УДК 613.287.54

ОЦЕНКА ТЕРМОСТОЙКОСТИ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ВЫПЕЧКИ ГОТОВЫХ ИЗДЕЛИЙ

Temperature Resistant Evaluation of the Baking Processed Goods

Верещагин А.Л., Бычин Н.В.*Vereshchagin A.L., Bychin N.V.*

Ключевые слова:

*термостойкость;
материалы
для выпечки;
термический анализ;
пергамент;
полиэтилен-
терефталат;
полидиметилсилоксан;
фторопласт*

Реферат

Исследована термостойкость листовых материалов (пергамент; подпергамент; пергамент, покрытого силиконом; полиэтилентерефталата; полидиметилсилоксана; стеклоткани, покрытой фторопластом) для выпечки методом синхронного термического анализа – совместного применения дифференциального термического анализа и термогравиметрии путем нагревания образцов на воздухе до температуры 500 °С со скоростью нагревания 10 °С в мин. Установлено, что интенсивное разложение подпергамента начинается в диапазоне температур 250–260 °С, у пергамента – 235–250, у образца пергамента с силиконовым покрытием – 220 °С. Температура плавления ПЭТ пакетов для запекания составляет 251 °С, а температура плавления ПЭТ рукавов для запекания изменяется в диапазоне от 252,6 до 255 °С. У образца полидиметилсилоксана потеря массы при первичном нагревании до температуры 200 °С составляла от 0,54 до 1,23 %, а температура начала потери массы изменялась от 55 до 120 °С. Повторный нагрев уменьшает количество десорбируемых примесей в температурном диапазоне до 200 °С с 1,03 до 0,55 %. В связи с этим целесообразно изделия из кремнийорганических полимеров при первом использовании предварительно нагревать при температуре выпекания в течение 30 мин в целях дальнейшего безопасного применения. Стеклоткань с покрытием из тефлона (PTFE) характеризуется отсутствием потери массы до температуры 300 °С и единственным эндозффектом при 327 °С, который соответствует температуре начала плавления спеченного политетрафторэтилена. Среди исследованных материалов для выпечки многократного использования наиболее термостойким и наименее контактным является антипригарный коврик из стеклоткани с покрытием из политетрафторэтилена.

Keywords:

*temperature resistant;
baking materials;
thermal analysis;
parchment;
polyethylene
terephthalate;
polydimethylsiloxane;
fluoroplastic*

Abstract

The article concerns the temperature resistant of baking sheet materials (parchment, parchment imitation, silicone coated parchment, polyethylene terephthalate, polydimethylsiloxane, fluoroplastic coated fiberglass) by the synchronous thermal analysis method – joint differential thermal analysis and thermogravimetry application by heating samples on the air up to 500 °C with heating rate of 10 degrees in a minute. The intensive decomposition temperature starts at the range of 250-260 °C for the parchment imitation, 235-250 °C for the parchment, and 220 °C for silicone coated parchment. The melting temperature of the baking PET bags is 251 °C, and the melting temperature of the PET oven bag varies from 252.6 to 255 °C. In the polydimethylsiloxane sample the mass loss during primary heating to a temperature of 200° C was from 0.54 to 1.23 %, and the mass onset loss temperature varied from 55 to 120 °C. Reheating reduces the desorbed impurities amount in the temperature range up to 200° C from 1.03 to 0.55 %. In this regard, it is advisable to preheat firstly the organosilicon polymer products for the safe use at the baking temperature for 30 minutes. Teflon coated fibreglass (PTFE)

is lack of weight loss till 300 °C and the only endoeffect at 327 °C corresponded to the starting temperature of sintered polytetrafluoroethylene melting. Among the studied baking processed goods for multiple use a polytetrafluoroethylene coated anti-stick mat made of fiberglass is the most heat-resistant and least contact.

Актуальность

Нагревание при приготовлении пищи – один из старейших методов пищевой обработки, который можно использовать как для увеличения срока годности пищи, так и для улучшения ее вкуса, аромата, внешнего вида и текстуры. Данный метод также обеспечивает безопасное питание потребителей путем инактивации патогенных организмов, токсинов или ферментов и производство дополнительных антимикробных веществ или ферментов. Однако нагревание пищевых продуктов может иметь нежелательные последствия, например оно приводит к потере питательных веществ – витаминов, незаменимых аминокислот, ненасыщенных жирных кислот и минералов. Термическая обработка влияет на аллергенность пищи, уменьшая или увеличивая ее. При термической обработке пищевых продуктов образуются такие токсичные соединения, как продукты реакции Майяра, фуран, гетероциклические ароматические амины, акриламид, акролеин и трансжирные кислоты, обладающие канцерогенными, мутагенными, генотоксическими и тератогенными свойствами и несущие в себе риск для здоровья человека [2].

Для осуществления сахароаминной конденсации (реакции Майяра) необходимо наличие карбонильных групп (в составе сахаров, альдегидов или жиров) и аминок групп (белки). В результате происходит образование многочисленных продуктов различного строения, которые называются «продуктами реакции Майяра» [9]. Эта реакция ускоряется с повышением температуры и поэтому интенсивно протекает при варке, жарке и выпечке и СВЧ-обработке продуктов растительного и животного происхождения. Цвет термически обработанному продукту придают темноокрашенные высокомолекулярные вещества – меланоидины, которые образуются на последней стадии реакции Майяра. Образование меланоидинов сопровождается появлением множества ароматических веществ: фурфурола, оксиметилфурфурола, ацетальдегида, формальдегида, изовалерианового альдегида, метилглиоксаля, диацетила и др. Среди них отмечают такие канцерогенные вещества, как 5-гидроксиметилфурфурол и акриламид. Применение жира в процессе термообработки продуктов сопровождается накоплением в нем акриламида и 5-гидроксиметилфурфурола [4; 7]. В связи с этим

в настоящее время широко используются листы для выпечки из материалов различной природы как природного (растительные пергамент и подпергамент), так и синтетического происхождения (полиэтилентерефталат, полидиметилсилоксановые полимеры, фторполимеры), которые исключают использование жиров.

Вместе с тем полимерные материалы, используемые для этих целей, могут содержать такие небезопасные соединения, как исходные мономеры, катализаторы полимеризации, пластификаторы, стабилизаторы, антиоксиданты, антистатик, антиблокирующие агенты, пигменты и красители, которые вследствие высокой мобильности могут мигрировать в пищу при длительном хранении и повышенной температуре. Так, оловоорганические соединения, много лет используемые как тепло- и светостабилизирующие добавки и инициаторы полимеризации, отрицательно воздействуют на эндокринную систему [8]. Применение в полимерных материалах в качестве антиоксидантов таких токсичных соединений, как полифенолы, органофосфаты и тиоэфиры проблематично из-за их миграции в пищу [6].

Цели работы – сравнение термостойкости ряда полимерных материалов методом синхронного термического анализа – термогравиметрического (ТГА) и дифференциального термического (ДТА), а также изучение морфологии их поверхности края методами электронной сканирующей микроскопии.

Объекты исследования

Объектами исследования являются используемые для выпечки материалы отечественного и импортного производства:

1) образцы однократного применения:

а) растительный пергамент. Рекомендуется использовать при температуре не выше 200–220 °C. Были изучены следующие образцы: бумага кулинарная жиростойкая, подпергамент (ООО «Грифон», Новосибирск), подпергамент для выпечки (ООО «Класс», Санкт-Петербург); пергамент для выпечки из растительного пергамента (ООО «Биосфера полимер», Белгородская обл.; «Лига Пак», Краснодар); пергамент для выпечки с силиконовым покрытием «Запекан» многократного применения (5–7 раз), изготовленный из нехлорированной целлюлозы с антиадгезионным

покрытием; его температура применения – не выше 400 °С (ООО «Глобус пластик», Челябинск);

б) группа полимерных материалов на основе полиэтилентерефталата. Рекомендуемая температура применения – 200–225 °С. Все образцы однократного применения; толщина пленки – 12 мкм. Были изучены следующие образцы: пакеты «Gr. Sarantis» – Fino, Польша, «Лига Пак», Краснодар; рукав «Gr. Sarantis» – Fino, Польша, ООО «Биосфера полимер», Белгородская обл., Xiamen Threestore Packing Material Co., Ltd, КНР, ООО «Таверико», Орел;

2) образцы многократного применения:

а) группа полимерных материалов на основе полидиметилсилоксановых полимеров (силиконов). Образец – силиконовый коврик, подставка термостойкая для противня 38×28×0,1 см с рекомендуемой температурой применения не выше 260 ° (производитель – Хумстар Индастри Ко., Одт КНР);

б) группа композиционных материалов на основе стеклоткани и фторполимеров. Рекомендуется применять до температуры 270 °С (до 1000 раз). Образец – антипригарный коврик (производитель – Ningbo Nianshuo Technology Co., LTD, China).

Методы исследования

Исследование фазовых переходов и потерь массы образцов проводилось одновременно методом ТГА-ДТА на приборе модели «Shimadzu-60» фирмы Shimadzu (Япония) в атмосфере воздуха, при массе навески 10,0 ± 0,5 мг, в температурном диапазоне от 20 до 500 °С при скорости нагрева 10 °С в мин. Калибровка прибора проведена по индию (Тпл = 156,6 °С; ΔHf = 28,71 Дж/г). Расчетные данные были получены с использованием модели программного обеспечения «Shimadzu-60».

Морфология образцов исследовалась на сканирующем электронном микроскопе JSM-840 (Jeol, Япония) при комнатной температуре.

Результаты и их обсуждение

1. Растительный пергамент

Кривые ТГА-ДТА образцов пергамента и подпергамента приведены на рис. 1.

Из полученных данных следует, что интенсивное термоокисление подпергамента начинается с 250–260 °С, а у пергамента – с 235–250 °С. Первая стадия – десорбция адсорбированной воды при нагревании до 200 °С, которая составляет: для подпергамента – 1,6–3,4 %; для пергамента – 1,5–1,9 %. Такая же последовательность процессов и такой же температурный интервал их протекания были получены при изучении недавно изготовленного пергамента [3].

Морфология поверхности образцов пергамента и подпергамента представлена на рис. 2.

Из сравнения образцов следует, что у пергамента более плотная структура, обеспечивающая меньшее влагопоглощение. С точки зрения химии, растительный пергамент и подпергамент состоят из целлюлозы, проклеенной продуктами ее начального гидролиза – целлодекстринами. При этом если целлюлоза окисляется при 200 °С, то наличие целлодекстринов в образцах пергамента и подпергамента повышает их термостабильность на 35–60 °С.

Таким образом, все изученные образцы соответствуют заявленным показателям по термостойкости.

Схематично результаты испытания пергамента с силиконовым покрытием представлены на рис. 3.

Из анализа данных следует, что до температуры 200 °С потеря массы образца составляет 4,2 %; с температуры 220 °С начинается интенсивная

Рис. 1. Кривые ТГА-ДТА:

а) образец подпергамента; б) образец пергамента

а)

б)

Рис. 2. Морфология образцов подпергамента (а) и пергамента (б)

потеря массы (16,7 % в диапазоне 220–320 °С), связанная с процессами окисления целлюлозы, которые приводят к двум экзоэффектам с максимумами при 353 и 488 °С соответственно. Таким образом, покрытие целлюлозы силиконом (вероятнее всего, полидиметилсилоксаном) не повысило ее термостойкость в окислительной среде по сравнению с пергаментом и подпергаментом.

2. Пленки из полиэтилентерефталата

Для изготовления пакетов и рукавов для запекания используют пленку из полиэтилентерефталата толщиной 12 мкм. По данным ИК-спектроскопии все изученные образцы пакетов и рукавов состоят из полиэтилентерефталата. Для опытов ТГА-ДТА использовались относительно малые размеры образцов (3–5 мг), чтобы минимизировать эффект низкой теплопроводности полимеров.

Кривые ТГА-ДТА пленок из полиэтилентерефталата (пакеты и рукава для запекания) представлены на рис. 4.

Температура плавления пакетов для запекания составляет 251 °С, а температура плавления рукавов для запекания изменяется в диапазоне от 252,6 до 255 °С, что можно связать с особенностями технологического процесса получения пленок PET. Полученные данные (плавление образцов в одну стадию и температурный диапазон плавления) согласуются с ранее опубликованными [10] и свидетельствуют о наличии одной кристаллической структуры PET в изученных образцах.

Потеря массы при температуре 290 °С для пакетов для запекания составляет 5,5 %, а для рукавов для запекания – от 2,6 % при 200 °С до 3,1 % при 290 °С.

Рис. 3. Кривые ТГА-ДТА образца пергамента с силиконовым покрытием

Рис. 4. Кривые ТГА-ДТА рукавов (5; 8; 10) и пакетов (1) для запекания

Рис. 5. Кривая ТГА-ДТА образца коврика для выпекания

Отметим, что 200–225 °С производители заявляли как температуру, безопасную для эксплуатации одного и того же материала. Однако потеря массы (выделение продуктов разложения полимера) при нагревании до 200 °С не дает оснований считать гарантированной безопасностью данных материалов для контакта с пищевыми продуктами. Имеются сведения о миграции олигомеров полиэтилентерефталата в продукты питания при СВЧ-разогреве пищи [1].

3. Полисилоксановые полимеры (силиконовые изделия)

Коврик для выпекания был окрашен в ядовито-красный цвет и имел неприятный запах, т. е. при вулканизации использовали органические пероксиды¹. Кривая ТГА-ДТА нагревания образца приведена на рис. 5.

Результаты проведенного анализа показали, что у изделий из полидиметилсилоксана при первичном нагревании до температуры 200 °С потеря массы составляла от 0,54 до 1,23 %, а температура начала потери массы изменялась от 55

¹https://www.wacker.com/cms/media/publications/downloads/6709_EN.pdf.

до 120 °С, т. е. происходило выделение веществ, не желательных для пищевых продуктов. В связи с этим было изучено поведение образца в результате повторного прогрева (рис. 6).

Из полученных данных следует, что повторный нагрев уменьшает количество десорбируемых примесей в температурном диапазоне до 200 °С с 1,03 до 0,55 %.

Из сравнения представленных данных следует, что при нагревании образцов до температуры 200 °С происходит испарение не только воды, но и компонентов полимерной композиции. В связи с этим целесообразно изделия из кремнийорганических полимеров при первом использовании предварительно нагревать при температуре выпекания в течение 30 мин в целях дальнейшего безопасного применения.

4. Стеклоткань с покрытием из тефлона (PTFE)

Стеклоткань с покрытием из тефлона без адгезионного слоя имеет толщину 130 мкм. Анализ кривой ТГА-ДТА образца этого материала (рис. 7) показал, что температура единственного эндоэффекта – температура плавления (327 °С)

Рис. 6. Кривая ТГА-ДТА образца коврика для выпекания после повторного нагревания

Рис. 7. Кривая ТГА-ДТА стеклоткани с тефлоновым покрытием

– соответствует температуре плавления спеченного политетрафторэтилена [5]. Результат подтверждает подлинность заявленного материала и его безопасность до температуры эксплуатации 300 °С, поскольку в этом случае потеря массы меньше чувствительности метода определения.

Выводы

Среди исследованных материалов для выпечки многократного использования наиболее термостойким и наименее контактным признан антипригарный коврик из стеклоткани с покры-

тием из политетрафторэтилена. Далеко не безопасными представляются коврики для выпечки из полидиметилсилоксана, возможно из-за применяющейся системы отверждения. Покрытие из полидиметилсилоксана на пергамент не повысило его термостойкости.

Заявленным показателям по термостойкости соответствуют одноразовые образцы пергамента и подпергамента, а также материалы для выпечки из полиэтилентерефталата.

Библиографический список

1. Begley T.H., Dennison J.L., Hollifield H.C. Migration into food of polyethylene terephthalate (PET) cyclic oligomers from PET microwave susceptor packaging // *Food Additives and Contaminants*. 1990. Vol. 7, № 6. P. 797–803.
2. Bhavbhuti M. Mehta Nutritional and Toxicological Aspects of the Chemical Changes of Food Components and Nutrients During Heating and Cooking // *Handbook of Food Chemistry*. doi:10.1007/978-3-642-41609-5_1-1 # Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2014. P. 1–33.
3. Budrugaec P., Miu L. Effect of Accelerated Thermal Ageing on The Thermal Behaviour of The Recently Made Parchments // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2008. № 94. P. 335–342.
4. Göncüoğlu N., Gökmen V. Accumulation of 5-Hydroxymethylfurfural in Oil During Frying of Model Dough // *Journal Am. Oil. Chem. Soc.* 2013. № 90: 413. doi:10.1007/s11746-012-2169-9.
5. Khanna Y.P. The melting temperature of polytetrafluoroethylene // *Journal of Materials Science Letters*. 1988. Vol. 7. P. 817–818.
6. Lau O.W., Wong S.K. Review contamination in food from packaging material // *Journal Chromatogr.* 2000. A 882:255–270.
7. Miao Y., Zhang H., Zhang L. et al. Acrylamide and 5-hydroxymethylfurfural formation in reconstituted potato chips during frying // *Journal Food Sci. / Technol.* 2014. Vol. 51, Issue 12. P. 4005–4011. doi:10.1007/s13197-013-0951-9.
8. Muncke J. Exposure to endocrine disrupting compounds via the food chain: is packaging a relevance source? // *Sci. Total Environ.* 2009. 407(16). P. 4549–4559.
9. Nahid T., Niaz M. Food Processing and Maillard Reaction Products: Effect on Human Health and Nutrition // *Int. J. Food Sci.* 2015. 6p. doi:10.1155/2015/526762 PMCID: PMC4745522.
10. Woo E.M., Ko T.Y. A differential scanning calorimetry study on poly(ethylene terephthalate) isothermally crystallized at stepwise temperatures: multiple melting behavior reinvestigated // *Colloid Polym. Sci.* 1996. 274. P. 309–315.

Bibliography

1. Begley T.H., Dennison J.L., Hollifield H.C. Migration into food of polyethylene terephthalate (PET) cyclic oligomers from PET microwave susceptor packaging // *Food Additives and Contaminants*. 1990. Vol. 7, № 6. P. 797–803.
2. Bhavbhuti M. Mehta Nutritional and Toxicological Aspects of the Chemical Changes of Food Components and Nutrients During Heating and Cooking // *Handbook of Food Chemistry*. doi:10.1007/978-3-642-41609-5_1-1 # Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2014. P. 1–33.
3. Budrugaec P., Miu L. Effect of Accelerated Thermal Ageing on The Thermal Behaviour of The Recently Made Parchments // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2008. № 94. P. 335–342.
4. Göncüoğlu N., Gökmen V. Accumulation of 5-Hydroxymethylfurfural in Oil During Frying of Model Dough // *Journal Am. Oil. Chem. Soc.* 2013. № 90: 413. doi:10.1007/s11746-012-2169-9.
5. Khanna Y.P. The melting temperature of polytetrafluoroethylene // *Journal of Materials Science Letters*. 1988. Vol. 7. P. 817–818.
6. Lau O.W., Wong S.K. Review contamination in food from packaging material // *Journal Chromatogr.* 2000. A 882:255–270.
7. Miao Y., Zhang H., Zhang L. et al. Acrylamide and 5-hydroxymethylfurfural formation in reconstituted potato chips during frying // *Journal Food Sci. / Technol.* 2014. Vol. 51, Issue 12. P. 4005–4011. doi:10.1007/s13197-013-0951-9.
8. Muncke J. Exposure to endocrine disrupting compounds via the food chain: is packaging a relevance source? // *Sci. Total Environ.* 2009. 407(16). P. 4549–4559.
9. Nahid T., Niaz M. Food Processing and Maillard Reaction Products: Effect on Human Health and Nutrition // *Int. J. Food Sci.* 2015. 6p. doi:10.1155/2015/526762 PMCID: PMC4745522.
10. Woo E.M., Ko T.Y. A differential scanning calorimetry study on poly(ethylene terephthalate) isothermally crystallized at stepwise temperatures: multiple melting behavior reinvestigated // *Colloid Polym. Sci.* 1996. 274. P. 309–315.

**Верещагин
Александр Леонидович**

Vereshchagin
Alexander Leonidovich

Тел./Phone: (3854) 43-22-85
E-mail: val@bti.secna.ru

*Доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой общей химии
и экспертизы товаров
Бийский технологический институт – Филиал Алтайского государственного
технического университета имени И.И. Ползунова
659305, РФ, Алтайский край, г. Бийск, ул. Трофимова, 27*

*Doctor of Chemical Science, Professor, Head of the General Chemistry and Goods Examination
Department
Biysk Technological Institute (subdivision) Altai State Technical University of I.I. Polzunov
659305, Russia, Altai Territory, Biysk, Trofimova St., 27*

**Бычин
Николай Валерьевич**

Bychin
Nikolai Valerievich

Тел./Phone: (3854) 31-09 03
E-mail: val@bti.secna.ru

*Ведущий инженер кафедры общей химии и экспертизы товаров
Бийский технологический институт – Филиал Алтайского государственного
технического университета имени И.И. Ползунова
659305, РФ, Алтайский край, г. Бийск, ул. Трофимова, 27*

*Managing Engineer of the General Chemistry and Goods Examination Department
Biysk Technological Institute (subdivision) Altai State Technical University of I.I. Polzunov
659305, Russia, Altai Territory, Biysk, Trofimova St., 27*