wyników licznych badań, dodanie w czasie ich produkcji związków o charakterze przeciwutleniającym (kwasu galusowego, kwasu askorbinoowego), lecytyny i antybiotyków powodowało znaczącą poprawę jakości zapakowanego mięsa oraz przyczyniło się do ograniczenia rozwoju bakterii, drożdży i grzybów [7, 11, 32]. Istnieją doniesienia świadczące o tym, iż karagen może być stosowany do powlekania świeżych owoców, np. truskawek [30]. Błony sporządzone na bazie karagenu z dodatkiem kwasu cytrynowego, glicerolu i chlorku wapnia, charakteryzowały się mniejszą przepuszczalnością dla tlenu i niższą mętnością w porównaniu do błon na bazie skrobi czy chitozanu. Ponadto truskawki powleczone karagenem charakteryzowały się znaczną jędrnością i niewielkim ubytkiem masy podczas przechowywania [30].

Podsumowanie

Folie i powłoki jadalne mogą być stosowane do przedłużenia trwałości i świeżości owoców, warzyw, mięsa i jego przetworów, ryb i owoców morza. Ich dodatkową zaletą jest możliwość spożycia wraz z opakowanym produktem. Pomimo wielu doniesień na temat cennych właściwości folii i powłok jadalnych wciąż nie są one stosowane na szeroką, przemysłową skalę. Nadal potrzebne są badania dotyczące opracowania efektywnych metod wytwarzania folii jadalnych oraz ich potencjalnego zastosowania. Proekologiczny trend, łatwa dostępność surowców i ich niska cena mogą stanowić dodatkową zachętę dla naukowców i producentów do rozwijania opakowań jadalnych na bazie białek i polisacharydów.

Literatura

- [1] Atress A.S.H., El-Mogy M.M., Aboul-Anean H.E., Alsanus B.W.: Improving strawberry fruit storability by edible coating as a carrier of thymol or calcium chloride. *J. Hortic. Sci. Ornamental Plants*, 2010, **2** (3), 88-97.
- [2] Baysal T., Bilek S.E., Apaydin E.: The effect of corn zein edible film coating on intermediate moisture apricot (*Prunus Armenica L.*) quality. *GIDA*, 2010, **35** (4), 245-249.
- [3] Bertuzzi M.A., Vidaurre E.F.C., Armada M., Gottifredi J.C.: Water vapor permeability of edible starch based films. *J. Food Eng.*, 2007, **80**, 972-978.
- [4] Bourtoom T.: Edible films and coatings: characteristics and properties. *Int. Food Res. J.*, 2008, **15** (3), 237-248.
- [5] Bower C.K., Avena-Bustillos R.J., Olsen C.W., McHugh T.H., Bechtel P.J.: Characterization of fish-skin gelatin gels and films containing the antimicrobial enzyme lysozyme. *J. Food Sci.*, 2006, **71** (5), 141-145.
- [6] Colla E., Sobral P.J.A., Menegalli F.C.: Effect of composite edible coating from *Amaranthus cruentus* flour and stearic acid refrigerated strawberry (*Fragaria ananassa*) quality. *Lat. Am. Appl. Res.*, 2006, **36**, 249-254.
- [7] Cutter C.N.: Opportunities for bio-based packaging technologies to improve the quality and safety of fresh and further processed muscle foods. *Meat Sci.*, 2006, **74**, 131-142.
- [8] Da Silva M.A., Bierhalz A.C.K., Kieckbusch T.G.: Alginate and pectin composite films cross-linked with Ca^{2+} ions: Effect of the plasticizer concentration. *Carbohydr. Polym.*, 2009, **77**, 736-742.
- [9] Embuscado M.E., Huber K.C.: Edible films and coatings for food applications. Springer Science+Business Media. LLC, New York, USA, 2009.
- [10] Galus S., Lenart A.: Wpływ stężenia białka na kinetykę adsorpcji pary wodnej przez powłoki otrzymywane na bazie izolatu białek serwatkowych. *Zywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2011, **3** (76), 66-73.
- [11] Gennadios A., Hanna M.A., Kurth L.B.: Application of edible coatings on meats, poultry and seafoods: a review. *Lebensm.-Wiss. Technol.*, 1997, **30**, 337-350.
- [12] George J., Siddaramaiah: High performance edible nanocomposite films containing bacterial cellulose nanocrystals. *Carbohydr. Polym.*, 2012, **87**, 2031-2037.
- [13] Ghanbarzadeh B., Oromiehi A.R.: Biodegradable biocomposite films based on whey protein and zein: Barrier, mechanical properties and AFM analysis. *Int. J. Biol. Macromol.*, 2008, **43**, 209-215.
- [14] Golachowski A.: Stosowanie skrobi i jej przetworów w przemyśle spożywczym. *Zesz. Nauk. AR. w Krakowie*, 1998, **328**, 117-124.
- [15] Guilbert S., Gontard N., Gorris L.G.M.: Prolongation of the shelf-life of perishable food products using biodegradable films and coatings. *Lebensm.-Wiss. Technol.*, 1996, **29**, 10-17.
- [16] Javanmard M., Ahangari R., Tavakkolipour H.: Effects of wheat starch edible films on rancidity and moisture uptake of pistachio kernels as a new package. *J. Food Process Eng.*, 2011, **34**, 1156-1171.
- [17] Jobling S.: Improving starch for food and industrial applications. *Curr. Opin. Plant. Biol.*, 2004, **7**, 210-218.
- [18] Kim S-J., Ustunol Z.: Thermal properties, heat sealability and seal attributes of whey protein isolate/lipid emulsion edible films. *Food Eng. Phys. Prop.*, 2001, **66** (7), 985-990.
- [19] Kowalczyk D.: Wpływ jadalnej powłoki białkowo-woskowej na trwałość pozbiorną kapusty brukselskiej przechowywanej w symulowanych warunkach obrotu towarowego. *Zywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2011, **6** (79), 177-191.

- [20] Kowalczyk D., Gustaw W.: Wpływ powłok hydrokoloidowych na cechy jakościowe frytek ziemniaczanych. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2009, **6 (67)**, 72-80.
- [21] Kowalczyk D., Piśkuła E.: Wpływ jadalnej powłoki białkowo-woskowej na jakość przechowalniczą winogron (*Vitis vinifera* L.). *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2010, **5 (72)**, 67-76.
- [22] Mariniello L., Di Piero P., Esposito C., Sorrentino A., Masi P., Porta R.: Preparation and mechanical properties of edible pectin-soy flour films obtained in the absence or presence of transglutaminase. *J. Biotechnol.*, 2003, **102**, 191-198.
- [23] Olivas G.I., Barbosa-Cánovas G.V.: Alginate-calcium films: Water vapor permeability and mechanical properties as affected by plasticizer and relative humidity. *Lebensm.-Wiss. Technol.*, 2002, **35**, 680-686.
- [24] Osés J., Fernández-Pan I., Mendoza M., Maté J.I.: Stability of the mechanical properties of edible films based on whey protein isolate during storage at different relative humidity. *Food Hydrocoll.*, 2009, **23**, 125-131.
- [25] Pająk P.: Polimery naturalne w produkcji biodegradowalnych opakowań. *Laboratorium*, 2011, **5-6**, 51-54.
- [26] Phan The D., Debeaufort F., Voilley A., Luu D.: Biopolymer interactions affect the functional properties of edible films based on agar, cassava starch and arabinoxylan blends. *J. Food Eng.*, 2009, **90**, 548-558.
- [27] Pranoto Y., Rakshit S.K., Salokhe V.M.: Enhancing antimicrobial activity of chitosan films by incorporating garlic oil, potassium sorbate and nisin. *Lebensm.-Wiss. Technol.*, 2005, **38**, 859-865.
- [28] Quintavalla S., Vicini L.: Antimicrobial food packaging in meat industry. *Meat Sci.*, 2002, **62**, 373-380.
- [29] Regalado C., Pérez- Pérez C., Lara-Cortés E., García-Almendarez B.: Whey protein based edible food packaging films and coatings. *Adv. Agr. Food Biotechnol.*, Eds. Research Signpost. Kerala, India, 2006, pp. 237-262.
- [30] Ribeiro C., Vicente A.A., Teixeira J.A., Miranda C.: Optimization of edible coating composition to retard strawberry fruit senescence. *Postharvest Biol. Tec.*, 2007, **44**, 63-70.
- [31] Romero-Bastida C.A., Bello-Pérez L.A., García M.A., Martino M.N., Solorza-Feria J., Zaritzky N.E.: Physicochemical and microstructural characterization of films prepared by thermal and cold gelatinization from non-conventional sources of starches. *Carbohydr. Polym.*, 2005, **60**, 235-244.
- [32] Ruban S.W.: Biobased packaging-application in meat industry. *Vet World*, 2009, **2 (2)**, 79-82.
- [33] Ryu S.Y., Rhim J.W., Roh H.J., Kim S.S.: Preparation and physical properties of zein-coated high-amylose corn starch film. *Lebensm.-Wiss. Technol.*, 2002, **35**, 680-686.
- [34] Shakila R.J., Jeevithan E., Varatharajakumar A., Jeyasekaran G., Sukumar D.: Comparison of the properties of multi-composite fish gelatin films with that of mammalian gelatin films. *Food Chem.*, 2012, **135**, 2260-2267.
- [35] Shin Y.J., Sung-Ae J., Song K.B.: Preparation and mechanical properties of rice bran protein composite films containing gelatin or red algae. *Food Sci. Biotechnol.*, 2011, **20 (3)**, 703-707.
- [36] Singh J., Kaur L., McCarthy O.J.: Factors influencing the physico-chemical, morphological, thermal and rheological properties of some chemically modified starches for food applications - A review. *Food Hydrocoll.*, 2007, **21**, 1-22.
- [37] Skurtys O., Acevedo C., Pedreschi F., Enrione J., Osorio F., Aguilera J.M.: *Food Hydrocolloid edible films and coatings*. Nova Science Publishers Inc. New York, USA, 2010.
- [38] Sothornvit R., Pitak N.: Oxygen permeability and mechanical properties of banana films. *Food Res. Int.*, 2007, **40**, 365-370.
- [39] Suyatna N.E., Copinet A., Tighzert L., Coma V.: Mechanical and barrier properties of biodegradable films made from chitosan and poly (lactic acid) blends. *J. Polym. Environ.*, 2004, **12 (1)**, 1-6.

- [40] Sztuka K, Kołodziejska I.: Jadalne folie oraz powłoki powierzchniowe z polimerów naturalnych stosowane do opakowań żywności. Cz. II. Modyfikacje. *Polimery*, 2008, **53 (10)**, 725-729.
- [41] Tegge G.: Skrobia i jej pochodne. Wyd. Oddział Małopolski PTTŻ, Kraków 2010.
- [42] Thakhiew W., Devahastin S., Soponronnarit S.: Effects of drying methods and plasticizer concentration on some physical and mechanical properties of edible chitosan films. *J. Food Eng.*, 2010, **99**, 216-224.
- [43] Viña S.Z., Mugridge A., García M.A., Ferreyra R.M., Martino M.N., Chaves A.R., Zaritzky N.E.: Effects of polyvinylchloride films and edible starch coatings on quality aspects of refrigerated Brussels sprouts. *Food Chem.*, 2007, **103**, 701-709.
- [44] Vu K.D., Hollingsworth R.G., Salmieri S., Takala P.N., Lacroix M.: Development of bioactive coatings based on γ -irradiated proteins to preserve strawberries. *Radiat. Phys. Chem.*, 2012, **81**, 1211-1214.

PROTEIN- AND POLYSACCHARIDE-BASED EDIBLE PACKAGINGS: PROFILE AND APPLICATIONS

S u m m a r y

Food packagings must meet some requirements in order to ensure adequate quality of food products including health safety thereof. They should also provide the convenience to consumers. The basic function of packagings is to protect food from microbial spoilage and, also, from physical and chemical processes. The majority of packagings available in the market are petroleum-based, non-biodegradable products. Presently, in the world, there is a pro-ecological trend that aims at cutting back on the utilization of synthetic packagings and at supporting natural polymers-based packagings. One of the activities towards this goal is the research into the production of edible packagings. In this paper, there are presented profiles of the most popular edible films and coatings based on proteins and polysaccharides used to pack and coat food products.

Key words: packaging materials, edible films, edible coatings, natural polymers 