

УДК 666.1.001.5

# Забарвлена скляна тара для вина та пива (моделювання та оцінка світлозахисної дії)

М.М. Племянніков, к.т.н., С.Р. Костирко, Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут»

Скло має чимало переваг над іншими пакувальними матеріалами. Скляна тара не виділяє шкідливих речовин, забезпечує довготривале зберігання продуктів, легко мисться і дезінфікується, легко утилізується, має гарні декоративні властивості. Але деякі харчові продукти, лікарські препарати, хімічні реактиви чутливі до випромінювання ультрафіолету та короткохвильової частини видимого діапазону світла. Під дією такого випромінювання в цих продуктах та препаратах можуть відбуватися фотохімічні й фотобіохімічні процеси, через що вони втрачають свій зовнішній товарний вигляд, смакові якості та інші споживчі властивості. Тому умови їх зберігання формують нові особливі вимоги щодо оптичних властивостей самого скла [1].

Негативному впливу сонячного світла піддаються, у першу чергу, вино і пиво. Їх фасують у пляшки захисного зеленого або коричневого кольору. Оскільки існують різні думки про переваги і недоліки того чи іншого кольору, була зроблена спроба кількісно оцінити світлозахисні властивості скла, забарвленого у той чи інший колір.

Для моделювання фото-, біохімічних процесів потрібне джерело так званого актинічного випромінювання. Таким вважається найбільш короткохвильова частина спектра оптичного діапазону світла, яка містить УФ-

до максимальної. Саме це і є причиною згубної дії денного світла на різні продукти [2].

Фактична потужність такого випромінювання на поверхні Землі не висока, але достатня, щоб вчиняти згубну дію на продукти у процесі відносно довготривалого зберігання.

Для прискорення процесів біохімічної дії світла і дослідження її наслідків як випромінювач використовували ртутно-кварцову лампу і ксенонову лампу-спалах, які мають потужні смуги випромінювання в актинічному діапазоні (рис. 2).

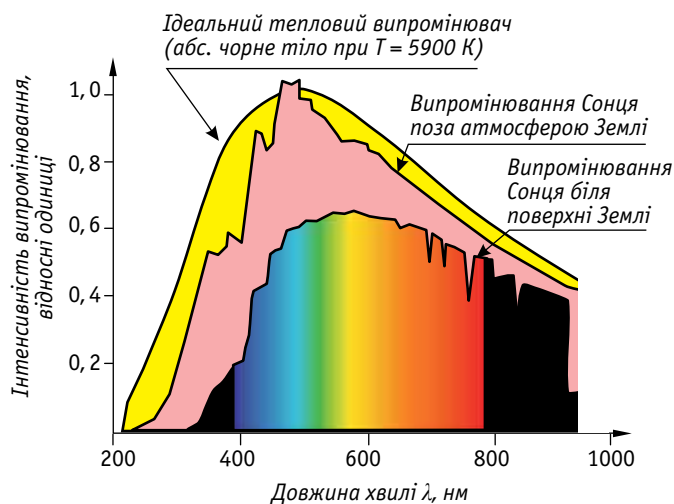


Рис. 1. Спектральна характеристика сонячного випромінювання

випромінювання і простирається приблизно до 520 нм. Оскільки традиційне скло для тари практично непрозоре для ультрафіолету, то такий інтервал звужується приблизно до 360–520 нм. Це кольори: фіолетовий, синій, блакитний і частково зелений. Таке випромінювання найбільш енергетичне і здатне провокувати хімічні та біохімічні перетворення в продуктах.

Єдиним реальним природним джерелом світла є Сонце. Його спектральна характеристика (рис. 1) свідчить про те, що саме в актинічному діапазоні інтенсивність є близькою

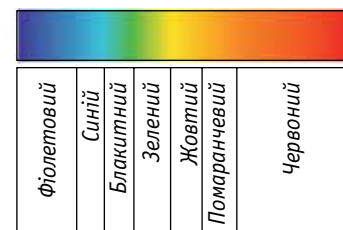
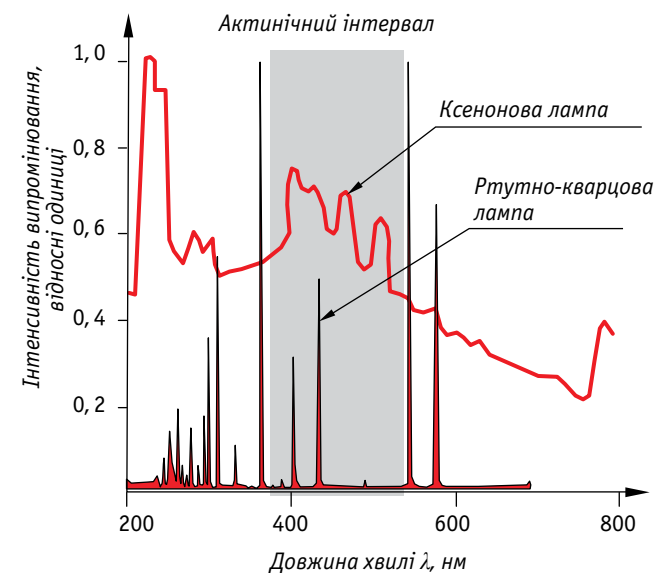


Рис. 2. Спектральні характеристики ртутно-кварцової і ксенонової ламп

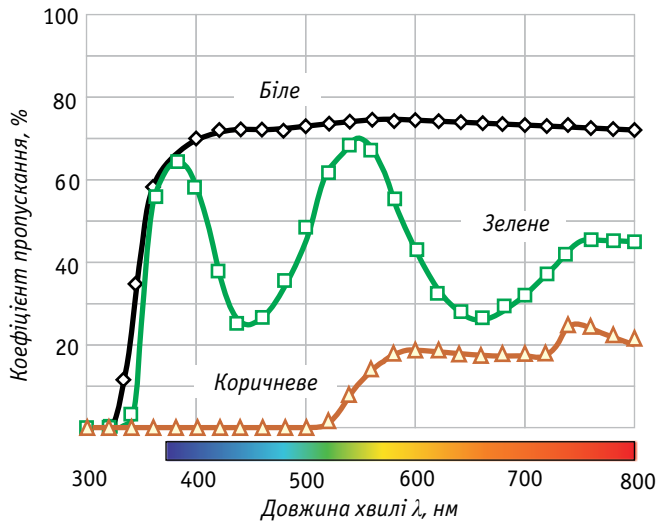


Рис. 3. Спектральні характеристики скла: білого (◇), зеленого (□) та коричневого (△) кольору

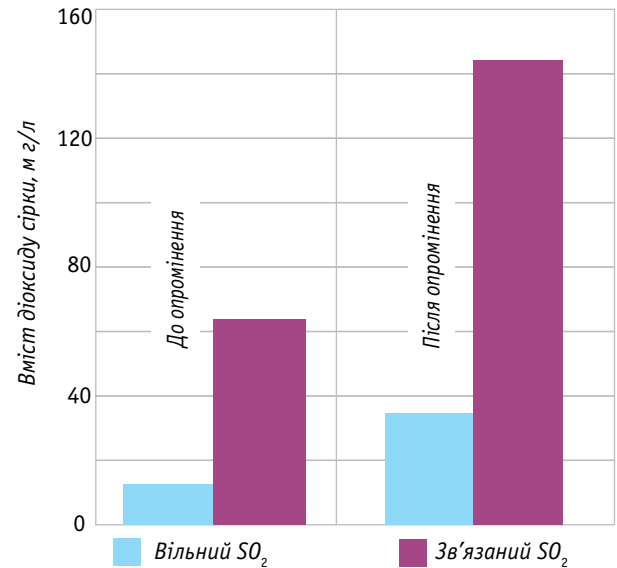
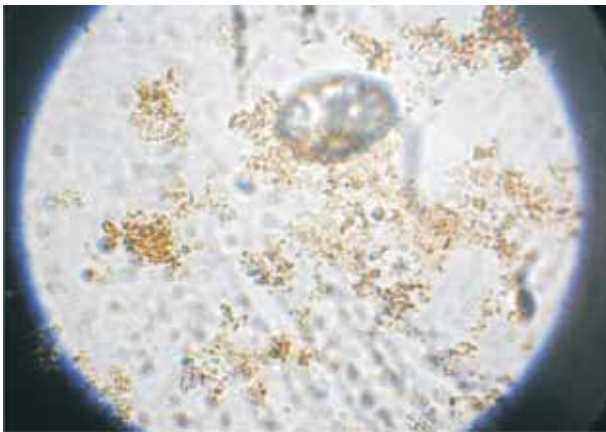
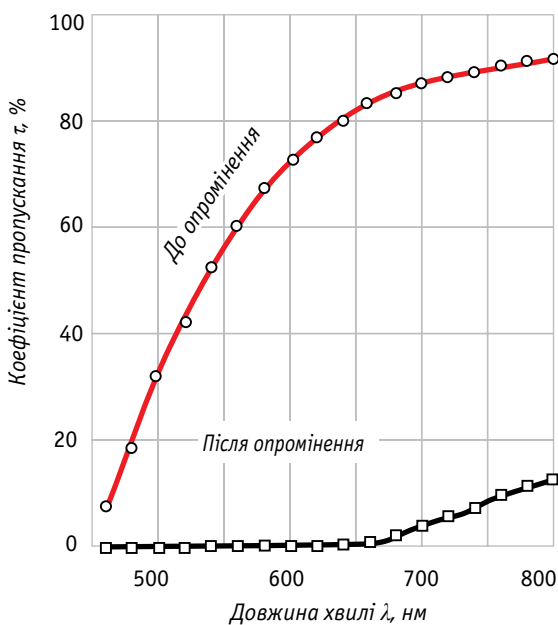


Рис. 4. Хімічний аналіз вина на діоксид сірки



а)



б)

Рис. 5. Мікроскопія (а) та спектроскопія (б) пива до та після опромінення ртутно-кварцевою лампою

Для дослідження світлозахисної дії скла були використані пляшки з зеленого та коричневого скла. Як еталон та об'єкт для порівняння була використана пляшка з білого (безбарвного) скла (рис. 3).

Біле скло практично в усьому діапазоні видимого спектра має сталі і високі значення коефіцієнта пропускання. Зелене скло в актинічному діапазоні має хоч і невеликі значення коефіцієнта пропускання, але достатньо суттєві, щоб завадити фото-, біохімічним процесам. Практично бездоганним є спектр пропускання коричневого скла. Майже в усьому інтервалі актинічної частини спектра пропускання дорівнює нулю. Загалом, цих даних вже достатньо для опосередкованої оцінки світлозахисної дії такого скла [3]. Перевага має бути надана тарі саме з коричневого скла.

Оскільки органолептичні дослідження в цій роботі були унеможливлені, перш за все треба було визначити об'єктивні параметри, за зміною яких можна судити про перебіг фото- і біохімічних перетворень [4]. Для цього було здійснено опромінення вина та пива з відкритої поверхні ртутно-кварцевою лампою. Виявилось, що для побічної оцінки можливих перетворень можуть бути використані мікроскопічні, спектральні дослідження та хімічний аналіз. Так, вино зовнішньо не змінило свій попередній вигляд. Прозорість та забарвлення залишилися незмінними. Наявність змін констатовалася йодометричним титруванням [5] на залишковий сірчистий ангідрид (рис. 4).

Суттєві зміни мали місце у пиві. Воно помутнішало і стало непрозорим. Це підтверджує результати оптичної мікроскопії. У полі зору мікроскопа спостерігаються збільшені конгломерати колоїдних часток. Більше того, окрім помутніння, пиво змінило колір: з солом'яно-жовтого на брудно-коричневий (рис. 5).

За основу подальших досліджень була покладена наступна гіпотеза. Якщо світло актинічного інтервалу провокує перебіг фото- і біохімічних процесів у вині та пиві, то так само воно має здійснювати і фотохімічні перетворення

в хімічних речовинах, також fotocутливих у цьому діапазоні. Серед речовин, які могли б моделювати такі зміни, найбільш доцільними можуть бути галогеніди срібла. У пригоді стала рентгенівська плівка.

Порівняння спектра випромінювання ксенонової лампи (рис. 2) і fotocутливості рентгенівської плівки (рис. 6) свідчать про це.

Для того щоб переконатися в коректності такого підходу, був зроблений наступний експеримент. Рентгенівську плівку опромінювали через три зазначені марки скла. Для більшої наочності і одержання контрасту зображення між досліджуваним склом і рентгенівською плівкою помістили непрозорий фотошаблон (лезо бритви). Після проявлення плівки можна констатувати, що почорніння шаблону не відбувалося. Але фон зазнав у тому чи іншому ступені почорніння. Найбільше – у білого скла, найменше – у коричневого скла (рис. 7).

З теорії фотографічних процесів відомо, що ступінь почорніння світлочутливого матеріалу корелює з дозою отриманого випромінювання. За однакових умов експозиції і проявлення плівки ступінь її почорніння має відповідати дозі сприйнятого випромінювання. Ступінь почорніння можна оцінити об'єктивним методом, а саме: спектрофотометричними випробуваннями.

Для об'єктивної оцінки світлозахисної дії скла того чи іншого забарвлення було проаналізовано п'ять фотоплівок: 1 – без експозиції; 2 – експозиція без скла; 3, 4, 5 – експозиція через біле, зелене і коричневе скло відповідно (рис. 8). Порівнюючи ступінь почорніння плівки, можна надати кількісну оцінку світлозахисної дії скла. Для цього було визначено інтегральне поглинання (T) для усіх п'яти випадків:

$$T = \int_{400}^{800} \tau \cdot d\lambda.$$

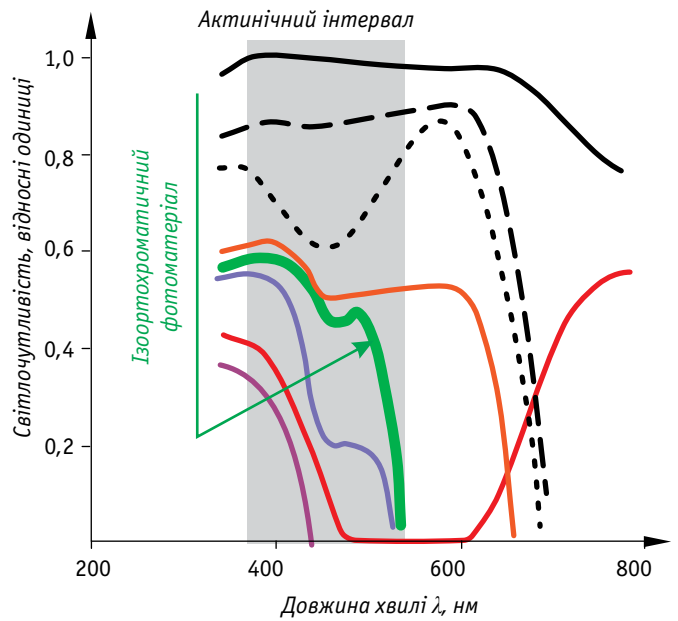


Рис. 6. Світлочутливість рентгенівської плівки

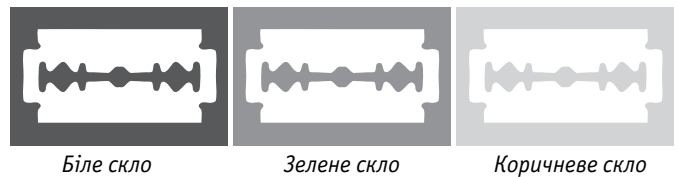
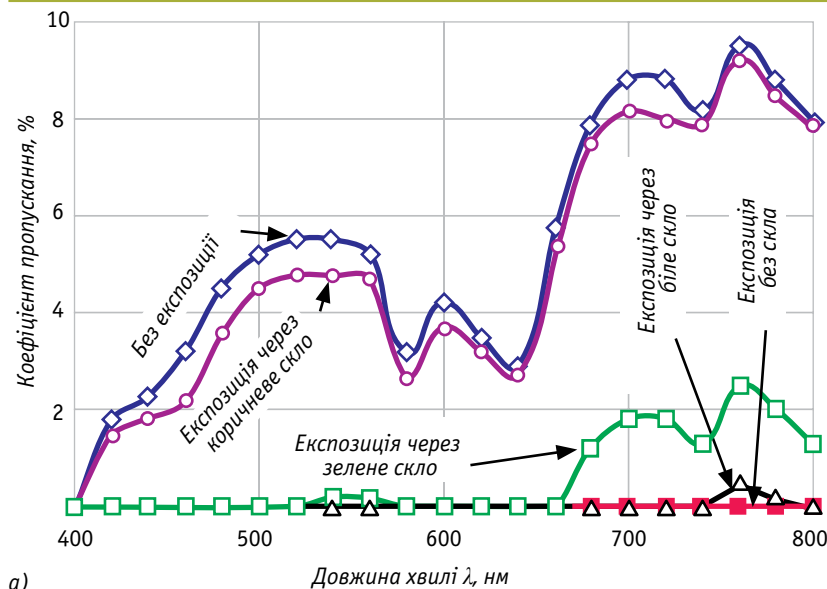
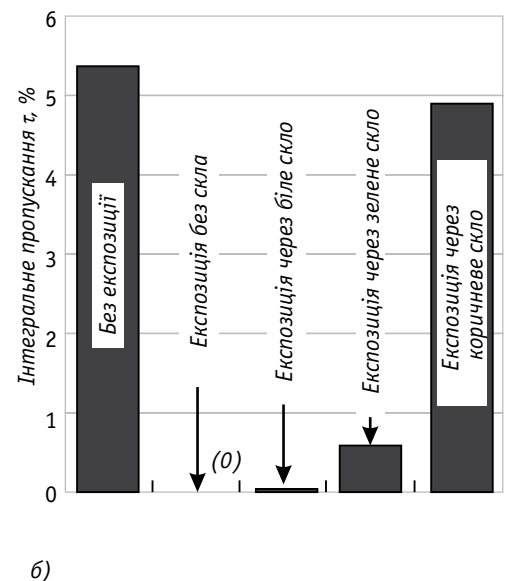


Рис. 7. Стан рентгенівської плівки, експонованої через скло різного кольору



а)



б)

Рис. 8. Коефіцієнт пропускання (а) та інтегральне пропускання (б) рентгенівської плівки для різних варіантів експозиції (без скла та через скло різного кольору)

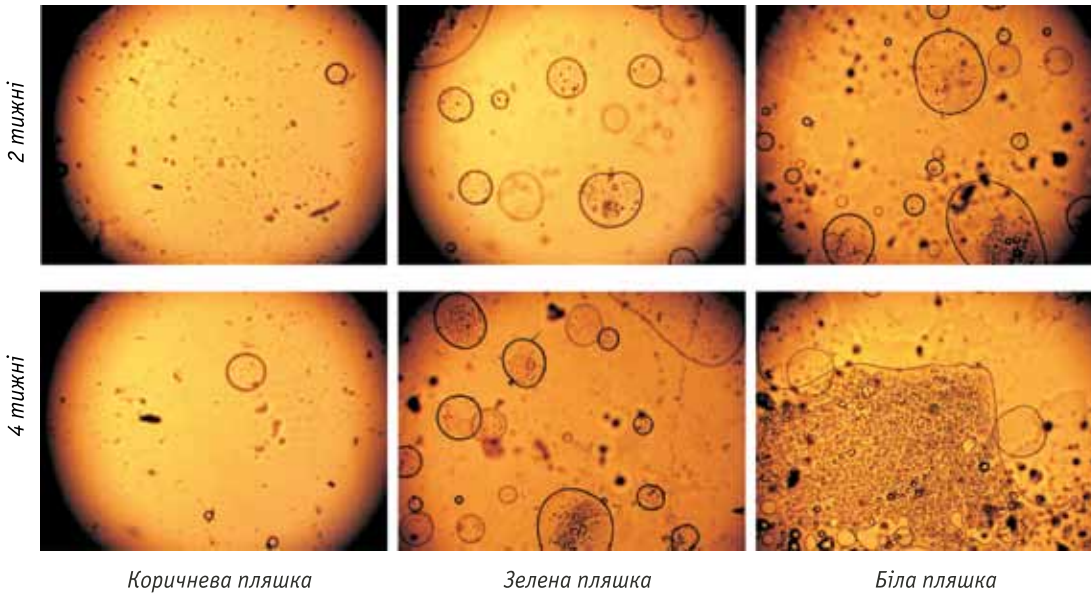


Рис. 9. Оптична мікроскопія пива після зберігання (2 і 4 тижні) в скляних пляшках різного кольору

Ефективність такої захисної дії скла можна оцінювати за відношенням інтегрального коефіцієнта пропускання плівки, експонованої через те чи інше скло, до аналогічного пропускання неекспонованої плівки. Можна констатувати, що біле скло практично не чинить захисну дію. Найкращим є коричневе скло. Його ефективність у декілька разів вища, ніж у зеленого скла. Таким чином, такий простий метод можна розцінювати як достатньо коректний для оцінки світлозахисних властивостей кольорового скла.

У подальшій серії експериментів здійснювалася витримка напоїв уже під дією сонячних променів. Напої перебували в скляних пляшках різного кольору. Водночас як еталон для подальшого порівняння зберігалися і окремо, у темряві. На відміну від попередніх досліджень, ця серія випробувань вимагала більшого часу.

Отримані через два та чотири тижні проби вина та пива були проаналізовані на мікроскопі у прохідному світлі. Проби вина показали повну прозорість. Проби пива дали орієнтовну інформацію про можливі процеси, що відбулися. Пиво, яке зберігалось у темряві, залишилося повністю прозорим. Зразки пива показали таке чи інше утворення колоїдних часток (рис. 9).

Простежується збільшення розмірів і концентрації таких часток у часі для всіх зразків. Концентрація і їх розмір найменші у коричневій пляшці, найбільші – у білій.

Зразки пива та вина, що були витримані впродовж чотирьох тижнів на сонячному світлі в пляшках різного кольору, а також зразки, що зберігалися у темряві, були піддані спектрофотометричному аналізу.

Як бачимо з рис. 10а, сонячне світло згубно подіяло на пиво, що перебувало в білій пляшці. Досить добре захи-

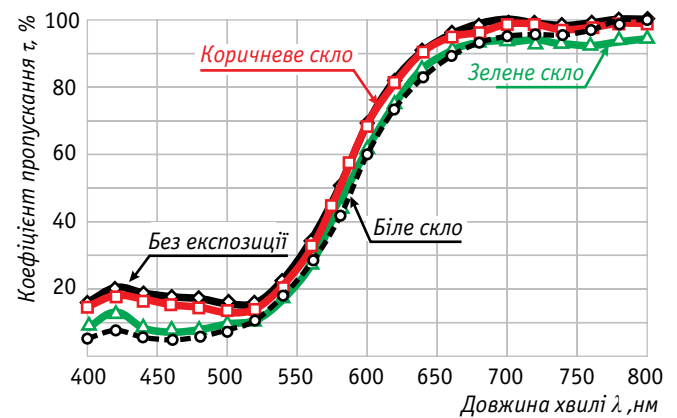
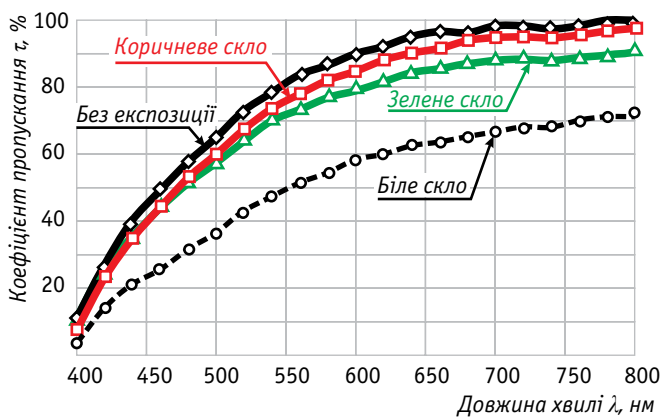
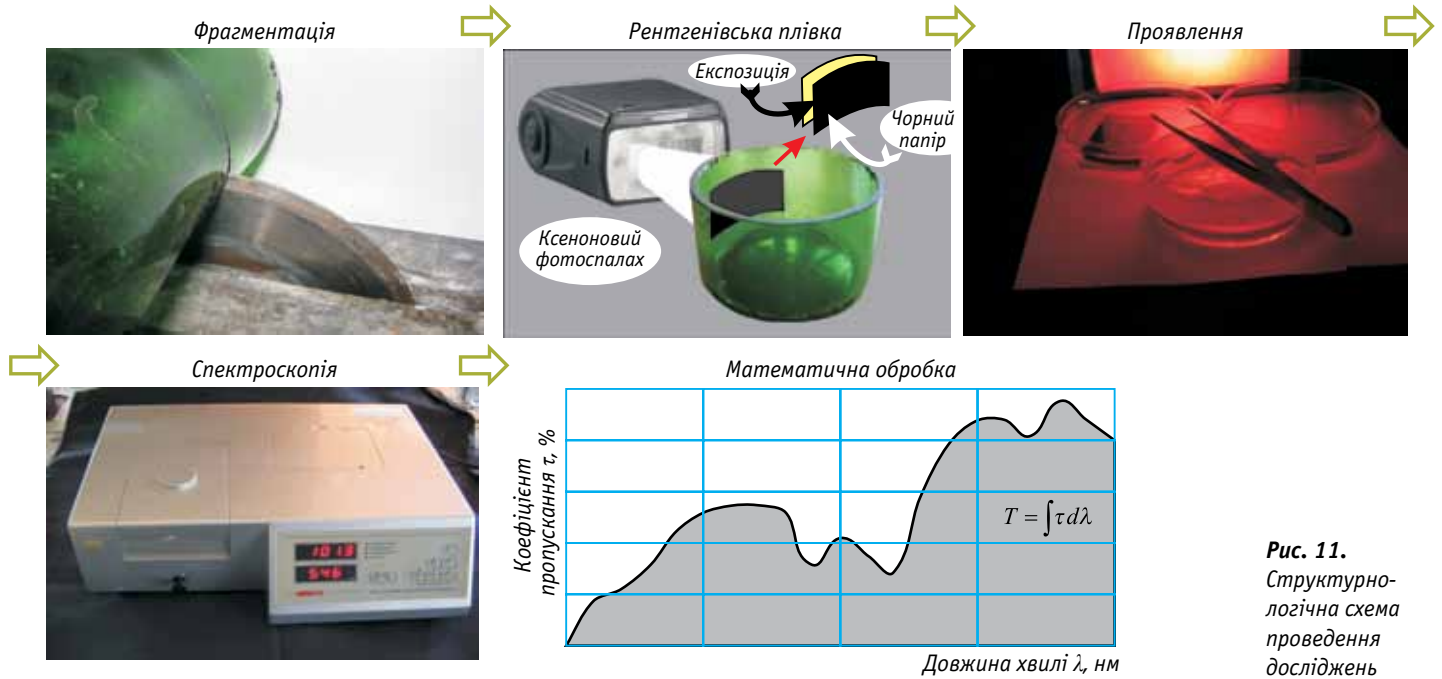


Рис. 10. Спектроскопія пива (а) та вина (б), яке зберігалося 4 тижня на сонячному світлі в скляних пляшках білого (○), зеленого (△) та коричневого кольору (□) та без експозиції (◇) в темряві





**Рис. 11.**  
Структурно-логічна схема проведення досліджень

щає від сонячних променів коричневе скло. Захисна дія зеленого скла трохи гірша.

На вино сонячне світло вчиняє менш згубну дію (рис. 10б). Різниця між зразком, що зберігався у темряві і в коричневій пляшці, майже немає. Зміни, що спостерігаються в зеленій і білій пляшці, – неістотні.

Провадився також хімічний аналіз на предмет визначення вмісту вільного та зв'язаного діоксиду сірки у вині та пиві. Вміст діоксиду сірки впродовж експерименту в усіх випадках зростає. Темп такого зростання найменший для напоїв, які зберігалися в скляних пляшках коричневого кольору, найбільший – у пляшках білого кольору. Вміст діоксиду сірки у випадку зберігання напоїв у пляшках зеленого та білого кольору може перевершувати гранично допустимий.

### Висновки

У роботі засвідчено, що під дією випромінювання актиничного діапазону у вині та пиві, що зберігаються у скляній тарі, можуть відбуватися фотохімічні й фотобіохімічні процеси, у результаті яких продукти втрачають товарний вигляд і смакові властивості.

Запропонована нова методика оцінки захисних властивостей скла для попередження перебігу фотохімічних процесів. За ступенем почорніння рентгенівської плівки можна об'єктивно кількісно оцінювати світлозахисну дію скла.

Структурно-логічна схема таких досліджень проілюстрована на рис. 11.

### Література

1. Саришвили Н.Г., Новикова В.Н., Горошкова А.Т., Полякова Г.И. Влияние цвета стекла бутылки на качество вина // Виноградарство и виноделие СССР. – 1987. – № 2. – С. 35–37.

2. Племянников М.М., Крупа А.А. Химия та теплофізика скла: Навчальний посібник. – К.: НТУУ «КПІ», 2000. – 560 с.

3. Гуляян Ю.А., Казаков В.Д., Смирнов В.Ф. Производство стеклянной тары. – М.: Легкая индустрия, 1979. – 256 с.

4. Мельников М.Я., Иванов В.Л. Экспериментальные методы химической кинетики. Фотохимия: Учебное пособие. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 2004. – 125 с.

5. ГОСТ 25555.5-2014. Методы определения диоксида серы. ✓

### Окрашенная стеклянная тара для вина и пива (моделирование и оценка светозащитного действия)

Н.Н. Племянников, к.т.н., С.Р. Костырко

Изучены светозащитные свойства цветной стеклянной тары. Исследованы химические и биохимические превращения в вине и пиве при воздействии излучения актиничного диапазона. Превращения изучены методом оптической микроскопии, спектральным и химическим анализом. В качестве источника излучения использованы ртутно-кварцевая лампа, ксеноновая лампа-вспышка и солнечный свет. Предложена новая методика оценки светозащитных свойств стекла путем моделирования фотохимических процессов с помощью светочувствительного галоидного серебра рентгеновской пленки.

**Ключевые слова:** стеклянная тара; цветное стекло; актиничное излучение; вино; пиво; фотохимические превращения; микроскопия; спектроскопия; химический анализ.

### The colored glass containers for wine and beer (simulation and evaluation of light protective action)

M.M. Plemyannikov, Ph.D., S.R. Kostyrko

Studied dimming properties of colored glass containers. The chemical and biochemical changes in wine and beer upon exposure to actinic radiation range. The transformations were studied by optical microscopy, spectral and chemical analysis. The radiation source used mercury-quartz lamp, flashtube and sunlight. A new method of estimating the light-shielding properties of the glass by simulation of photochemical processes with the help of light-sensitive silver halide X-ray film.

**Keywords:** glass containers; colored glass; actinic radiation; wine; beer; photochemical transformations; microscopy; spectroscopy; chemical analysis.