

УДК 664.123.4.001.573

ТЕХНОЛОГИЯ БИОРАЗРУШАЕМОЙ УПАКОВКИ ДЛЯ ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ

TECHNOLOGY OF THE BIODESTROYED PACKING FOR FOODSTUFF

Касьянов Геннадий Иванович

доктор технических наук, профессор.

Кубанский государственный
технологический университет

Тел.: +7(967) 305-65-60

kasyanov@kubstu.ru

Kasyanov Gennadiy Ivanovich

Doctor of technical science, professor.

Kuban State University of Technology

Ph.: +7(967) 305-65-60

kasyanov@kubstu.ru

Аннотация. В статье проанализированы существующие способы изготовления биоразрушаемых упаковочных изделий отечественными и зарубежными производителями. Выходом из сложившейся ситуации может быть использование во всех отраслях пищевой индустрии большого количества различных инновационных технологий, связанных с интенсификацией технологических процессов производства различных видов разрушаемых в почве биопластиков. Технический прогресс в области переработки плодов, овощей, мяса, рыбы, молока не может осуществляться в полной мере без разработки новейших способов хранения и упаковки.

Работами известных ученых и специалистов в области продления сроков хранения сырья – В.Д. Надыкта, Л.В. Донченко, Ю.Г. Скориковой, Л.В. Метлицкого, В.А. Гудковского, В.Г. Щербакова, Т.Г. Причко, Ю.Ф. Рослякова, А.М. Рукавишниковой, Л.А. Русановой, Н.С. Шишкиной и др. – заложены научные основы для разработки способов длительного хранения сельскохозяйственного сырья. В последнее десятилетие предложены разнообразные способы хранения сырья до переработки или реализации в свежем виде – в условиях гидроорошения, регулирования температуры хранения и влажности, состава газовой среды, обработки антисептиками, эфирными маслами, комплексонами и др.

Ключевые слова: упаковка, биопластик, почвенные микроорганизмы, хранение сырья.

Annotation. In article the existing ways of production of the biodestroyed packing products are analysed by domestic and foreign producers. Use in all branches of the food industry of a large number of various innovative technologies connected with an intensification of technological processes of production of different types of the bioplastics destroyed in the soil can be an exit from current situation. Technical progress in area of processing of fruits, vegetables, meat, fish, milk can't be carried out fully without development of the latest ways of storage and packing.

Works of famous scientists and experts in the field of extension of periods of storage of raw materials – V.D. Nadykt, L.V. Donchenko, Yu.G. Skorikovoy, L.V. Metlitsky, V.A. Gudkovsky, V.G. Scherbakov, T.G. Prichko, Yu.F. Roslyakova, A.M. Rukavishnikova, L.A. Rusanova, N.S. Shishkina, etc. – are laid the scientific foundation for development of ways of long storage of agricultural raw materials. In the last decade various ways of storage of raw materials before processing or fresh realization – in the conditions of a hydroirrigation, regulation of temperature of storage and humidity, structure of the gas environment, processing by antiseptics, essential oils, complexons, etc. are offered.

Keywords: packing, bioplastic, soil microorganisms, storage of raw materials.

В последние годы разработка технологических приемов создания биоразрушаемой упаковки для пищевых продуктов становится особенно актуальной. Парадоксальным является применение упаковочных материалов с заданным сроком службы в несколько дней, но не разрушаемых в природе сотни лет. Мировое технологическое сообщество пришло к единодушному мнению по скорейшему внедрению разрушаемых биопластиков: пакетов, пленок, бутылей, мешков, одноразовой посуды и т.п.

Целью исследования является конструирование новых биополимеров: алифатических полиэфиров, полиамидов, сегментированных полиэфируретанов, полимеров молочной и гликолевой кислот. Сформулированы требования к биодеградирующим полимерам с возможностью разлагаться в короткие сроки после использования и образовывать безопасные для окружающей природы вещества – воду, биомассу, углекислый газ или метан [1–7].

Хорошо известными способами удлинения сроков хранения сырья и полуфабрикатов является сульфитация, пастеризация и стерилизация, обеспложивающая фильтрация.

Проанализировав значительный объем научно-технической и патентной информации (с глубиной поиска до 20 лет), мы выяснили, что основное направление исследований сейчас сосредоточено на создании благоприятных факторов хранения сырья, строгом соблюдении санитарно-гигиенических правил, создании надлежащей упаковки. Причем, как показывают наукометрические данные, основное количество публикаций посвящено удлинению сроков хранения пищевых продуктов за счет применения полимерных упаковочных материалов.

Применяемые в настоящее время технологии фасовки и хранения сельхозпродукции не могут исключить загрязнения её микроорганизмами, включая патогенные. Современные упаковочные материалы предохраняют продукт от порчи и удлиняют сроки его хранения

Крупные, исследовательские работы по увеличению сроков и качества хранения проводится как у нас в стране, так и за рубежом.

К физическим способам продления сроков хранения относят разработки Владимира Александровича Гудковского по хранению продуктов в РГС, в МГС, перед закладкой на хранение продукцию выдерживают в течение 12–48 ч в атмосфере, содержащей газообразный 1-метилциклопропен. Потери сырья снижаются при хранении в гипобарических условиях (вакуум), в условиях гидроорошения, при разных значениях температур и влажности воздуха.

Большое внимание уделяется изучению химических способов защиты сельскохозяйственных продуктов с применением различных антисептиков, имеющих как искусственную, так и натуральную природу происхождения.

Способы, основанные на изменении газовой атмосферы при хранении, позволяют регулировать процессы жизнедеятельности в плодах, т.е. повышенная концентрация углекислого газа и понижение содержания кислорода влияют на процессы метаболизма, проходящие в плодах при хранении. Измененная газовая атмосфера в сочетании с низкими, но положительными температурными режимами, позволяет качественно сохранять плоды при одновременном увеличении сроков хранения и с минимальными потерями.

Так же разработана система воздушного хранения сырья в аэрозольном водном тумане. По данным Д. Сейланке, В. Галла, У. Ву и др. хранение продуктов в гипобарических условиях тормозит расход сухих веществ в нем, способствует продлению сроков хранения.

Была изучена методика вакуумной обработки сельскохозяйственной продукции, которая использовалась лишь как средство для ускоренного процесса охлаждения плодов и овощей при закладке их на хранение и установлено, что в зависимости от применяемого режима (остаточного давления, числа сбросов вакуума, продолжительности выдержки под вакуумом) влияние вакуумной обработки неодинаково. Исследования в этой области, проведенные Ю.Г. Скориковой, Э.А. Исагулян, Л.Я. Родионовой, С.И. Митраковой, Р.И. Шаззо, А.В. Маркеловым, Л.А. Яковлевой и др. позволяют сказать, что существует возможность регулировать процесс созревания, либо тормозить данный процесс (в случае закладки на хранение зрелых плодов), либо ускорять созревание (при хранении незрелых плодов), при условии подбора оптимальных режимов вакуумной обработки.

Как показали исследования, многие виды овощей очень чувствительны к усушке, в результате чего теряется иммунность, которая приводит к резкому увеличению порчи (например, у моркови).

Для решения данных проблем была разработана система хранения продукции при периодическом орошении водой (автор Скорикова Ю.Г.).

Исследования показали, что для сохранения качества продукции целесообразно воздействовать на нее снижением температуры и повышением относительной влажности воздуха. Температурный фактор активно влияет на метаболизм продукта хранения и предотвращает его порчу. Относительная влажность воздуха важна главным образом для поддержания тургора, свежести и сохранения массы. Оптимальным режимом хранения является диапазон температур в пределах 0–2 °С, относительная влажность воздуха близкая к 100 %, концентрация CO₂ и O₂ близкие к атмосферным.

На основе проведенных исследований были разработаны способы хранения овощных культур, чувствительных к потере влаги.

Для решения задачи увеличения сроков хранения продукции, а так же для снижения потерь в послеуборочный период и получения продукции высокого качества, изучены и разработаны методики применения предварительного охлаждения, что позволяет быстро снижать температуру плодов и овощей от начальной до требуемой для последующих технологических операций.

На увеличение сроков и качества хранения также сказывается наличие упаковки, т.к. она дополнительно предохраняет продукт от поражения болезнями и микроорганизмами, потери влаги.

Исследования применения пленочных материалов для хранения рыбных продуктов позволило широко внедрить в отрасль многослойный упаковочный пленочный материал, который способствует уменьшению потерь при хранении за счет окисления и усушки.

Наряду с изучением физических способов увеличения сроков хранения, велись и ведутся исследования по изучению веществ как искусственного, так и натурального происхождения, способных влиять на увеличение сроков и качества хранения продукции. Таким образом, были изучены свойства и рекомендованы к применению такие соединения как: пропионовая кислота, сорбиновая кислота, дегидрацетовая кислота и их соли, пирогаллат, сорбат калия, иммуноцитифит, низин, лаурилтиодипропионат, алил-лгорчичное масло, демитилдикарбонат, юглон, плюмбагин, сантохин, метабисульфит натрия, додесульфит натрия, CO₂-экстракты, фунгистатики и др. соединения.

Выбор оптимальной упаковки для продуктов питания – процесс сложный и неоднозначный. Необходимо учесть многие факторы, часто противоречащие друг другу. Поэтому в конкретных ситуациях акцент делается на доминирующие в данном случае показатели.

Тароупаковочная отрасль Краснодарского края находится в состоянии развития, так как здесь сосредоточены крупные пищевые и перерабатывающие предприятия.

Нами выполнены статистические патентные исследования по способам увеличения сроков хранения сельскохозяйственных продуктов за счёт упаковки за период 1995–2015 гг.

Выяснилось, что в этой области было выдано 486 патентов в Англии, США, ФРГ, Франции, Японии. Российские изобретатели получили по этой тематике 42 патента. Больше всего национальных патентов по исследуемой тематике имеют фирмы ФРГ, США и Японии. В Англии, США и Франции преобладают патенты, выданные иностранным заявителям.

Выбор упаковки в общем случае – это достижение компромисса в рассматриваемой системе: продукт – материал – оборудование – технология – окружающая среда – стоимость. В данной системе первым её звеном является пищевой продукт. При формировании требований к упаковочному материалу необходимо знание особенностей продукта, влияния отдельных факторов внешней среды на сохранение качества продукта, кинетики изменения качества. Следующий этап – выбор оборудования, затем определяется технология упаковки, степень влияния происходящих процессов на окружающую среду, и в конечном итоге – стоимость упаковки. Преобладающими показателями для большинства продуктов являются барьерные свойства упаковки. Так, невнимание к газо-, паропроницаемости упаковки зачастую приводит к быстрой порче продукта при хранении. Для экономии затрат на упаковку очень важно соизмерение технологических затрат (на замораживание, стерилизацию, охлаждение и др.) с требуемыми сроками хранения продукта. На первый план современные требования выводят и экологические проблемы: использованная упаковка должна легко утилизироваться, не загрязняя окружающую среду.

По данным Проблемной лаборатории Московского технологического института мясной и молочной промышленности ныне МГУПП, применение современных упаковочных материалов в различных отраслях промышленности, производящих продукты питания, даёт возможность без расширения объёма производства дополнительно сохранить мясных и молочных продуктов 430 тыс. т; плодов, овощей и семенного картофеля – 4,7 млн т; рыбы – 120 тыс. т; продуктов пищевой промышленности – 800 тыс. т.

Необходимо отметить, что пищевые продукты, консервируемые термическим воздействием, сублимационной сушкой, а также такие продукты, как соки, фруктовые, чайные и кофейные напитки и др., вообще не могут выпускаться без соответствующей упаковки. Многие товары имеют двойную или тройную упаковку. Например, в шоколадном наборе каждая конфета, завернута в алюминиевую фольгу, вкладывается в свое гнездо в пластмассовой подставке, которая закрывается листом бумаги и вставляется в картонную коробку, упаковочную в целлофановую оболочку. В этом случае соотношение веса содержимого и упаковки не поддается никакой логике. Дорогая упаковка увеличивает стоимость товара.

Применение паковочных материалов и защитных полимерных покрытий в процессе хранения и транспортирования сельскохозяйственной продукции следует рассматривать в системе взаимодействия: пищевая продукция – упаковка – внешняя среда. В некоторых случаях механизм взаимодействия внешней среды с продуктом включает 4 звена взаимодействия: пищевой продукт – внутренняя среда – упаковка – внешняя среда. В отдельных случаях каждое звено может быть как источником миграции – донором, так и поглотителем мигрирующих компонентов – акцептором.

Исключительное значение имеет такое свойство упаковки, как селективная проницаемость для компонентов, ухудшающих вкус, аромат, цвет, консистенцию и пищевую ценность продукта. В числе мигрирующих компонентов могут быть вещества, определяющие вкус, цвет и аромат продукта, низкомолекулярные компоненты паковочного и защитного материала (мономеры, растворители), пары воды, кислород, посторонние вещества в окружающей атмосфере, нелетучие жидкие и жиросодержащие пищевые продукты, водорастворимые ингредиенты, стабилизаторы и пластификаторы защитных покрытий и материала тары, свет (особенно УФ область) и микроорганизмы.

Прогнозирование срока службы упаковки в каждом конкретном случае является основной задачей эмбаллистики – науки об упаковке (emballage -упаковка). Основными исходными данными при прогнозировании являются следующие: влияние внешних факторов на качество пищевого продукта, кинетика изменения качества продукта и количественная характеристика защитных свойств упаковки.

Началом создания или выбора упаковки является формирование требований к ней в зависимости от типа пищевого продукта, условий хранения, назначения и специфики потребления. Эти требования определяются комплексом защитных, механических, физико-химических, санитарно-гигиенических показателей, данными по технологичности, экономичности и экологической безопасности.

Общемировой тенденцией сегодня является снижение доли традиционных паковочных материалов и заметное повышение объемов использования полимерной и комбинированной тары.

Так, в США доля полимерных материалов к 2014 г. возросла до 45 % по сравнению с 39 % в 2004 г.

Использование полимерных паковочных материалов открывает широкие возможности потребительского распределения сельхозпродуктов, сохраняет качество и обеспечивает их привлекательный вид.

Для оценки технологических свойств полимерных упаковок необходимо было изучить и проанализировать информацию о способах их получения, отобрать наиболее подходящий для данного продукта полимер, предусмотреть возможность практической реализации разработки упаковки нового типа.

Способы получения полимерных пленок

В настоящее время российский рынок тары и упаковки составляет около 60 млн т. Средний уровень потребления упаковки составляет от 80 до 250 кг/год на чел. Многослойная гибкая упаковка используется в объеме до 190 тыс. т.

Применяемые для фасовки пищевых продуктов природные или искусственно полученные высокомолекулярные вещества очень индивидуальны.

Своеобразие физических и химических свойств полимеров во многом зависит от величины молекул и, следовательно, молекулярной массы.

Установлено, что чем выше молекулярная масса полимера, тем выше его механическая прочность.

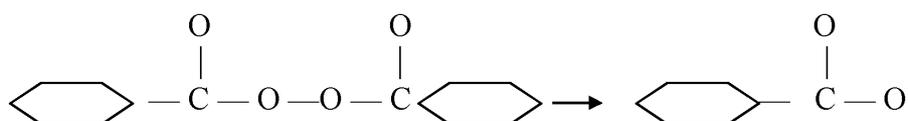
Важное влияние на свойства полимерных соединений оказывают строение, пространственное расположение и гибкость цепей макромолекул, характер химических связей и сил межмолекулярного взаимодействия.

По своему состоянию полимеры могут быть аморфными (стеклообразными, высокоэластичными или вязко-текучими) и кристаллическими.

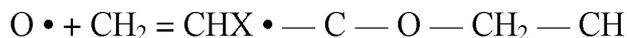
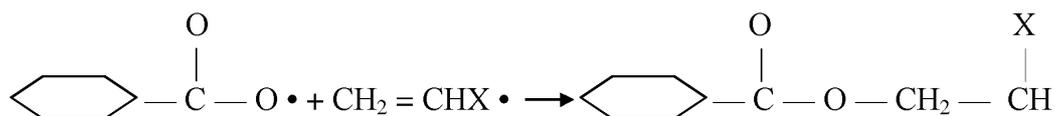
Как известно, полимерные материалы получают путём полимеризации и поликонденсации.

Полимеризация осуществляется путём образования высокомолекулярных соединений из низкомолекулярных. При этом цепная полимеризация состоит из этапов: начало роста цепи – рост цепи – обрыв цепи.

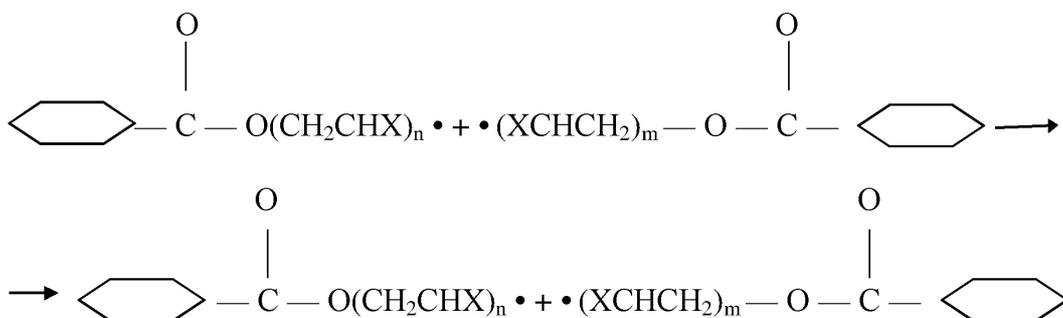
В роли инициаторов полимеризации часто выступают нестойкие вещества (перекисного типа), распадающиеся с образованием свободных радикалов:



Образовавшийся свободный радикал взаимодействует с непредельным мономером, разрывается двойная связь и образуется новый свободный радикал с неспаренным электроном:



При столкновении двух микрорадикалов происходит замыкание цепочки:



Образовавшаяся молекула полимера содержит остаток инициатора в виде концевой группы.

Из общего объема производимой в стране упаковочной пленки до 10 % приходится на ПЭ пленки для упаковки молочных продуктов, около 10 % – на однослойные полиэтиленовые пленки и около 40 % – на долю биаксиальноориентированной полипропиленовой и многослойных пленок.

Практически в каждом экономическом регионе имеются предприятия, производящие упаковки.

Это «Мультифлекс» в Москве, «Полиграфоформление» в Санкт-Петербурге, «Атлантис-Пак» в Ростове-на-Дону, Магнитогорский завод полимерных изделий в челябинской области, «Тетра Пак» в Краснодарском крае, «Цитрон» в Нижегородской области и др.

В настоящее время в России имеется распределение производственных мощностей по выпуску упаковочных пленок по различным регионам (табл. 1).

Таблица 1 – Объемы потребления полимерной упаковочной пленки по регионам России

Экономический регион	Объем производства, тыс. т / год
Северный	0,5–0,7
Северо-Западный в т.ч. Санкт-Петербург	2,5–3,0 2,0–2,2
Центральный в т.ч. Москва	17,0–19,0 12,0–14,0
Центрально-Черноземный	3,0–3,5
Поволжский	3,0–3,5
Северо-Кавказский ¹	4,5–5,5
Уральский	4,5–5,0
Западно-Сибирский	2,5–3,0
Восточно-Сибирский	2,5–3,0
Дальневосточный	1,5–2,0
Калининградская область	0,5–0,8
Всего	43,5–51,0

Плѐнки классифицируют по тем материалам, на основе которых они изготовлены.

Плѐнки на основе целлюлозы и её производных. Целлофан представляет собой гидрат целлюлозы – регенерированный природный полимер. Обычно его получают по вискозному способу осаждением целлюлозы из щелочного раствора ксантогената целлюлозы.

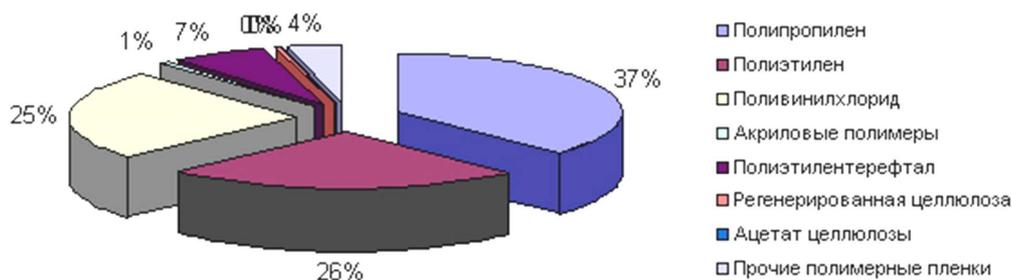


Рисунок 1 – Мировой объем производства полимерных упаковочных материалов

Таблица 2 – Структура производства полимерных пленок по виду полимерного материала на территории РФ в 2014 г.

Вид полимерного материала	Объем (тыс. тонн)	% к общему объему производства
Полипропилен	69,199	42,00
Полиэтилен	37,895	23,00
Поливинилхлорид	39,542	24,00
Полиэтилентерефталат	8,238	5,00
Прочие	9,886	6,00
Всего	164,760	100,00

В обычном целлофане содержится 10–13 % глицерина, 74–84 % целлюлозы, 7–10 % воды и 0,3 % золы. Удельная масса целлофана 1,40–1,55 г/см³, разрывное усилие (в продольном направлении) 600–750 кг/см², растяжение 20–60 %, морозостойкость до минус 40 °С, паропроницаемость 1000–2000 г/м².

Отечественная промышленность выпускает несколько марок целлофана (ГОСТ 7730), обозначаемых номерами (титрами): 25; 35; 45; 55; 65; 75; 85; 100. Номер целлофана соответствует массе 1 м² в г. Для упаковки пищевых продуктов используют плѐнку низших титров (до 45). Выпускают его в виде плоского плѐночного материала шириной 900 ± 40 и 1400 ± 60мм.

¹ Краснодар, фирма БВА – 1,8–2,0 тыс.т, фирма Юг-Полимер – 0,20–0,25 тыс.т, Тимашевск, фирма Тетра Пак – 2,2–2,4 тыс.т.

Поликонденсация проводится в варочно-сушильных аппаратах периодического действия. Она заключается во взаимодействии 2–3 функциональных групп мономеров и сопровождается выделением воды, аммиака, хлористого водорода и др.

Основными методами синтеза полимеров являются полимеризация в массе (блочный метод), полимеризация в растворе, полимеризация в водных эмульсиях и поликонденсация.

Эфиры целлюлозы: ацетилцеллюлоза (ацетат целлюлозы), ацетобутиратцеллюлоза, ацетопропинатцеллюлоза, метилцеллюлоза, этилцеллюлоза имеют гораздо меньшее значение для упаковки пищевых продуктов. Плёнки на их основе нетоксичны, технологичны. Некоторые из этих материалов используют для изготовления мелкой полимерной тары под пищевые продукты, она обладает лучшей термостойкостью, чем тара из жёсткого поливинил-хлорида или полистирола, лучшими санитарно-гигиеническими свойствами.

Этилцеллюлозная плёнка является самой лёгкой из термопластичных эфироцеллюлозных плёнок. Удельная масса 1,14–1,15 г/см³. Водопоглощение 2,5–7,5 % за 24 часа. Относительное удлинение при разрыве 20–35 %. Эластичность сохраняется в интервале температур от минус 70 до плюс 150 °С. Недостаток плёнки – плохая термосвариваемость.

Ацетилцеллюлозная плёнка изготавливается отливом из раствора в смеси ацетона со спиртом. Плёнка прозрачная, блестящая, не имеет запаха, нетоксична. Толщина 15–20 мк, прочность 400–850 кг/см². Диапазон рабочих температур от минус 18 до плюс 105 °С. Термопластична, сваривается при 190–195 °С. Удельная масса 1,27–1,35 г/см³, относительное удлинение 15–40 %.

Плёнки на основе полиолефинов. Наиболее известны: полиэтилен низкой и высокой плотности, полипропилен, сополимеры этилена с пропиленом.

Несмотря на то, что со времени открытия полиэтилена высокого давления (ПЭВД) прошло более 60 лет (фирма «Ай-Си-Ай»), исследователи продолжают работу в этой области, направленную на повышение производительности процесса получения полиэтилена различных плотностей на одном и том же (модифицированном) оборудовании.

Теоретически полимеризацию этилена можно вести до получения полимера любой молекулярной массы. По мере протекания полимеризации сначала получают минеральные масла, жиры, мягкие и твёрдые воски, а затем твёрдые полимеры – полиэтилены [10] (рис. 2).

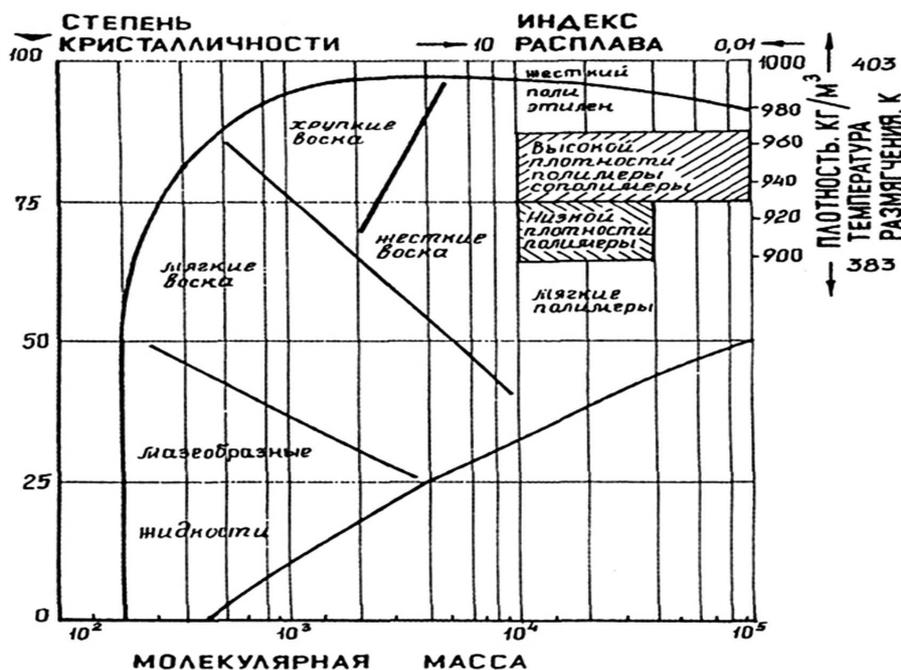


Рисунок 2 – Свойства полимеров этилена

Полиэтиленовая плёнка – лёгкий, дешёвый упаковочный материал, устойчивый к влаге, обладающий невысокой прочностью, но большой эластичностью. Обычный линейный полиэтиленовый материал нестоек к действию масел и жиров, имеет высокую газопроницаемость. Однако другие упаковочные полиэтиленовые материалы и их соэкструдаты обладают многими ценными свойствами.

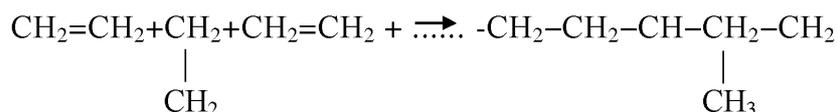
Полиэтиленовые упаковки подразделяют на группы: из полиэтилена низкой плотности – ПЭНП (920–930 кг/м³), ультранизкой плотности (905–913 кг/м³) и высокой плотности – ПЭВП (935–960 кг/м³).

Полиэтилен низкой плотности обычно получают полимеризацией этилена под высоким давлением (выше 100 МПа), поэтому его называют также полиэтиленом высокого давления; полиэтилен высокой плотности – полимеризацией при среднем и низком давлении (до 0,6 МПа), его называют полиэтиленом низкого давления.

В последнее время разработан способ получения полиэтилена низкой плотности и при низком давлении. Такой полиэтилен обладает линейной структурой, прочность и эластичность его выше, чем у обычного полиэтилена низкой плотности, что делает его перспективным для использования в упаковочной технике.

Полиэтилен высокой плотности обладает большей молекулярной массой, чем полиэтилен низкой плотности, поэтому плёнка его более прочна, теплостойка (125 °С вместо 100 °С), устойчивее к действию жира, имеет меньшую газопроницаемость.

Теоретически состав полиэтилена высокого давления (C₂H₄)_n и должен был бы отвечать его линейной формуле. Однако в его молекулах имеются разветвления в виде метильных групп:



Макромолекула имеет нерегулярное строение. Одна метильная группа может приходиться на цепочку из 29 углеродных атомов.

В молекуле полиэтилена обнаружены более длинные боковые ветви, некоторое количество двойных связей и карбоксильные группы. Молекулярная масса полиэтилена высокого давления составляет от 25000 до 50000.

Плёнка полиэтилена высокой плотности пригодна для проведения в ней различных тепловых процессов: разогрева, варки, термической стерилизации продуктов питания при температуре до 120 °С.

Плёнки морозостойки, сохраняют эластичность до минус 60–70 °С.

Полипропиленовая плёнка по свойствам приближается к полиэтилену высокой плотности и выгодно отличается от последнего меньшей плотностью (900–910 кг/м³), большей механической прочностью, жиро- и теплостойкостью (140–160 °С).

Для замедления процесса старения в композиции пропилена при получении плёночных материалов вводят стабилизаторы (антиоксиданты). Полипропилен значительно уступает полиэтилену в морозостойкости (минус 30 °С).

Прочность двухосно-ориентированной полипропиленовой плёнки значительно выше полиэтиленовой, паропроницаемость в 10 раз ниже, чем у лакированного целлофана. Так, выпускаемый в Словакии плёночный материал татрафан при сравнении с лакированным целлофаном той же толщины (20 мкм), не уступая последнему в защитных свойствах по отношению к ароматическим веществам, прохождению кислорода и углекислого газа, имеет в несколько раз большую эластичность, в 1,5 раза большую стойкость к проколу, на порядок меньшую проницаемость.

Постепенно полиэтиленовые плёнки заменяются полипропиленовыми, а лакированный целлофан – лакированной двухосно-ориентированной полипропиленовой пленкой, которая более тонкая по сравнению с целлофановыми и полиэтиленовыми плёнками, плотность их меньше, поэтому они экономичней.

Известная немецкая фирма Bayer разработала биоразлагаемую пленку из полиэфирамида из гексамителендиамина, бутандиола и адипиновой кислоты.



Рисунок 3 – Изготовление биоразрушаемой пленки

Материалы на основе полистирола и сополимеров стирола. Полистирол термопластичный прозрачный полимер. Экструзионным способом из него получают пленку, которую ориентируют в двух перпендикулярных направлениях для придания гибкости и повышения прочности.

Пленка из полистирола имеет удельную массу $1,05\text{--}1,07\text{ г/см}^3$, предел прочности в продольном направлении $800\text{--}1170\text{ г/см}^3$, в поперечном направлении $480\text{--}500\text{ г/см}^3$, теплостойкость $80\text{--}90\text{ }^\circ\text{C}$.

Низкая теплостойкость и высокая хрупкость изделий ограничивают использование полистирола в качестве тарного материала для пищевых продуктов. Кроме того, возникают серьезные проблемы тщательного санитарно-гигиенического контроля, т.к. материалы на основе полистирола могут содержать в своём составе токсичные вещества (стирол, акрилонитрил).

Для упаковки продуктов используют модифицированные стирольные композиции – ударопрочный полистирол и сополимеры стирола. Такие композиции получают совмещением полистирола или его сополимеров с каучуками, а также сополимеризацией стирола с акрилонитрилом, бутадиеном и др.

Созданы следующие композиции на основе стирола: СН – сополимер стирола с $20\text{--}28\%$ акрилонитрила; САМ – сополимер стирола с α -метилстиролом; МСН – сополимер стирола с акрилонитрилом и бутадиеном; СНП – композиция сополимера СН с каучуками; УПС – сополимер стирола с раствором бутадиенового или бутадиенстирольного каучука в стироле; АБС – привитой сополимер стирола с акрилонитрилом в присутствии бутадиенового каучука ($4\text{--}35\%$ акрилонитрила, $10\text{--}40\%$ бутадиена и $25\text{--}80\%$ стирола). Эти материалы легко формируются в тарные изделия из листов экструзией или литьём под давлением из гранул.

В практике США широко используют подобные материалы для изготовления высокопрочной тары под газированные напитки: АБС – аналог отечественного материала АБС; Лорак – сополимер метакрилонитрила со стиролом; NAS – сополимер метилметакрилата со стиролом; SAN – сополимер акрилонитрила со стиролом; NR-16 – сополимер акрилонитрила, стирола и бутадиена.

Указанные способы модификации дают возможность получить группу тароупаковочных материалов, обладающих ценным комплексом свойств: невысокой плотностью материалов ($1040\text{--}1070\text{ кг/м}^3$), удовлетворительными защитными свойствами, по эластичности значительно превышающие полистирол (относительное удлинение при разрыве у полистирола и его сополимеров – $15\text{--}40\%$).

Полиамидные плёнки. Получают отливкой из расплавов или растворов с последующей вытяжкой, на основе различных полиамидов. Плёнки прочны, эластичны, теплостойки, морозостойки, высокоустойчивы к жирам и маслам, малогазопроницаемы.

К недостаткам относятся высокая паропроницаемость и трудность термической сварки (из-за близости сварки к термической деструкции полимера). Плотность плёнок $1040\text{--}1200\text{ кг/м}^3$; теплостойкость $145\text{--}160\text{ }^\circ\text{C}$; морозостойкость до минус $70\text{ }^\circ\text{C}$.

В упаковочной технике применяют главным образом полиамиды – ПА 6; ПА 6,6; ПА 11.

Наилучшим комплексом свойств обладают плёнки из полиамида 11. Плёночный материал рильсан (фр.) имеет наименьшую паропроницаемость (10-20 г/м за 24 ч, по сравнению с 30–100 г/м за 24 ч для др. плёнок), небольшое содержание исходных мономеров, меньшую плотность, лучшую технологичность.

Пленки обладают способностью к вытяжению, что позволяет изготавливать цельнотянутые мягкие тарные изделия (глубина вытяжки до 60 мм). Благодаря высокой теплостойкости эти пленки выдерживают любые режимы разогрева пищевых продуктов в упаковке и термической стерилизации до 130 °С.

Полиэтилентерефталатные (полиэфирные) пленки. Получают отливки или экструзией из расплавов с последующим двухосным растяжением. Они теплостойки (145–150 °С), морозостойки (до минус 70 °С), высокопрочные. Плотность – 1380–1400 кг/м³, имеют малую паро-, газопроницаемость, стойки к жирам и маслам, прозрачны и имеют привлекательный блеск.

Самостоятельного значения для упаковки они не имеют, используют их в сочетании с другими полимерами, т.е. в виде многослойных полимерных и комбинированных материалов. Эти плёнки трудно сварить обычными промышленными способами, потому что при нагревании выше размягчения меняется кристаллическая структура ориентированной плёнки и сварной шов становится хрупким и разрушается, нарушая герметичность упаковки.

В России эти плёнки известны под названием лавсан, в США – майлар, во Франции – терфан. Разработаны металлизированные пленки ПЭТФ-ПЭНП для упаковки кофе, чая, пряностей.

Другие типы полимерных плёнок. Для упаковки пищевых продуктов применяется фторопласты, сополимеры тетрафторэтилена и гексафторпропилена, поликарбонат, полиформальдегид, поливинилфторид.

Определённое значение для упаковки пищевых продуктов имеют и плёночные материалы на основе гидрохлорида каучуков – натурального и синтетического.

Плёнка из гидрохлорида натурального изопренового каучука (плиофильм) эластична, прочна, паро- и газопроницаемость её может меняться в значительных пределах в зависимости от технологии производства, способны к усадке. На её основе создан СКИ-3 – эскаплен.

Ценными свойствами обладает полученный из сополимеров некоторых акрилатов с акрилонитрилом плёночный и гранулированный материал Барекс-210, применяемый в производстве пищевой тары (высокопрочные бутылки, упаковочные плёнки). В зависимости от содержания акрилонитрила в исходном полимере (от 27 до 72 %) проницаемость кислорода может меняться более чем в 70 раз, CO₂ – в 280 раз, а паропроницаемость – в 3 раза. Кислородопроницаемость Барекса-210 в 7–8 раз меньше, чем у поливинилхлорида, и в 300 раз меньше, чем у полиэтилена.

Большое влияние на защитные свойства материала имеет взаимодействие молекул полимеров, определяющих плотность молекулярной упаковки. Так, кислородопроницаемость полимеров зависит от химической природы заместителя и может меняться почти в 50 тыс. раз.

Американская фирма «DuPont» разработала новый упаковочный материал сурлин, сочетающий системы ковалентных связей со звеньями ионной связи. Это сополимеры этилена с метакриловой кислотой, по месту карбоксильных групп которых образованы солеобразные соединения с катионами цинка, натрия и др. Сурлин более жироустоек по сравнению с пленкой из ПЭНП.

Специальные упаковочные материалы. К ним относятся плёнки, имеющие специфическое назначение: водорастворимые плёнки и плёнки, обладающие бактерицидными и фунгистатическими свойствами.

Водорастворимые плёнки предназначены для пищевых продуктов, употребляемых в условиях, затрудняющих операцию удаления упаковки: походные условия, экспедиции или сохранение отходов пищевого продукта. Плёнки неотделимы от пищевых продуктов в процессе их приёма и такие покрытия называют съедобными: они делятся

на 2 группы – неусвояемые (не имеют пищевой ценности, гигиенически безвредны, не усваиваются чел.овеческим организмом и выбрасываются с другими шлаками) и усвояемые съедобные плёнки представляют собой составные части продуктов питания и частично поглощаются организмом, внося в него питательные и энергоресурсы.

Неусвояемые пленки получают на основе водорастворимых эфиров целлюлозы (карбоксиметилцеллюлоза, метилцеллюлоза, этилцеллюлоза); синтетических полимеров (поливиниловый спирт, полиакриловая кислота, полиоксиэтилен).

Усвояемые пленки получают из композиций на основе углеводов (амилоза), белков (желатин, казеин, клейковина), жиров (ацетоглицериды), а также с использованием пектинов, хитозанов и альгинатов. По механическим свойствам такие покрытия близки к целлюлозным.

Использование природных пектиновых веществ для создания легкоудаляемых или съедобных упаковочных материалов весьма перспективно.

Бактерицидные и фунгистатические плёнки. Для решения ряда локальных задач в плёночные материалы вводят различные добавки: антиоксиданты, консерванты, азот или диоксид углерода для создания защитной инертной атмосферы внутри упаковки, антисептики, инсектициды, пестициды и др.

Введение указанных добавок в упаковку продукта предусматривает переход их в пищевой продукт (в случае консервантов) и следует рассматривать лишь как частное решение конкретных задач, связанных со специфическими условиями хранения и доставки пищевых продуктов.

Большинство плёночных материалов, не имеющих повреждений, при толщине 25 мкм надёжно защищает продукт от действия микроорганизмов (бактерии, грибы, плесени, дрожжи).

Для получения бактерицидных материалов в их состав или на поверхность вводят химические консерванты: сорбиновую и бензойную кислоты, их калиевые, натриевые или кальциевые соли и пр. Сорбиновую кислоту или сорбаты вводят в защитные покрытия плёночных материалов при экструзии или пропитывают их растворами пористые упаковочные плёнки. В состав отечественной плёнки эскаплен вводят до 3 % сорбиновой кислоты. При упаковке пищевых продуктов в плёнку эскапленсорбиновая кислота оказывает антимикробное действие на продукт, как при поверхностном контакте, так и при постепенной миграции в массу продукта. Бактерицидное влияние этой пленки было неоднократно доказано.

Большинство одинарных плёнок, особенно пектиновая, хитозановая, полиэтиленовая, полипропиленовая, целлофановая и др., нестойки к действию различных насекомых-вредителей (жучки, личинки, моли), обладающих сильной чел.юстной системой. Исключение – поликарбонатная, полиэфирная пленки и жесткий поливинилхлорид. Лучшие результаты получены при использовании многослойных полиэфирных пленок.

При введении в плёночные материалы (при изготовлении или пропиткой в готовом виде) некоторых композиций инсектицидов, например, пиретрина, синергизированного пиперонилбутутоксидом, получен высокий защитный эффект. При хранении риса в полиэтиленовой упаковке введение в неё 0,015 % пиретрина оказывало защитное действие, аналогичное прямой обработке продукта препаратом в концентрации 1 мг/кг, при содержании в плёнке 0,03 % пиретрина – аналогично прямой обработке риса в количестве 2 мг/кг, а при 0,1 % – 6,66 мг/кг.

Русский исследователь, профессор Росляков Ю.Ф. разработал и внедрил способы прямой и косвенной обработки риса пропионовой кислотой и её солями, создал новые упаковочные материалы с использованием про-пионатов.

Перспективными считаются исследования ученых МГУПП и КубГТУ по иммобилизации других органических кислот и их солей в упаковочные материалы.

Принципиально возможно вместо синтетических полимерных пленок для создания бактерицидных упаковок использовать растворы пищевых полимеров, в частности пектин.

Пектины – это природные полимеры Д-галактуроновой кислоты, карбоксильные группы которой частично этерифицированы метанолом.

Пектиновые вещества содержатся во всех частях растений, входят в состав клеточных стенок и срединных пластинок, обнаружены в цитоплазме и соке вакуолей растительных клеток.

В недозрелых плодах присутствует преимущественно нерастворимый в воде протопектин, входящий в состав срединных пластинок и цементирующий растительную ткань. По мере созревания протопектин частично гидролизуеться под влиянием ферментов и органических кислот плодов и переходит в растворимый пектин, что способствует размягчению ткани плодов.

Содержание пектиновых веществ в плодах и овощах в среднем 0,3–2,0 %. Больше всего пектиновых веществ в яблоках, цитрусовых, айве, смородине, свекле, топинамбуре, корзинках подсолнечника.

В зависимости от степени этерификации пектин может быть высоко- и низкоэтерифицированным, от чего зависят его технологические свойства (пектин яблок – высокоэтерифицированный, а свеклы – низкоэтерифицированный).

Благодаря наличию в молекуле свободных карбоксильных групп пектин может связывать ароматические и бактерицидные компоненты и служить основой для создания сверхтонких бактерицидных покрытий для плодов и овощей.

Мировое производство пектина 20–22 тыс. т в год. Основным производителем пектина является немецкая фирма «Хербстрайтунд Фокс К.Г.».

Кроме пектина для создания поверхностной бактерицидной пленки можно использовать модифицированные крахмалы, полученный путем расщепления молекулы крахмала различными окислителями. Наиболее подходящим сырьем для получения крахмала и пектина является топинамбур, из которого можно получить гель для формирования эластичной пленки.

Новые упаковочные материалы могут быть получены также при термическом разложении целлюлозы и целлолигина.

Проанализировав существующие способы изготовления полимерных материалов для хранения сельскохозяйственных продуктов, следует отметить, что наиболее перспективной разработкой может быть создание упаковочной полимерной тары с бактерицидными, защитными свойствами. Из широкого перечня полимерных материалов предпочтение при изготовлении бактерицидных пленок следует отдать полиэтилену низкой плотности, поливинилиденхлориду и полиолефинам отечественного и зарубежного производства.

Способы продления сроков хранения сельскохозяйственного сырья

Ряд исследователей рекомендуют при транспортировании пищевых продуктов (мяса, рыбы, овощей) применять упаковку сорбента соли в воде. Эта упаковка состоит из 3-х компонентов: гранулированная или порошкообразная смола – сорбент воды; гранулированная или порошкообразная керамика, содержащая антимикробный препарат; обработанный антибиотиком упаковочный материал для смеси первых двух компонентов. Этот плёночный материал может содержать слои бумаги, полимерной пленки, но обязательно должен быть пористым или перфорированным.

Соотношение первого и второго компонентов может быть от 99 : 1 до 1 : 99 (лучше от 70 : 30 до 30 : 70). Солёная вода может быть замороженной, например, солёная вода может быть 3 %-ным раствором NaCl в воде в замороженном виде. Обычно измельченный полимерный сорбент смешивают с равным количеством силикагеля, цеолита, силиката алюминия и смесь помещают в пакетик из пористого или перфорированного упаковочного материала. Пакетик со смесью выдерживают в солевом растворе до насыщения сорбента раствором соли. Затем содержимое пакетика замораживают и используют в контакте с замороженными пищевыми продуктами.

Некоторые работы посвящены созданию защитных оболочек на поверхности продуктов композициями на основе пищевых загустителей и поливинилового спирта. Разработан состав полимерной композиции: поливинилалкоголь (степень омыления 60–95 моль %); ПЭГ, омыленный сополимерэтилен-винилацетат. Соотношение компонентов: ПЭГ – от 3 % на 100 % поливинилового спирта – до насыщения раствора ПЭГ в поливиниловоm спирте; сополимера 20–50 % от смеси поливинилового спирта и сопо-

лимера. Пример: 8.5 ПЭГ (молекулярная масса 600) смешивают с 100 г поливинилового спирта со степенью омыления 60–88 %. Смесь экструдировать, получая гранулы, из которых формуют плёночный материал толщиной 100–120 мкм. Добавка небольшого количества ПЭГ заметно улучшает технологические свойства пленки.

Синтетические и натуральные антиоксиданты используют в качестве консервантов для предупреждения окислительной порчи пищевых продуктов, содержащих полиненасыщенные жирные кислоты. Антиоксиданты также играют важную роль в предупреждении загрязнения окружающей среды. Отмечается активность натуральных антиоксидантов, используемых для увеличения стойкости при хранении пищевых продуктов и осуществления радикальной деинтоксикации. Применение многих натуральных экстрактов подтвердило стабилизацию пшеничных, картофельных, мясных и хлебных продуктов, а использование токоферола и аскорбиновой кислоты стабилизировало полиненасыщенные масла и мясные продукты. При исследовании биологического действия отмечаются антиканцерогенные свойства натуральных полифенольных антиоксидантов, выделенных из экстрактов специй. Суммарный экстракт розмарина проявляет биологическую активность, которая зависит от концентрации карнозола, карнозойной кислоты и в меньшей степени бетулиновой кислоты.

В последние годы сотрудниками КубГТУ предложен ряд рецептур и способов производства бактерицидных пленок, где в качестве фунгистатиков используются составные компоненты эфирных масел или экстрактов (эвгенол, анетол, борнеол, цинеол и др.).

В России разработано хранилище для длительного хранения овощей. Овощехранилище включает ограждение в виде пространственного экрана, который выполнен в виде гофрированного мешка из эластичной воздухонепроницаемой пленки. Горловина мешка соединена с источником подачи тепла. Мешок посредством подвижных колец, прикрепленных к стенкам мешка, подвешен на направляющих, установленных внутри хранилища. Днище мешка может содержать карманы для пробного осмотра овощей.

Ряд исследователей описывают результаты физико-механических испытаний листовых экструдатов на основе полиолефинов и полистиролов, выбраны оптимальные режимы переработки и составлена карта технологического процесса получения двухслойных листовых соэкструзионных упаковочных материалов для пищевых продуктов. Сведения о новых полимерных упаковочных материалах были широко представлены на международных выставках.

Весьма перспективно изучение защитных и консервирующих свойств микробных популяций и микробных метаболитов, полученных в результате проведения биотехнологических процессов путём обработки ими клубнекорнеплодов, яблочного сырья (пюре, пасты) и материалов, используемых для покрытия варёных и сырокопченых колбасных изделий, позволило установить, что после обработки продовольственного сырья пропионово-кислыми бактериями и пропионатами наблюдается снижение общей микробиологической обсеменённости по сравнению с контролем в 1,5–1,7 раза, а через 6 месяцев хранения при 2 °С микробиологическая обсеменённость снизилась ещё в 1,5 раза.

Значительно снижается микробная обсеменённость сырья при использовании способа обработки сырья в водных растворах, перенасыщенных диоксидом углерода.

Применение микробных популяций и их метаболитов в качестве эффективных консервантов позволит сократить потери продовольственного сырья и пищевых продуктов, а также оздоровить инфраструктуру производственных помещений и окружающей среды.

Разработанный японской фирмой TotoLtd (Fukuoka) способ позволяет уничтожать нежелательную микрофлору на пищевых предприятиях и др. На поверхность керамических плиток наносится фотокаталитическая плёнка, содержащая TiO_2 , а также соединения Ca и Ag . При флуоресцентном освещении 200 лк TiO_2 катализирует образование радикалов OH и H_2O_2 из O_2 и влаги, содержащихся в воздухе. OH и H_2O_2 действуют как дезинфицирующие вещества при контакте плиток с обрабатываемыми объектами и убивают 99 % таких видов микроорганизмов как *St.aureus* и *E.coli* в течение 1 часа при дневном свете (освещённость 3000 лк). В темноте такой же эффект достигается за 3 часа под действием ионов (II) и (I), которые подавляют активность бактериальных ферментов и таким образом убивают бактерии.

Фирма UCBFilms выпустила новый плёночный материал представляющий собой полипропиленовую плёнку с акриловым покрытием. Плёнка отличается высокой прозрачностью, барьерными свойствами (низкой влаго- и ароматопроницаемостью) и высокой технологичностью – перерабатывается на автоматах при любых скоростях в широком диапазоне температур сварки.

Для краткосрочного хранения продуктов используются однослойные пленки из полиэтилена, полипропилена, полистирола и др., а для долгосрочного хранения продуктов – многослойные пленки преимущественно на основе полиолефинов.

При исследовании противоокислительного действия аминокислот (в частности, метионина, аргинина при 37 °С и относительной влажности 79 %) установлено, что противоокислительное действие различных аминокислот является разным и изменяется при различной относительной влажности. Аргинин при всех значениях относительной влажности оказывает наиболее сильное противоокислительное действие. Аланин оказывает такое же противоокислительное действие при относительной влажности 50 и 79 %. При высокой относительной влажности присутствие в боковых цепях аминокислот алифатических групп, щелочных аминогрупп, гидроксильных или тиоловых групп повышает противоокислительное действие аминокислот.

Известны природные консерванты, относящиеся к производным нафтохинона. Семнадцать нафтохинонов, найденных в высших растениях, имеют ограниченное распространение; лишь некоторые из них встречается в более чем в одном семействе. Например, юглон специфичен для Juglandaceal, где им особенно богат грецкий орех *Juglans regia*. Однако консервант плюмбагин найден в трех семействах Plumbaginaceal, Ebenaceal и Droseraceal. Лапахол [2 – оксинафтохинон с изопреновой – $\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ боковой цепью в 3 – положении] содержится в двух не очень далеких друг от друга семействах – Bignoniaceal и Verbenaceal (оба Tubifloral). Лаусон, напротив, найден в Lythraceal (порядок Myrtifloral) и в очень далеком семействе Balsaminaceal.

Нафтохиноны редко встречаются в низших растениях. Только пять было найдено в грибах. Флавиолин (2, 5, 7-триоксинафтохинон), содержащийся в *Aspergillus*, является одним из простейших нафтохинонов.

CO_2 -экстракты и эфирные масла многих пряностей в последнее время подвергаются тщательным исследованиям. Антиоксидантные свойства обнаружены у каротиноидов паприки и фенольных соединений, присутствующих практически во всех пряностях. К таким соединениям относятся флавоны, флавоногликозиды, производные гидрооксикоричной кислоты. Розмарин и шалфей содержат в значительных количествах фенольные дитерпены (карнозоловая кислота). Имбирь, калган, куркума содержат гингерол и соединения типа диариягептаноидов. Отдельные пряности, такие как тмин, гвоздика, содержат тимол, эвгенол и др. Все эти исследования позволяют по-новому оценить эфирные масла многих растительных объектов, справедливо считая их потенциальными источниками натуральных антиоксидантов.

Рассматривая свойства микро- и макроэлементов как биологических антиоксидантов, американские исследователи установили, что Си, Se, Fe, Mg, Zn входят в состав ферментов, которые защищают клетки от стрессового действия оксидантов.

Для удлинения срока хранения пищевых продуктов используются съедобные пленки и загустители, в частности с применением пектина и Na-КМЦ. В связи с тем, что защитные свойства загустителей в условиях, близких к технологическим, определяются процессами структурообразования, эти процессы исследуются реологическими методами. Установлено, что умеренно концентрированные растворы Na-КМЦ марки 70/450"0" при 25–55 °С являются псевдопластическими жидкостями и только 5 %-ные растворы при 45–55 °С демонстрируют ньютоновский характер течения. По уравнению Освальда-де-Вилла рассчитывается степень структурирования водных растворов Na-КМЦ, которая монотонно возрастает с повышением концентрации в исследуемом интервале температур. Введение крахмалопродуктов в водные растворы Na-КМЦ не изменяет псевдопластического характера течения. Увеличение молекулярной массы крахмала приводит к возрастанию степени структурирования в системе Na-КМЦ – крахмалопродукт – вода.

Созданы математические модели путей снижения микробиологической, обсемененности пищевых продуктов: моделирование роста микроорганизмов, инактивации/выживания, поведения микрофлоры при изменении условий производства и хранения пищевых продуктов.

В пищевой технологии получило широкое распространение хранение пищевых продуктов в модифицированной газовой среде. От природы продукта зависит состав газовой среды: соки, сухие завтраки – азот, мучные изделия – смесь азота и CO_2 , овощи, фрукты, свежее мясо – смесь азота, CO_2 и O_2 . При этом большое значение имеет упаковка – для сохранения состава газовой среды нужна высокобарьерная упаковка. Если в составе газовой среды; 2 % O_2 (остальное – азот), то в упаковке со средними барьерными свойствами срок хранения увеличивается в 2 раза, в высокобарьерной упаковке в три раза по сравнению с обычной.

При осуществлении упаковки продуктов в модифицированной газовой среде большое значение имеет техника введение газа в упаковку. При турбулентном потоке газа (азот, CO_2) задача вытеснения из упаковки O_2 (начальная стадия процесса) осуществляется неэффективно из-за неупорядоченного движения газового потока. Расход газа неэкономичен, времени на процесс уходит много, вопреки, казалось бы большой скорости вводимого газа. Фирма Praxair Inc. разработала экономичное устройство для введения газа в упаковку (пакеты, термоформованную тару) в ламинарном потоке. Вытеснение O_2 из упаковки и заполнение её газом в этом случае происходит при меньших скоростях движения газа, но упорядоченно, что позволяет добиться большей эффективности.

С целью снижения сорбции летучих ароматических веществ плёнкой ЭВА (сополимер этилен-винилацетат) разработан процесс гидролиза и химического «сшивания». При гидролизе омыляются винилацетатные группы сополимера, а при обработке формальдегидом – происходит «сшивание» молекулярных цепей сополимера по группам ОН. Если ограничиться только омылением, то сорбция полярных органических соединений (спирты, сложные эфиры) – усиливается. Обработка формальдегидом обеспечивает блокирование групп ОН, улучшает механические свойства полимера и заметно снижает сорбцию органических соединений сополимером. Расход формальдегида необходимо строго дозировать: оптимальное количество 18,8 моль %. При этом сорбционная способность плёночного сополимера понижается в 2 раза (по декану). Установлено, что при оптимальном значении «сшивания» – весьма умеренном – подвижность молекулярных цепей сополимера уменьшается и вследствие этого падает величина сорбционной способности.

Наиболее доступным и простым способом хранения плодов является создание модифицированной газовой среды (МГС) в полиэтиленовых упаковках, в том числе с помощью газоселективных мембран. Известен способ помещения яблок и груш в герметично закрытые пакеты из полиэтилена толщиной 40–50 мкм при регулируемом составе газовой среды (%): для яблок – O_2 (7–10), CO_2 (3–5); для груш – O_2 (9–11), CO_2 (7–8). С целью регулирования состава газовой среды используются накладки из полиэтилена толщиной 100–200 мкм. Вместимость накладок 0,6–10 т, в них встроены газоселективные мембраны МД-СК, МДУ-АС, МД-А1. Достижение оптимального состава МГС возможно за счет размещения мембран с каждой из четырех сторон накладки.

Если хранить яблоки сортов Ренет Симиренко, Джонатан и др. в упаковках, вместимостью 25–250 кг, то через две с половиной недели формируется газовый режим с содержанием O_2 6,6–7,9 % и CO_2 3,9–5,0 %. В период хранения в упаковках с газоселективной мембраной МД-СК концентрация O_2 уменьшается до 6,2 %, CO_2 повышается до 8,7 %. При использовании мембраны МДУ-АС в тех же условиях содержание O_2 составляет 8,4 %, CO_2 4,5 %. Установлено, что хранение в упаковке из полиэтилена наиболее целесообразно для плодов, склонных к увяданию (Голден Делишес, Джонатан).

Система хранения сырья в МТС в последнее десятилетие совершила революцию в проблемах обеспечения длительного хранения пищевых продуктов. Используя МТС и соответствующую барьерную упаковку можно обеспечить хранение свежего мяса и птицы в течение нескольких недель, особенно в сочетании с охлаждением до небольших плюсовых температур. При хранении пищевых продуктов в МТС большое

значение имеет упаковка. В данной работе представлены исследования по хранению семечковых плодов в бактерицидных упаковках.

Особенностью семечковых плодов поздних сроков созревания является способность дозревать в период хранения. Поэтому в основе технологии их длительного хранения лежит комплекс воздействий, задерживающих процессы созревания и стабилизирующих устойчивость к возбудителям порчи. Известно, что повышенные дозы углекислого газа и пониженное содержание кислорода снижают процессы дыхания плодов, вследствие чего уменьшается распад питательных веществ, Сахаров, органических кислот, витаминов. Процессы созревания и перезревания яблок значительно замедляются. Для осуществления хранения плодов в атмосфере с повышенным содержанием углекислого газа были испытаны различные виды упаковок и материалов. Приемлемыми оказались упаковки из полиэтиленовой пленки толщиной 40–60 мкм и герметично закрытые контейнеры марки ГК-200. Газовый режим здесь представляет собой динамическое равновесие между пропускной способностью пленки и энергией дыхания плодов. Ввиду непостоянного уровня дыхательного процесса, газовый режим в таких упаковках меняется при хранении. Концентрация CO_2 находится в пределах 1,3–2,5 % при температуре 0 °С и 3–7 % при температуре 10–12 °С.

Предварительно проведенные нами исследования показали, что не все сорта яблок Краснодарского края оказались пригодными для хранения в упаковках с применением полиэтиленовых пленок. У таких сортов, как Вагнера Призовое, Кальвиль снежный, Розмарин белый при хранении в упаковках из полиэтиленовой пленки появляются буроватые поверхностные пятна (загар), портящие внешний вид плодов. Такие сорта, как Ренет Симиренко, Ренет шампанский, Пепин лондонский, Бойкен, Джонатан при хранении в пленочных упаковках лучше сохраняют качество, внешний вид, запах. А такие сорта, как Айдаред, Старкримсон, Корей и др. новые сорта яблок изучены недостаточно.

Нами предложен способ хранения плодов, прошедших послеуборочную обработку бактерицидными веществами в полимерных упаковках с бактерицидными добавками. Хранением плодов в полимерных упаковках достигали снижения жизнедеятельности плодов до уровня, обеспечивающего их медленное дозревание. А обработка плодов и тары бактерицидными веществами позволила снизить потери от физиологических заболеваний и микробиальной обсемененности.

С целью сохранения качества продуктов и продления срока их хранения применяются защитные газы (азот, аргон, диоксид углерода, этилен) при упаковке мелких плодов и сыпучих пищевых продуктов в пластиковые пакеты/109/.

Сочетание бактерицидных пленочных упаковок и инертной газовой среды особенно перспективно, на наш взгляд, в пищевоконцентратной промышленности.

Результаты микробиологических исследований подтверждают, что полимерные пленки, содержащие пищевые загустители, обладают ярко выраженными антисептическими свойствами.

Во Франции для хранения продуктов применяется растягивающаяся пленка пищевого качества, обладающая хорошими оптическими и механическими характеристиками. Пленку получают путем экструдирования смеси сополимера стирол-бутадиенстирола (5–50 %, предпочтительно 25–40 %) и сополимера стирол-бутадиена (50–95 %).

Пути утилизации упаковочных материалов

Прошли времена, когда в магазинах маринованные и соленые огурцы, квашеную капусту продавали только из бочек, молоко наливали в принесенные из дома бидоны, а сливочное масло отрезалось кусками от большого бруса и взвешивалось.

Сегодня в супермаркетах практически нет неупакованного товара, что несомненно имеет свои преимущества.

Однако возвращаясь из магазина домой покупатель тут же выбрасывает часть упаковки в мусорное ведро, куда затем (после употребления продукта) попадают и все остальные баночки, стаканчики, пакеты.

По своему объему упаковка составляет половину бытовых отходов и лишь небольшую часть (стекло, жестянки, бумагу) можно направлять на переработки при условии дифференцированного сбора.

Проводятся исследования по созданию биоразрушаемых упаковочных материалов, в том числе съедобных пищевых пленок и покрытий.

При создании таких пленок в качестве матрицы предложено использовать гидролизаты из коллагенсодержащих тканей мясных голубей.

Нами были изучены биохимические и реологические свойства полученных гидролизатов из измельченных ног, голов и шей птицы. Установлено, что скорость гидролитического процесса зависит от концентрации субстрата, pH, температуры, природы буфера, присутствия активаторов или ингибиторов.

Коллагенсодержащее сырье подвергается измельчению на волчке (2–3 мм), обработке протеазами, липазами или их композициями (при 37–40 °С в течение 2,5–3,0 ч), разделению жидкой и твердой фракций. Хорошие результаты показала обработка вторичного сырья от переработки мясных голубей препаратами коллагеназы и протосубтилина Г10х.

Качество готовых пленок находится в прямой зависимости от качества гидролизата, которое можно оценить не только органолептически, но и инструментальными методами по реологическим характеристикам.

Для конструирования съедобных пленок различного назначения и с заданным химическим составом и консистенцией, мы начали компоновать соответствующие банки данных.

Изучение влияния химического состав белковой матрицы пленок предполагает выбрать симплекс или критерий, включающий наиболее важные величины. Была получена зависимость по определению статистического предельного напряжения сдвига для гидролизата в зависимости от его влагосодержания и степени гидролиза, имеющая вид экспоненты.

Разработана методика прогнозирования консистенции матричного материала пленки по динамическому и статистическому ПНС с учетом химического состава.

Выполненные исследования обработки коллагенсодержащего сырья, соответствующие мягкому гидролизу, щадящей термической обработке гидролизата и оптимизировать технологию изготовления пленки толщиной 40–100 мкм. Вводимые в рецептуру экструдированной смеси бактерицидные компоненты позволили увеличить сроки хранения упаковочных продуктов в 1,7–2,0 раза.

Выводы и предложения

Выполненный анализ тенденций в области разработки способов длительного хранения сельскохозяйственного сырья позволяет сделать выводы:

Современные упаковочные средства с бактерицидными наполнителями способны защитить продукт от микробиального поражения, а также от вредных факторов окружающей среды (свет, температура, влажность, кислород воздуха, загрязнения).

Широкий ассортимент разработанных средств защиты сельхозпродуктов от порчи позволяет обеспечить большой диапазон хранения – от краткосрочного хранения плодовоовощного сырья до долгосрочного – в консервной и пищевых концентратной промышленности.

Наиболее перспективными средствами защиты сельхозпродуктов от порчи являются бактерицидные полимерные пленки, а также хранение продуктов в таких пленках в среде инертного газа.

Многие виды упаковки экологически вредные, так как при их уничтожении (депонировании или сжигании) выделяются ядовитые вещества. Некоторые виды пластмассовых упаковок вообще не поддаются разложению. В связи с этим возникает проблема создания биологически разрушаемых в почве пленок.

Таблица 4 – Сведения о полимерных пленках для краткосрочного и долгосрочного хранения продуктов

толщина, мкм		Наименование и состав упаковочного материала				Фирма-изготовитель		термические свойства	
плотность, г/см ³	Разрушающее напряжение при растяжении, МПа	механические свойства	Относительное разрушение при разрыве, %	Пары воды, г/(м ² ·сут)	газопроницаемость	Кислород, см ³ /(м ² ·сут·атм)	Интервал термостабильности, °С	Интервал термостабильности, °С	
Однослойные газопроницаемые пленки краткосрочного хранения продуктов									
50–200	0,92–0,94	Alifolj, пленка из ПЭНД	14–30	200–600	3–7 (25 °С, φ = 90 %)	–	–55 – +100	120–200	
30–50	0,92–0,94	Рулен, пленка из ПЭ	10–25	150–650	18–22 (40 °С, φ = 90 %)	9000–10000 (20 °С, φ = 0 %)	–40 – +70	120–170	
20–80	0,90–0,91	Рулен, пленка из двухосноориентированного ПП	50–140	170–380	5–12 (40 °С, φ = 90 %)	1500–4000 (20 °С, φ = 0 %)	–	–	
150–20	0,90–0,92	FreshWrap, FreshWrapCPerforated, пленки из двухосноориентированного ПП	–	–	6–10 (24 °С, φ = 75 %)	1650	–	155–200	
12,5–30	1,02–1,04	PS-B – PS-V, растягивающиеся пленки из полистирола	18–22,5	130–300	80–430	4000–8000	–	150–170	
до 800	1,04–1,06	Пленка из ударопрочного полистирола – PP Verpakkingen	18,3–27,6	12–50	70 (38 °С, φ = 90 %)	TW Packaging Twente BV (Нидерланды)	–50 – +70	–	
25–50	0,94–0,95	Surtup, поперечно сшитая термопластическая пленка из сополимера этилена с метакриловой кислотой – иономера, замещенного ионами Na или Zn	23–39	250–475	9–16	5100–9400	–50 – +60	80–110	
11–30	1,2	ТермовитМНФ 200, пленка из ПВХ	25–26	260–290	450–520 (38 °С, φ = 90 %)	9500–11000	–	–	
20–80	1,25	Aquafilm, пленка из пластифицированного ПВХ	–	–	–	Aquafilm Ltd (Великобритания)	–	–	
Многослойные барьерные пленки для долгосрочного хранения продуктов									
8–100 (2 слоя)	–	Combiten, многослойная пленка (от 2 до 8 слоев), полученная соэкструзией, на основе ПА и ЭВС	–	–	1,1 (23 °С, φ = 85 %)	35–40 (23 °С, φ = 0 %)	–50 – +80	90–180	
240 (8 слоев)	–	ShurTen, ShurFlax, соэкструдированные многослойные пленки (до 10 слоев), на основе полиолефинов (ПП, ПЭ), ПА и ЭВС	–	–	0,7 (23 °С, φ = 85 %)	17 (23 °С, φ = 0 %)	–50 – +80	120–180	
125–350	–	Harden, двухосноориентированная пленка на основе ПА (может использоваться для вакуумного упаковывания и упаковывания в атмосфере углекислого газа)	–	–	0,5–3 (23 °С, φ = 90 %)	2–32 (23 °С, φ = 0 %)	–40 – +75	120–140	
12–25	1,15	SumiliteClo, SumiliteCel, соэкструдированные многослойные пленки из ЭВС и ПА	230–260	65–85	180 (40 °С, φ = 90 %)	30 (20 °С, φ = 0 %)	–	–	
15–50	–	–	83–93	60–85	15	1,5 (23 °С, φ = 65 %)	–	–	
80–300	–	–	32–34	350–360	–	2,0 (23 °С, φ = 65 %)	–	–	

Литература:

1. Бояндин А.Н. Биодegradация полигидроксиалканоатов почвенными микробиоценозами различной структуры и выявление микроорганизмов-деструкторов / А.Н. Бояндин, С.В. Прудникова, М.Л. Филипенко, Е.А. Храпов, А.Д. Васильев, Т.Г. Волова // Прикладная биохимия и микробиология. – 2012. – Т. 48. – № 1. – С. 35–44.
2. Жила Н.О. Дegradация пленок из полигидроксиалканоатов в солонатоводном озере Шира / Н.О. Жила, С.В. Прудникова, Е.С. Задереев, Д.Ю. Рогозин // Журнал СФУ. Серия Биология. – 2012. – Т. 5. – № 2. – С. 196–202.
3. Маркелов А.В. Технология получения и применения экологически безопасных средств и способы длительного хранения сельскохозяйственной продукции : Автореф. дис. ... канд. техн. наук. – Краснодар, 1999. – 23 с.
4. Патент РФ № 2325811 Способ хранения плодовоовощной и растениеводческой продукции / Швец В.Ф., Гудковский В.А., Козловский Р.А., Кустов А.В. Заявка: 2006123023/13, заявлено 28.06.2006, опубликовано: 10.06.2008.
5. Прудникова С.В. Закономерности биоразрушения полигидроксиалканоатов в природных условиях / С.В. Прудникова, К.И. Коробихина, А.Н. Бояндин, Т.Г. Волова // Журнал СФУ. Серия Биология. – 2012. – Т. 5. – № 3. – С. 290–297.
6. Прудникова С.В. Сравнительные аспекты микробиологической дegradации полигидроксиалканоатов в почвах различных климатических зон / С.В. Прудникова // 2-й Семинар с международным участием «Биотехнология новых материалов и окружающая среда». 12–17 июня, 2012. – Красноярск. – С. 143–145.
7. Прудникова С.В. Экологическая роль полигидроксиалканоатов: закономерности биоразрушения в природной среде и взаимодействия с микроорганизмами / С.В. Прудникова, Т.Г. Волова. – Красноярск : Красноярский писатель, 2012. – 184 с.

References:

1. Boyandin A.N. Biodegradation of poligidroksialkanoat soil microbiocenoses of various structure and identification of microorganisms destructors / A.N. Boyandin, S.V. Prudnikova, M.L. Filipenko, E.A. Khrapov, A.D. Vasilyev, T.G. Volova // Applied biochemistry and microbiology. – 2012. – V. 48. – № 1. – P. 35–44.
2. Zhila N.O. Degradation of films from poligidroksialkanoat in the solonovatovodny lake Shira / N.O. Zhila, S.V. Prudnikov, E.S. Zadereev, D.Yu. Rogozin // the SFU Magazine. Biology series. – 2012. – V. 5. – № 2. – P. 196–202.
3. Markelov A.V. Tekhnologiya of receiving and applications of ecologically safe means and ways of long storage of agricultural production : Avtoref. yew. ... cand. tech. sci. – Krasnodar, 1999. – 23 p.
4. Patent Russian Federation № 2325811 Way of Storage of fruit and vegetable and crop production / Shvets V.F., Gudkovsky V.A., Kozlowski R.A., Kustov A.V. Demand: 2006123023/13, it is declared 28.06.2006, it is published: 10.06.2008.
5. Prudnikova S.V. Regularities of biodestruction of poligidroksialkanoat in nature / S.V. Prudnikova, K.I. Korobikhin, A.N. Boyandin, T.G. Volova // SFU Magazine. Biology series. – 2012. – V. 5. – № 3. – P. 290–297.
6. Prudnikova S.V. Comparative aspects of microbiological degradation of poligidroksialkanoat in soils of various climatic zones / S.V. Prudnikova // the 2nd Seminar with the international participation «Biotechnology of new materials and environment». On June 12–17, 2012. – Krasnoyarsk. – P. 143–145.
7. Prudnikova S.V. Ekologicheskaya role of poligidroksialkanoat: regularities of biodestruction in environment and interactions with microorganisms / S.V. Prudnikova, T.G. Volov. – Krasnoyarsk : Krasnoyarsk writer, 2012. – 184 p.