

УДК 637.5.033:[621.798.18:543.544.743]

ВИКОРИСТАННЯ ПЛІВКОУТВОРЮЮЧИХ ПОКРИТТІВ В М'ЯСНІЙ ПРОМИСЛОВОСТІ

Кишеня А. В., аспірант

Одеська національна академія харчових технологій, м. Одеса

Їстівні плівкоутворюючі покриття можуть покращити якість свіжого, замороженого або обробленого м'яса, птиці та морепродуктів, затримуючи втрату вологи, знижуючи окиснення жирів і запобігаючи знебарвленню, покращити зовнішній вигляд продукту в упаковці для роздрібного продажу, усуваючи висихання продукту, виступати в якості носіїв харчових добавок, таких як антимікробні агенти, антиоксиданти, а також функціональні добавки різного призначення.

The edible film forming casings can improve the quality of fresh, frozen or processed meat, poultry and seafood, delaying moisture loss, reducing fast oxidation and preventing products discoloration, thus they improve the appearance of products packaged for retail sale, preventing the product from drying and generally acting as the food additives carriers that include antimicrobial agents, antioxidants and functional additives for various purposes.

Ключові слова: плівкоутворюючі покриття, полісахариди, білки, ліпіди.

Їстівні покриття з полісахаридів, білків і ліпідів можуть продовжити термін придатності продуктів, виконуючи функції захисного бар'єру. Хоча використання їстівних покриттів та плівок для збереження якості харчових продуктів не є новою концепцією, дослідження в цій області лишаються актуальними.

За останнє десятиліття у галузі виробництва пакувальних матеріалів відбулися суттєві зміни: проведена велика кількість наукових досліджень, розроблені нові види матеріалів а також методи пакування. До сучасної упаковки висуваються нові, більш жорсткі та водночас адекватні вимоги, вона виконує багато різноманітних функцій:

- зберігає форму та цілісність продукту;
- захищає від впливу зовнішніх факторів (хімічних, біохімічних, фізичних, фізико-хімічних, біологічних, механічних тощо);
- зменшує втрати вологи при зберіганні;
- забезпечує оптимальні для продукту внутрішні умови;
- створює привабливий вигляд;
- надає можливість зменшити кількість консервантів при виробництві [1—4, 15—17].

Фактори, що сприяють поновленню інтересу розвитку їстівних покриттів включають: споживчого попиту на високу якість продукції; потреби підприємств харчової промисловості в нових пакувальних матеріалах; екологічні проблеми утилізації.

Плівкоутворюючі покриття поділяються на 3 основні групи:

- 1) на основі ліпідів;
- 2) на основі полісахаридів;
- 3) на основі білків.

Покриття на основі ліпідів. Покриття на основі жирів, відомі як "larding", використовували ще в 16 столітті в Англії. Воски (наприклад карнаубський віск, бджолиний віск, парафін) і масла (мінеральне масло, олія), комерційно використовувалися з 1930-х років в якості захисних покриттів для свіжих фруктів і овочів. У 1950 р кілька м'ясних підприємств в США застосовували покриття, що виготовлялись на основі масла і мікрокристалічного воску, на заморожене м'ясо.

Як правило, покриття на основі воску, мають найменший коефіцієнт паропроникності та стійкі до вологи, ніж інші їстівні покриття. Тим не менш, покриття на основі воску, жирів та масел мають ряд серйозних недоліків: неоднорідний шар нанесення, розтріскування в процесі зберігання, погіршення органолептичних показників продукту.

Харчові покриття на основі воску, мінеральних масел, кукурудзяної олії, свинячого сала використовують в процесі переробки птиці, та для подальшого її зберігання. Мінеральне масло і віск зменшують втрати вологи із замороженого м'яса птиці більше, ніж кукурудзяна олія або сало. Під час зберігання свіжозрізаних шматків м'яса при $t=2...4\text{ }^{\circ}\text{C}$, де в якості покриття використовувався жир, відзначалось довше збереження кольору та менші втрати вологи. Для зберігання м'яса при заморожуванні використовують водно-жирову емульсію з додаванням емульгаторів, яка захищає продукт від втрати вологи. Суттєве зменшення поглинання вологи під час зберігання ліофілізованого м'яса отримують шляхом викорис-

тання покриття на основі жиру (яловичий, свинячий), який розпилюється на поверхню продукту при $t=52\ldots 79\text{ }^{\circ}\text{C}$. Ці покриття складаються з жиру, тригліцериду молочної кислоти, жирних кислот (наприклад, гліцерин лакто-пальмітат) і рослинної олії.

Використання насичених жирних спиртів або жирних кислот як захисних покриттів для контролю втрати вологи в охолоджену або заморожену м'ясо були запропоновані Андерсоном (Бранденбург та ін., 2003). Ці покриття наносили на м'ясо до холодильної обробки у вигляді водно-жирової емульсії, жирних спиртів або жирних кислот $t=50\ldots 90\text{ }^{\circ}\text{C}$. Як повідомлялося, кращі результати були отримані: в замороженому м'ясі, коли м'ясо спочатку покрили шаром льоду, а після жировою плівкою; в охолоджену — коли використовується додатково водно-гліцериновий розчин. Стверджувалося, що проміжний гідрофільний шар льоду або водно-гліцериновий, утворений між плівкою і поверхнею м'яса, привертає полярними групами плівкоутворюючого матеріалу його гідрофобні вуглецеві ланцюги. У результаті молекули жиру вирівнюються і як наслідок зменшується втрата вологи [6, 7].

Покриття на основі полісахаридів. Формування плівки і властивості декількох полісахаридних матеріалів, таких як крохмаль і похідні крохмалю, альгінати, похідні целюлози, карагенан, різних рослинних і мікробних камедей, хітозан і пектин були нещодавно розглянуті [18]. Загалом, через їх гідрофільну природу, полісахаридні плівки зазвичай мають високий коефіцієнт паропроникності. Тим не менш, деякі полісахариди в комплексі з іншими гідроколоїдами, можуть сповільнити втрату вологи з продуктів. Розрізняють крохмаль і похідні крохмалю, альгінати, карагенан, ефіри целюлози.

Крохмаль і похідні крохмалю. Амілоза, являє собою лінійний полімер α -D-глюкози та є складовою крохмалю, як відомо, утворює когерентні, відносно міцні плівки на відміну від амілопектину, які є крихкими. Прозорі, маслонепроникні плівки, мають дуже низьку проникність кисню.

Гідроксіпропільні похідні крохмалю з високим вмістом амілози утворюють плівки з низькою вологоутримуючою здатністю але з істотними бар'єром для кисню, гнучкі, прозорі, стійкі до впливу жирів. Такі плівкоутворюючі покриття можуть захистити м'ясну продукцію під час зберігання в замороженому стані [11—13].

Альгінати — це сімейство бінарних нерозгалужених співполімерів, утворених залишками β -D-маннуранової та α -L-гулуранової кислот, з'єднаних (1→4)-зв'язками. Вони широко розповсюджені у природі в якості структуроутворюючих компонентів бурих морських водоростей (*Phaeophyceae*) та капсульних полісахаридів ґрунтових бактерій. Міжклітинна гелева матриця альгінату надає водоростям механічної міцності та гнучкості. Якщо у водоростей альгінат виконує тільки роль структуроутворюючого компоненту, то у бактерій його призначення не до кінця зрозуміле. Відомо, що синтез альгінату необхідний для утворення цисти у *Azotobacter vinelandii*, у формі цисти клітина покривається декількома шарами полісахаридів, одним із яких є альгінат, що захищає її від механічного ушкодження та висихання. Але це не пояснює синтез позаклітинного альгінату у деяких бактерій.

В залежності від джерела, альгінати мають різний склад, структуру та властивості. Молекули альгінату умовно ділять на блоки: М-блоки (блоки, що складаються тільки з залишків β -D-маннуранової кислоти), Г-блоки (блоки з залишків α -L-гулуранової кислоти), МГ- та ГМ-блоки (складаються із залишків обох кислот у певному порядку). Відомо, що чим більше Г-блоків у ланцюгу альгінату, тим міцніша структура гелю, що утворюється. Шляхом кислотного гідролізу з подальшим фракціонуванням з альгінату можна виділити Г-блоки, які при змішуванні зі звичайним альгінатом дають міцніші гелі, змінюються також кінетика гелеутворення та властивості удаваної рівноваги [4, 8, 9]. Загалом, найбільша кількість α -L-гулуранової кислоти і, як слідство, Г-блоків міститься в альгінаті з водорості *Laminaria hyperborea*, вона і використовується в якості основної сировини для виробництва альгінатів. Також в якості джерела альгінатів можна використовувати *Azotobacter vinelandii* [5], хоча зараз це є менш економічно обґрунтованим напрямком виробництва.

Завдяки унікальній властивості альгінатних гелей ставати твердими при охолодженні, основний напрямок застосування альгінатів пов'язаний саме з їх гелеподібним станом. Гелеутворення альгінатів майже не залежить від температури, однак кінетика цього процесу може бути модифікована при зміні температури.

Існує два основних методи утворення альгінатних гелей: дифузний та внутрішній гелеутворення.

Метод дифузного гелеутворення характеризується дифузією зшиваючого іона (наприклад Ca^{2+}) у розчин альгінату із зовнішнього резервуару. Іони кальцію частково виміщають іони натрію та утворюють так звані кальцієві містки між молекулами альгінату. За рахунок цього збільшується розмір колоїдної частинки (міцели), підвищується в'язкість та утворюються зв'язки з іншими часточками — тобто утворюється гелева структура (матриця). У випадку дифузного гелеутворення відбувається перерозподіл альгінату у гелевих часточках, при цьому максимальна його концентрація спостерігається на поверхні частки.

Внутрішній гелеутворення характеризується тим, що "зшивання" молекул альгінату відбувається завдяки поступовому приєднанню зшиваючих іонів із слаботорозчинного джерела. В якості джерела зшива-

ючих іонів використовують карбонат кальцію (CaCO_3), сульфат кальцію (CaSO_4) або хелатні агенти (етилендіамінтетраацетат кальцію, цитрат кальцію тощо). Вивільнення іонів кальцію та кінетику цього процесу контролюють зміною водневого показника (pH).

Таким чином, альгірати, поряд з іншими гідроколоїдами, є досить підходящим матеріалом, який можна використовувати для захисту продукції, а саме у якості плівкоутворюючого матеріалу. Вони є гігієнічно та екологічно безпечними, окрім того, вони мають здатність зв'язувати та виводити важкі метали, радіонукліди та деякі токсичні речовини з організму людини, очищують травну систему, що також є їх позитивною характеристикою. При цьому всьому відсутні дані щодо можливості застосування альгіратів у якості плівкоутворюючого матеріалу для захисту та подовження строку зберігання м'яса.

Плівки отримані з альгірату непроникні для жирів, як і інші гідрофільні полісахариди, мають високу водо- і паропроникність, прозорі, крихкі.

Карагенан. Лінійний біо-полімер, побудований із солей сірчанокислотних ефірів галактози таангідрогалактози, які з'єднані між собою $\alpha(1-3)$ та $\beta(1-4)$ зв'язками. Карагенан, добувається з моху червоних водоростей. Гелеутворення карагенану відбувається при наявності одновалентних і двовалентних катіонів. Використання карагінанових покриттів для продовження терміну зберігання заморожених жирних сортів риби, було запропоновано [19].

Філе скумбрії покрите водним розчином карагенану перед заморожуванням, яке зберігалось при мінус 18 °C не зазнавало серйозних органолептичних змін протягом 5 місяців, у той час як без покриття зміни були виявлені через 3 місяці. Затримка псування, до восьмого місяця зберігання, була відмічена, коли до покриття з карагенану було додано антиоксиданти (аскорбінова та галова кислоти). Для покриття м'яса на основі карагенану, у якості антиоксиданту, застосовується лецитин. Літературні дані свідчать про можливість використання карагенану, у якості плівкоутворюючого покриття, для подовження строків зберігання м'яса птиці з 120 годин до 192.

Ефіри целюлози. Целюлоза, структурний полісахарид, складається з одиниць D-глюкози, пов'язаних через 1,4 глікозидні зв'язки. Целюлоза являє собою кристалічний розчинний у холодній воді високомолекулярний полімер. Ефіри целюлози — це полімерні речовини, отримані шляхом часткового заміщення гідроксильних груп в целюлозі. Метилцелюлоза (МЦ), гідроксипропилцелюлоза (ГПЦ), гідроксипропілметилцелюлоза (ГПМЦ) і карбоксиметилцелюлоза (КМЦ), є ефіри розчинні в воді, що володіють хорошими плівкоутворюючими властивостями. Збільшення гідрофобності ефірів целюлози має наступний порядок ГПС <МЦ<ГПМЦ <КМЦ.

Плівка отримана на основі ефірів целюлози володіє низькою паро- і киснепроникністю, прозора, міцна, стійка до жирів.

Покриття на основі білків. Останнім часом приділяють велику увагу створенню покриттів на основі рослинних і тваринних білків. Це пояснюється тим, що, з одного боку, вони виступають в якості харчових волокон, а з іншого — є джерелами харчового білка. Однак через лімітуючий вміст окремих амінокислот перераховані білки не можуть повністю замінити білки м'язової тканини. Унікальні характеристики білків роблять їх чудовими складовими для біополімерної матричної основи у складі їстівних пакувальних плівок і покриттів. Білки створюють досить міцну протейнову матрицю, розчинні у воді, харчових оліях і жирах, володіють високими вологозв'язуючими, емульгуючими і гелеутворюючими властивостями. Отримані покриття на основі білків їстівні і водонерозчинні, відрізняються високими бар'єрними властивостями (знижують проникність) до O_2 і CO_2 .

Крім колагенових плівок особливої уваги заслуговують покриття на основі молочних білків. На основі казеїната натрію або кальцію виходять тонкі, водонерозчинні плівки, що володіють високими бар'єрними властивостями, що захищають продукт від механічних, атмосферних та інших несприятливих впливів і здатних зберігати вологість. Казеїн також широко використовують в якості сполучного клею, що застосовують у виробництві харчових упаковок. Їстівні покриття із сироваткових білків і ацетілмоногліцеридів ефективно захищають продукт від підсушування та окиснення жиру [13-15].

Для виготовлення їстівних покриттів часто використовують ізолят соєвого білка (СБІ). Покриття на основі СБІ прозорі і шорсткі, мають високу паропроникність і слабку водостійкість, що істотно знижує можливість їх застосування. Для зниження крихкості покриттів із СБІ їх занурюють в ацетат натрію, промивають солоною водою або вводять до їх складу пластифікатор [5—6, 13—15].

Висновок. Одними із ефективних і поширених засобів захисту, що попереджає контамінацію мікроорганізмами поверхні м'ясних продуктів, є пакувальні засоби та матеріали. Однак посилене використання харчової упаковки із синтетичних полімерних матеріалів викликає у всьому світі серйозну небезпеку, пов'язану, насамперед, із забрудненням навколишнього середовища. Тому в харчовій промисловості підвищену увагу приділяють розробці їстівних плівок та покриттів на основі природних біополімерів. Особливе місце при вирішенні даної проблеми займають питання забезпечення їх мікробіологічної стійкості, які вирішують шляхом введення антимікробних добавок до плівкоутворюючої суміші.

Література

1. Справочник по гидроколлоидам [Текст]: справочное издание / под ред. Г. О. Филиппа, П. А. Вильямса; пер. с англ. под ред. А. А. Кочетковой, Л. А. Сарафановой. – СПб. : ГИОРД, 2006. – 535 с. : ил.
2. Lide, D. R. CRC Handbook of Chemistry and Physics / D. R. Lide. – CRC Taylor and Francis, 2007. – P. 10–19.
3. Ritala, M. In Handbook of Thin Film Materials. Vol 1 [Text] / M. Ritala, M. Leskelä. – Academic Press, San Diego, CA, 2002. – 103 p.
4. Хамнаева, Н. И. Особенности санитарно-микробиологического контроля сырья и продуктов питания животного происхождения [Текст]: учеб. пос. / Н. И. Хамнаева. – Улан-Удэ: Изд-во ВСГТУ, 2006. – 136 с.
5. Снежко, А. Г. Новые упаковочные наноматериалы и перспективы их использования [Текст] / А. Г. Снежко, А. В. Федотова, Е. А. Евстафьева // Мясная индустрия. – 2008. – № 8. – С. 20–21.
6. Михеева, Н. В. Современные средства защиты поверхности в биотехнологии мясных продуктов [Текст]: матер. Международной научной конференции студентов и молодых ученых «Живые системы и биологическая безопасность населения» / Н. В. Михеева, Л. С. Кузнецова // МГУПБ – М.: МГУПБ, – 2005. – С. 159–161.
7. Pérez-Gago, M. B. Protein-Based Films and Coatings Gennadios [Text] / M. B. Pérez-Gago, J. M. Krochta. – CRC Press, Boca Raton, FL, 2002. – P. 159–180. doi: 10.1201/9781420031980
8. Krochta, J. M. Protein-based Films and Coatings Gennadios [Text] / J. M. Krochta. – CRC Press, 2002. – P. 1–41.
9. Callegarin, F. Lipids and biopackaging [Text] / F. Callegarin, J.-A. Quezada Gallo, F. Debeaufort, A. Voilley // J. Amer. Oil Chem. Soc. – 1997. – Vol. 74, Issue 10. – P. 1183–1192.
10. Guillard, V. Effect of temperature on moisture barrier efficiency of monoglyceride edible films in cereal-based composite food [Text] / V. Guillard, B. Broyard, C. Bonazzi [et al] // Cereal Chem. – 2004. – Vol. 81, Issue 6. – P. 767–771.
11. Habig, T. Milk-Protein-Based Edible Films [Text] / T. Habig, Mc. Hugh, J. M. Kruchja / Food technology. – 1994. – Vol. 48, Issue 1. – C. 97–103.
12. Steinca, I. The influence of biological factors on properties of some traditional and new polymers used for fermented food packaging [Text] / I. Steinca, M. Morawska, M. Rutkowska, A. Kukułowicz // J. Food. – 2006. – Vol. 44, Issue 4. – P. 771–775.
13. Wong Dominic, W. S. Calcium alginate films: thermal properties and permeability to sorbate and ascorbate [Text] / W. S. Wong Dominic, S. Grdgorski Kay, A. E. Pavlah // J. Food Sci. – 1996. – Vol. 61, Issue 2. – P. 337–341.
14. Лисицын, А. Б. Применение лактата натрия в мясной промышленности [Текст] / А. Б. Лисицын, А. А. Семенова, В. В. Насонова // Мясная индустрия. – 2005. – № 6. – С. 16–18.
15. Федотова, О. Б. «Активная упаковка» из полимерных материалов [Текст] / О. Б. Федотова, Д. М. Мясенко, А. В. Шалаева // Пищевая промышленность. – 2010. – № 1. – С. 22–23.
16. Динзбург, Л. И. Защитные пищевые покрытия [Текст] / Л. И. Динзбург // Мясные технологии. – 2008. – № 1. – С. 44–47.
17. Патент RU 2289931 РФ, A23B4/10 Состав для покрытия мяса и мясных продуктов [Текст] / Е. А. Евстафьева, П. М. Голованова, Е. И. Украинская, О. А. Сорокина, В. А. Зинов – заявитель и собственник патента ГНУ Всероссийский научно-исследовательский институт мясной промышленности им. В. М. Горбатова Россельхозакадемии (RU) – № 2005114956/13; заявл. 18. 02. 2005 опубл. 27. 12. 2006.
18. Nisperos-Carriedo, M. O. Edible coatings and films based on polysaccharides / J. M. Krochta, E. A. Baldwin, M. O. Nisperos-Carriedo (Eds.) – Lancaster, PA: Technomic Publishing Company, 1994. – ch. 11 – P. 305 – 335.
19. Stoloff, L. Rationales for the establishment of limits and regulations for mycotoxins / L. Stoloff, H. P. Egmond; D. L. Park // Food Addit Contam. – 1991. – № 8(2) – p. 222–233.