

LATVIJAS LAUKSAIMNIECĪBAS UNIVERSITĀTE  
LATVIA UNIVERSITY OF AGRICULTURE

PĀRTIKAS TEHNOLOĢIJAS FAKULTĀTE  
FACULTY OF FOOD TECHNOLOGY

**Sandra Muižniece-Brasava**

**DABAI DRAUDZĪGA POLI- $\beta$ -HIDROKSIBUTIRĀTA  
KOMPOZĪTMATERIĀLI PĀRTIKAS PRODUKTU  
IEPAKOJUMAM**

**POLY- $\beta$ -HYDROXYBUTYRATE COMPOSITE  
MATERIALS AS ENVIRONMENTALLY FRIENDLY  
FOOD PACKAGING**

Promocijas darba kopsavilkums  
inženierzinātņu doktora zinātniskā grāda iegūšanai  
pārtikas zinātnē

Summary of promotion work for acquiring  
the Doctor's degree of Engineering Sciences in the Food Sciences

Jelgava  
2006

Promocijas darba vadītāja: prof., Dr. habil. sc. ing.  
Scientific supervisor: **Lija Dukaļska**

Promocijas darba konsultante: Dr. biol.  
Adviser: **Ludmila Savenkova**

Oficiālie recenzenti / Official reviewers:

- prof., Dr. habil. sc. ing. **Halina Kaczmarek** – Kopernika v.n. universitāte, Vispārīgās ķīmijas katedras vadītāja, Polija / Head of Department of General Chemistry, Faculty of Chemistry, Nicolaus Copernicus University, Poland.
- prof., Dr. habil. sc. ing. **Uldis Iljins** – Latvijas Lauksaimniecības Universitāte, Fizikas katedras vadītājs / Head of Department of Physics, Latvia University of Agriculture.
- Dr. sc. ing. **Jānis Zutis** – SIA „Gaļas un piena rūpniecības inženiercentrs”, direktors, „Latvijas gaļas ražotāju un gaļas pārstrādātāju asociācija”, izpilddirektors / Director of Ltd „Meat and Dairy Engineering Centre”, President of „Association of Meat Producers and Meat Processors”.

Darba izstrāde un noformēšana veikta ar ESF, Dānijas valdības stipendijas un LZP granta atbalstu.

Doctoral thesis has been worked out by financial support of ESF, Danish Government and Latvia Scientific Council.



**Promocijas darba aizstāvēšana notiks** LLU Pārtikas zinātnes promocijas padomes atklātajā sēdē 2006. gada 9. jūnijā plkst. 14:00, Jelgavā, Lielajā ielā 2, Pārtikas tehnoloģijas fakultātē, 145. auditorijā.

The defence of the thesis in open session of the Promotion Board of Food Science will be held on June, 9, 2006, 2 p.m. in auditorium No. 145, LUA, Liela iela 2, Jelgava.

Ar promocijas darbu un kopsavilkumu var iepazīties LLU Fundamentālajā bibliotēkā, Lielā ielā 2, Jelgavā, LV 3001 un <http://llufb.llu.lv/llu-theses.htm>.

Atsauksmes sūtīt Promocijas padomes sekretārei LLU Pārtikas tehnoloģijas fakultātes docentei Dr. phys. **L. Markevičai** Lielā iela 2, Jelgava, LV 3001 vai [part@llu.lv](mailto:part@llu.lv)

The thesis is available at the Fundamental Library of the Latvia University of Agriculture, Liela iela 2, Jelgava and <http://llufb.llu.lv/llu-theses.htm>.

References are welcome to send to Dr. phys. **L. Markevica**, the Secretary of the Promotion Board of LUA, Faculty of Food Technology, Lielā iela 2, Jelgava, LV-3001, Latvia, [part@llu.lv](mailto:part@llu.lv)

## SATURS

Pētījuma aktualitāte .....	4
Darba mērķis, uzdevumi, novitāte, zinātniskais nozīmīgums .....	4
Zinātniskā darba aprobācija .....	5
Materiāli un metodes .....	8
Pētījumu rezultāti un diskusija .....	13
1. PHB kompozītmateriālu īpašības .....	13
2. PHB kompozītmateriālu ietekme uz piena produktu kvalitāti .....	18
2.1. Skābā krējuma fizikālo īpašību izmaiņas uzglabāšanas laikā ...	18
2.2. Skābā krējuma ķīmisko īpašību izmaiņas uzglabāšanas laikā...	21
3. PHB kompozītmateriālu un pārtikas produktu saderība .....	23
Secinājumi .....	25

## CONTENT

Topicality of the research .....	27
The aim, tasks, novelties, and scientific importance of the research .....	28
Approbation of the scientific work .....	29
Materials and methods .....	29
Results and discussion .....	33
1. Properties of PHB composite materials .....	33
2. The influence of PHB composite materials on the quality of dairy products.....	36
2.1. Changes in the physical properties of the sour cream in the storage time .....	36
2.2. Changes in the chemical properties of the sour cream in the storage time .....	37
3. Compatibility between PHB composite materials and food products .....	38
Conclusions .....	39

## PĒTĪJUMA AKTUALITĀTE

Iepakojumam ir izšķiroša nozīme pārtikas kvalitātes saglabāšanā. Tas aizsargā produktus no apkārtējās vides iedarbības, sekundārās piesārņošanās, saglabā to kvalitāti uzglabāšanas un transportēšanas laikā. Pašlaik pārtikas industrija patērē aptuveni 60% no visa iepakojuma daudzuma pasaulē. No iepakojuma kopapjoma masas aptuveni 24% ir polimēru materiāli, kuru blīvums ir zems, tādēļ tie aizņem lielu tilpumu. Polimēru materiāli ir viens no dominējošiem produktu iepakojumiem mūsu veikalos.

Daudzsološa alternatīva tradicionālajiem polimēru iepakojuma materiāliem, ko ražo galvenokārt no dabā neatjaunojamām izejvielām – naftas produktiem, ir biopolimēri, izgatavoti no dabā regulāri atjaunojamām izejvielām: kartupeļu un graudaugu cietes, kā arī olbaltumvielām. Tiek prognozēts, ka biopolimēru iepakojuma materiālu tirgus turpmākajos desmit gados strauji pieaugs.

Latvijas Universitātes (LU) Mikrobioloģijas un Biotehnoloģijas institūtā sadarbībā ar Rīgas Tehnisko universitāti (RTU) laboratorijas apstākļos pēta poli-β-hidroksibutirāta (Latvijas Republikas patents LV 5297, 1993:P-93-635) un tā kompozītmateriālu izgatavošanu. Šie materiāli ir biodegradējami un lietojami iepakojšanai, bet to ietekme uz pārtikas produktu kvalitāti uzglabāšanas laikā nav pētīta. Kaut daļu no parastajiem polimēru iepakojuma materiāliem (PE, PP, PET u. c.), kuru sadalīšanās laiks pārsniedz 100 gadus, aizvietojo ar kompostējamiem biopolimēriem, kas mikroorganismu un mitruma iedarbībā augsnē sadalās dažu mēnešu laikā, sabiedrība varētu ievērojami samazināt izdevumus par izlietotā iepakojuma šķirošanu, pārstrādi un atkritumu izgāztuvju uzturēšanu.

Nozīmīgs faktors pārtikas kvalitātes saglabāšanai ir iepakojuma un produkta savstarpējā saderība, kā arī iepakojuma materiāla barjerīpašības (gaismas, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, ūdens tvaika caurlaidība). Biopolimēru barjerīpašībām jābūt līdzīgām kā tradicionāli lietotiem polimēru materiāliem. Biopolimēru izmantošana pārtikas iepakojumam joprojām ir limitēta, jo trūkst zinātniski pamatotu pētījumu par produktu kvalitātes izmaiņām. Lai samazinātu atkritumu daudzumu un atrastu biopolimēru lietošanas optimālos variantus, kā arī nodrošinātu produktu un iepakojuma savstarpējo saderību un produktu kvalitāti, biopolimēru ražotāji cieši sadarbojas ar pārtikas zinātniekiem.

Izvirzītie pieņēmumi un teorētiskie aspekti par labai draudzīgo materiālu piemērotību pārtikas iepakojšanai ļauj formulēt promocijas darba mērķi.

**Darba mērķis:** jauna videi draudzīga biodegradējama iepakojuma materiāla – poli-β-hidroksibutirāta un tā kompozītmateriālu lietošanas iespēju izpēte pārtikas produktu iepakojumam.

Darba mērķa sasniegšanai izvirzīti šādi **uzdevumi**.

1. Eksperimentāli noteikt poli-β-hidroksibutirāta (PHB) un tā kompozītmateriālu īpašības.
2. Noskaidrot PHB kompozītmateriālu ietekmi uz iepakoto piena produktu kvalitāti uzglabāšanas laikā.
3. Pētīt PHB kompozītmateriālu elementu migrāciju uz modeļvidi un to ietekmi uz piena produktu kvalitāti.
4. Izvērtēt PHB kompozītmateriālu piemērotību pārtikas produktu iepakojumam.

### **Pētījuma novitātes un zinātniskais nozīmīgums**

1. Pirmo reizi veikti pētījumi par Latvijā (LU un RTU) sintezēto PHB kompozītmateriālu īpašībām, tās salīdzinātas ar piena produktu fasēšanai tradicionāli lietoto materiālu īpašībām.
2. Pētīta PHB kompozītmateriālu ietekme uz piena produkta – skābā krējuma kvalitāti uzglabāšanas laikā.

Zinātniskā darba tēma un tās izstrāde saistīta ar darbību divos starptautiskos Eiropas Savienības (ES) finansētos 5. ietvara projektos:

- **EcoPac**, QLRT-2001-01823 "*Recyclable and Biodegradable Eco-Efficient Packaging Solutions for the Food Packaging*" *Quality of Life and Mngement of Living Resources (LIFE, [www.eco-pac.com](http://www.eco-pac.com)*;
- **PackTech**, Contract N GIRTC-CT-2002-05068 "*Assimilation and Standardization of Environmentally Friendly Packaging Technologies within the Food Industry*", [www.pack-tech.org](http://www.pack-tech.org).

### **Darba tautsaimnieciskā nozīmība**

Jaunu videi draudzīgu biodegradējamu PHB kompozītmateriālu ieviešana ražošanā izmantošanai pārtikas produktu iepakojumam samazinās apkārtējās vides piesārņojumu ar grūti sadalāmajiem un no neatjaunojamām izejvielām izgatavotajiem polimēru materiāliem.

## **ZINĀTNISKĀ DARBA APROBĀCIJA**

Par darba gaitu un rezultātiem sniegti 11 ziņojumi zinātniskajās un zinātniski-pētnieciskajās konferencēs LLU, starptautiskajās konferencēs, semināros un kongresos Dānijā, Itālijā, Čehijā, Spānijā un Vācijā.

1. Muizniece-Brasava, S., Dukalska, L. (2005) PHB composite materials for dairy product packaging, *Naro.Tech.*, 5<sup>th</sup> *International Symposium Materials made from Renewable Resources*, Messe Congress Center, Erfurt, Germany, 1–2 of September (*referāts / oral presentation*).

2. Muizniece-Brasava, S., Dukalska, L. (2005) Packaging waste recovery and acquirement of environmentally friendly packaging in Latvia. *International Scientific Practical Conference, New Technologies in Traditional Food*, Jelgava, 11<sup>th</sup> of May (*referāts / oral presentation*).
3. Muizniece-Brasava, S. (2004) Investigations into PHB composites for food packaging. ES 5. ietvara projekts *ECOPAC QLKI-CT-2001-01823 "Recucable and Biodegradable Eco-Efficient Packaging Solutions for the Food Industry"*, Latvia University of Agriculture, Jelgava, 17<sup>th</sup> of December (*referāts / oral presentation*).
4. Dukalska, L., Bude, U., Muizniece-Brasava, S. (2004) Promotion of Recyclable and Biodegradable Packaging in Latvia, Barselona, Spain, 17–19 of November (*stenda referāts / poster presentation*).
5. Muizniece-Brasava, S. (2003) Barrier Properties of PHB Composites. ES 5. ietvara projekts *ECOPAC QLKI-CT-2001-01823 "Recycable and Biodegradable Eco-Efficient Packaging Solutions for the Food Industry"*. University of Pisa, Pisa, Italy, 7<sup>th</sup> of February (*referāts / oral presentation*).
6. Muizniece-Brasava, S., Dukaļska, L., Savenkova, L., Dzene, A., Tupureina, V. (2003) Properties of the Biodegradable PHB Composite Materials. *International Scientific Practical Conference, Safety Food Production for the Healthy Nutrition*, Jelgava. 14<sup>th</sup> of May. (*referāts / oral presentation*).
7. Muizniece-Brasava, S., Haugaard, V.K., Becker, M.E., Tupureina, V., Savenkova, L., Dukalska, L., Dzene, A. (2003) Investigation of Light Transmission and Water Vapor Permeability of PHB Composite Materials Compared to Traditional Flexible Food Packaging Materials, *Naro. Tech., 4<sup>th</sup> International Symposium Materials of renewable resources*, Messe Congress Center Erfurt, Germany, 11–12 of September (*referāts / oral presentation*).
8. Muizniece-Brasava, S., Dukalska, L. (2002) "The Development Tendences of Food Packaging Materials. *International Scientific Practical Conference, New Trends in Quality Food Production*, Jelgava, 25<sup>th</sup> of March (*referāts / oral presentation*).
9. Muizniece-Brasava, S., Savenkova, L., Dzene, A., Dukalska, L. (2002) Biodegradable PHB Composite Materials for Food Packaging. *15<sup>th</sup> International Congress of Chemical and Process Engineering, "CHISA 2002"*, Praha, 25–29 of August (*stenda referāts / poster presentation*).
10. Dzene, A., Tupureina, V., Kalnins, M., Savenkova, L., Muizniece-Brasava, S., Anishchenko, L. (2002) Biodegradable PHB Based Films For Food Packaging. *Baltic Polymer Symposium*, Nida, Vilnius, 18–20 of September (*stenda referāts / poster presentation*).
11. Dzene, A., Dukalska, L., Gerberga, Z., Muizniece, S., Savenkova, L., Tupureina, V. (2001) Biodegradable Polymer Composites as Food Packaging. *3<sup>rd</sup> Internationales Symposium Werkstoffe aus nachwachsenden*

*Rohstoffen*, Erfurt, Germany, 5–6 of September (*stenda referāts / poster presentation*).

Darba rezultāti atspoguļoti piecās zinātniskajās publikācijās angļu valodā, no tām divas – LZP atzītos izdevumos.

1. Muizniece-Brasava, S., Haugaard, V.K., Becker, M. E., Tupureina, V., Savenkova, L., Dukalska, L., Dzene, A. (2003) Investigation of Light Transmission and Water Vapor Permeability of PHB Composite Materials Compared to Traditional Flexible Food Packaging Materials, *Naro. Tech.*, 4<sup>th</sup> International Symposium Materials of renewable resources, Proceedings, Messe Congress Center Erfurt, Germany, S2-13, pp. 67; 1–6.  
*Konferences Naro. Tech.*, 4<sup>th</sup> International Symposium Materials of renewable resources publikācijas pilns teksts ievietots „Proceedings” elektroniskā formātā, Redkolēģija atļauj pilno tekstu publicēt citā žurnālā. Raksts publicēts LLU “Rakstos”:  
Muizniece-Brasava, S., Dukalska, L., Tupureina, V., Savenkova, L., Dzene, A. (2006) Light Transmission and Water Vapour Permeability of PHB Composite Materials, Latvijas Lauksaimniecības universitāte, Raksti, 16 (311), Jelgava, pp. 88–93.
2. Muizniece-Brasava, S., Dukalska, L. (2005) PHB composite materials for dairy product packaging, *Naro. Tech.*, 5<sup>th</sup> International Symposium Materials made from Renewable Resources, Proceedings, Messe Congress Center Erfurt, Germany, S2-16, pp. 71; 1–9.  
*Konferences Naro. Tech.*, 5<sup>th</sup> International Symposium Materials made from Renewable Resources publikācijas pilns teksts ievietots „Proceedings” elektroniskā formātā, Redkolēģija atļauj pilno tekstu publicēt citā žurnālā. Raksts publicēts LLU “Rakstos”:  
Muizniece-Brasava, S., Dukalska, L. (2006) Impact of biodegradable PHB packaging composite materials on dairy product quality. Latvijas Lauksaimniecības universitāte, Raksti, 16 (311), Jelgava, pp. 79–87.
3. Muizniece-Brasava, S., Savenkova, L., Dzene, A., Dukalska, L. (2002) Biodegradable PHB Composite Materials for Food Packaging. 15<sup>th</sup> International Congress of Chemical and Process Engineering. “CHISA 2002” Proceedings, Praha, Czech Republic, pp. 7–37 (218; 1–7).  
*Kongresa 15<sup>th</sup> International Congress of Chemical and Process Engineering. “CHISA 2002” publikācijas pilns teksts ievietots „Proceedings” elektroniskā formātā, Redkolēģija atļauj pilno tekstu publicēt citā žurnālā. Raksts ir publicēts:*  
Muizniece-Brasava, S., Dukalska, L., Savenkova, L., Dzene, A., Tupureina, V. (2003) Properties of the Biodegradable PHB Composite Materials. *Safety Food Production for the Healthy Nutrition*. LLU, PTF, Referāti, Jelgava, pp. 136–142.
4. Muizniece-Brasava, S., Dukalska, L. (2005) Packaging waste recovery and acquirement of environmentally friendly packaging in Latvia. *New Technologies in Traditionall Food*. LLU, PTF, Referāti, Jelgava, pp. 251–263.

5. Muizniece-Brasava, S., Dukalska, L. (2002) The Development Tendencies of Food Packaging Materials. *New Trends in Quality Food Production*. LLU, PTF, Referāti, Jelgava, pp. 185–190.

## MATERIĀLI UN METODEDES

### Pētījumu norises vietas:

- Latvijā (laika posmā no 2001. līdz 2005. gadam) – Latvijas Lauksaimniecības universitātes Pārtikas tehnoloģijas fakultātē, Latvijas Universitātes Mikrobioloģijas un Biotehnoloģijas institūtā, Rīgas Tehniskās universitātes Polimēru Materiālu institūtā, V/a Sabiedrības Veselības aģentūras Ķīmijas laboratorijā.
- Dānijā (2002. gadā) – Karaliskās Veterinārijas un Lauksaimniecības universitātes Piena Produktu un Pārtikas Zinātnes fakultātē.

**Pētījuma objekts** – Latvijas Universitātes Mikrobioloģijas un Biotehnoloģijas institūta laboratorijā sintezēts lielmolekulārs poli- $\beta$ -hidroksibutirāts (PHB) (~2000 kDa) un Brazīlijā firmā *Biocycle* rūpnieciski ražots mazmolekulārs (~200 kDa) poli- $\beta$ -hidroksibutirāts (PHB) un to kompozītmateriāli (1. attēls), un to ietekme uz piena produkta – skābā krējuma kvalitāti uzglabāšanas laikā.

Visi pētītie PHB kompozītmateriāli izgatavoti Rīgas Tehniskās universitātes Polimēru Materiālu institūtā, atlejot no 1% PHB šķīduma hloroformā, kā arī no PHB šķīduma, kuram pievienoti dažādi plastifikatori. Kā plastificējošās piedevas lietotas: dioktilsebacināts (DOS), citrofleks (C) un bisofleks (B). Plēves pirms turpmākām pārbaudēm vismaz desmit dienas izturētas telpas temperatūrā, lai sasniegtu līdzsvarotu virsmolekulāro struktūru (Bībers *u. c.*, 2000). Pētīto PHB un to kompozītmateriālu plēvju raksturojums apkopots 1. tabulā.

### PHB kompozītmateriālu īpašību noteikšanas metodes

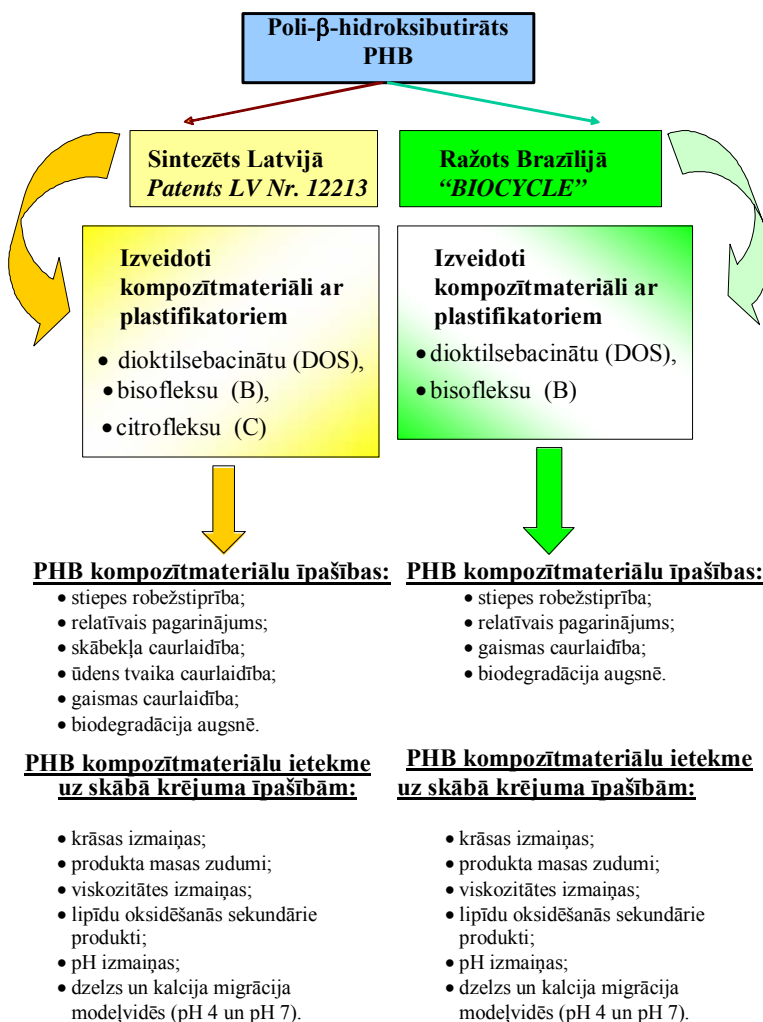
- **Mehāniskās īpašības** – robežstiprība stiepē  $\sigma$  un relatīvais pagarinājums  $\epsilon$  – noteiktas pēc standarta metodes LVS EN ISO 527–3:2000 ar universālo testēšanas iekārtu *UTS-100*.
- **Materiālu barjerīpašības.**
  - **Skābekļa caurlaidība** noteikta pēc ASTM D3985-02 standarta metodes ar iekārtu *MoCon (Modorn Controls, Inc) OX-TRAN 100*.
  - **Ūdens tvaika caurlaidība** noteikta ar ASTM E96-80<sup>E2</sup> standarta desikantu metodi. Eksperimenti veikti *BINDER KDF* iekārtā.
  - **Gaismas caurlaidība** noteikta paraugiem, kuru izmēri ir 20 x 50 mm, biezums 35±3 un 60±5  $\mu\text{m}$ , gaismas viļņu garuma diapazonā no 200 līdz 800 nm pēc iekārtas aprakstā dotās metodikas, lietojot *Cintra 40*



spektrofotometru (*GBC Scientific Equipment Pty Ltd, Victoria, Australia*), kura aprīkojumā ietilpst ar bārija sulfātu apklāts sabalansēts sfērisks detektors.

– **Biodegradācija augsnē.** Paraugus (20 x 20 mm, 35±3 μm) novērtē pēc masas zudumiem, tos inkubējot mikrobioloģiski aktīvā augsnē (humusa saturs 11,9%, mitrums 53,9%, pH 6,2) 25±1 °C temperatūrā. Paraugus pēc inkubācijas augsnē mazgā destilētā ūdenī, žāvē termostatā un sver uz analītiskajiem svariem. (Savenkova *et al.*, 2000 a).

• **PHB polimērplēvju mikroskopēšana** veikta ar binokulāro mikroskopu MOTIC B1–223A (palielinājums 2000 reizes).



1. att. Pētījumu struktūra.

**Ekspierimentos izmantotās PHB kompozītplēves  
PHB composite materials used for experiments**

<b>Kompozītplēvju apzīmējums / abbreviation for composite materials</b>	<b>Kompozītplēvju atšifrējums / Description of composite materials</b>	<b>Biezums / Thickness, <math>\mu\text{m}</math></b>
PHB(L)	100% PHB (Latvija / Latvia)	35 $\pm$ 3
PHB(B)	100% PHB (Brazīlija / Brazil)	35 $\pm$ 3
PHB(L)+DOS	77% PHB (Latvija / Latvia) + 23% DOS	35 $\pm$ 3
PHB(L)+DOS <i>lietots / used</i>	77% PHB (Latvija / Latvia) + 23% DOS (pēc fasētā skābā krējuma uzglabāšanas 18 dienas / used for sour cream packaging stored for 18 days )	35 $\pm$ 3
PHB(L)+DOS2	77% PHB (Latvija / Latvia) + 23% DOS	60 $\pm$ 5
PHB(B)+DOS	77% PHB (Brazīlija / Brazil) + 23% DOS	35 $\pm$ 3
PHB(B)+DOS <i>lietots / used</i>	77% PHB (Brazīlija / Brazil) + 23% DOS (pēc fasētā krējuma uzglabāšanas 18 dienas / used for sour cream packaging stored for 18 days )	35 $\pm$ 3
PHB(L)+DOS+Fe	77% PHB (Latvija / Latvia) + 23% DOS + dzelzs / iron	35 $\pm$ 3
PHB(L)+DOS+Fe <i>lietots / used</i>	77% PHB (Latvija / Latvia) + 23% DOS + dzelzs / iron (pēc fasētā krējuma uzglabāšanas 18 dienas / used for sour cream packaging stored for 18 days)	35 $\pm$ 3
PHB(L)+B	77% PHB (Latvija / Latvia) + 23% B	35 $\pm$ 3
PHB(L)+B2	77% PHB (Latvija / Latvia) + 23% B	60 $\pm$ 5
PHB(B)+B	77% PHB (Brazīlija / Brazil) + 23% B	35 $\pm$ 3
PHB(B)+B <i>lietots / used</i>	77% PHB (Brazīlija / Brazil) + 23% B (pēc fasētā krējuma uzglabāšanas 18 dienas / used for sour cream packaging stored for 18 days)	35 $\pm$ 3
PHB(L)+ C	77% PHB (Latvija / Latvia) + 23% C	35 $\pm$ 3
PHB(L)+C2	77% PHB (Latvija / Latvia) + 23% C	60 $\pm$ 5

Parauga vidējais biezums mērīts pētāmā parauga darba zonas trīs punktos ar mikrometru *Electronic Digital outside Micrometer Q478*.

## Pētījumos lietotā skābā krējuma raksturojums

Lai raksturotu iepakojuma materiālu ietekmi uz pārtikas produktu kvalitāti uzglabāšanas laikā, pētījumiem izvēlēts PKS „Straupe” ražots skābais krējums ar 18% tauku saturu. PHB kompozītmateriālu īpašības un to ietekme uz fasēta skābā krējuma kvalitāti uzglabāšanas laikā salīdzinātas ar dažu piena produktu iepakojšanai biežāk lietoto tradicionālo materiālu ietekmi. Salīdzinājumam izmantoti šādi iepakojuma materiāli:

- zviedru firmas *Ecolean – Lean Pouch* plēve, tās biezums  $78\pm 5$   $\mu\text{m}$ . Dabai draudzīgs ar ultravioleto starojumu aktivizējams fotodegradējams materiāls, kas paredzēts piena produktu fasēšanai. Materiāls sastāv no 40% kalcija karbonāta un 60% PE, un tas atbilst visām tradicionālo iepakojumu īpašību prasībām.
- komercsistēmā piena produktu iepakojšanai plaši lietots materiāls – ar gaismas necaurlaidīgu grafitu kārtiņu pārklāta polietilēna (PE+graf.) plēve, kuras biezums  $78\pm 5$   $\mu\text{m}$ ;
- polistirola (PS) glāzītes, kuru tilpums 200 ml, sienu biezums  $270\pm 10$   $\mu\text{m}$ .

**Iepakojumu uzglabāšana.** Laboratorijā fasētie un ar *Severin Folio* iekārtu aizkausētie skābā krējuma paraugi (90 x 90 mm, produkta masa iepakojumā  $100\pm 1$  g) un PS glāzītes (200 g) uzglabāti komercsistēmā lietotā aukstumkamerā *Comercial Freezer / Cooler “Elcold”*  $+5,0\pm 0,5$  °C temperatūrā līdz 18 dienām, temperatūras režīms kontrolēts ar datu uzkrājēju *MINILog, Gresinger Electronic*. Paraugi uzglabāti fluorescējošas gaismas *OSRAM Lumilux De Luxe* iedarbībā (100–800 lux), gaismas intensitāte mērīta ar *Light Meter LX-107*.

Lai raksturotu skābā krējuma kvalitāti uzglabāšanas laikā 0; 4; 7; 11; 14 un 18 uzglabāšanas dienās noteiktas šādas produkta nozīmīgākās īpašības: krāsas intensitātes izmaiņas, produkta masas zudumi, reoloģiskās īpašības, pH vērtība, peroksīdskaitlis, lipīdu sekundārās oksidācijas produkti, kā arī kalcija un dzelzs migrācija no PHB kompozītmateriāliem modeļvidē.

## Skābā krējuma fizikālo īpašību noteikšanas metodes

- **Krāsas izmaiņas** noteiktas CIE  $L^*a^*b^*$  krāsu sistēmā (Papadakis *et al.*, 2000) ar *Color Tec PCM/PSM* iekārtu. Pētāmais produkts ievietots 20 x 20 mm spilvenveida pakās. Krāsas izmaiņas katrā pētījumā noteiktas divām identiskām pakām, rezultāti katrai pakai nolasīti sešos brīvi izvēlētos punktos.
- **Produkta masas zudumi** paraugiem (masa  $100\pm 1$  g, izmēri 90 x 90 mm), kas iepakoti dažādu veidu materiālos, noteikti, sverot uz elektroniskajiem svariem.
- **Reoloģiskās īpašības** noteiktas ar programmējamo reometru *DV-III Ultra Rheometer, BROOKFIELD*, kas aprīkots ar ūdens vannu *TC-102 Water Bath* – konstantas temperatūras ( $+20,0\pm 0,3$  °C) uzturēšanai. Pētījumiem

lietota mazo paraugu testēšanas palīgierīce SSA 25/13 (tilpums 16 ml). Eksperimenti veikti trīs atkārtojumos pēc standarta metodikas, kuru nosaka iekārtas izgatavotājs. Eksperimentos izmantota vārpsta SC4–16, modelis LV, vārpstas apgriezienu skaits – no 7 līdz 140 s<sup>-1</sup>, bīdes ātrums –2 līdz 40 s<sup>-1</sup>. Pēc firmas *BROOKFIELD* standartmetodes iegūtie rezultāti apstrādāti ar datorprogrammu *Rheocalc*<sup>®</sup>.

### Skābā krējuma ķīmisko īpašību noteikšanas metodes

- **Peroksīdskaitlis** noteikts ar Vīlera (*Wheeler*) metodi (Matiseks u. c., 1998).
- **Lipīdu sekundārās oksidācijas produkti** noteikti pēc standarta ISO 9001 (Paul E. Kester, 1995, Vol. 5.3.) metodes ar *GCHP – 14B SHIMADZU* gāzu hromatogrāfu, kas aprīkots ar liesmas jonizācijas detektoru un paraugu tvaika fāzes sagatavošanas iekārtu *7000/7050 Headspace Autosampler (Tekmar – Dohrmann)*.
- **pH** izmaiņas skābajam krējumam noteiktas ar pH metru *pH Meter 720* (elektrods 3 mol KCl, *Sen Tix 81*).

### Kalcija un dzelzs migrācijas noteikšana

Kalcija un dzelzs migrācija uz modeļvidi noteikta desmit dienās saskaņā ar metodi *3111 Metals by Flame Atomic Absorption Spectrometry Standard Methods, 20<sup>th</sup>. Ed.1998* ar atomabsorbcijas spektrometru *Shimadzu AA-6701F*. Kā modeļvide lietota 0,07 M HCl – pH 4, destilēts ūdens – pH 7.

### Datu matemātiskā apstrāde

Datu apstrāde veikta ar datu analīzes programmu *General Linear Model (GLM)* SPSS programmas paketē, p vērtība raksturo iegūto datu būtiskuma zemāko līmeni ( $p > 0,05$  – dati būtiski neatšķiras,  $p \leq 0,05$  – dati būtiski atšķiras) (Arhipova u. c., 2003). Divfaktoru dispersijas analīze izmantota, lai noskaidrotu polimēru materiālu būtiskās atšķirības ( $p \leq 0,05$ ), pētot krējuma krāsas komponentus ( $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ), masas zudumus, reoloģiskās īpašības, pH, peroksīdskaitļa un lipīdu oksidācijas sekundāro produktu veidošanās dinamiku, kā arī lai raksturotu būtiskās atšķirības starp iepakojuma materiālu gaismas caurlaidību un biodestrukcijas dinamiku augsnē. Metode *Analyse, Compare Means, One way Anova* ( $p \leq 0,05$ ) lietota, lai konstatētu polimēru materiālu būtiskās atšķirības, pētot PHB kompozītmateriālu ietekmi uz pārtikas produktu kopējo krāsas diferenci, viskozitāti, kalcija un dzelzs migrāciju no kompozītmateriāliem uz modeļvidi, kā arī iepakojuma materiālu mehāniskās īpašības, skābekļa un ūdens tvaika caurlaidību.

# PĒTĪJUMU REZULTĀTI UN DISKUSIJA

## 1. PHB kompozītmateriālu īpašības

Viens no galvenajiem nosacījumiem, lai ilgāku laika posmu saglabātu nemainīgu produktu kvalitāti un pagarinātu to uzglabāšanas laiku, ir pareiza iepakojuma materiālu izvēle, vadoties no to mehāniskajām un barjerīpašībām. Pētīto iepakojuma materiālu mehānisko īpašību apkopojums dots 2. tabulā.

2. tabula / Table 2

**Pļevju fizikāli mehāniskie raksturlielumi**  
**Physico-mechanical properties of films**

<b>Materiāli / Materials</b>	<b>Robežstiprība stiepē / Tensile strength <math>\sigma_{st}</math>, MPa</b>	<b>Relatīvais pagarinājums / Elongation at break <math>\epsilon</math>, %</b>	<b>Janga modulis / Joung's modulus E, MPa</b>
PHB(L)	31.40±1.57	3.23±0.16	972
PHB(L)+DOS	16.70±0.84	34.90±1.75	48
PHB(L)+DOS <i>lietots / used</i>	18.50±0.93	26.80±1.34	69
PHB(B)+DOS	17.90±0.90	6.80±0.34	263
PHB(B)+DOS <i>lietots / used</i>	14.90±0.75	6.10±0.31	244
PHB(L)+DOS+Fe	18.00±0.90	39.00±1.95	46
PHB(L)+DOS+Fe <i>lietots / used</i>	19.70±0.99	76.10±3.81	26
PHB(B)+B	22.20±1.11	8.00±0.40	278
PHB(B)+B <i>lietots / used</i>	15.50±0.78	6.00±0.30	258
<i>Lean Pouch</i>	14.20±0.71	469.60±23.48	3
<i>Lean Pouch lietots /used</i>	22.30±1.12	577.00±28.85	4
PS*	50–52	2	2500–2600
PP*	31–41	100–600	5.2–41
HDPE*	17.3–34.6	300	5.7–11
LDPE*	8.6–17.3	500	1.7–3.5

\*Literatūras avotos uzrādītie dati / Data from the literature sources.

**Mehāniskās īpašības.** Neplastificēts PHB ir trausls (relatīvais pagarinājums ~ 3%), līdz ar to nav piemērots patstāvīgu iepakojuma materiālu

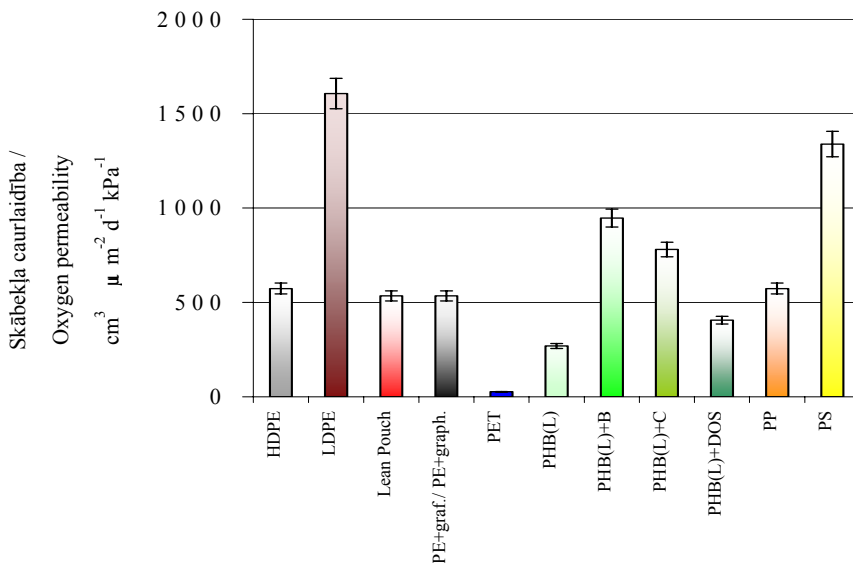
izveidošanai, tādēļ no tā gatavotās plēves ieteicams lietot tikai dažādu iepakojuma materiālu laminēšanai vai kompozītmateriālu izveidošanai. Noskaidrots, ka ar 95% varbūtību tīra PHB mehāniskās īpašības būtiski atšķiras no visu pētīto iepakojuma materiālu mehāniskajām īpašībām ( $p < 0,05$ ). Salīdzinot ar 100% PHB, kompozītmateriāliem stiepes robežstiprība ievērojami samazinās – vismazāk PHB(B)+B – 1,4 reizes, visvairāk – 1,9 reizes PHB(L)+DOS. Pēc skābā krējuma fasēšanas un 18 dienu uzglabāšanas šo pašu materiālu robežstiprība stiepē samazinājusies atbilstoši 2,0 līdz 1,7 reizes, salīdzinot ar tīru PHB plēvi.

Domājams, ka organiskās skābes, olbaltumvielas un aromātu veidojošie savienojumi, kas atrodas skābajā krējumā, uzglabāšanas laikā atšķirīgi ietekmē dažādu biopolimēru plēvju mehāniskās īpašības. Tomēr PHB kompozītmateriālu robežstiprība stiepē ir lielāka nekā ražošanā pašlaik lietotajai dabai draudzīgajai *Lean Pouch* plēvei. Plastifikatoru piedeva kompozītmateriālu relatīvo pagarinājumu palielina divas līdz pat 12 reizes.

Veidojot PHB kompozītmateriālus, pozitīvi vērtējama Janga jeb elastības moduļa (E) vērtības būtiska pazemināšanās. Janga modulis Latvijā sintezētiem PHB kompozītmateriāliem, salīdzinot ar tīru PHB, pazeminās ~ 20 reižu, bet Brazīlijas PHB kompozītmateriāliem ~ 3,6 reizes. Latvijā sintezēto PHB kompozītmateriālu Janga moduļa vērtība (46–48 MPa), salīdzinot ar tradicionālajiem pārtikas iepakojuma materiāliem, visvairāk atbilst polipropilēna Janga moduļa vērtībai, kas ir 5,2–41 MPa. Tādējādi, vērtējot pētītos PHB kompozītmateriālus pēc Janga moduļa vērtības, tie ir piemēroti pārtikas produktu iepakojšanai dažādās tehnoloģijās.

**Skābekļa caurlaidība.** Skābekļa caurlaidība ir viens no izšķirošiem iepakojuma materiālu gāzu caurlaidību raksturojošiem kritērijiem. Pētījuma rezultāti par PHB kompozītmateriālu skābekļa caurlaidību redzami 2. attēlā. Salīdzinot ar tīru PHB, kompozītmateriāliem plastifikatori būtiski paaugstina skābekļa caurlaidību: DOS – apmēram 1,5 reizes, C – aptuveni 2,7 reizes, B – ap 3,5 reizēm ( $p < 0,05$ ). Nozīmīgi ir tas, ka pētīto PHB kompozītmateriālu skābekļa caurlaidība ir līdzīga kā iepakojumam tradicionāli lietotiem polimēru materiāliem HDPE, PP, PE ar grafīta kārtiņu un *Lean Pouch* ( $p > 0,05$ ), turklāt tā ir aptuveni divas reizes mazāka nekā LDPE un PS ( $p < 0,05$ ).

Lai raksturotu polimēru materiālu fizikālās īpašības, skābekļa caurlaidības standarta mērvienības pārrēķinātas atbilstoši difūzijas koeficienta mērvienībām, iegūstot koeficientu  $1,27 \times 10^{-15}$ , ar kuru sareizinot eksperimentālos datus iegūst katra konkrētā materiāla skābekļa difūzijas koeficientu.



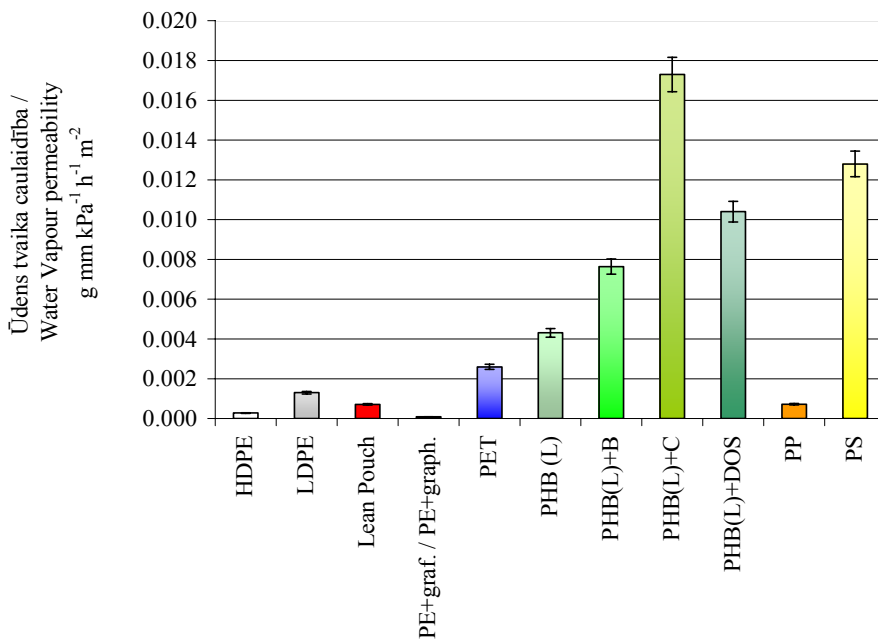
2. att. Iepakojuma materiālu skābekļa caurlaidība.  
Fig. 2. Oxygen permeability.

**Ūdens tvaika caurlaidība.** Visu eksperimentāli pētīto iepakojuma materiālu ūdens tvaika caurlaidība savstarpēji būtiski atšķiras ( $p < 0,05$ ) (3. attēls). Diemžēl plastifikatori paaugstina tīra PHB plēves ūdens tvaika caurlaidību, kā jau tas bija paredzams, balstoties uz polimēru ķēdes izmaiņām. Salīdzinot ar tīru PHB, bisoflekss ūdens tvaika caurlaidību paaugstina 1,5 reizes, dioktilsebacināts – 2,5 reizes, savukārt citrofleks – 4 reizes. *Lean Pouch* plēvei un PE pārklātam ar gaismas necaurlaidīgu grafīta kārtiņu ūdens tvaika caurlaidība ir atbilstoši trīs un sešas reizes zemāka, salīdzinot ar tīru PHB.

Lai raksturotu polimēru materiālu fizikālās īpašības, ūdens tvaika caurlaidības standarta mērvienības ( $\text{g mm kPa}^{-1} \text{h}^{-1} \text{m}^{-2}$ ) pārrēķinātas atbilstoši difūzijas koeficienta mērvienībām ( $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ ). Iegūto koeficientu  $3,80 \times 10^{-8}$  reizinot ar eksperimentos iegūtajiem un literatūrā atrastajiem datiem par dažādu materiālu ūdens tvaika caurlaidību, atrod atbilstošā materiāla ūdens tvaika difūzijas koeficientu.

PHB kompozītmateriāliem, kas plastificēti ar DOS un B, salīdzinot ar PP, PET, HDPE, LDPE un PE ar grafīta kārtiņu, diemžēl ir lielāks ūdens tvaika difūzijas koeficients, bet, salīdzinot ar piena produktu iepakojumam plaši lietoto tradicionālo polimēru materiālu PS, ūdens tvaika difūzijas koeficients ir mazāks. Tātad iepriekš minētie PHB kompozītmateriāli, kaut arī tiem raksturīga

augsta ūdens tvaika difūzijas koeficienta vērtība, varētu būt piemēroti piena produktu fasēšanai.



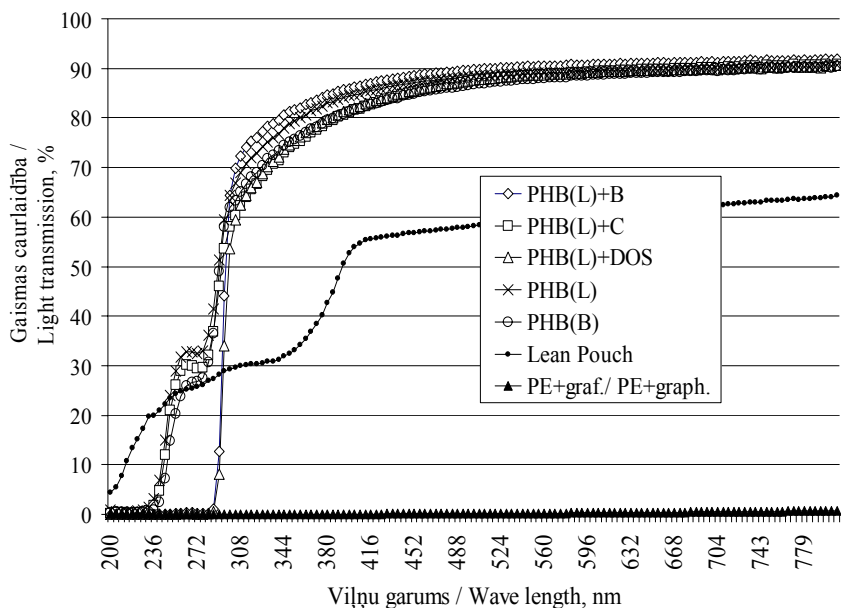
3. att. Ūdens tvaika caurlaidība.  
Fig. 3. Water Vapour permeability.

**Gaismas caurlaidība.** Ļoti daudzi pārtikas produkti (piena tauki, augļu sulas, kafija, vīns, alus) vai to sastāvdaļas ir jutīgi pret gaismas iedarbību. Latvijā sintezētā un Brazīlijā rūpnieciski ražotā tīrā PHB gaismas caurlaidība savstarpēji būtiski neatšķiras ( $p > 0,05$ ).

Eksperimentāli iegūto gaismas caurlaidības spektru salīdzinājums PHB kompozītmateriāliem ar vienādu biezumu ( $\delta = 35 \pm 3 \mu\text{m}$ ) apkopots 4. attēlā. Plastifikatora veids minimāli ietekmē PHB kompozītmateriālu gaismas caurlaidību cilvēka acij redzamā viļņu garuma diapazonā 400–750 nm. Svarīgi, ka pētītie PHB kompozītmateriāli ietilpst polimēru grupā ar augstu gaismas caurlaidību (85–90%) līdzīgi kā piena produktu iepakojumam tradicionāli lietotie polimēri PS un PP.

*Lean Pouch* plēvēm gaismas caurlaidība ir 1,5 reizes zemāka, salīdzinot ar visiem eksperimentos izmantotajiem PHB kompozītmateriāliem. PE pārklāta ar gaismas necaurlaidīgu grafīta kārtiņu gaismas caurlaidība ir tuvu nullei. Šo abu materiālu gaismas caurlaidība būtiski atšķiras no visiem pārējiem pētītajiem materiāliem ( $p < 0,05$ ).

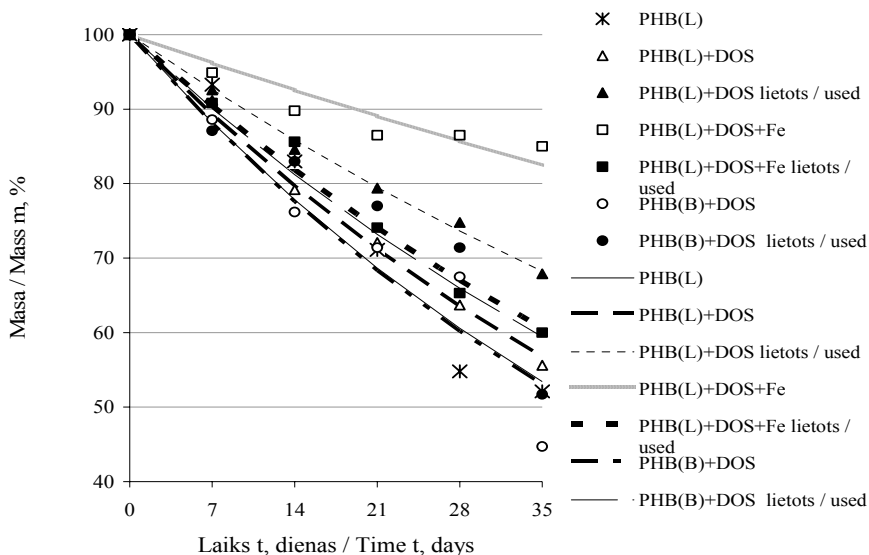




4. att. Gaismas caurlaidības spektru salīdzinājums.  
 Fig. 4. Comparison of light transmission spectra.

**Biodegradācija.** Pievienotie plastifikatori un PHB veids dažādi ietekmē polimērplēvju degradāciju (5. attēls). Parauga PHB(L)+DOS sadalīšanās notiek gandrīz tāpat kā neplastificētajiem PHB(L), kas 35 dienu laikā zaudē 47,9% no sākotnējās masas, bet PHB(L)+DOS – 44,4% ( $p > 0,05$ ). Plastificēto plēvju PHB(L)+DOS+Fe (plēve ar paaugstinātu dzelzs saturu) un PHB(B)+DOS (plēve no mazmolekulāra PHB) paraugu degradācija būtiski atšķiras, salīdzinot ar tīra PHB polimērplēves biodegradāciju ( $p < 0,05$ ) – dzelzs piedeva kavē plēvju degradāciju. Starp natīvajiem un lietotiem polimērplēvju paraugiem ar paaugstinātu dzelzs saturu ir novērojamas būtiskas atšķirības biodegradācijā ( $p < 0,05$ ).

Novērots, ka atšķirības degradācijā pētīto PHB kompozītmateiālu bez paaugstināta dzelzs satura natīvajām un lietotajām polimērplēvēm nav būtiskas. Pēc 35 dienu ilgas inkubācijas augsnē PHB(B)+DOS paraugs zaudē 55,3% no sākotnējās masas, PHB(B)+DOS *lietots* – 48,3%, PHB(L)+DOS – 44,4%, PHB(L)+DOS *lietots* – 32,1%. Redzams, ka natīvās plēves paraugi degradējās ātrāk nekā paraugi, kas izmantoti skābā krējuma uzglabāšanai. Šis fakts ļauj secināt, ka produkta uzglabāšanas laikā notikušas plēvju struktūras izmaiņas, bet tās tomēr nav būtiskas.



5. att. PHB kompozītmateriālu masas zudumu dinamika augsnē.  
 Fig. 5. The mass losses of PHB-based films during incubation in soil.

Izmantojot eksperimentos iegūtos biodestrukcijas datus, izstrādāts empīriskais matemātiskais modelis, kā rezultātā iegūtas laika konstantes  $\tau^*$ , kas ļauj prognozēt katru konkrētā PHB kompozītmateriāla biodegradācijas procesu laikā.

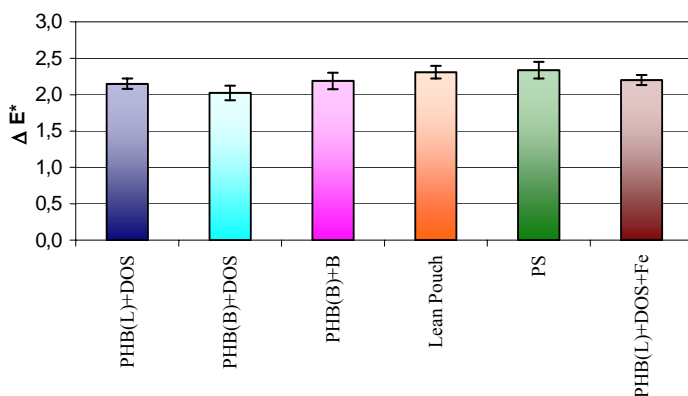
## 2. PHB kompozītmateriālu ietekme uz piena produktu kvalitāti

### 2.1. Skābā krējuma fizikālo īpašību izmaiņas uzglabāšanas laikā

**Krāsas izmaiņas.** Piena produktu uzglabāšanas laikā fluorescējošas gaismas ietekmē notiek to krāsas izmaiņas. Tās rodas dažu pigmentu un arī vitamīnu, tādu kā riboflavīns,  $\beta$ -karotīni, karotinoīdi un A vitamīns, fotosairšanas rezultātā. Saskaņā ar zinātnieka Huntera izstrādāto  $CIE L^*a^*b^*$  krāsu sistēmu, šīs sastāvdaļas tieši ietekmē krāsu veidojošos komponentus  $a^*$  un  $b^*$ . To varētu skaidrot arī ar gaismas iedarbību (izkliedes izmaiņām) piena produktu struktūrā (fotoaglomerāciju, fotolīzi u. c.), kas tieši ietekmē krāsu veidojošo komponentu  $L^*$  un netieši – komponentus  $a^*$  un  $b^*$ . Zinātnieks *Bosset* konstatēja, ka, uzglabājot gaismā dažādus neiekavotus piena produktus – vājpienu, pilnpienu, pasterizētu pienu, iebiezinātu pienu, krējumu kafijai, skābo krējumu – pazeminās  $L^*$  vērtība. Turklāt pētītajiem produktiem algebriski paaugstinās  $a^*$  negatīvā vērtība (mazāk zaļš), bet  $b^*$  pozitīvā vērtība samazinās (mazāk dzeltens), salīdzinot ar analogiem produktiem, kas uzglabāti tumsā (*Bosset et al.*, 1994).

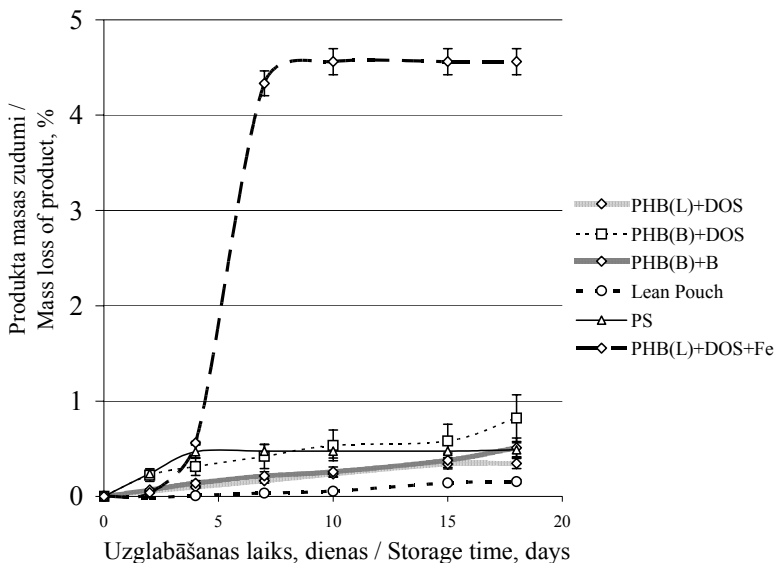
Iepakotā krējuma krāsas komponents  $L^*$  (krāsas intensitāte) ievērojami paaugstinās pirmajās četrās produkta uzglabāšanas dienās. Eksperimentāli novērots, ka pirmajās divās produkta uzglabāšanas dienās visos pētītajos paraugos  $a^*$  vērtība ievērojami pazeminās. Visā uzglabāšanas laikā  $a^*$  vērtība mainās no -0,8 pirms fasēšanas līdz -(2,3–2,7) (mazāk zaļš) uzglabāšanas beigās, līdzīgi zinātnieka *Bosset* uzrādītajiem rezultātiem. Pēc 18 dienu uzglabāšanas dažādos PHB kompozītmateriālos fasēta skābā krējuma paraugu  $a^*$  vērtība savstarpēji būtiski neatšķiras ( $p > 0,05$ ), taču *Lean Pouch* plēvē iepakotā skābā krējuma  $a^*$  vērtība būtiski atšķiras no PS glāzītēs un PHB+DOS+Fe (Latvija) materiālos iepakoto produktu  $a^*$  vērtības ( $p \leq 0,033$ ). Veiktajos eksperimentos 18 dienu uzglabāšanas laikā  $b^*$  vērtību dinamika dažādos materiālos iepakotā skābajā krējumā mainās no 8,0 pirms fasēšanas līdz 8,6–9,1 (vairāk dzeltens) uzglabāšanas beigās. Latvijā sintezētā un Brazīlijā rūpnieciski ražotā PHB+DOS kompozītmateriālos iepakotā skābā krējuma  $b^*$  vērtības būtiski atšķiras ( $p = 0,007$ ). Ar varbūtību 95% PHB+B kompozītmateriālā fasētā skābā krējuma  $b^*$  vērtība būtiski atšķiras no visos pārējos pētītajos materiālos fasētā krējuma  $b^*$  vērtības ( $p \leq 0,049$ ). Iepakojot un uzglabājot skābo krējumu *Lean Pouch* un PHB+B materiālos, konstatēts, ka produkta krāsas komponenta  $b^*$  vērtības būtiski atšķiras ( $p = 0,004$ ). Veicot eksperimentus, konstatēts, ka piena produktu fasēšanai tradicionāli lietotajās PS glāzītēs produkta dzeltenās krāsas komponents būtiski atšķiras no PHB(L)+DOS un PHB(B)+B kompozītmateriālos fasēta skābā krējuma  $b^*$  vērtības ( $p \leq 0,05$ ).

Tomēr pozitīvi var vērtēt novērojumu, ka pētīto iepakojuma materiālu ietekme uz skābā krējuma kopējo krāsu diferenci ( $\Delta E^*$ ) uzglabāšanas laikā salīdzinot ar krējumu pirms fasēšanas (6. attēls) savstarpēji būtiski neatšķiras ( $p > 0,05$ ).



6. att. PHB kompozītmateriālu ietekme uz skābā krējuma kopējo krāsu diferenci ( $\Delta E^*$ ).  
Fig. 6. The influence of PHB composite materials on the total color difference ( $\Delta E^*$ ).

**Produkta masas zudumi.** Noskaidrots, ka kompozītmateriālā PHB(L)+DOS+Fe fasētā skābā krējuma masas zudumi (7. attēls) būtiski atšķiras no masas zudumiem šim pašam produktam, kas fasēts citos pētītajos iepakojuma materiālos ( $p < 0,05$ ).

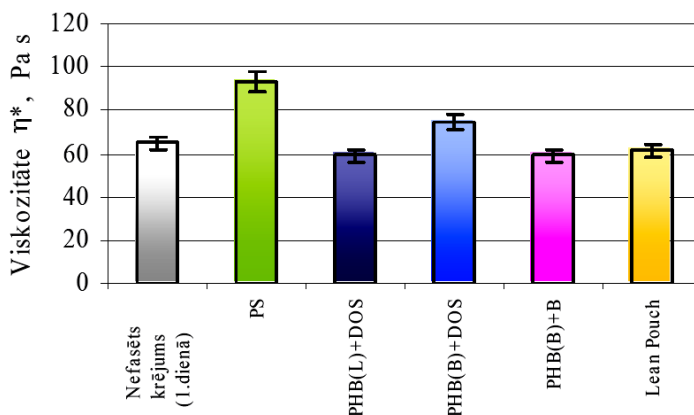


7. att. Iepakotā produkta masas zudumi uzglabāšanas laikā.  
Fig. 7. The mass losses of the packaged product at the storage time.

Palielināta dzelzs satura pievienošana, sintezējot PHB, paātrina poli- $\beta$ -hidroksibutirāta iegūšanas procesu, bet diemžēl būtiski palielina šajā materiālā iepakotā produkta masas zudumus. Domājams, ka tas skaidrojams ar iepakojuma materiāla paaugstinātu ūdens tvaika caurlaidību. PHB(L)+DOS+Fe materiālā fasētais krējums jau septītajā uzglabāšanas dienā zaudē 4,5% masas, līdz ar to nav piemērots tādu pārtikas produktu iepakojšanai, kuru ūdens ktivitāte ir augsta. Turpretim visus pārējos pētītos PHB kompozītmateriālus var ieteikt pārtikas iepakojšanai, jo produkta masas zudumi uzglabāšanas laikā nepārsniedz 0,5–0,7% – līdzīgi kā piena produktu fasēšanai tradicionāli lietotajos materiālos.

**Viskozitāte.** Krējumam, kas uzglabāts 15 dienas, noteikta šķietamā viskozitāte  $\eta^*$  bīdes ātruma robežās no 2 līdz  $40 \text{ s}^{-1}$ .

Kā redzams 8. attēlā, vislielākā šķietamās viskozitātes  $\eta^*$  vērtība, ja bīdes ātrums  $\gamma = 2 \text{ s}^{-1}$  un vārpstas griešanās ilgums  $t = 30 \text{ s}$ , ir krējumam, kas fasēts PS glāzītēs un uzglabāts 15 dienas. Turpretim citos pētītajos materiālos fasētajam krējumam viskozitātes vērtība uzglabāšanas laikā būtiski nav mainījusies, salīdzinot ar šķietamās viskozitātes vērtību pirms fasēšanas, un tas liecina par materiāla piemērotību piena produktu iepakojšanai.

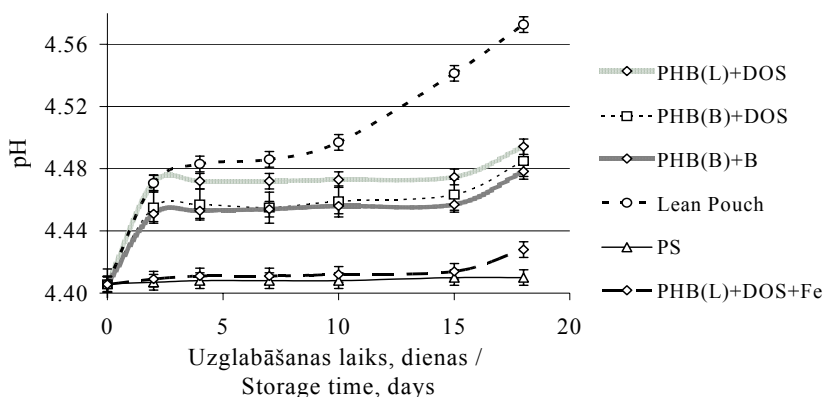


8. att. Šķietamās viskozitātes salīdzinājums skābajam krējumam pirms fasēšanas un pēc 15 dienu uzglabāšanas dažādos iepakojuma materiālos,  $\gamma = 2 \text{ s}^{-1}$ ,  $t = 30 \text{ s}$ .

Fig. 8. Comparison of sour cream apparent viscosity  $\eta^*$  before and after packaging in different materials within 15 storage days,  $\gamma = 2 \text{ s}^{-1}$ ,  $t = 30 \text{ s}$ .

## 2.2. Skābā krējuma ķīmisko īpašību izmaiņas uzglabāšanas laikā

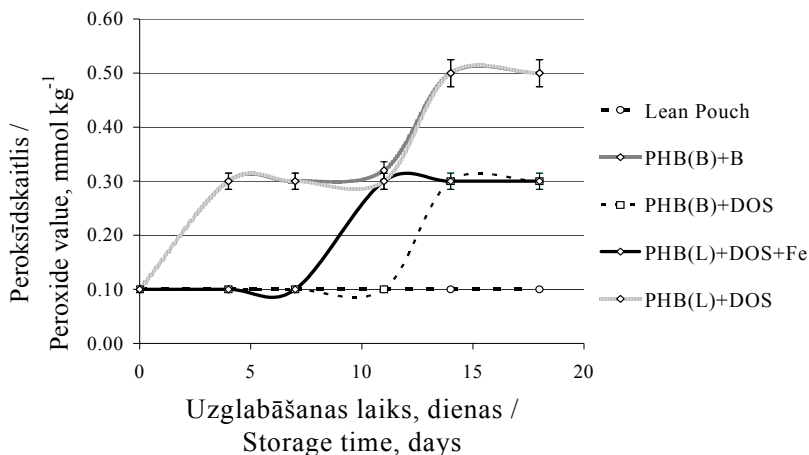
**pH.** PHB kompozītmateriālos bez paaugstināta dzelzs satura fasēta skābā krējuma uzglabāšanas laikā pH savstarpēji būtiski neatšķiras ( $p > 0,05$ ) (9. attēls). Turpretim *Lean Pouch* plēvē fasēta skābā krējuma pH vērtība palielinās un būtiski atšķiras no visos pārējos pētītajos iepakojuma materiālos iepakotā produkta pH ( $p < 0,05$ ). Šo parādību varētu skaidrot ar bioķīmiskām izmaiņām produktā uzglabāšanas laikā, kā arī kalcija migrāciju no iepakojuma materiāla produktā, kā rezultātā no pienskābes veidojas kalcija laktāts, un līdz ar to pH vērtība paaugstinās.



9. att. pH dinamika skābajā krējumā uzglabāšanas laikā.

Fig. 9. The dynamics of pH values of sour cream at the storage time.

**Peroksīdskaitlis un lipīdu oksidācija.** Lai gan eksperimentāli noteikts, ka dažos pētītajos materiālos iepakotā un uzglabātā produkta peroksīdskaitļa vērtības savstarpēji atšķiras (10. attēls), tomēr svarīgi, ka visos pētītajos paraugos fasētā produkta peroksīdskaitļa vērtība nepārsniedz pieļaujamo vērtību produktiem, kas piemēroti uzglabāšanai, – 12 mmol kg<sup>-1</sup> (Matiseks u. c., 1998).



10. att. Peroksīdskaitļa izmaiņas skābajā krējumā uzglabāšanas laikā.  
Fig. 10. The dynamics of peroxide values of sour cream at the storage time.

Turpinoties oksidācijai, veidojas lipīdu oksidācijas sekundārie produkti, kas izmaina pārtikas sensorās īpašības. Eksperimentāli noteikts, ka 18 dienu uzglabāšanas laikā nenotiek lipīdu oksidācijas sekundāro produktu – pentanāla, 2-metil-1-propanola – masas izmaiņas paraugos, kas fasēti *Lean Pouch* un piena produktu iepakojšanai komerciāliem nolūkiem lietotajā ar gaismas necaurlaidīgu grafiņa kārtiņu pārklātā PE plēvē.

Turpretī visos PHB kompozītmateriālos fasētā krējumā lipīdu oksidācijas sekundāro produktu masa ievērojami palielinās (3. tabula). To varētu skaidrot tādējādi, ka PHB kompozītmateriāliem gaismas caurlaidība ir 1,5 reizes lielāka nekā *Lean Pouch* plēvei. Ar gaismas necaurlaidīgu grafiņa kārtiņu pārklātā PE gaismas caurlaidība ir tuva nullei. Vērtējot PHB kompozītmateriālus pēc lipīdu oksidācijas sekundāro produktu veidošanās dinamikas krējumā, piemērotākais ir PHB(B)+B, no tā tikai nedaudz atpaliek PHB(B)+DOS un PHB(L)+DOS. PHB kompozītmateriāls ar paaugstinātu dzelzs saturu visvairāk ietekmē acetaldehīda un 2-metil-1-propanola veidošanos.

Savukārt viens no oksidācijas sekundārajiem produktiem 1-butanols nav atrasts ne pirms fasēšanas, ne produktu uzglabāšanas laikā.

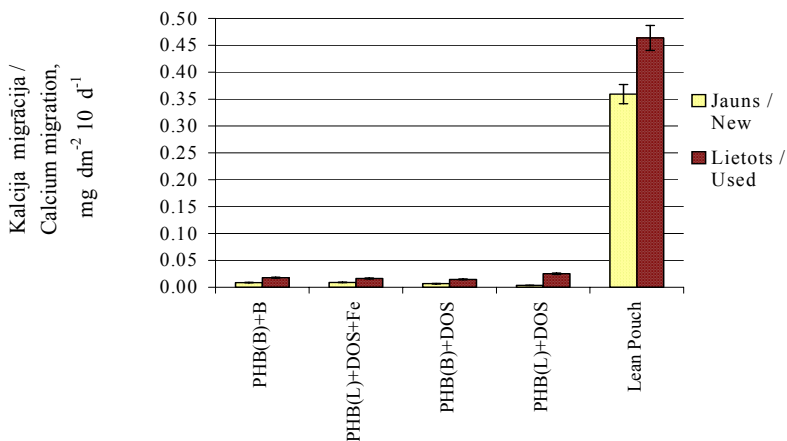
3. tabula / Table 3

Lipīdu oksidācijas sekundāro produktu dinamika dažādos materiālos  
iepakotam skābajam krējumam pēc 18 dienu uzglabāšanas  
The dynamics of secondary lipid oxidation products of sour cream after  
18-day storage in different packaging types

Iepakojuma veidi / Packaging types	Acetaldehīds / Acetaldehyde, mg kg <sup>-1</sup>		Pentanāls / Pentanal, mg kg <sup>-1</sup>		2-metil-1-propanāls / 2-methyl-1-propanol mg kg <sup>-1</sup>	
	0 dienas / days	15 dienas / days	0 dienas / days	15 dienas / days	0 dienas / days	15 dienas / days
PHB(L)+DOS	1.17± 0.06	13.34± 0.67	0	0.045± 0.002	0	0.100± 0.005
PHB(B)+DOS	1.17± 0.06	11.10± 0.56	0	0.030± 0.002	0	0.080± 0.004
PHB(B)+B	1.17± 0.06	6.89± 0.35	0	0	0	0.070± 0.004
PHB(L)+DOS+ Fe	1.17± 0.06	16.47± 0.82	0	0	0	0.130± 0.007
<i>Lean Pouch</i>	1.17± 0.06	2.46± 0.12	0	0	0	0
PE+graf. / PE+graph.	1.17± 0.06	1.47± 0.07	0	0	0	0

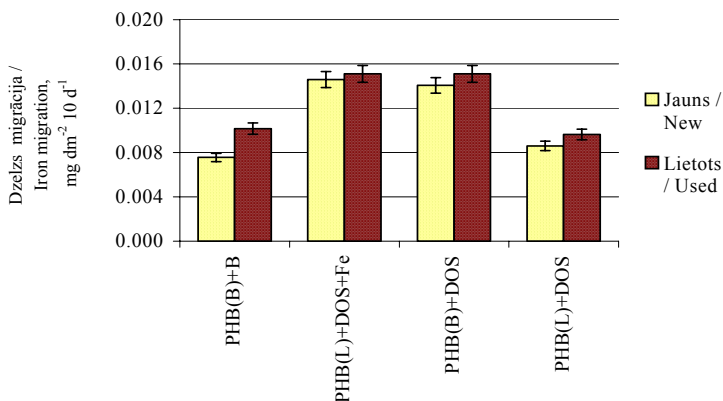
### 3. PHB kompozītmateriālu un pārtikas produktu saderība

PHB kompozītmateriālam pievienotie plastifikatori pastiprina kalcija migrāciju uz modeļvīdi pH 7 desmit dienās ( $p < 0,05$ ). Kalcija migrācija no jauniem un lietotiem (kompozītmateriāli, kas pirms migrācijas noteikšanas eksperimenta izmantoti skābā krējuma fasēšanai un 18 dienu uzglabāšanai) PHB kompozītmateriāliem būtiski atšķiras ( $p < 0,05$ ), tātad uzglabāšanas laikā produkta pH vērtība būtiski ietekmē materiāla struktūru (11. attēls).



11. att. Kalcija migrācija uz modeļvidi (pH 7) 10 dienās.  
Fig. 11. Calcium migration to simulant at pH 7 within 10 days.

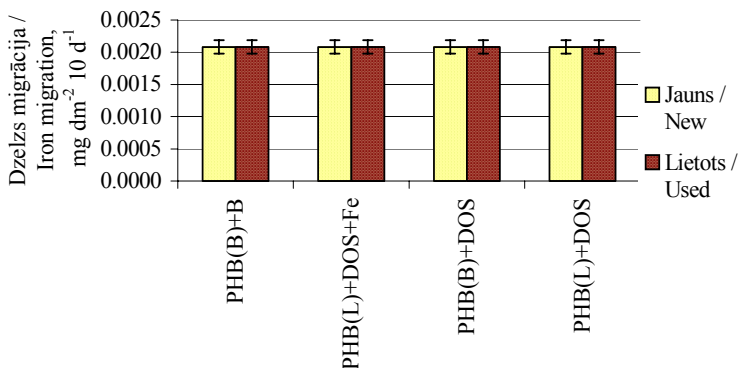
PHB sintezēšanas procesā *Azotobacter* šūnas uzkrāj dzelzs jonus, bet, no šūnām izdalot PHB, uzkrātie dzelzs joni atbrīvojas un daļēji sajaucas ar PHB.



12. att. Dzelzs migrācija uz modeļvidi (pH 4) 10 dienās.  
Fig. 12. Iron migration to simulant at pH 4 within 10 days.

Salīdzinot ar jaunu materiālu, no iepakojumam lietota materiāla dzelzs jonu migrācija modeļvidē palielinās 1,1 līdz 1,4 reizes, ja vides pH 4 (12. attēls) ( $p < 0,05$ ). Tas skaidrojams tādejādi, ka produkta skābā vide veicina migrēt spējīgo jeb brīvo dzelzs jonu atbrīvošanos no materiāla.





13. att. Dzelzs migrācija uz modeļvidi (pH 7) 10 dienās.  
Fig. 13. Iron migration to simulant at pH 7 within 10 days.

Eksperimentāli nav novērota atšķirība starp dzelzs jonu migrāciju no jauniem un skābā krējuma fasēšanai lietotiem PHB materiāliem modeļvidē, ja pH 7 ( $p > 0,05$ ) (13. attēls).

Noskaidrots, ka dzelzs jonu migrāciju modeļvidē būtiski ietekmē vides pH vērtība. PHB sintēzes procesā pievienotais paaugstinātais dzelzs saturs ir veicinājis tās migrāciju uz skābu modeļvidi, izraisot vislielākā acetaldehīda un 2-metil-1-propanola daudzuma veidošanos pētītajos skābā krējuma paraugos.

## SECINĀJUMI

1. Plastifikatora un PHB veids dažādi ietekmē PHB kompozītmateriālu biodegradācijas procesu – PHB(L)+DOS paraugs 35 biodestrukcijas dienās zaudē 44,4% no sākotnējās masas, līdzīgi kā neplastificēts PHB(L) – 47,9%. Savukārt PHB (B)+DOS 35 biodestrukcijas dienās zaudē 55,3%, bet PHB(L)+DOS+Fe paraugs – tikai 13,49% no sākotnējās masas.
2. Salīdzinot ar neplastificētu PHB, atzinīgi vērtējama kompozītmateriālu Janga jeb elastības moduļa (E) vērtības būtiska samazināšanās: Latvijā sintezētajam PHB kompozītmateriālam aptuveni 20 reižu, Brazīlijā ražotajam – apmēram 3,6 reizes. Latvijā sintezēto PHB kompozītmateriālu Janga moduļa vērtība ir 46–48 MPa, tā atbilst Janga moduļa vērtībai PP (5,2–41 MPa).
3. Salīdzinot ar neplastificētu PHB, plastifikatoru piedevas paaugstina PHB kompozītmateriālu skābekļa caurlaidību: DOS – ap 1,5 reizēm, C – aptuveni 2,7 reizes, B – apmēram 3,5 reizes. Nozīmīgi ir tas, ka pētīto PHB kompozītmateriālu skābekļa caurlaidība ir līdzīga kā tradicionālajiem polimēru materiāliem HDPE, PP, PE ar grafīta kāriņu un *Lean Pouch*, turklāt tā ir aptuveni divas reizes mazāka nekā LDPE un PS materiāliem.

4. Novērots, ka plastifikatori paaugstina PHB kompozītmateriālu ūdens tvaika caurlaidību: bisoflekss – tikai nedaudz, dioktilsebacināts – 2,5 reizes, citrofleks – 4 reizes. Tradicionāli lietotai *Lean Pouch* un ar gaismas necaurlaidīgu grafitā kārtiņu pārklātai PE plēvei ūdens tvaika caurlaidība ir atbilstoši 3 un 6 reizes zemāka, salīdzinot ar tīru PHB.
5. Plastifikatora veids minimāli ietekmē PHB kompozītmateriālu (biezums  $35\pm 3$   $\mu\text{m}$ ) gaismas caurlaidību cilvēka acij redzamā viļņu garuma diapazonā 400–750 nm. Svarīgi, ka pētīto PHB kompozītmateriālu gaismas caurlaidība ir līdzīga piena produktu iepakojumam tradicionāli lietoto polimēru – PS un PP gaismas caurlaidībai.
6. Pētītajos PHB kompozītmateriālos fasētā skābā krējuma krāsu komponentu  $L^*$ ,  $a^*$  un  $b^*$  vērtības produkta 18 dienu uzglabāšanas laikā fluorescējošas gaismas ietekmē visstraujāk izmainās pirmajās 4 dienās. Pētīto iepakojuma materiālu ietekme uz skābā krējuma kopējo krāsu diferenci ( $\Delta E^*$ ) uzglabāšanas laikā, salīdzinot ar krējumu pirms fasēšanas savstarpēji būtiski neatšķiras.
7. Šķietamās viskozitātes vērtība uzglabāšanas laikā visos pētītajos PHB kompozītmateriālos fasētajam krējumam, salīdzinot ar tās vērtību pirms iepakojšanas, būtiski nav mainījusies, un tas liecina par materiālu piemērotību produktu iepakojšanai.
8. Plastifikatori būtiski ietekmē PHB kompozītmateriālos fasēta un 18 dienas uzglabāta krējuma peroksīdskaitli, bet svarīgi, ka netiek pārsniegta peroksīdskaitļa pieļaujamā vērtība produktiem, kas piemēroti uzglabāšanai, – 12 mmol  $\text{kg}^{-1}$ .
9. Pētītajos materiālos fasētā skābā krējuma uzglabāšanas laikā būtiski palielinās acetaldehīda, pentanāla un 2-metil-1-propanola saturs, turpretim viens no meklētajiem lipīdu oksidācijas sekundārajiem produktiem – 1-butanols nav atrasts.
10. Būtiski, ka plastifikatora veids ietekmē dzelzs migrāciju no PHB kompozītmateriāla uz skābu modeļvidi ar pH 4, bet neietekmē migrāciju uz neitrālu vidi. PHB sintēzes procesā pievienotais paaugstinātais dzelzs saturs veicina tās migrāciju uz skābo modeļvidi, paaugstinot lipīdu sekundārās oksidācijas produktu acetaldehīda un 2-metil-1-propanola masu.
11. Visi pētītie PHB kompozītmateriāli bez paaugstināta dzelzs satura ir rekomendējami pārtikas iepakojumam, bet no tiem par labāko uzskatāms Brazīlijā rūpnieciski ražotais mazmolekulārais PHB+DOS.

## TOPICALITY OF THE RESEARCH

Packaging is an integral and determinant part of the industrial and commercial food supply chain. Packaging protects goods from damage, against secondary contamination, allows efficient transportation and distribution, offers convenience, prolongs shelf life, provides easy use, informs consumers, and promotes goods in a competitive market place. At present food industry consumes approximately 60% of all packaging amounts in the world. The amount of polymer packaging waste is approximately 24% by mass from total waste quantity. Plastics have a low density, therefore they take a large volume. For the time being petroleum-based polymers produced from non-renewable resources dominate the market completely.

A promising alternative for conventional polymer materials, produced from non-renewable resources – petroleum – is biopolymers: materials derived from renewable sources such as potato and corn starch as well as proteins. Provided the biopolymer application extends, their production amount will increase in the nearest ten years and their expenses will decrease.

At the Institute of Microbiology and Biotechnology of the Latvia University a study on poli- $\beta$ -hydroxybutyrate (PHB) microbial synthesis in laboratory conditions was carried out (patent of the Republic of Latvia LV 5297, 1993:P-93-635) and in cooperation with the Polymer Material Institute of the Riga Technical university, PHB composite materials were developed. These materials are biodegradable and can be used for packaging, but their influence on food product quality at the storage time has not yet been investigated. By replacing at least some part of conventional polymer materials (PE, PP, PET e. a.), decomposition time of which exceeds 100 years, with compostable biomaterials, that decompose in soil within few months due to the influence of microorganisms and humidity, the society could reduce expenses for collection and sorting of the used packaging, its recycling, and landfill management.

An important factor for quality maintenance is food and packaging material compatibility as well as adequate barrier properties of packaging materials (light transmission, oxygen, carbon dioxide, and water vapour permeability). Mechanical and barrier properties of biopolymers have to be of the same kind as of conventional polymer materials, currently used for food packaging. Application of biopolymers for food packaging is still limited, because there is a lack of scientifically based researches related to food quality changes. To solve the existing problems and find out optimal biopolymer application mainstream development, packaging material and foods compatibility, changes in their quality indices at the storage time have to be examined in order to provide security of foodstuffs. Producers of biopolymers and their composite materials should collaborate with food scientists.

Presumptions and theoretical aspects about environmentally friendly material suitability for food packaging allow formulating the aim of the research.

**The aim of the research** is to study a new, environmentally friendly biodegradable packaging material – poly- $\beta$ -hydroxybutyrate and its composite material applicability prospects for food packaging.

**The main tasks are:**

1. experimentally determine poly- $\beta$ -hydroxybutyrate (PHB) and its composite material properties;
2. ascertain the influence of PHB composite materials on packaged dairy product quality at the storage time;
3. to estimate the migration of some PHB composite components to simulant, and evaluate their influence on dairy product quality;
4. to evaluate the PHB composite material applicability for packaging of dairy products.

**Novelties and scientific notability of the research**

1. A study on the properties of PHB composite materials synthesized in Latvia (LU and RTU) has been carried out for the first time and the results have been compared with properties of commercially available polymer-based materials used prior for dairy product packaging.
2. PHB composite material influence on the dairy product – sour cream – quality at the storage time has been examined.

The theme of the research work and its development is interlinked with activities of two EU funded 5<sup>th</sup> framework projects:

- **EcoPac**, QLRT-2001-01823 "Recyclable and Biodegradable Eco-Efficient Packaging Solutions for the Food Packaging" Quality of Life and Management of Living Resources (LIFE) [www.eco-pac.com](http://www.eco-pac.com) .
- **PackTech**, Contract N GIRTC-CT-2002-05068 "Assimilation and Standardization of Environmentally Friendly Packaging Technologies within the Food Industry" [www.pack-tech.org](http://www.pack-tech.org) .

**The economical importance of the research**

Implementation of new environmentally friendly biodegradable PHB composite materials in mass-production for food packaging will reduce environment pollution with long-term decomposable polymer materials from non-renewable resources.

## Approbation of the research work

The analyses of the research work have been presented at 11 international scientific conferences, symposiums and congresses in Italy, Check Republic, Spain, Germany, and in Latvia.

The results of the scientific work are reflected in 5 scientific publications in the Latvian and English languages, two of which are issued in an edition approved by the Latvia Scientific Council (the list of publications and attended conferences see on pages 6–8).

## MATERIALS AND METHODS

### The venues of research:

- Latvia – during the academic years 2001–2005 at the Faculty of Food Technology of the Latvia University of Agriculture, the Institute of Microbiology and Biotechnology of the University of Latvia, the Institute of Polymer Materials of the Riga Technical University, and Chemistry laboratories of the State Health Agency;
- Denmark – (in 2002) at the Department of Dairy and Food Science of the Royal Veterinary and Agricultural University.

**The object of research** - composite materials of high molecular mass poly- $\beta$ -hydroxybutyrate (PHB) (~2000 kDa) synthesized under laboratory conditions at the Institute of Microbiology and Biotechnology of the University of Latvia and of low molecular mass (~200 kDa) PHB commercially produced in Brazil (Fig. 1.); their influence on dairy product – sour cream – quality at the storage time.

All investigated PHB composite material films were moulded out at the Institute of Polymer Materials of the Riga Technical University. PHB was extracted from isopropanol – pretreated biomass by hot chloroform and precipitated with isopropanol. Dioctylsebacate (DOS), citroflex (C) and bisoflex (B) were used as PHB plasticizers. Films before ultimate testing were exposed to room temperature at least ten days to achieve a balanced above molecular structure (Bībers *et. al*, 2000). The characteristics of investigated PHB and PHB composite materials are summarized in table 1.

### Methods for the determination of PHB composite material properties

- **Mechanical properties** – tensile strength  $\sigma$  and elongation at break  $\varepsilon$  of the materials were defined according to LVS EN ISO 527–3:2000 standard using *Universal Testing Device UTS–100*.

- **Barrier properties of the materials.**
  - **Oxygen permeability** was defined according to ASTM D3985-02 standard method by *MoCon (Modern Controls, Inc) OX-TRAN 100* equipment.
  - **Water vapour permeability** was determined according to ASTM E 96–80<sup>E2</sup> standard, using the desiccant method with *BINDER KDF* equipment.
  - **Light transmission** of the samples (thickness  $35\pm 3$  –  $60\pm 5$   $\mu\text{m}$ , width 20 mm, length 50 mm) was determined in the wavelength range of 200–800 nm on a *Cintra 40 spectrophotometer (GBC Scientific Equipment Pty Ltd, Victoria, Australia)* equipped with a barium sulphate coated integrating sphere detector.
- **Biodegradation rate** of PHB composite films (20 x 20 mm, thickness  $35\pm 3$   $\mu\text{m}$ ) was estimated after mass losses of samples when incubated into microbial-active soil (11.9% humus content, 53.9% water content, pH 6.2) at temperature  $25\pm 1$  °C. Test samples after incubation in the soil were washed in distilled water, cleaned by sonication, dried, and weighed (Savenkova *et al.*, 2000 a).
- **Microscopy of PHB composite materials** was performed by using binocular microscope *MOTIC BI–223A* (magnification of 2000 times).
- Average thickness of the films was measured using digital micrometer *Digital outside Micrometer Q478* at three locations of the working area of the investigated sample.

### **Description of the sour cream used in the researches**

Food product selected for study: sour cream with fat content of 18%, produced at the holding company “Stelpe”.

To assess the influence of PHB composite materials on the quality of sour cream, PHB composite films were compared with conventional materials most often used in dairy product packaging:

- Lean Pouch film (thickness  $78\pm 5$   $\mu\text{m}$ ) produced by Swedish company “Ecolean”. Lean Pouch consists of abundant natural carbonates – such as chalk (40%) – and polyolefins. Ecolean material is created suitable for food packaging and friendly to the environment. It is recyclable and, with the addition of a degrading agent, is also biodegradable;
- commercially for dairy product packaging widely used material – polyethylene film covered with light protective graphite layer (PE+graph.) (thickness  $35\pm 3$   $\mu\text{m}$ );
- polystyrol (PS) cups with volume of 200 ml (thickness  $270\pm 10$   $\mu\text{m}$ ).

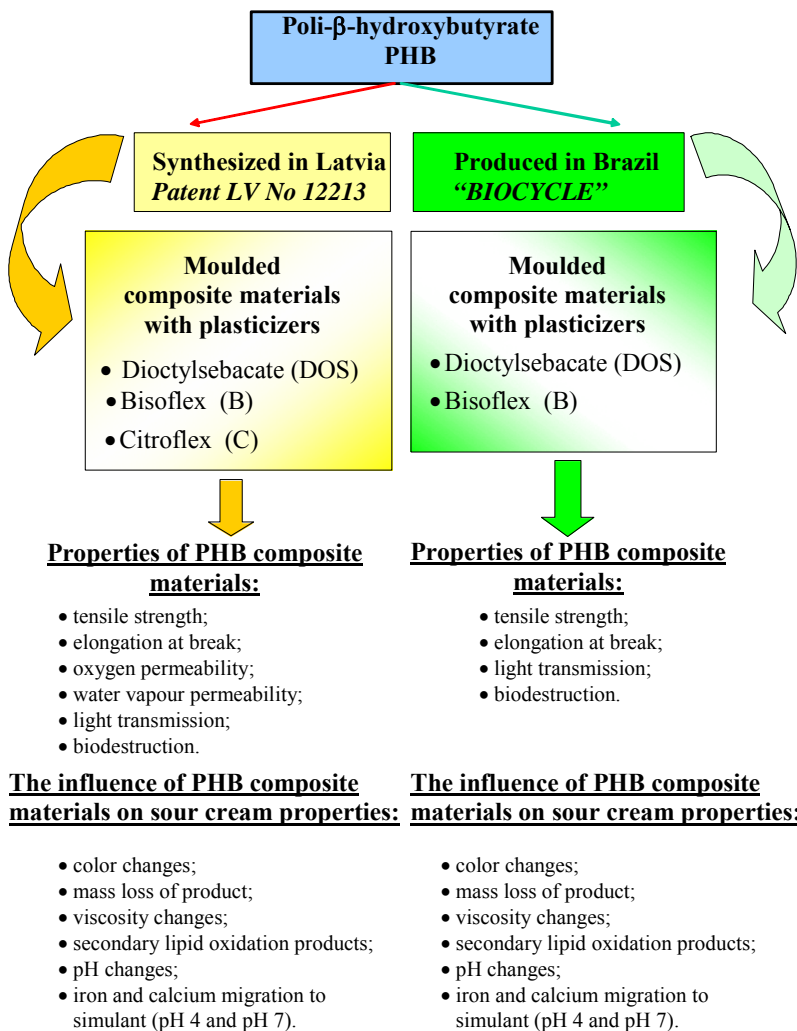


Fig. 1. Structure of the experiments.

**Storage.** Sour cream samples were packed in small pouches the size of 90 x 90 mm, mass in each package – 100±1 g, sealed by *Severin Folio* device and stored in *Comercial Freezer/Cooler ELCOLD* at +5 ± 0.5 °C temperature (controlled by *MINILog, Gresinger electronic*) within 18 days under fluorescent lighting (*OSRAM Lumilux De Luxe*) with a radiant fix at 100–800 lux (measured by *Light meter LX-107*). Throughout the storage period the samples were randomly interchanged to minimize unequal temperature fluctuations and light conditions. At each time of measurement, two identical

packages were analyzed. The results were reported as averages of those two determinations.

In the experiments on days 0 (before packaging), 2, 4, 7, 10, 15, and 18, the quality changes of sour cream were characterised by measuring of color, mass losses of the product, rheological properties, pH values, peroxide value and formation of secondary lipid oxidation products in the sour cream, as well as calcium and iron ion migration from PHB composites to the simulant.

### Methods for determination of sour cream physical properties

- **Color changes** of sour cream samples were measured in CIE L\*a\*b\* color system (Papadakis S. *et al.*, 2000) using *Color Tec PCM/PSM* device. Small pouches (20 x 20 mm) from transparent polymer film were made for color measurements. The measurements were repeated for two identical samples on six randomly selected locations on each pouch.
- **Mass losses of samples, packed in pouches made from different films** (product mass in each package  $100 \pm 1$  g, pouch size 90 x 90 mm) were determined by weighing on the electronic scales.
- **Rheological properties** of sour cream were examined using a rotary rheometer *DV-III Ultra Rheometer BROOKFIELD* equipped with water bath TC-102 (fixed temperature  $+20.0 \pm 0.3$  °C). Small sample adapter *SSA 25/13* (volume 16 ml) was used. The flow curves for shear rate from 2 to 40  $s^{-1}$  were assigned. Analysis was done using computer programme *Rheocalc*<sup>®</sup>. Experiments were carried out by BROOKFIELD standard methods in three independent repeats with controlled shear rate by spindle *SC4-16*, modulus *LV*, speed 7–140  $s^{-1}$ . Results are described as arithmetic means. The flow curves were described by Herschel-Bulkley model.

### Methods for the determination of sour cream physical properties

- **Peroxide value** was determined by Wheeler method (Matiseks *et. al.*, 1998).
- **Secondary lipid oxidation products** in sour cream were determined according to ISO 9001 standard methods (Paul E. Kester, 1995, Vol. 5.3.) by *GCHP-14B SHIMADZU* gas chromatograph equipped with *7000/7050 Headspace Autosampler (Tekmar – Dohrmann)*.
- **pH** values of the sour cream samples were determined by *720 pH-meter* using an electrode *SenTix 81 (3 mol/KCl)*.

### Determination of the calcium and iron migration

Calcium and iron ion migration from new and for sour cream packaging used material was determined by *Atomic Absorption spectrometer Shimadzu AA-6701F* according to the Standard Methods 3111 Metals by Flame Atomic



Absorption Spectrometry (SM, 20<sup>th</sup>.Ed.1998, 3111.) (simulants – 0.07 M HCl by pH 4.0 and distillate water by pH 7.0).

### **Data mathematical analysis**

Statistical analyses. Statistics on completely randomized design were determined using the *General Linear Model (GLM)* procedure SPSS 10.0 (Arhipova I. et al., 2003). Two-way analyses of variance ( $p \leq 0.05$ ) were used to determine significance of differences between means of light transmission and biodestruction of PHB composites, color, mass losses, rheological properties, pH, peroxide value, and secondary lipid oxidation products of sour cream. *Compare Means, One Way Anova* ( $p \leq 0.05$ ) were used to determine significance of differences between means of the mechanical properties, oxygen and water vapour permeability of composite materials, as well as total color difference and apparent viscosity of sour cream, calcium and iron ion migration.

## **RESULTS AND DISCUSSION**

### **1. Properties of PHB composite materials**

One of the main conditions for quality maintenance and shelf life extension of foods is proper selection of a packaging material with appropriate barrier properties. Mechanical properties of investigated packaging materials are summarized in Fig. 2.

**Mechanical properties.** Pure PHB polymer films are brittle (elongation at break  $\sim 3\%$ ), therefore they can not be used as a substantive packaging material. They are recommendable only for lamination of various packing materials or moulding of composite materials. Mechanical properties of pure PHB material have been determined experimentally. They are essentially different from mechanical properties of all other kinds of investigated materials ( $p < 0.05$ ). Tensile strength of PHB composite materials considerably decreases: the least to composite material PHB (B)+B – 1.4 times, the most – 1.9 times – to material PHB(L)+DOS, compared to pure PHB. After sour cream packing and 18 days storage, tensile strength of the mentioned materials decreases accordingly 2.0 to 1.7 times, compared to pure PHB film material.

Supposedly, organic acids, proteins and flavour-forming compounds in the sour cream during storage have an effect on the mechanical properties of various packaging materials in different ways. However, tensile strength of PHB composites is higher than it is for environmentally friendly Lean Pouch material at this moment already used for dairy product packaging. Compared to pure PHB films, plasticizers increase elongation at break 2 up to 12 times.

An affirmative assessment of the PHB composite material moulding is substantial decrease in the values of Joung's or elasticity modulus (E).

Compared to pure PHB, the value of Joung's modulus for composite materials from PHB, synthesised in Latvia, decreases  $\sim 20$  times, for composite materials from PHB, commercially produced in Brazil, decreases  $\sim 3.6$  times. Joung's modulus value of composite materials from PHB, synthesised in Latvia, is 46–48 MPa, which most of all corresponds to the Joung's modulus value of commercially widely used polymer polypropylene – 5.2–41 MPa. Thereby, evaluating all investigated PHB composite materials by values of Joung's modulus, they are appropriate for food packaging in various technologies.

**Oxygen permeability.** Oxygen permeability is one of main parameters characterising plastic material barrier properties. The results of investigations on oxygen permeability of PHB composite material are summarized in Fig. 2. Plasticators essentially increase the oxygen permeability of composite materials from PHB derivations: dioctylsebacionate increases it by  $\sim 1.5$  times, citroflex – by  $\sim 2.7$  times, whereas bisoflex – 3.5 times, compared to pure PHB films ( $p < 0.05$ ). Significant is the fact that oxygen permeability of investigated PHB composite materials is of the same kind as that of conventional plastics: HDPE, PP, PE covered with graphite layer, and Lean Pouch ( $p > 0.05$ ); besides it is approximately two times lower than oxygen permeability of LDPE and PS packaging materials ( $p < 0.05$ ).

To describe the barrier properties of polymers, usually used indices of oxygen permeability ( $\text{cm}^3 \text{mm}^{-2} \text{d}^{-1} \text{kPa}^{-1}$ ) are converted according to standard indices of the diffusion coefficient ( $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ ). By multiplying the calculated coefficient  $1.27 \times 10^{-15}$  with the experimentally obtained and in the literature sources found oxygen permeability values for various materials, it is possible to find an oxygen diffusion coefficient of any material.

**Water vapour permeability (WVP).** All investigated materials mutually differ in water vapour permeability ( $p < 0.05$ ) (Fig. 3). Unfortunately, the plasticizers increased the WVP of PHB as expected due to an increase in mobility of the polymer chains. Bisoflex increases the water vapour permeability 1.5 times, dioctylsebacionate increases it by 2.5 times, whereas citroflex – 4 times, compared to pure PHB films. The WVP value of polyethylene film, covered with light protective graphite layer film, is 3 times lower and that of Lean Pouch films – 6 times lower than that of pure PHB.

To describe the barrier properties of polymers, usually used indices of WVP ( $\text{g mm kPa}^{-1} \text{h}^{-1} \text{m}^{-2}$ ) are converted according to standard indices of the diffusion coefficient ( $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ ). By multiplying the calculated coefficient  $3.80 \times 10^{-8}$  with the experimentally obtained and in the literature sources found WVP values for various materials, it is possible to find an water vapour diffusion coefficient of any material.

Unfortunately, the values of water vapour diffusion coefficient for PHB composite materials plasticized with DOS and B, compared to PP, PET, HDPE, LDPE, and polyethylene films covered with light protective graphite layer, are higher. Whereas compared to polymer material PS commercially widely used in

dairy industry, the water vapour diffusion coefficient of PHB composites is lower. In conclusion, the above mentioned PHB composite materials regardless of the high water vapour diffusion coefficient values could be applicable for packaging of dairy products.

**Light transmission.** Light transmission of packaging materials is an important factor influencing shelf life of the major part of food products such as milk fats, fruit juices, coffee, wine, beer. No significant difference was found in the light transmission among both pure PHB material samples ( $p > 0.05$ ).

Comparison of the experimentally obtained light transmission spectra of the PHB composite materials of identical density ( $\delta = 35 \pm 3 \mu\text{m}$ ) is demonstrated in Fig. 4. The kind of the plasticizer minimally influences the various PHB composite material light transmissions in the visible light wavelength range from 400 to 750 nm. It is important, that all investigated PHB composite materials belong to the group of polymers with a high light transmission (85–90%), like conventional polymers PS and PP traditionally used for dairy product packing.

Lean Pouch film has a 1.5 times lower light transmission than all PHB-based films. The PE film is impenetrable to light transition due to the graphite layer. Lean Pouch and polyethylene films covered with a light protective graphite layer with probability 95% substantially variously influence the light transmission, compared to all other types (PHB and PHB composites) of investigated materials ( $p < 0.05$ ).

**Biodestruction.** The biodestruction process of PHB composite materials is differently influenced by plasticizers (Fig. 5). Experimentally at probability 95% it was established that within 35 days there is no disparity between the biodestruction rates in soil to samples PHB(L)+DOS and PHB(L) ( $p > 0.05$ ): mass losses of PHB(L)+DOS was 44.4%, that of PHB(L) – 47.9%.

Compared to pure PHB composite material biodestruction rate, PHB(L)+DOS+Fe (produced from PHB of high molecular weight and with increased iron content) and PHB(B)+DOS (produced from PHB of low molecular weight) substantially differ ( $p < 0.05$ ).

Experimentally it was clarified that within 35 storage days the chemical composition of the product had no impact on the destruction process of PHB composites.

A conclusion can be drawn that degradation of polymer materials depends on the kind of the plasticizer as well as on the molecular weight of the polymer.

Consequently, iron additive prevents the biodestruction process of PHB composite films. Positively can be valued thenon-essential difference in the biodestruction process of all investigated native and for packaging used PHB composites without increased iron addition.

After 35 days of incubation into soil, the sample mass losses of PHB(B)+DOS was 55.3% from the initial mass, PHB(B)+DOS *used* – 48.3%, PHB(L)+DOS – 44.4%, and PHB(L)+DOS *used* – 32.1%.

Consequently, the biodestruction process of the new materials proceeds more rapidly than the biodestruction rate of the same kind of materials already used for sour cream packaging. A conclusion can be drawn that some changes in the composition of films take place at the storage time, nevertheless they are not substantial.

The empirical mathematical model has been designed by making use of biodestruction data obtained in the experiments. Time constants  $\tau^*$  were found thus enabling to forecast the biodestruction processes in time for any PHB composite material.

## **2. The influence of PHB composite materials on the quality of dairy products**

### **2.1. Changes in the physical properties of the sour cream in the storage time**

The color of dairy products changes during storage under the influence of lighting. This phenomenon might occur due to the photo destruction of some of the brightly colored constituents such as riboflavin,  $\beta$ -carotene and vitamin A which according to Hunter, directly influence color components  $a^*$  and  $b^*$ . It may also be explained by the modification of light scattering structure in dairy products (photo agglomeration, photolysis, etc.), which has a direct influence on the color component  $L^*$  and an indirect influence on color components  $a^*$  and  $b^*$ . The exposure of different unpackaged dairy products to light (skimmed, raw, pasteurized, condensed milk, coffee cream, sour cream) results in a decrease in color component  $L^*$  (less brilliant), in an algebraic increase in the negative component  $a^*$  (less greenness), and in a decrease in the positive component  $b^*$  (less yellowness) (Bosset J.O. *et al.*, 1994).

The lightness  $L^*$  of sour cream samples considerably changed in the first four storage days. Experimentally it was observed that  $a^*$  value of all samples very noticeably decreased already during the first two storage days – from -0.8 to -(2.3–2.7). In the following experiment, after 18 days no significant differences in  $a^*$  values were found ( $p > 0.05$ ); at the same time,  $a^*$  value of the samples packaged in Lean Pouch film differed from the  $a^*$  value of samples packed in PS cups and PHB+DOS+Fe (Latvia) ( $p \leq 0.033$ ). The dynamics of  $b^*$  value for unpacked dairy products at the storage time of 18 days changed from 8.0 to 8.6–9.1 (more yellow). A significant difference was found for  $b^*$  values among sour cream samples packaged in PHB+DOS composite materials synthesized in Latvia and industrially produced in Brazil ( $p = 0.007$ ). The PHB+B composite material with probability 95% substantially differently by influenced the  $b^*$  value of sour cream samples, compared to those packaged in all other types of investigated materials ( $p \leq 0.049$ ). The  $b^*$  values of sour

cream packaged in Lean Pouch film and in PHB+B are disparate ( $p = 0.004$ ). A significant difference in yellowness was found for sour cream packaged in commercially used PS cups and in PHB+DOS (Latvia) and PHB+B (Brazil) ( $p \leq 0.05$ ).

Nevertheless, positively can be valued the fact that the influence of all investigated PHB composite materials on the total color difference ( $\Delta E^*$ ) at the sour cream storage time (Fig. 6.) mutually is not substantially different ( $p > 0.05$ ).

**Mass losses of the product.** Experimentally it was established that mass losses of the product packed in composite material PHB(L)+DOS+Fe (with an increased iron content) differ from those packed in all other kinds of composites (Fig. 7) ( $p < 0.05$ ). The increased iron addition during synthesis process increases the outcome of PHB, but, unfortunately, at the same time increases the mass losses of the product packaged in this material. Apparently this fact is connected with the increased water vapour permeability of the films. Within seven storage days the mass losses of sour cream reached 4.5%, therefore this kind of composite is not recommendable for packaging of food with increased water content.

And, on the contrary, mass losses from sour cream packed in all other investigated PHB composite films within 18 storage days were analogous to those from dairy products packed in conventionally used materials – 0.5–0.7%. This suggests that PHB composite films can be adequate for dairy product packaging.

**Viscosity.** Rheological properties of sour cream within 15 storage days were defined at the shear rate values as  $2\text{--}40 \text{ s}^{-1}$ .

The results of the apparent viscosity of sour cream at shear rate  $\gamma = 2 \text{ s}^{-1}$  and spindle rotation time 30 s are presented in Figure 8. Generally the sour cream packed in PS cups and stored for 15 days was characterised by the highest apparent viscosity, while the apparent viscosity of sour cream samples before packaging and samples packed in all investigated PHB composite materials and stored for 15 days were not disparate. Among all packed samples, sour cream packed in PHB(B)+DOS had the highest viscosity, whereas for all the rest of samples apparent viscosity values were identical. A conclusion can be drawn that investigated PHB composite materials don't influence rheological properties of sour cream at the storage time. Considering this phenomenon, the investigated materials could be applicable for dairy product packaging.

## 2.2 Changes in the chemical properties of the sour cream within storage time

**pH.** Significant differences in pH values during storage time were not found among all sour cream samples packed in PHB composite materials without an increased iron content ( $p > 0.05$ ) (Fig. 9). Whereas the pH value of sour cream

packed in Lean Pouch film differed significantly from those results ( $p < 0.05$ ). This phenomenon can be explained by biochemical changes taking place in the product at the storage time as well as by calcium ion migration from the film to sour cream. As a result of this, Ca lactate is forming from lactic acid and pH value increases.

**Peroxide value and secondary lipid oxidation.** Although it was experimentally determined that peroxide values of the sour cream, packaged in different investigated materials and stored for a certain period of time, mutually differ (Fig. 10), it is important to mention that peroxide value of sour cream packaged in all investigated materials does not exceed the allowable value for the products that are suitable for storage –  $12 \text{ mmol kg}^{-1}$  (Matisseks *et al.*, 1998).

As the oxidation process proceeds, secondary lipid oxidation products are forming, which have an undesirable effect on food sensory properties. It was experimentally ascertained that during the 18 days of storage no changes were found in the amount of secondary lipid oxidation products – pentanal and 2-methyl-1-propanol – for the sour cream samples packaged in Lean Pouch film and PE film, covered with a graphite light protective layer – commercially used for dairy products packaging.

Whereas the amount of secondary lipid oxidation products in the sour cream packaged in all investigated PHB composite materials considerably increased (Table 3). It can be explained by the fact that the light transmission of PHB composite materials is 1.5 times higher than that of Lean Pouch film. Light transmission of polyethylene film (PE) covered with light protective graphite layer is close to zero. Evaluating PHB composite materials by the dynamics of secondary lipid oxidation products in sour cream, most suitable for packaging is PHB(B)+B, then follow PHB(B)+DOS and PHB(L)+DOS composite materials. The PHB composite material with increased iron content has the most notable influence on the forming of acetaldehyde and 2-methyl-1-propanol.

One of the secondary lipid oxidation products – 1-butanol – was not found in the investigated samples on the 0 day; its formation at the storage time was not ascertained as well.

### **3. Compatibility between PHB composite materials and food products**

The kind of PHB plasticizer influences the calcium ion migration to simulant at pH 7 within 10 days ( $p < 0.05$ ). Obviously, the amounts of calcium ion migrated from a new and used (materials which before the migration experiment were used for sour cream packaging and for 18 days storage) material are essentially disparate ( $p < 0.05$ ). Consequently, the pH value of the product significantly influences the structure of the material (Fig. 11).

During the poly- $\beta$ -hydroxybutyrate (PHB) synthesis process, *Azotobacter chroococcum* 23 accumulate iron ions in the cells but recovering PHB from the biomass, iron ions dispose of cells and partially mix with PHB.

Comparing the amounts of iron ions migrating from a new and for sour cream packaging used material to simulant at pH 4 (Fig. 12), iron ion migration increases 1.1 to 1.4 times ( $p < 0.05$ ). It can be explained by the fact that the products's sourness promotes the eduction of migration-capable or free iron ions from the material.

The iron ion migration from a new as well as from used for sour cream packaging PHB material at pH 7 was not observed ( $p > 0.05$ ) (Fig. 13).

It was ascertained that pH value of ambience has a substantial influence on iron ion migration from the material to simulant.

The increased iron content added during the PHB synthesis process promoted iron ion migration to simulant in a sour ambience promoting formation of large amounts of acetaldehyde and 2-methyl-1-propanol in the investigated samples of sour cream.

## CONCLUSIONS

1. The biodestruction process of PHB composite materials is differently influenced by kind of plasticizers and PHB. Within 35 biodegradation days, PHB(L)+DOS film lost 44.4%, of its initial weight; close to it was unplasticized PHB(L) film that lost 47.9% of its mass. Whereas mass losses of the PHB(B)+DOS sample during the same period of time made 55.3%, and those of the PHB(L)+DOS+Fe sample – only 13.49% of the initial mass.
2. Comparing pure PHB with its composite materials, positively can be evaluated the substantial decrease in Joung's or elasticity module's (E) values: for PHB composite materials synthesised in Latvia ~ 20 times, for the commercially produced in Brazil ~ 3.6 times. For the PHB composite material synthesised in Latvia, Joung's module's value is 46–48 MPa, which is similar to the Joung's modulus value of commercially widely used polymer polypropylene – 5.2–41 MPa.
3. Plastificators substantially increase the oxygen permeability of composites: DOS – ~ 1.5 times, citroflex – ~ 2.7 times, whereas bisoflex – approximately 3.5 times, compared to a pure PHB film. It was of significance to find that oxygene permeability of composite materials is similar to that of conventionally used polymer materials – HDPE, PP, PE, Lean Pouch, and PE covered with a graphite layer, besides, it is approximately two times lower than for LDPE and PS materials.
4. Unfortunately, the plasticizers increase the Water vapour permeability (WVP): bisoflex – about 1.5 times, dioctylsebacionate – 2.5 times, whereas

- citroflex – 4 times, compared to pure PHB films. WVP value of polyethylene films covered with a light protective graphite layer is 3 times and that of Lean Pouch films – 6 times lower than the WVP of pure PHB.
5. The kind of plasticizer in the visible light wavelength range 400 to 750 nm minimally influences light transmission of various PHB composite materials (thickness  $35 \pm 3 \mu\text{m}$ ). It is important that all investigated PHB composite materials exhibit light transmission very similarly to conventional dairy product packaging materials PS and PP.
  6. The most remarkable changes in values of the color components  $L^*$ ,  $a^*$  and  $b^*$  of dairy products packaged in the investigated PHB composite materials during storage time under the influence of light were observed in the first 2–4 storage days. It is significant to conclude that all investigated PHB composite materials regarding their influence on total color difference ( $\Delta E^*$ ) of sour cream at the storage time did not substantially differ one from the other.
  7. The apparent viscosity of sour cream samples before packaging and that of the samples packed in all investigated PHB composite materials and stored 15 days were not disparate. A conclusion can be drawn that investigated PHB composite materials don't influence the rheological properties of sour cream at the storage time and therefore can be applicable for dairy product packaging.
  8. Plasticizers substantially influence the peroxide value of sour cream packaged in PHB composite materials and stored for 18 days. However, it is notable that the peroxide value of sour cream packaged in all investigated materials does not exceed the acceptable value of  $12 \text{ mmol kg}^{-1}$  for products which are applicable for storage.
  9. Acetaldehyde, pentanal and 2-methyl-1-propanol amount in sour cream samples packed in all investigated composites at the storage time substantially increases, whereas one of the secondary lipid oxidation products – 1-butanol was not found.
  10. It is essential that the kind of plasticizer influences iron migration from the material to simulant at pH 4, but has not influence at pH 7. Unfortunately, the increased iron content added in the PHB synthesis process promotes its migration to simulant in a sour ambience, thus accelerating formation of acetaldehyde and 2-methyl-1-propanol in the investigated sour cream samples.
  11. All investigated PHB composite materials without an increased iron content are applicable for food packaging, among them composite PHB+DOS obtained from the PHB of low molecular mass produced in Brazil can be considered as the best.