

Біопакетовання для молочних продуктів (реально та практично)

С.Б. Вербицький, к.т.н., К.В. Копилова, д.с.-г.н., О.Б. Козаченко, О.В. Вербова, Т.С. Кос, к.т.н., Інститут продовольчих ресурсів НААН, м. Київ

Численні функції, що виконує упаковка для харчових продуктів, можна узагальнити в межах інтегрованого критерію: чи відповідають пакувальний матеріал та застосовані технології пакування умовам гарантування безпечності харчових продуктів, дуже часто швидкопсувних та від того потенційно небезпечних для життя та здоров'я споживачів [1]? Зазначене обумовлює тенденцію до подальшого покращення властивостей пакувальних матеріалів. З іншого боку, деякі види упаковки надзвичайно важко піддаються розкладанню в природних умовах, яке може тривати від кількох років до багатьох століть. Різноманітні пакування, генеровані харчовою промисловістю, вже стали суттєвим тягарем для довкілля. Розв'язанню зазначеної глобальної проблеми може і повинне посприяти щонайширше використання пакувань з біорозкладних матеріалів: рослинних полімерів; мікробних полімерів, отриманих шляхом ферментування сільськогосподарської сировини, використаної як субстрат; мономерів або олігомерів, полімеризованих шляхом звичайних хімічних процесів; продуктів, отриманих шляхом синтезу з нафтохімічної сировини. Найбільш поширеними біорозкладними полімерами нині є похідні крохмалю [2].

Використання полілактиду (ПЛА) для пакування

Серед застосовуваних видів пакувань молочних продуктів екологічними можна вважати: паперові та інші матеріали на основі целюлози для рідких і сухих молочних продуктів, пергаментні обгортки для масла, сиркових виробів тощо; біорозкладні полімери для пакування практично всіх видів молочних продуктів; матеріали на біологічній основі, отримані з поновлюваних ресурсів, для молочних продуктів з обмеженим терміном придатності (рис. 1).

Типові вимоги до біологічних пакувань для молочних продуктів не дуже відрізняються від вимог до матеріалів для інших харчових продуктів. Матеріали на біологічній основі повинні захищати молочний продукт від впливу навколишнього середовища під час транспортування та зберігання. Критичними аспектами є механічні властивості та бар'єрні характеристики щодо O_2 , CO_2 , H_2O , світла й запахів. Крім того, при виборі пакувальних матеріалів для молочних продуктів слід враховувати аспекти безпеки (міграція, ріст мікробів), стійкість (хімічна і термостійкість), технологічні вимоги (придатність до зварювання й формування), зручність і відповідність засадам маркетингу (комунікація, варіанти друку) [3, 4].

Найчастіше серед біорозкладних полімерів, які доцільно застосовувати для пакування молочних продуктів, згадують ПЛА. Зокрема, зазначений

матеріал використовують для пакування йогурту (рис. 2) та різних видів сирів, хоча ефективність ПЛА виявилася дещо нижчою, ніж у звичайних плівок з виразними бар'єрними властивостями. Упаковка з ПЛА настільки ж ефективна щодо запобігання зміні кольору молочних продуктів і утворення первинних продуктів окислення ліпідів, що і з традиційних полімерів. Під дією світла упаковка з ПЛА забезпечує кращий захист від утворення вторинних продуктів окислення ліпідів. Крім того, втрати вітамінів рибофлавіну і Р-каротину під дією світла в йогурті в пакуваннях з ПЛА були нижчі, ніж у пакуваннях із полістиролу (ПС). Міграція стирулу з ПС в йогурт збільшується під час його зберігання, натомість лактат з ПЛА в упакованих йогуртах не виявляється. Зберігання йогуртів у темряві забезпечує високий ступінь захисту їх якості незалежно від вибору пакувального матеріалу. Отже, з погляду якості продуктів харчування, ПЛА є щонайменше настільки ж

ефективним, як ПС, щодо запобігання спричиненому світлом окисленню в йогурті. Упаковку з ПС використовують для пакування низки молочних продуктів з коротким терміном зберігання, наприклад сметани та кисло-молочного сиру, які не потребують виразних бар'єрних властивостей [3]. Для продукту з високим вмістом жиру було доведено, що ПЛА та полігидроксibuтират (ПГБ) забезпечують такий же рівень захисту щодо зміні кольору, окислення ліпідів і втрати α -токоферолів з молочних продуктів, що і звичайний поліетилен високої густини (ПЕВГ). Отже, упаковку з ПГБ можна використовувати для молочних продуктів як упаковку з матеріалів з низькими бар'єрними властивостями щодо газів. Також було досліджено використання ПЛА для пакування молочних продуктів, що вимагають високих бар'єрних властивостей пакувальних матеріалів щодо газів і водяної пари. Дослідження виявило певні обмеження використання ПЛА.



Рис. 1. Біорозкладні пакування для молока й рідких молочних продуктів (а) та м'якого сиру з козиного молока Caña de Cabra (б), Технологічний інститут пластмас AIMPLAS в Іспанії



Рис.2. Пакування для йогурту, виготовлені з ПЛА

Було вивчено вплив бар'єрних властивостей ПЛА на якість напівтвердого сиру під час дії світла або темряви порівняно з двошаровим матеріалом (поліетилентерефталат (ПЕТФ) / поліетилен (ПЕ)). Результати показали, що втрата вологи в сирах, упакованих у ПЛА, була приблизно в 10 разів вищою, ніж у пакуваннях з ПЕТФ/ПЕ, але плями на сухій поверхні спостерігалися тільки після 56 днів зберігання в упаковках з ПЛА. Вторинні продукти окислення ліпідів утворювалися, головним чином, за наявності O_2 і світла. Під час впливу світла ліпідне окислення сирів, упакованих в ПЛА, було досить обмеженим протягом перших 56 днів зберігання. Коли сири були захищені від світла, окислення було незначним протягом 84 днів [3, 5]. Інше дослідження виявило проблеми використання ПЛА для пакування напівтвердого сиру, навіть коли були додані поглиначі O_2 для компенсації низького кисневого бар'єру ПЛА. Порівнювалися вплив упаковки з ПЛА та упаковки з полієфіру при тривалому (12 тижнів) зберіганні напівтвердого сиру при освітленні світлом і зберіганні в темряві, а також при застосуванні поглиначів O_2 . Міграція летких сполук

з ПЛА в сир була значно нижчою за встановлені критичні рівні. Розвиток вторинних продуктів окислення ліпідів і втрата рибофлавіну відбувалися переважно за наявності O_2 і світла. Через вищу дифузійну для пакувань з ПЛА ступінь окислення ліпідів у сирах, упакованих в ПЛА, був вищим, ніж у контрольних зразках з полієфіру. Ступінь окислення ліпідів знижувався в разі застосування поглиначів O_2 , але менше, ніж при зберіганні продуктів у темряві. Рибофлавін розкладався однаково в сирах, упакованих у ПЛА і полієфір [3, 6]. Для довгострокового зберігання сиру бар'єрні властивості ПЛА повинні бути поліпшені. У роботі [7] була досліджена придатність плівок на основі модифікованої та немодифікованої полі-L-молочної кислоти (ПЛМК), а також співполімерів ПЛМК і полікапролактону (ПКЛ), для пакування сиру щодо їх прозорості, поглинання вологи, механічних властивостей та біодеградації. У деяких випадках для можливого покращення бар'єрних властивостей полімери були змішані з наноглиною. Матеріали демонстрували повний біорозпад при контрольованих умовах компостування. Екструдовані плівки мали прийнятну прозорість. Поглинання вологи плівками та зниження молекулярної маси полімеру від впливу високої вологості стали проблемою для стабільності полімеру, хоча експерименти проводилися при 25 °C. Можна допустити, що за звичайних температур зберігання сиру (~4 °C) стабільність буде кращою. В іншому дослідженні плівка ПЛА виявилася досить стабільною за умов різної відносної вологості (11–98%) при двох температурних режимах (5 та 25 °C). Сорбція вологи та зниження молекулярної маси були зафіксовані при 25 °C, але гідролітична деградація, виражена у втраті міцності на розтяг за 98 % відносної вологості, спостерігається через більш ніж 60 днів. Додавання наноглини покращило термостабільність полімеру, але дифузія O_2 та водяної пари до необхідних рівнів не знизилася. Водночас було розроблено новий ударостійкий ПЛА, який подолав проблеми з крихкістю немодифікованих плівок ПЛМК та ПЛМК-ПКЛ [7].

Напрями розвитку упаковки з біополімерів

Більшість біополімерів на пакувальному ринку використовують для непродуктових товарів, проте їх застосування для молочних та інших харчових продуктів також розширюється. На свіжі харчові продукти припадає 41 % всієї біорозкладної упаковки. Прикладами практичного використання біопакувань у виробництві молочних продуктів з коротким терміном зберігання є йогурт Danone, тестування якого в стаканах з ПЛА було розпочато в Німеччині ще в 1997 р.; натуральне молоко Айови, розфасоване в пляшки з ПЛА виробництва Nature-Works LLC; сир брі, упакований в ламінат, що складається з ПЛА, воску та крафт-паперу [3].

У даний час ПЛА виробляється у відносно великих масштабах. Основним розробником і продавцем є NatureWorks LLC [3, 8, 9]. Оптичні, фізичні й механічні властивості ПЛА наближаються до властивостей ПС та ПЕТФ. Більше того, ПЛА можна пластифікувати багатьма способами, що забезпечує властивості, притаманні для поліетилену низької густини та лінійного поліетилену низької густини [10]. Очікується, що ПЛА буде ширше використовуватися для пакування молочних продуктів з коротким терміном придатності (йогурт, молоко, сир і сметана), оскільки вони не потребують особливих бар'єрних властивостей пакувальних матеріалів щодо газів. У довгостроковій перспективі, коли бар'єрні властивості ПЛА будуть покращені, його також можна використовувати для пакування свіжих і твердих сирів.

Одним з напрямів збільшення використання біополімерів для пакування харчових продуктів є поліпшення їх бар'єрних властивостей. Це може бути досягнуто шляхом їх модифікації з покриттям з оксиду кремнію або включенням нанокмполімерів, отриманих із природних полімерів і модифікованої глини. Їх можна ламінувати, створюючи багатшарові пакувальні матеріали з необхідними властивостями. Уже відомі такі матеріали з традиційних полімерів, паперу, фольги, які мають від трьох до дев'яти

шарів різних полімерів. Зовнішні їх шари складаються з водонепроникних полімерів з гарними механічними властивостями, середні — з полімерів з необхідними бар'єрними властивостями щодо газів, а внутрішній шар повинен ефективно зварюватися для герметизації упаковки [3, 11].

Компанія Standa Industries розробила біорозкладаний поглинач O_2 , який може зменшити проблему недостатніх бар'єрних характеристик багатьох матеріалів на біоснові. Завдяки своїм бар'єрним властивостям полігідроксисиканоат (ПГА) може бути альтернативою ПЛА. Компанія Metabolix об'єднала зусилля з Archer David Midland і почала виробництво ПГА потужністю приблизно 50 тис. т на рік. Відомі марки ПГА для екструзійного покриття придатні для нанесення покриття на картон для пакування молочної продукції. Інші розробники ПГА розглядають можливість збільшення його виробництва, а фірма Novamont інвестує значні кошти в дослідження й розробку полімерів на основі крохмалю, які можна порівняти з показниками ПЕ [3].

Наразі розробляються термозбіжні плівки з ПЛА і багаторазові кришки, які можна використовувати для герметизації упаковки для продуктів зі свіжого молока й сиру. Вже запропоновано багатошарові плівки на основі пластифікованого пшеничного крохмалю та різних біорозкладних аліфатичних складних полієфірів з метою поліпшення механічних властивостей крохмалю та його вологостійкості. На часі розроблення добавок, які роблять матеріали менш крихкими і більш довговічними. Безсумнівно, в найближчі роки з'являться біорозкладні пластифікатори, барвники, фарби, клеї, різні добавки, оскільки багато дослідників працюють над їх розробками. Наприклад, Ром і Хаас розробили модифікатор дії ПЛА на основі наночастинок, який покращує його міцність, не зменшуючи прозорість матеріалу [3].

Здатність до біорозкладання більшої частини пакувальних матеріалів на біологічній основі є проблемою для роздрібних продавців, оскільки пакування повинні залишатися стабіль-



Рис. 3. Комбіноване біорозкладне пакування для молока й рідких молочних продуктів [12]

ними протягом терміну придатності продукції та згодом ефективно розкладатися в процесі утилізації. Тому важливо знати стабільність і термін придатності пакувальних матеріалів на біологічній основі залежно від умов їх експлуатації, як у контакт з харчовими продуктами, так і після їх використання. Варіанти утилізації повинні також розглядатися на міжнародному рівні. Без інфраструктури для утилізації, збирання та належного компостування використаної упаковки з ПЛА та інших біополімерів вони втрачають свою екологічну привабливість [3].

Зростання цін на нафту і збільшення попиту на неї в країнах, що розвиваються, є серед основних причин зростання ринку біоматеріалів. Упродовж найближчих років очікується значне зростання цього ринку. Зниження цін на біоматеріали слід очікувати після їх переходу з категорії нішевих до категорії продуктів, що використовуються у великомасштабному виробництві. При збільшенні обсягів виробництва ПЛА витрати на їх виготовлення будуть очікувано знижуватися, наближаючись до витрат на виробництво ПЕ та ПС.

Ще одним дискусійним питанням є сировина для виробництва пакувальних біоматеріалів. Одним із проблемних аспектів є використання генетично модифікованих культур

для виробництва ПЛА. Наприклад, компанія Sainsbury's оголосила, що не буде використовувати пакувальні матеріали, отримані з генетично модифікованих культур. Іншим аспектом є обговорення питання використання сільськогосподарських ресурсів для виробництва пакувальних матеріалів, якщо в деяких країнах світу відчувається нестача продовольства. Нарешті, постачальники сировини для виробництва упаковки матимуть потужних конкурентів у секторі виробництва біостанолу, що може стати перешкодою для виробників біополімерів. На сьогодні біополімери становлять до 1 % європейського ринку полімерів. Експерти стверджують, що біополімери можуть зайняти 10 % цього ринку за рахунок збільшення пропозиції для пакування молочних продуктів. Отже, в майбутньому стане цілком можливою ситуація, коли споживач питиме йогурт зі стаканів, вироблених із сироватки, отриманої при виробництві сиру [3].

Серед згаданих вище вимог до екологічних пакувальних матеріалів для молочної продукції важливою є їх безпечність щодо харчових продуктів, зокрема можлива міграція речовин з пакувальних матеріалів до харчових продуктів. Відповідно до норм Європейського Союзу, загальна міграція таких речовин не повинна перевищувати 10 мг/дм². Серед речовин, що мі-



грують з біопакувальних матеріалів, є, наприклад, молочна кислота, лінійний і циклічний димер лактиду, різні малі олігомери ПЛА [11], харчовий і гідролізований крохмаль. Перелічені речовини можуть бути природним чином присутні в харчових продуктах, отже, вважаються безпечними для продовольчих товарів. Відповідно до чинних норм ЄС, такі речовини, як лактид, харчовий і гідролізований крохмаль, а також ПГБ, згадуються без будь-яких особливих обмежень у списку мономерів «Директиви щодо пластиків» – Директиви Комісії 2002/72/ЄС.

Відомі результати досліджень, згідно з якими загальна міграція з ПЛА у воду, оцтову кислоту, ізооктан, оливкову олію та твердий стимулятор – модифікований феніленоксид – значно нижча, ніж 10 мг/дм² – нормативне порогове значення. Відповідно, ПЛА зазвичай визнається безпечним у разі використання для виготовлення пакувальних матеріалів та упаковки для харчових продуктів [11].

Група дизайнерів із Бразилії – Д. Саїто, М. Кондо, А. Мізутані та М. Маскареньяш – запропонували упаковку, в якій нівелюється основний недолік більшості біополімерів з крохмалю – неналежна міцність зазначених матеріалів. Автори пропонують вкладати контейнер для молока, виготовлений з біополімеру на основі крохмалю, до жорсткого короба з картону (рис. 3). Із молоком контактує безпечний біополімер, а міцність забезпечує жорстка картонна оболонка [12].

У літературних джерелах є численні приклади щодо можливості та доцільності використання «дружніх» щодо довкілля біологічних пакувальних матеріалів. Слід визнати, що за деякими технологічними властивостями біополімери часом поступаються традиційним полімерам. Проте вже відпрацьовано численні способи для усунення цих недоліків. Причому покращення міцнісних, бар'єрних та інших технологічних властивостей є можливим не лише для більш прийнятних (у технологічному сенсі) пакувань із ПЛА, а й для найбільш поширених біопакувань на основі крохмалю.

Література

1. Халайджі В.В., Кривошей В.М. Упаковка для харчових продуктів та напоїв. Київ : ІАЦ «Упаковка», 2018. 216 с.
2. Вербицький С.Б., Копилова К.В., Козаченко О.Б., Вербова О.В., Кос Т.С. Екологічна упаковка для харчових продуктів (від теорії до практики) // Упаковка. 2019. № 4. С. 30–34.
3. Jakobsen M., Holm V., Mortensen G. Biobased packaging of dairy products // Environmentally compatible food packaging. Chiellini E. ed. Elsevier, 2008.
4. Копилова К.В., Вербицький С.Б., Козаченко О.Б., Вербова О.В., Кос Т.С. Інноваційні біорозкладні матеріали для пакування продукції молочної промисловості // Матеріали VIII Міжнародної спеціалізованої наук.-практ. конф. «Ресурсо- та енергоощадні технології виробництва і пакування харчової продукції – основні засади її конкурентоздатності» (12 вересня 2019 р., м. Київ). Київ : НУХТ, 2019. С. 150–152.
5. Holm V.K., Risbo J., Mortensen G. Quality changes in semi-hard cheese packaged in a poly(lactic acid) material // Food Chem. 2006. № 97 (3). P. 401–410.
6. Holm V.K., Mortensen G., Vishart M., Agerlin Petersen M. Impact of poly-lactic acid packaging material on semi-hard cheese // Int Dairy. 2006. J. 16. P. 931–939.
7. Plackett D.V., Holm V.K., Johansen P., Ndoni S., Nielsen P.V., Sipilainen-Malm T., Södergård A., Vertichel S. Characterization of i.-polylactide and L-polylactide-polycaprolactone co-polymer films for use in cheese-packaging applications // Pack Technol Sci. 2006. № 19. P. 1–24.
8. Robertson G.L. Edible and biobased food packaging materials // Food Packaging: Principles and Practice. New York : Taylor & Francis, 2006. Chapter 3.
9. Datta R., Henry M. Lactic acid: recent advances in products, processes and technologies – a review // Chem Technol Biotechnol. 2006. № 81. P. 1119–1129.
10. Sinclair R.G. The case for polylactic acid as a commodity packaging plastic // JMS – Pure Appl Client. 1996. A33 (5). P. 585–597.

11. Conn R.E., Kolstad J.J., Borzelleca J.F., Dixler D.S., Filler Jr. R.J., Ladu B.N., Pariza M.W. Safety assessment of polylactide (PLA) for use as a food-contact polymer // Food Chem Toxic. 1995. № 33 (4). P. 273–283.

12. Consonni E. Milk in cardboard packaging: is it possible? // Paper Industry World. 2016. 12 October.



Біоупаковка для молочних продуктів (реально і практично)

С.Б. Вербицький, к.т.н., К.В. Копилова, д.с.-х.н., О.Б. Козаченко, А.В. Вербова, Т.С. Кос, к.т.н.

Охарактеризовані основні принципи екологічного упакування молочних продуктів. Касательно молочных продуктов, экологическими можно считать: бумажные материалы, пергаментные обертки, биоразлагаемые полимеры, материалы на биологической основе, полученные из возобновляемых ресурсов. Критическими аспектами экологической упаковки являются механические и барьерные свойства по отношению к кислороду, углекислому газу, воде, свету и запахам, а также миграция, рост микробов, стойкость (термическая и химическая), технологические требования (пригодность к свариванию и формированию), соответствие принципам маркетинга. Оценено соответствие указанным требованиям различных биоразлагаемых полимеров – прежде всего, полилактида, являющегося перспективным материалом.

Ключевые слова: молочные продукты; экологическая упаковка; биоразлагаемая упаковка; полилактид; производные крахмала.

Biological packaging of dairy products is actual and practical

S.B. Verbitsky, Ph.D. (Technique), K.V. Kopylova, Dr. (Agriculture), O.B. Kozachenko, A.V. Verbova, T.S. Kos, Ph.D. (Technique)

The basic principles of environmental packaging of dairy products are described. Regarding dairy products, the following packaging materials can be considered ecological: paper materials, parchment wraps, biodegradable plastics, biobased materials derived from renewable resources. The critical aspects of ecological packaging are the mechanical and barrier properties to oxygen, carbon dioxide, water, light and odors, as well as migration, microbial growth, resistance (thermal and chemical), technological requirements (suitability for welding and forming), compliance with marketing principles. The compliance with the indicated requirements of various biodegradable plastics, first of all, polylactide, which is a promising material in this sense, is evaluated.

Key words: dairy products; ecological packaging; biodegradable packaging; polylactide; starch derivatives.