

DARIUSZ KOWALCZYK, BARBARA BARANIAK

WPŁYW WYBRANYCH POLISACHARYDÓW NA WŁAŚCIWOŚCI FIZYKOCHEMICZNE FILMÓW JADALNYCH OTRZYMANÝCH NA BAZIE BIAŁEK GROCHU

Streszczenie

Zbadano wpływ dodatku karboksymetylocelulozy (o trzech typach lepkości: CMC30, CMC1000, CMC10000), hydroksypropylometylocelulozy (HPMC), pektyny (PEK) i mleczanu chitozanu (MCH) na właściwości użytkowe filmów z białek grochu. Filmy otrzymywano z roztworów izolatu białka grochu (10 % m/m) zawierających dodatek plastyfikatora, glicerolu (4 % m/m) lub sorbitolu (5 % m/m) oraz polisacharydów w ilości 0,25 i 0,50 % m/m. Roztwory wylewano cienką warstwą i suszono. Analiza fizykochemiczna filmów obejmowała pomiar wilgotności, rozpuszczalności suchej substancji, szybkości przenikania pary wodnej (WVP), przepuszczalności światła, przezroczystości oraz barwy w systemie CIE $L^*a^*b^*$.

Na podstawie pomiarów lepkości roztworów filmotwórczych wykazano, że, z wyjątkiem MCH, dodatek polisacharydów wpłynął na istotne zwiększenie wartości tego parametru. Właściwości użytkowe filmów w znacznym stopniu uzależnione były od typu użytego plastyfikatora. Filmy z glicerolem charakteryzowały się około dwukrotnie większą wilgotnością, mniejszą rozpuszczalnością i ponad dziesięciokrotnie wyższą WVP w porównaniu z filmami plastyfikowanymi sorbitolem. Zakres zmian powodowanych wprowadzeniem poszczególnych polisacharydów uzależniony był od ich stężenia, a także od typu plastyfikatora. Dodatek 0,5 % MCH uniemożliwił uzyskanie spójnych filmów, gdy do uplastyczniania zastosowano sorbitol. Zaobserwowano, że dodatek polisacharydów nie zmienił wilgotności filmów plastyfikowanych glicerolem, a zmniejszył wilgotność filmów z sorbitolem. Z kolei dodatek polisacharydów nie wpłynął na WVP filmów uplastycznianych sorbitolem, a w przypadku filmów z glicerolem stwierdzono możliwość obniżania, jak i podwyższania WVP. Dodatek HPMC i MCH zwiększył rozpuszczalność filmów plastyfikowanych glicerolem. Wszystkie analizowane filmy charakteryzowały się wysoką barierowością w stosunku do promieniowania UV. Obecność polisacharydów znacząco ograniczyła przepuszczalność światła w zakresie widzialnym, zmniejszyła przezroczystość filmów i spowodowała zwiększenie udziału barwy żółtej w filmach.

Słowa kluczowe: filmy jadalne, białka grochu, polisacharydy – karboksymetyloceluloza (CMC), hydroksypropylometyloceluloza (HPMC), pektyny (PEK), mleczan chitozanu (MCH)

Wprowadzenie

Konieczność stosowania opakowań jednostkowych, których funkcją jest m.in. ochrona i przedłużanie trwałości produktów spożywczych, sprawiło, że przemysł opakowań do żywności stał się jednym z poważniejszych źródeł odpadów komunalnych. Ogólnoświatowe dążenie do ograniczenia niekorzystnego wpływu opakowań na środowisko naturalne przejawia się wzrostem zainteresowania materiałami biodegradowalnymi, otrzymywanymi bezpośrednio z biomasy roślinnej (celuloza, skrobia, białka), zwierzęcej (białka, chitozan) lub wytwarzanymi przez mikroorganizmy. Zaletą ww. surowców jest ich odtwarzalność, przez co nie obciążają ekosystemów i stanowią alternatywę dla syntetycznych polimerów, pozyskiwanych z ograniczonych i coraz droższych zasobów ropy naftowej. Prowadzone badania koncentrują się nie tylko na otrzymywaniu materiałów w pełni biodegradowalnych, ale także takich, które mogą być spożywane z zapakowanym produktem. Jadalne opakowania znajdują zastosowanie wszędzie tam, gdzie nie można zastosować opakowań syntetycznych, np. w produktach heterogenicznych do oddzielenia poszczególnych komponentów o różnej charakterystyce czy też do bezpośredniej laminacji powierzchni owoców i warzyw, co umożliwi ograniczenie wymiany gazowej z otoczeniem oraz poprawę wizualnej atrakcyjności [10, 11]. Dużą zaletą filmów i powłok jadalnych jest możliwość wprowadzania do nich dodatków funkcjonalnymi (konserwantów, przeciwutleniaczy itp.), dzięki czemu zalicza się je do grupy opakowań aktywnych.

Białka z uwagi na chemiczną złożoność mogą pełnić różne funkcje, przez co wykorzystywane są w wielu dziedzinach życia. W opakowalnictwie kolagen i żelatyna od dawna są stosowane do produkcji osłonek i folii jadalnych wykorzystywanych w branży mięsnej. Właściwości filmotwórcze mają także białka roślinne. Groch jest najważniejszym surowcem białkowym uprawianym w krajach UE [7]. Niska cena i brak genetycznych modyfikacji tego gatunku sprawia, że preparaty białka grochu stanowią obiecującą alternatywę dla białek otrzymywanych z transgenicznej soi. Ponadto groch w odróżnieniu od soi, zbóż glutenowych, jaj, ryb, orzechów ziemnych, mleka i łubinu nie znajduje się na liście produktów będących najczęstszą przyczyną alergii i nietolerancji pokarmowych [4].

Materiały w postaci filmów i powłok jadalnych powinny charakteryzować się określonymi cechami użytkowymi, takimi jak: barierowość wobec wody i gazów, przezroczystość, wytrzymałość mechaniczna, elastyczność. Oczekiwane właściwości funkcjonalne uzależnione są od składu surowcowego oraz sposobu i warunków formowania materiałów. Folie proteinowe charakteryzują się dobrą barierowością w stosunku do tlenu, jednak ich hydrofilowy charakter sprawia, że wykazują zbyt dużą rozpuszczalność w wodzie i wysoką przepuszczalność pary wodnej (WVP). Prowadzone są badania nad poprawą właściwości filmów i powłok białkowych, np. poprzez wykorzystanie enzymów sieciujących, czynników fizycznych (promieniowanie, ogrzewa-

nie), dobór odpowiednich plastyfikatorów. Wprowadzenie innych naturalnych polimerów, takich jak polisacharydy może również modyfikować właściwości filmów białkowych. W sporządzonych roztworach zachodzą interakcje między cząsteczkami białek i polisacharydów, co może prowadzić do uzyskania filmów o nowych właściwościach. Specyficzna budowa białek i polisacharydów stwarza możliwość zachodzenia między nimi oddziaływań, które mogą prowadzić zarówno do asocjacji, jak i separacji faz. Anionowe polisacharydy, takie jak karboksymetyloceluloza (CMC) i pektyna (PEK) znane są z dobrych zdolności do interakcji z białkami. W środowisku neutralnym o niskiej sile jonowej (<50 mM) białka i anionowe polisacharydy wykazują ogólny ładunek ujemny. Pomimo tej niekompatybilności pomiędzy polimerami mogą występować siły przyciągania pomiędzy występującymi lokalnie dodatnio naładowanymi grupami aminowymi białek i ujemnymi grupami karboksylowymi polisacharydów. Uzyskane w ten sposób połączenia są współrozpuszczalne w przeciwieństwie do kompleksów powstających w środowisku poniżej pI [20]. Powszechnie stosowaną metodą tworzenia połączeń białkowo-polisacharydowych jest kontrolowane ogrzewanie. Termiczna denaturacja zwiększa dostępność potencjalnych miejsc kontaktu, uprzednio ukrytych w natywnej strukturze białka, a także sprzyja koniugacji grup aminowych białek z resztami karbonyłowymi polisacharydów (reakcje Maillarda) [18]. Hydroksypropylometyloceluloza (HPMC) należy do pochodnych celulozowych niemających ładunku. Białka i niejonowe polisacharydy mogą tworzyć słabe kompleksy na zasadzie przyciągania pomiędzy grupami funkcyjnymi o charakterystyce dipolowej i naładowanymi grupami białek. Możliwe jest także tworzenie nietrwałych zasad Shiffa [16]. Chitozan z kolei predysponowany jest do oddziaływań z białkami ze względu na elektrostatyczne interakcje pomiędzy dodatnio naładowanymi cząstkami tego polisacharydu i ujemnie naładowanymi proteinami [19]. Dodatkowo chitozan, podobnie jak inne polisacharydy, może tworzyć wiązania wodorowe z grupami -OH i $-NH_3^+$ białek [17].

Celem badań było określenie wpływu dodatku karboksymetylocelulozy (o trzech typach lepkości: CMC30, CMC1000, CMC10000), hydroksypropylometylocelulozy, pektyn i mleczanu chitozanu MCH) na właściwości użytkowe filmów z białek grochu, plastyfikowanych glicerolem lub sorbitolem.

Material i metody badań

Do badań zastosowano: izolat białka grochu Propulse (Parrheim Foods, obecnie Nutri-Pea Ltd, Kanada); glicerol, sorbitol, hydroksypropylometylocelulozę (HPMC), pektynę niskometylowaną (PEK) z jabłek (Sigma-Aldrich); karboksymetylocelulozę (CMC) Walocel w trzech typach lepkości: CRT 30 GA, CRT 1000 GA, CRT 10000 (Wolff Cellulosics, Niemcy) oraz mleczan chitozanu (MCH) (Gumitex Poli-Farm, Polska).

Otrzymywanie filmów

Filmy otrzymywano z 10 % (m/m) wodnych roztworów izolatu białkowego, zawierających dodatek plastyfikatora – glicerolu (4 % m/m) lub sorbitolu (5 % m/m) oraz polisacharydów w ilości 0,25 % i 0,50 % (m/m). PEK i pochodne celulozowe rozpuszczano w wodzie o temp. 70 °C. MCH stosowano w postaci roztworu (4 % m/v) dostarczonego przez producenta. Roztwory polisacharydów mieszano z uwodnionym prepreparatem białkowym i plastyfikatorem (14000 obr./min, 2 min) i po skorygowaniu pH do 7,0 poddawano ogrzewaniu (20 min, 90 °C). Po ochłodzeniu roztwory rehomogenizowano (14000 obr./min, 1 min) i odgazowywano pod próżnią. Filmy formowano przez naniesienie 11 g roztworu na wypoziomowaną, polistyrenową płytkę Petriego (Nunc, Dania) o powierzchni 145 cm² i suszenie w temp. 25 °C przez około 12 h. Po oddzieleniu od płytek, uzyskane warstewki wykorzystywano do badań.

Metody badawcze

Lepkość roztworów do formowania filmów określano przy użyciu reometru oscylacyjnego RheoStress 300 (ThermoHaake, Niemcy) w temp. 20 °C, stosując cylinder pomiarowy Z38, przy prędkości ścinania 10 s⁻¹ przez 120 s.

Grubość filmów określano z dokładnością do 2 μm przy użyciu ręcznego grubościomierza (Mitotuyo Serial No. 7327, Japonia). Pomiary wykonywano w kilku miejscach próbki, uzyskane wyniki uśredniano. Filmy przed badaniami klimatyzowano w komorze klimatycznej (Sanyo Versatile Environmental Test Chamber MLR 350H, SANYO Electric Biomedical Co. Ltd., Japonia) przez 48 h, w temp. 25 °C, przy wilgotności względnej powietrza 50 %.

Z filmów wycinano próbki o wymiarach 20 × 20 mm. Zawartość wody w próbkach określano metodą suszarkową (105 °C, 24 h). Rozpuszczalność określano zgodnie z procedurą podaną przez Rhim i wsp. [15]. Wysuszone filmy umieszczano w szczelnie zamkniętych zlewkach o pojemności 50 ml, zawierających 30 ml 0,02 % roztworu azydru sodu. Próbki przetrzymywano w stanie zanurzenia przez 24 h w 25 °C, stosując okresowe wytrząsanie. Następnie nad próbki ostrożnie zlewano roztwór, a nierozpuszczoną pozostałość przepłukiwano wodą destylowaną i suszono (105 °C, 24 h). Rozpuszczalność w wodzie obliczano z równania:

$$\text{Rozpuszczalność s.s.} = (m_o - m_r)/m_o \times 100 [\%],$$

gdzie: m_o – sucha masa próbki przed rozpuszczeniem [g], m_r – sucha masa próbki po rozpuszczeniu [g].

Szybkość przenikania pary wodnej oznaczano na podstawie PN-ISO 2528:2000 [14] z modyfikacjami. Naczynka pomiarowe zawierające 10 g bezwodnego chlorku wapnia ($P_{\text{par}y\text{H}_2\text{O}} = 0 \text{ Pa}$) przykrywano próbką filmu o średnicy 100 mm, szczelnie zamknięto i umieszczano w komorze klimatycznej (25 °C, wilgotność względna 50 %,

$P_{\text{paryH}_2\text{O}} = 1585 \text{ Pa}$). Następnie ważono naczynka, z dokładnością do 0,001 g, co 2 h w ciągu 10 h. Szybkość przenikania pary wodnej (*WVTR*), wyrażoną jako masa pary wodnej przenikającej przez jednostkę powierzchni w ciągu doby, określano z przyrostu masy, gdy stał się on proporcjonalny do przedziału czasu. Do obliczeń zastosowano równanie:

$$WVTR = (m \times 24)/A,$$

gdzie: *WVTR* – szybkość przenikania pary wodnej [$\text{g}/(\text{m}^2 \text{ d})$], *m* – przyrost masy [g/h], *A* – powierzchnia przenikania pary wodnej [$0,005 \text{ m}^2$].

Wartości *WVTR* skorygowano, stosując równanie:

$$WVP = (WVTR \times x)/\Delta p,$$

gdzie: *WVP* – szybkość przenikania pary wodnej z uwzględnieniem grubości filmu i różnicy ciśnienia pary wodnej [$\text{g mm}/\text{m}^2 \text{ d kPa}$], *x* – grubość filmu [mm], Δp – różnica ciśnienia pary wodnej w komorze klimatycznej i w naczynku pomiarowym.

Do określenia przepuszczalności światła i nieprzezroczystości wycinano próbkę o wymiarach $10 \times 20 \text{ mm}$. Umieszczano ją w szczelinie spektrofotometru (UV/VIS Lambda 40, Perkin-Elmer, USA) i mierzono transmitancję [%] przy wybranych długościach fali w zakresie 200 - 800 nm [6]. Nieprzezroczystość filmów obliczano na podstawie równania podanego przez Han i Floros [9]:

$$O = -\log T_{600}/x,$$

gdzie: *O* – nieprzezroczystość [A/mm], T_{600} – transmitancja przy długości fali 600 nm, *x* – grubość próbki [mm].

Barwę filmów określano w systemie pomiarowym CIE $L^*a^*b^*$. przy użyciu odbiciowego spektrofotometru sferycznego X-RiteColor[®] 8200 (X-Rite Inc., USA). Fotokolorometr kalibrowano na wzorcu bieli ($L^* = 95,82$; $a^* = -0,44$; $b^* = 2,5$). Pomiarzy prowadzono przy zastosowaniu czarnego tła ($L^* = 25,63$; $a^* = -0,12$; $b^* = -0,47$).

Wyniki i dyskusja

Wykazano, że dodatek polisacharydów, z wyjątkiem MCH, wpłynął na istotne zwiększenie lepkości. W zależności od zastosowanego stężenia, największy wzrost lepkości zaobserwowano po wprowadzeniu HPMC (roztwory z 0,25 % dodatkiem polisacharydu) i CMC 10000 (roztwory z 0,5 % dodatkiem polisacharydu). Najmniejszą zmianę lepkości spowodował dodatek PEK (tab. 1).

Lepkość jest kluczowym parametrem decydującym o rozlewności cieczy, co ma zasadnicze znaczenie przy otrzymywaniu filmów i powłok jadalnych. W przypadku powłok nanoszonych przez zanurzenie, wzrost lepkości roztworu umożliwia zwiększenie grubości warstwy ochronnej. Jednak nadmierna lepkość może utrudnić proces formowania filmów i/lub powłok, w tym prowadzić do wad w postaci pęcherzyków powietrza uwieczonych w zbyt lepkim ośrodku dyspergującym. Jak zaobserwowano

w niniejszej pracy, bardzo duże przyrosty lepkości spowodowane dodatkiem CMC10000 znacząco ograniczyły płynność i możliwość odpowietrzania roztworów filmotwórczych. Dlatego też wartości lepkości z zakresu 2500 - 2700 mPa·s uznać można za skrajne, limitujące formowanie filmów techniką „wylanie i suszenie” (cast drying). Pomimo że dodatek chitozanu nie spowodował przyrostu lepkości ośrodka, wprowadzenie tego polisacharydu w skład receptur filmów i powłok jadalnych może przynieść korzyści z uwagi na jego działanie przeciwdrobnoustrojowe.

Tabela 1

Lepkość roztworów filmotwórczych w zależności od rodzaju i ilości dodanego polisacharydu.
Viscosity of film-forming solutions depending on type and amount of polysaccharide added.

Plastyfikator Plasticizer	Zawartość polisacharydu [%] Polysaccharide content [%]	Lepkość [mPa·s] / Viscosity [mPa·s]						
		KONT	CMC 30	CMC 1000	CMC 10000	HPMC	PEK	MCH
Glicer Glycerol	0,25	16 ^a ± 1	247 ^{cd} ± 10	324 ^{def} ± 7	358 ^{def} ± 10	638 ^g ± 47	81 ^{ab} ± 1	19 ^a ± 1
	0,5		388 ^f ± 9	1241 ^j ± 14	2462 ^k ± 112	837 ^h ± 24	373 ^{ef} ± 24	25 ^a ± 2
Sorbitol	0,25	18 ^a ± 1	264 ^{cde} ± 5	347 ^{def} ± 29	368 ^{ef} ± 20	634 ^g	93 ^{ab} ± 5	20 ^a ± 1
	0,5		397 ^f ± 15	1031 ⁱ ± 21	2703 ^l ± 136	1002 ⁱ ± 38	167 ^{bc} ± 6	24 ^a ± 1

Objaśnienia: / Explanatory notes:

Wartość średnia ± odchylenie standardowe / Mean value ± standard deviation; n=3;

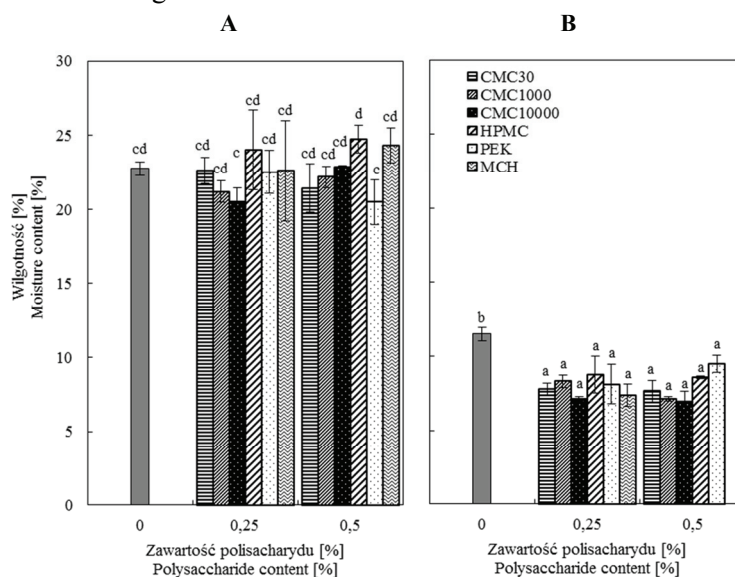
KONT – próba kontrolna (bez dodatku polisacharydów) / control sample (without polysaccharides); CMC30, CMC1000, CMC10000 – karboksymetyloceluloza CRT 30 GA, CRT 1000 GA, CRT 10000 GA / carboxymethylcellulose CRT 30 GA, CRT 1000 GA, and CRT 10000; HPMC – hydroksypropylometyloceluloza / hydroxypropylmethylcellulose; PEK – pektyna / pectin; MCH – mleczan chitozanu / chitosan lactate; wartości średnie oznaczone tą samą literą nie różnią się statystycznie istotnie na poziomie istotności $p = 0,05$ / mean values denoted by the same letter do not differ statistically significantly at $p = 0.05$.

Stwierdzono, że właściwości użytkowe badanych filmów w znacznej mierze uzależnione były od typu użytego plastyfikatora. Filmy z glicerolem charakteryzowały się około dwukrotnie większą wilgotnością (rys. 1), mniejszą rozpuszczalnością (rys. 2) i ponad dziesięciokrotnie wyższą WVP w porównaniu z filmami plastyfikowanymi sorbitolem (rys. 3). Przypuszczalne przyczyny zróżnicowania właściwości filmów otrzymywanych na bazie białek grochu i różnych plastyfikatorów zostały już omówione we wcześniejszej publikacji [12].

Zakres zmian powodowanych wprowadzeniem poszczególnych polisacharydów uzależniony był od ich stężenia, a także od typu plastyfikatora. Dodatek 0,5 % MCH uniemożliwił uzyskanie spójnych filmów białkowych (liczne pęknięcia), gdy do upla-

styczniania zastosowano sorbitol. Dodatkowe badanie ujawniło, że zwiększenie stężenia MCH do 1 % spowodowało całkowitą utratę zdolności filmotwórczych roztworów, niezależnie od rodzaju zastosowanego plastyfikatora. Produkty interakcji białek z chitozanem mogą być zarówno rozpuszczalne, jak i nierozpuszczalne [5, 8]. Guzey i McClements [8] stwierdzili, że kompleksy β -laktoglobuliny z chitozanem utworzone w środowisku o pH 4 były rozpuszczalne, zaś w pH 6 - 7 wydzielały się z roztworu. W innych badaniach dodatek chitozanu do serwatki, w ilości 0,2 - 0,3 %, powodował wytrącenie β -laktoglobuliny [3]. Stwierdzona w niniejszej pracy utrata zdolności filmotwórczych białek po wprowadzeniu do roztworu większej ilości MCH mogła być zatem efektem koacerwacji. Fakt, że z roztworów białkowo-glicerynowych zawierających 0,5 % dodatek MCH uzyskano spójne warstewki sugeruje, że glicerol lepiej stabilizuje agregaty białkowo-chitozanowe.

Wykazano, że dodatek polisacharydów nie zmienił wilgotności filmów plastyfikowanych glicerolem, ale wpłynął na zmniejszenie wilgotności filmów z sorbitolem (rys. 1). Nieznaczne, ale statystycznie istotne zmniejszenie wilgotności filmów z sorbitolem może być wynikiem zwiększenia udziału suchej substancji na skutek dodatku polisacharydu. Większa wilgotność, spowodowana silniejszymi właściwościami higroskopijnymi, najprawdopodobniej uniemożliwiła zaobserwowanie takiego efektu w przypadku filmów z glicerolem.

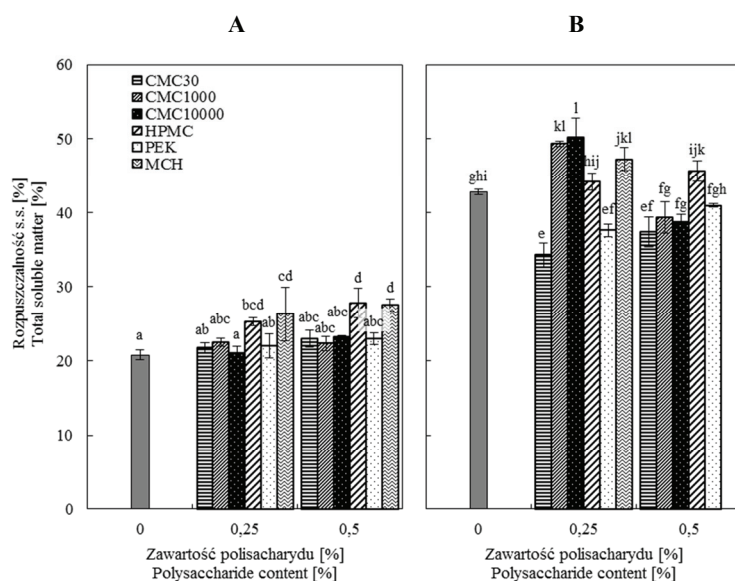


Objaśnienia, jak pod tab. 1. /Explanatory notes as in Tab. 1; n = 3.

Rys. 1. Wpływ dodatku polisacharydów na wilgotność filmów plastyfikowanych: (A) glicerolem, (B) sorbitolem.

Fig. 1. Effect of polysaccharides added on moisture content of films plasticized with: (A) glycerol, (B) sorbitol.

Dodatek MCH spowodował wzrost rozpuszczalności filmów ($p < 0,05$) (rys. 2), co mogło być spowodowane mniejszą integralnością filmów na skutek utrudnienia przez chitozan tworzenia spójnej sieci białkowej. Rozpuszczalność zwiększyła się także po dodaniu HPMC w skład filmów uplastycznianych glicerolem. Wzrost podatności na rozpuszczanie po wprowadzeniu tego polisacharydu obserwowali również Brindle i Krochta [2] na przykładzie filmów z izolatu białka serwatkowego (WPI). W przypadku filmów z sorbitolem dodatek HPMC nie wpłynął na zmianę rozpuszczalności filmów ($p > 0,05$). W kilku przypadkach wprowadzenie polisacharydów do filmów z sorbitolem spowodowało zmniejszenie rozpuszczalności (rys. 2).



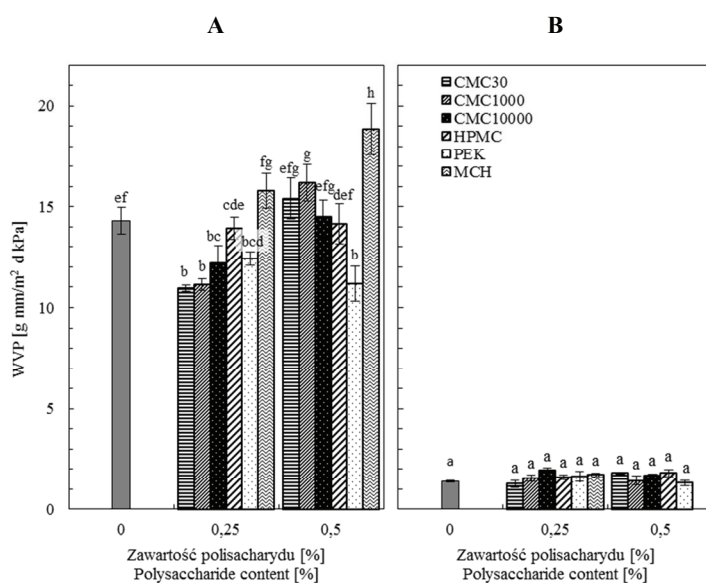
Objaśnienia, jak pod tab. 1. / Explanatory notes as in Tab. 1.; $n=3$.

Rys. 2. Wpływ dodatku polisacharydów na rozpuszczalność suchej substancji filmów plastyfikowanych: (A) glicerolem, (B) sorbitolem.

Fig. 2. Effect of polysaccharides added on dry matter solubility of films plasticized with: (A) glycerol, (B) sorbitol.

Dodatek polisacharydów nie wpłynął ($p > 0,05$) na WVP filmów uplastycznianych sorbitolem, a w przypadku filmów z glicerolem stwierdzono możliwość zmniejszenia (0,25 % dodatek CMC oraz 0,25 i 0,5 % dodatek PEK), jak i zwiększenia WVP (0,5 % dodatek CMC 1000 i MCH) (rys. 3). Odmienny wpływ polisacharydów na WVP filmów plastyfikowanych glicerolem i sorbitolem wskazuje, że obecność polioli w układach białko-polisacharydowych może wpływać na przebieg interakcji pomiędzy tymi polimerami. Jak dotąd, zagadnienia te nie były przedmiotem zainteresowania

badaczy. Z reguły analizie podawano właściwości (w tym WVP) filmów białkowo-polisacharydowych z jednym rodzajem czynnika uplastyczniającego, glicerolu lub sorbitolu. Przykładowo Osés i wsp. [13] otrzymali filmy z WPI i gumy mesquite, mieszanych w różnych proporcjach i uplastycznianych sorbitolem, a Yoo i Krochta [21] uzyskali film z roztworów WPI i metylocelulozy, HPMC lub alginianu sodu, a jako plastyfikator stosowali glicerol. Wyżej wymienieni autorzy nie wykazali możliwości zmniejszenia WVP filmów białkowych poprzez dodatek polisacharydów, co byłoby korzystne ze względu na zabezpieczenie jakości żywności o wysokiej a_w .

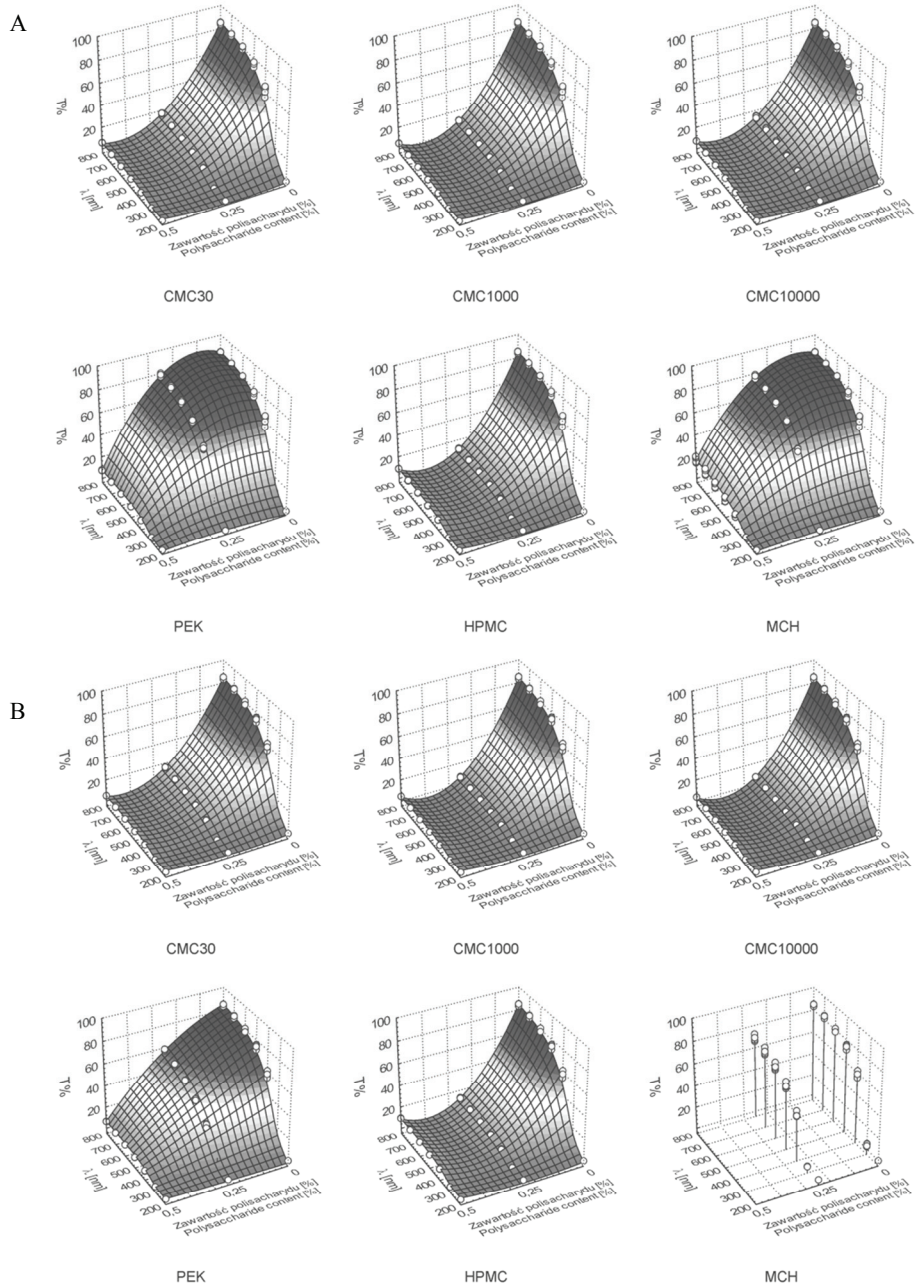


Objaśnienia, jak pod tab. 1. / Explanatory notes as in Tab. 1; n = 3.

Rys. 3. Wpływ dodatku polisacharydów na szybkość przenikania pary wodnej (WVP) przez filmy plastyfikowane: (A) glicerolem, (B) sorbitolem.

Fig. 3. Effect of polysaccharides added on water vapour permeability (WVP) of films of films plasticized with: (A) glycerol, (B) sorbitol.

Wszystkie analizowane filmy charakteryzowały się wysoką barierowością w stosunku do promieniowania UV (rys. 4), co związane jest z obecnością w białkach chromoforów absorbujących UV, głównie aminokwasów aromatycznych – tyrozyny i tryptofanu oraz w mniejszym stopniu fenyloalaniny i wiązań -S-S- [1]. Dzięki tym właściwościom filmy białkowe mogą być wykorzystywane do ograniczania niepożądanych zmian składników żywności inicjowanych przez promieniowanie nadfioletowe. Dodatek polisacharydów ograniczył przepuszczalność światła w zakresie widzialnym, nie wpływając na transmitancję w zakresie UV. Pochodne celulozowe wpłynęły na zmianę



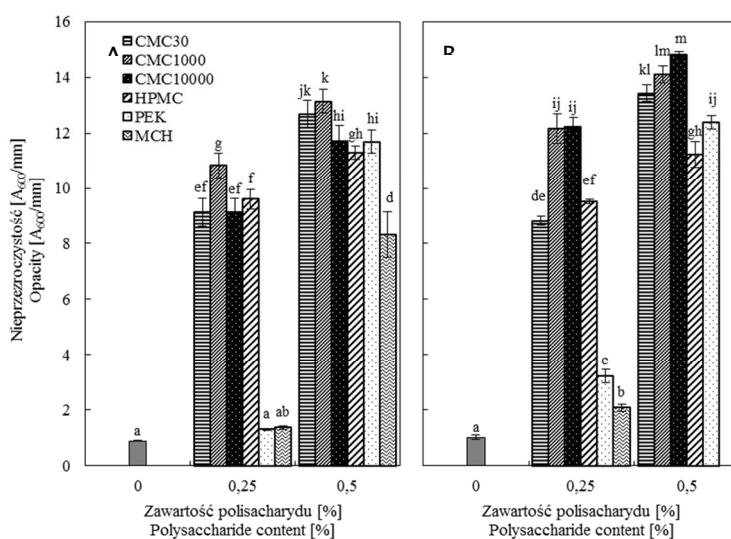
Objaśnienia, jak pod tab. 1. / Explanatory notes as in Tab. 1; n = 5.

Rys. 4. Wpływ dodatku polisacharydów na przepuszczalność światła [T %] w zakresie 200 - 800 nm: (A) filmy z glicerolem, (B) filmy z sorbitolem.

Fig. 4. Effect of polysaccharides added on light transmittance [T %] in range of 200 - 800 nm: (A) films with glycerol, (B) films with sorbitol.

analizowanej cechy w podobny sposób, porównywalny efekt wystąpił również w przypadku PEK i MCH. Analiza transmitancji mierzonej przy $\lambda = 800$ nm wykazała, że 0,25 % dodatek polisacharydów spowodował zmniejszenie przepuszczalności światła: w przypadku PEK i MCH z ~84 do ~60 - 80 %, a przypadku pochodnych celulozowych z ~84 do ~6-17 %. Zwiększenie dodatku polisacharydów zmniejszyło transmitancję do ~5 - 8 % ($\lambda = 800$).

Na rys. 5. przedstawiono wpływ polisacharydów na przezroczystość analizowanych filmów. Przezroczystość wyznaczono metodą pośrednią poprzez ocenę stopnia nieprzezroczystości. Wyższe wartości nieprzezroczystości odpowiadają zatem mniejszej transparentności filmów. Ogólnie obecność polisacharydów znacząco zmniejszyła przezroczystość filmów, zarówno plastyfikowanych glicerolem, jak i sorbitolem. Prawdopodobnie spowodowane to było utworzeniem agregatów białko-polisacharydowych, na których światło ulegało rozproszeniu. Zmniejszenie przezroczystości filmów białkowych po wprowadzeniu polisacharydów obserwowali także inni autorzy [2, 21].



Objaśnienia, jak pod tab. 1. / Explanatory notes as in Tab. 1. n = 5.

Rys. 5. Wpływ dodatku polisacharydów na przezroczystość filmów: (A) z glicerolem, (B) z sorbitolem.
Fig. 5. Effect of polysaccharides added on transparency of films plasticized with: (A) glycerol, (B) sorbitol.

Tabela 2

Składowe barwy filmów w zależności od typu i ilości dodanego polisacharydu.
Colour parameters of films depending on type and amount of polysaccharide added.

Zawartość polisacharydu [%] Polysaccharide content [%]		Film z glicerolem / Film with glycerol			Film z sorbitolem / Film with sorbitol		
		L*	a*	b*	L*	a*	b*
KONT		41,39 ^c	-0,21 ^f	2,13 ^a	41,72 ^{cd}	-0,28 ^f	2,3 ^a
CMC30	0,25	41,34 ^c	-0,65 ^{bcd}	3,21 ^{bc}	51,18 ^h	0,38 ^{ij}	8,43 ^k
	0,5	43,06 ^e	-0,52 ^e	6,27 ^{fh}	50,48 ^h	0,57 ^k	9,02 ^l
CMC 1000	0,25	41,96 ^{cde}	-0,65 ^{bcd}	3,95 ^d	46,3 ^{fg}	0,31 ⁱ	7,42 ^j
	0,5	42,77 ^{de}	-0,72 ^b	4,61 ^e	46,92 ^g	0,47 ^{jk}	8,37 ^k
CMC 10000	0,25	42,35 ^{cde}	-0,7 ^{bc}	5,09 ^e	45,34 ^f	0,01 ^g	5,96 ^f
	0,5	42,59 ^{de}	-0,59 ^{cde}	6,51 ^{hi}	45,29 ^f	0,17 ^h	6,98 ^{ij}
HPMC	0,25	41,81 ^{cd}	-0,65 ^{bcd}	3,11 ^{bc}	41,82 ^{cd}	-0,55 ^{de}	3,02 ^b
	0,5	42,24 ^{cde}	-0,61 ^{bcd}	3,64 ^{cd}	42,06 ^{cde}	-0,57 ^{de}	3,16 ^{bc}
PEK	0,25	36,26 ^a	-1,00 ^a	3,46 ^{bcd}	47,39 ^g	0,35 ^{ij}	7,99 ^k
	0,5	42,42 ^d	-0,54 ^{de}	6,16 ^{fh}	46,96 ^g	0,44 ^j	8,4 ^k
MCH	0,25	37,28 ^a	-0,71 ^{bc}	3,50 ^{bcd}	39,24 ^b	-0,54 ^{de}	3,03 ^b
	0,5	42,70 ^{de}	-0,61 ^{bcd}	4,64 ^e	-	-	-

Objaśnienia: / Explanatory notes:

- wartości średnie oznaczone tą samą literą w obrębie analizowanego parametru nie różnią się statystycznie istotnie na poziomie istotności $p = 0,05$ / mean values denoted by the same letter within the parameter analyzed do not differ statistically significantly at $p = 0,05$; $n = 4$;

Pozostałe objaśnienia jak pod tab. 1. / other explanatory notes as in Tab. 1.

W tab. 2. przedstawiono składowe barwy filmów. Z wyjątkiem HPMC, dodatek polisacharydów w ilości 0,5 % spowodował rozjaśnienie barwy filmów białkowych. Wprowadzenie polisacharydów, niezależnie od ich rodzaju, a także typu zastosowanego plastyfikatora, spowodowało istotne zwiększenie udziału barwy żółtej. W przypadku filmów plastyfikowanych glicerolem stwierdzono także istotne zmniejszenie udziału barwy czerwonej. Podobny efekt wystąpił po wprowadzeniu HPMC i MCH do filmów z sorbitolem, przy czym dodatek pozostałych polisacharydów spowodował wzrost wartości parametru a^* ($p < 0,05$).

Wnioski

1. Dodatek polisacharydów (z wyjątkiem mleczanu chitozanu) spowodował istotne zwiększenie lepkości roztworów filmotwórczych.
2. Filmy plastyfikowane glicerolem odznaczały się około dwukrotnie większą wilgotnością, mniejszą rozpuszczalnością i ponad dziesięciokrotnie wyższą WVP w porównaniu z filmami z sorbitolem.
3. Odmienny wpływ polisacharydów na rozpuszczalność i WVP filmów plastyfikowanych glicerolem i sorbitolem wskazuje, że obecność polioli w układach białko-polisacharydowych może wpływać na przebieg interakcji pomiędzy tymi polimerami.
4. Wprowadzenie polisacharydów zmniejszyło przezroczystość filmów i spowodowało wzrost udziału barwy żółtej.

Literatura

- [1] Aitken A., Learmonth M.P.: Protein determination by UV absorption. In: The Protein Protocols Handbook, Walker J.M. (Ed.), second ed. Human Press, Totowa, NJ, 2000, pp. 3-6.
- [2] Brindle L.P., Krochta J.M.: Physical properties of whey protein-hydroxypropylmethylcellulose blend edible films. *J. Food Sci.*, 2008, **9** (73), E446-E454.
- [3] Casal E., Montilla A., Moreno F.J., Olano A., Corzo N.: Use of chitosan for selective removal of β -lactoglobulin from whey. *J. Dairy Sci.*, 2006, **89**, 1384-1389.
- [4] Commission Directive 2007/68/EC of 27 November 2007 amending Annex IIIa to Directive 2000/13/EC of the European Parliament and of the Council as regards certain food ingredients.
- [5] Delben F., Stefanchich S.: Interaction of food polysaccharides with ovalbumin. *Food Hydrocoll.*, 1998, **12**, 291-299.
- [6] Fang Y., Tung M.A., Britt I.J., Yada S., Dalgleish D.G.: Tensile and barrier properties of edible films made from whey proteins. *J. Food Sci.*, 2002, **67**, 188-193.
- [7] FAOSTAT, 2010, [online] [dostęp: 22.08.2010]. Dostępne w Internecie: <http://faostat.fao.org/site/567/DesktopDefault.aspx?PageID=567#ancor>
- [8] Guzey D., McClements D.J.: Characterization of β -lactoglobulin-chitosan interactions in aqueous solutions: A calorimetry, light scattering, electrophoretic mobility and solubility study. *Food Hydrocoll.*, 2006, **20**, 124-131.
- [9] Han J.H., Floros J.D.: Casting antimicrobial packaging films and measuring their physical properties and antimicrobial activity. *J. Plast. Film Sheet.*, 1997, **13**, 287-298.
- [10] Kowalczyk D., Pikula E.: Wpływ jadalnej powłoki białkowo-woskowej na jakość przechowalniczą winogron (*Vitis vinifera* L.). *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2010, **5** (72), 67-76.
- [11] Kowalczyk D.: Wpływ jadalnej powłoki białkowo-woskowej na trwałość pozbiorną kapusty brukselskiej przechowywanej w symulowanych warunkach obrotu towarowego. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2011, **6** (79), 177-191.
- [12] Kowalczyk D., Baraniak B.: Effects of plasticizers, pH and heating of film-forming solution on the properties of pea protein isolate films. *J Food Eng.*, 2011, **105**, 295-305.
- [13] Osés J., Fabregat-Vázquez M., Pedroza-Islas R., Tomás S.A., Cruz-Orea A., Maté J.I.: Development and characterization of composite edible films based on whey protein isolate and mesquite gum. *J. Food Eng.*, 2009, **92**, 56-62.
- [14] PN-ISO 2528:2000. Materiały w postaci arkuszy. Oznaczanie szybkości przenikania pary wodnej. Metoda wagowa (miscozka).
- [15] Rhim J.W., Gennadios A., Weller C.L., Cezeirat C., Hanna M.A.: Soy protein isolate-dialdehyde starch films. *Ind. Crop. Prod.*, 1998, **8**, 195-203.

- [16] Rosell C.M., Foegeding A.: Interaction of hydroxypropylmethylcellulose with gluten proteins In: Small deformation properties during thermal treatment. *Food Hydrocoll.*, 2007, **21**, 1092-1100.
- [17] Srinivasa P.C., Ravi R., Tharanathan R.N.: Effect of storage conditions on the tensile properties of eco-friendly chitosan films by response surface methodology. *J. Food Eng.*, 2007, **80**, 184-189.
- [18] Surówka K., Maciejaszek I.: Oddziaływania białkowo-polisacharydowe i ich praktyczne wykorzystanie. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2007, **4 (53)**, 17-35.
- [19] Takeuchi T., Morita K., Saito T., Kugimiya W., Fukamizo T.: Chitosan-soy protein interaction as determined by thermal unfolding experiments. *Biosci. Biotech. Bioch.*, 2006, **70**, 1786-1789.
- [20] Weinbreck F., de Vries R., Schrooyen P., de Kruif C.G.: Complex coacervation of whey proteins and gum arabic. *Biomacromolecules*, 2003, **4**, 293-303.
- [21] Yoo S.R., Krochta J.M.: Whey protein – polysaccharide blended edible film formation and barrier, tensile, thermal and transparency properties. *J. Sci. Food Agric.*, 2011, **91**, 2628-2636.

EFFECT OF SELECTED POLYSACCHARIDES ON PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF EDIBLE FILMS PRODUCED ON THE BASIS OF PEA PROTEINS

Summary

The effect of the addition of carboxymethylcellulose (in three viscosity types: CMC 30, CMC 1000, CMC 10000), hydroxypropylmethylcellulose (HPMC), pectin (PEK), and chitosan lactate (MCH) on the properties of pea protein films was investigated. The films were prepared from 10 % w/w pea protein isolate solutions containing plasticizers, 4 % w/w of glycerol or 5 % of sorbitol, and 0.25 or 0.5 % w/w of polysaccharides. The solutions were poured so as to form a thin layer and they were dried. The films were physically and chemically analysed, i.e. their moisture content, solubility of dry matter, water vapour permeability (WVP), light transmission, transparency were measured as was their colour using a CIE L*a*b* system.

Based on the viscosity measurements of the filmogenic solutions, it was proved that, with the exception of MCH, the addition of polysaccharides contributed to a significant increase in this parameter. The functional properties of films largely depended on the type of the plasticizer used. Compared to the sorbitol-plasticized films, the films with glycerol were characterized by a moisture content that was almost doubled, a lower solubility, and a WVP value that was more than ten times higher. The range of changes caused by the incorporation of individual polysaccharides depended on their concentration rate as well as on the type of the plasticizer used. The addition of 0.5 % of MCH made it impossible to obtain coherent films with the use of sorbitol as a plasticizer. It was found that the addition of polysaccharides did not change the moisture content of films plasticized with glycerol, however, it reduced the moisture content of films containing sorbitol. Moreover, the addition of polysaccharides did not affect the WVP value of films plasticized with sorbitol, and, in the case of the films with glycerol, it was found possible to decrease and to increase the WVP value. The addition of HPMC and MCH increased the solubility of glycerol-plasticized films. All the analyzed films were characterized by a high barrier against UV radiation. The presence of polysaccharides considerably reduced the visible light transmittance, decreased the transparency of films, and caused the per cent rate of yellow colour in the films to increase.

Key words: edible films, pea proteins, polysaccharides: carboxymethylcellulose (CMC), hydroxypropylmethylcellulose (HPMC), pectins (PEK), chitosan lactate (MCH) ☒