

Биоразлагаемые полимерные материалы для упаковки молочной и пищевой продукции

Канд. техн. наук **Д.М.МЯЛЕНКО**
ВНИИ молочной промышленности

Биоразлагаемые полимеры представляют собой высокомолекулярные соединения, которые при определенных условиях способны разрушаться под действием микроорганизмов [1]. Совершенствование технологических приемов создания биоразрушаемой упаковки для пищевой продукции вызывает все больший интерес [2]. Перед полимерной отраслью стоит первоочередная задача создать упаковочные материалы, обеспечивающие сохранность продукции на всем ее жизненном цикле, и в то же время чтобы сама упаковка после окончания эксплуатации имела способность к биологической либо физико-химической деградации при воздействии факторов окружающей среды [3]. Такие материалы существуют и могут разлагаться в природе на безопасные компоненты, например воду и диоксид углерода, оказывая минимальную нагрузку на экологию [9, 10]. В их состав чаще всего входят растительные компоненты: полисахариды, отходы зернового производства и крахмал различного происхождения [4, 5]. Полимеры из натурального сырья уже нашли применение в некоторых пищевых отраслях, например, для упаковки кондитерских и колбасных изделий, а также продуктов с пониженным содержанием жира [4–7].

КЛАССИФИКАЦИЯ БИОРАЗЛАГАЕМЫХ ПОЛИМЕРОВ

По способу производства биоразлагаемые полимерные материалы можно разделить на несколько групп [1, 8]:

- «природные» полимеры;
- синтетические полимеры;

- смеси полимеров, полученных путем микробного синтеза;
- наполненные и модифицированные материалы.

Также можно классифицировать биополимеры по технологическим подходам к способам их получения (рис. 1) [1, 8].

Биоразлагаемые полимеры по виду используемого сырья для их производства классифицируют на три категории:

- съедобные упаковочные материалы или упаковка из бумаги либо картона (основу которой составляет целлюлоза), производимые из биомассы, полученной из растительных или морских источников. В состав биомассы могут входить белки, жиры, полисахариды и другие аналогичные компоненты [1];
- полиэфиры, синтезированные из возобновляемого сырья и нефти. Материалы этой группы по физико-химическим и эксплуатационным свойствам близки к синтетическим пластикам [1]. Они могут перерабатываться традиционными способами без модернизации технологического оборудования;
- полимеры семейства полигидроксисилканоатов и аналогичные им, которые получают из бактерий и микроорганизмов [1]. Они считаются наиболее подходящими для изготовления упаковки данного класса.

Классификация биodeградируемых упаковочных материалов по типу применяемого сырья приведена на рис. 2.

Как правило, для производства биоразлагаемых материалов применяется сырье растительного и животного происхождения [6–7]. Одним из примеров производства таких материалов может служить полимолочная кислота (PLA), которая получается в процессе сбраживания крахмалов, сахаров, либо из различных отходов растительного сырья [1, 11]. Деструкция PLA в условиях компостирования протекает по следующему сценарию:

- на первой стадии происходят уменьшение молекулярной массы полимера и гидролитическое разделение эфирных групп. На интенсивность данного процесса оказывают влияние различные факторы, ключевыми являются относительная влажность, температура и кислотность;
- на второй стадии микроорганизмы и бактерии воздействуют на эфирные группы полимолочной кислоты и полимерные группы с низким молекулярным весом, при этом выделяются углекислый газ и вода [11, 12].

Во многих бактериях содержится полигидроксibuтират (PHB), который считается одним из представителей полигидроксисилканоатов, обладающих схожими свойствами [11–13]. PHB обладает рядом схожих физико-механических свойств с полипропиленом, который является основным представителем полиолефинов. При похожих значениях температуры плавления и кристал-

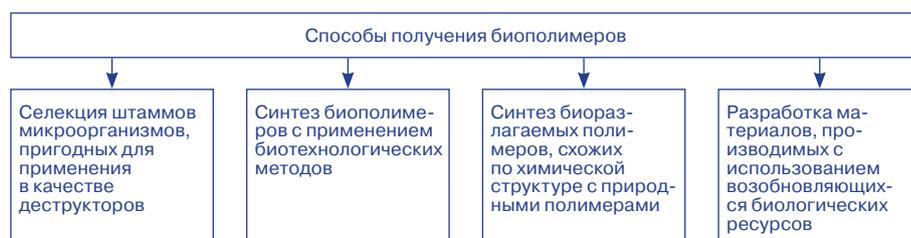


Рис. 1. Классификация биополимеров по способам получения



Рис. 2. Виды биоразлагаемых упаковочных материалов в зависимости от типа применяемого сырья

лизации, стеклования и других процессах PHV обладает меньшей молекулярной массой, благодаря чему после воздействия высоких температур становится хрупким и быстрее разрушается.

Синтетические материалы на основе сополиэфира, производимого из адипиновой и терефталевой кислот, могут компостироваться без нагрузки на окружающую среду. Такие материалы совместимы с полимерами алифатического ряда и полимолочной кислоты. Получаемые из них пленки могут перерабатываться на традиционно применяемом оборудовании для формования или экструзии.

Следует отметить, что такие полиэфиры из-за особенности своих свойств не могут использоваться в качестве полноценной упаковки молочной и пищевой продукции. Они применяются в виде покрытий на биоразлагаемые полимерные материалы, придавая дополнительную стойкость к воздействию жиров и влаги, что позволяет использовать их в упа-

ковках для любых продуктов, в том числе с влажностью более 15,0 % [1, 12, 13].

Еще один представитель синтетических полиэфигов алифатического ряда поликапролактон из-за высокой стоимости не нашел широкого применения. Как правило, он комбинируется с крахмалами и белками или в виде сополимера с полимолочной кислотой [12, 13].

По степени разложения биodeградируемую упаковку разделяют на оксо- и гидроразлагаемую (рис. 3).

Полимеры, содержащие компоненты, которые разрушаются при воздействии воздуха, принято считать оксоразлагаемыми.

Биополимеры, в состав которых входят молочная кислота, отходы растительного производства, крахмал различного происхождения, в том числе модифицированные синтетические материалы на основе полиолефинов, относят к гидроразлагаемым. Биodeградация таких материалов протекает в процессе гидролиза [12, 13].

Синтетические полимеры (полиэтилен, полипропилен и др.) практически не подвержены биоразложению [1]. Перед отечественными и зарубежными учеными уже давно стоит одна из важнейших задач по разработке технологических решений, направленных на создание синтетических полимеров с ускоренной биodeградацией [13]. Одним из путей решения является создание синтетических компонентов или модификаторов, способных направленно регулировать параметры биоразложения и существенно ускорять процесс деградации основных промышленных полимеров на основе полиолефинов, полистирола и фталатов [13].

Чтобы придать синтетическим материалам такую способность, в роли катализаторов применяют различные модификаторы, которые разрушают углеродные связи и запускают процесс биodeградации синтетических полимеров. В зависимости от количества модификаторов пластики могут полностью разложиться за короткий срок: от 3 мес до 5 лет. Количество модификатора напрямую влияет на скорость разложения материала [4, 13]. Однако следует уделять особое внимание выбору таких катализаторов в случае упаковочного материала для молочных и пищевых продуктов с длительным сроком хранения [14].

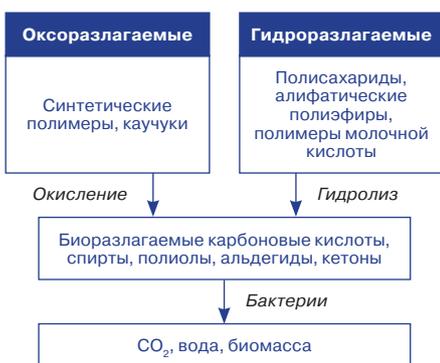


Рис. 3. Особенности биodeградации различных видов упаковочных материалов



Рис. 4. Поверхность многослойной полимерной пленки с содержанием полиэтилена более 90 % до биodeградации (верхнее фото) и после (нижнее фото) на плотных питательных средах (изображения получены с помощью растрового электронного микроскопа)

Проводились исследования [15] по биодegradации полимерных пленок на основе полиэтилена высокого давления, полиамида и малеинового ангидрида, а также тесты на стойкость к разрушению под воздействием грибов (рис. 4). По их результатам сделан вывод о том, что с увеличением концентрации полиамида в композициях способность к биоразрушению уменьшается [15]. Наблюдается снижение содержания групп CO и NH, что, в свою очередь, приводит к уменьшению массы высокомолекулярных соединений.

В Белорусском государственном технологическом университете проведена серия экспериментов по определению способности к биодegradации полимерной пленки на основе полиэтилена, наполненного минеральным наполнителем CaCO_3 , с использованием среды Чапека-Докса. В качестве источника углерода и энергии вносили мелкоизмельченную полимерную высоконаполненную карбонатом кальция пленку (рН среды 5,5–6,0). Суть эксперимента заключалась в следующем: фрагменты высоконаполненной полимерной пленки после выдержки в почве промывали физраствором и на среде Чапека-Докса культивировали микроорганизмы для получения биомассы. На поверхности фрагментов полимерной наполненной пленки наблюдалось образование колоний микроорганизмов (рис. 5).

Основываясь на мировых тенденциях [5–7, 13–14], направленных на

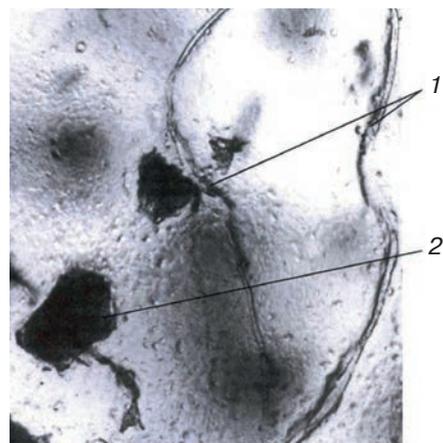


Рис. 5. Рост микроорганизмов на среде Чапека-Докса с мелко измельченной полимерной высоконаполненной CaCO_3 пленкой (увеличение в 100 раз): 1 – гифы актиномицетов; 2 – колонии микроорганизмов

изучение процессов создания биодegradуемых синтетических полимерных материалов, можно отметить три основных направления, активно развивающихся в настоящее время:

- разложение синтезированных полимеров с функциональными группами при воздействии на них света или излучения от различных источников света;
- модификация синтетической основы полимера биоразлагаемыми компонентами различной природы и структуры, способной выступить в роли катализатора и запустить процесс деструкции или дegradации материала;
- непосредственное применение промышленных синтетических материалов для синтеза полимеров, способных к биодegradации [14].

Резюмируя вышеизложенное, можно говорить о том, что интерес к созданию биоразлагаемых материалов растет с каждым годом, все перечисленные способы их получения активно исследуются и представляют интерес для молочной и пищевой отраслей. Разработанные биоразлагаемые материалы в перспективе позволят обеспечить сохранность продукции на протяжении срока годности, а после истечения срока эксплуатации ее упаковки существенно снизить экологическую нагрузку на окружающую среду.



СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Лоонг-так, Лим.** Биоразлагаемая упаковка для пищевых продуктов/ Лим Лоонг-так//Переработка молока. 2011. № 6. С. 61–63.
2. **Федотова, О.Б.** О биоразлагаемой упаковке и перспективе ее использования/О.Б.Федотова// Молочная промышленность. 2020. № 1. С. 10–12.
3. **Федотова, О.Б.** Роль современной упаковки в обеспечении устойчивости в хранении молочной продукции/О.Б.Федотова//Инновационные технологии обработки и хранения сельскохозяйственного сырья и пищевых продуктов: сб. науч. трудов ученых и специалистов к 90-летию ВНИИХИ. – М., 2020. С. 381–387.
4. **Касьянов, Г.И.** Биоразрушаемая упаковка для пищевых продуктов/Г.И.Касьянов//Наука. Техника. Технологии (Политехнический вестник). 2015. № 3. С. 165–184.
5. **Chiumarelli, M.** Stability, solubility, mechanical and barrier properties of cassava starch – Carnauba wax edible coat-

ings to preserve fresh-cut apples/M.Chiumarelli, D. Hubinger//Food hydrocolloids. 2012. Vol. 28. № 1. P. 59–67.

6. **Santos, N.S.T.** Efficacy of the application of a coating composed of chitosan and *Origanum vulgare* L. essential oil to control *Rhizopus stolonifer* and *Aspergillus niger* in grapes (*Vitis labrusca* L.)/ N.S.T. Santos, A.J.A.A. Aguiar, C.E.V. Oliveira//Food Microbiology. 2012. Vol. 32. № 2. P. 345–353.

7. **Aider, M.** Chitosan application for active bio-based films production and potential in the food industry: Review/M. Aider// LWT – Food Science and Technology, 2010. Vol. 43. № 6. P. 837–842.

8. **Филипович, Т.А.** Биоразлагаемые полимерные упаковочные материалы – альтернатива традиционным/Т.А.Филипович, И.В.Зубец//Здоровье и окружающая среда. 2011. № 19. С. 156–162.

9. **Федотова, О.Б.** О старении и сроке годности упаковки/О.Б.Федотова// Молочная промышленность. 2019. № 6. С. 12–13.

10. **Федотова, О.Б.** О показателях качества упаковочного материала, упаковки и их контроле /О.Б.Федотова//Молочная промышленность. 2017. № 1. С. 33–36.

11. **Fedorova, T.V.** Antagonistic activity of lactic acid bacteria *Lactobacillus* spp. against clinical isolates of *Klebsiella pneumoniae*/ T.V.Fedorova [et al.]// Applied Biochemistry and Microbiology. 2018. V. 54. № 3. P. 277–287.

12. **Прудникова, С.В.** Экологическая роль полигидроксиалканатов: закономерности биоразрушения в природной среде и взаимодействия с микроорганизмами /С.В.Прудникова, Т.Г.Волова. – Красноярск: Красноярский писатель, 2012. – 184 с.

13. **Kirsh, I.** Research of the Influence of the Ultrasonic Treatment on the Melts of the Polymeric Compositions for the Creation of Packaging Materials with Antimicrobial Properties and Biodegradability/ I. Kirsh [et al.] //Polymers. 2020. № 12. 275.

14. **Гарифуллина, Л.И.** Биоразложение полимерных пленочных материалов (обзор)/ Л.И.Гарифуллина [и др.]// Вестник технологического университета. 2019. Т. 22. № 1. С. 47–53.

15. **Агзамов, Р.З.** О биологической дegradации полимерных композиций на основе полиэтилена/Р.З.Агзамов [и др.]//Вестник Казанского технологического университета. 2012. Т. 15. № 8. С. 155–158.