

БИОРАЗРУШАЕМАЯ УПАКОВКА ДЛЯ ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ

В.Д. НАДЫКТА

*Всероссийский НИИ биологической защиты растений,
350039, Российская Федерация, г. Краснодар, ул. им. Вавилова, 14*

В последнее десятилетие производство биоразрушаемой упаковки для пищевых продуктов стало актуальным. В развитых странах мира освоено несколько технологических приемов по приданию полимерным пленкам способности деградировать в почве, за счет включения в полимерную матрицу крахмала и других съедобных для микробов веществ. Созданы биополимеры на основе целлюлозы, микробных полиэфиров, полигидроаконатов, поливинилового спирта, поликапролактона, полилактозной кислоты, полиэтилена, полиуретанов. При попадании в почву, биоразрушаемая пленка с помощью микроорганизмов (бактерии, дрожжи, грибы) распадается на низкомолекулярные вещества и легко утилизируется в природе. Авторами сформулированы основные принципы получения биопластиков в лабораторных и промышленных условиях. Общий подход к проблеме заключается в систематизации процессов производства биоразлагаемых упаковок с использованием комплексной математической модели. В статье описаны эффективные способы производства как бактерицидных, так и биоразлагаемых упаковок на основе природных и синтетических полимеров.

Ключевые слова: биоразлагаемая упаковка, биопластик, крахмал, полимеры, почвенные микроорганизмы.

Формулировка проблемы. В последние десятилетия многие страны мира столкнулись с проблемой полной утилизации полимерных упаковочных материалов, значительно загрязняющих окружающую среду. В развитых европейских странах, США и Японии вопросам сбора и переработки пластиковой тары уделяется больше внимания чем в России.

Мировой рынок упаковочных материалов активно развивается: за последние десятилетия существенно возросли объемы производства и потребления упаковки, значительно изменилась структура рынка. Возросло внимание цивилизованного мира к экологии производства упаковки из биоразрушаемых полимеров. Экологи справедливо говорят, что наше поколение оставляет мину замедленного действия потомкам, имея в виду разнообразные не утилизируемые упаковки. Известно, что если хлопчатобумажная ткань и бумага разлагаются в почве за 2-5 мес, то молочные

пакеты за 5 лет, пакеты из полиэтилена от 10 до 20 лет, крупная тара из пластика почти не разлагается, а стойкость стеклянной тары в почве почти 1 млн. лет.

Цели и задачи исследования. Целью работы является обобщение и анализ современных достижений в области создания биоразрушаемых упаковочных изделий. Приведены патентные разработки и исследования отечественных специалистов по конструированию биodeградируемой упаковки. Для реализации поставленной цели решались задачи выбора оптимальных технологий создания биоразрушаемых упаковок, подбора ингредиентов с антиоксидантными и бактерицидными свойствами для включения в рецептурный состав упаковок, подготовки предложений по созданию в Краснодарском крае разрушаемых в почве упаковочных изделий.

Характеристика объектов и методов исследования. Сырьём для изготовления биоразрушаемых упаковок служили полиэтилен, полиолефины, пищевые полимеры, крахмал, хитозан, почвенные микроорганизмы.

Изложение промежуточных и основных результатов исследования.

Наиболее благополучное состояние с этой проблемой в Японии и Европе.

Производство экологически безопасной биodeградируемой упаковки является актуальным направлением тароупаковочной отрасли. Уже сейчас в мире более 100 видов биоразлагаемых полимеров.

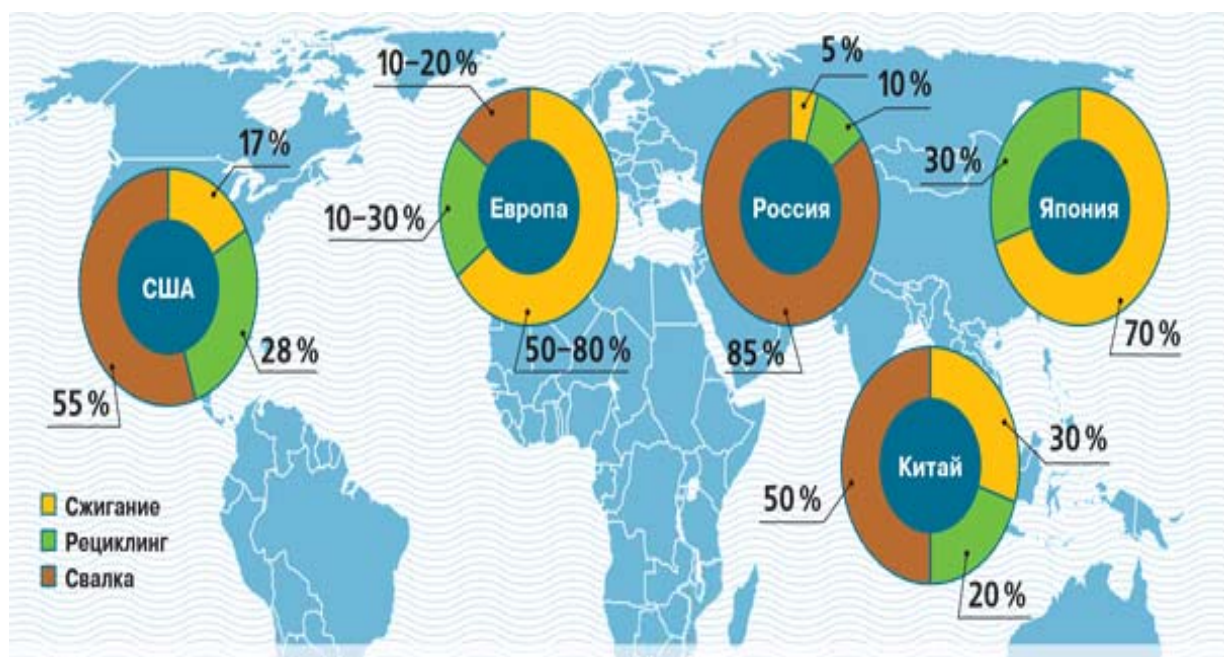


Рисунок 1 – Анализ состояния утилизации упаковочных материалов

На рисунке 1 приведены данные об объёмах переработки или использования полимерных материалов в развитых странах мира. Следует отметить, что в Америке главным драйвером рециклинга полимеров является «спрос/предложение». В Европе, благодаря чёткой законодательной базе ЕС, существует развитая инфраструктура рециклинга упаковочных материалов. В Японии принят пакет законов о рециклинге полимеров и отслуживших срок автомобилей. Китай является мировым лидером в потреблении полимеров, причём до 80 % вторичных полимерных отходов перерабатывается.

В России пока нет чёткой политики в сфере утилизации полимерных упаковок, практически не организована вторичная переработка полимеров, существуют несанкционированные свалки.

Основным сырьем для производства биоразлагаемых упаковок являются углеводороды, углеводы, растительное и животное сырьё.

Весьма многообещающим становится рынок моно- и полисахаридов, извлекаемых из растительного и животного сырья (таблица 1).

На рисунке 2 приведена классификация биоразлагаемых упаковок.



Рисунок 2 – Классификация биоразлагаемых упаковок

Таблица 1 – Характеристика моно и полисахаридов

Полисахарид	Моно сахарид 1	Моно сахарид 2а	Тип связи	Тип связи в точках ветвления	Источник	Функция
Бактерии						
Муреин	D-GlcNAc	D-MurNAc	в(1-4)	–	Клеточные стенки	сп
Декстран	D-Glc	–	б(1-5)	б(1-3)	Слизи	вр
Растения						
Агароза	D-Gal	L-aGal ^{D)}	в(1-4)	в(1-3)	Красные водоросли (агар)	вр
Каррагенан	D-Gal	–	в(1-3)	б(1-4)	Красные водоросли	вр
Целлюлоза	D-Glc	–	в(1-4)	–	Клеточные стенки	сп
Ксилоглюкан	D-Glc	D-Xyl(D-Gal, L-Fuc)	в(1-4)	в(1-6)	Клеточные стенки	сп

Арабинан	L-Ara	–	б(1-5)	б(1-3)	Красные водоросли (гемицеллюлоза)	сп
Амилоза	D-Glc	–	б(1-4)	–	Клеточные стенки (пектин)	
Амилопектин	D-Glc	–	б(1-4)	б(1-6)	Амилопласты	рп
Инулин			в(2-1)	–	Амилопласты запасующие клетки	рп
Животные						
Хитин	D-GlcNAc	–	в(1-4)	–	Насекомые, ракообразные	сп
Гликоген	D-Glc	–	б(1-4)	б(1-6)	Печень, мышцы	рп
Гиалуроновая кислота	D-GlcUA	D-GlcNAc	в(1-4) в(1-3)		Соединительная ткань	сп, вр

сп – структурный полисахарид, рп – резервный полисахарид, вр – водорастворимый полисахарид, в- N ацетилмураминовая кислота, б- 3,6-ангидрогалактоза, D-Глюкоза – D-Glc; D-Галактоза – D-Gal; D-Ксилоза – D-Xyl; L-Арабиноза – L-Ara

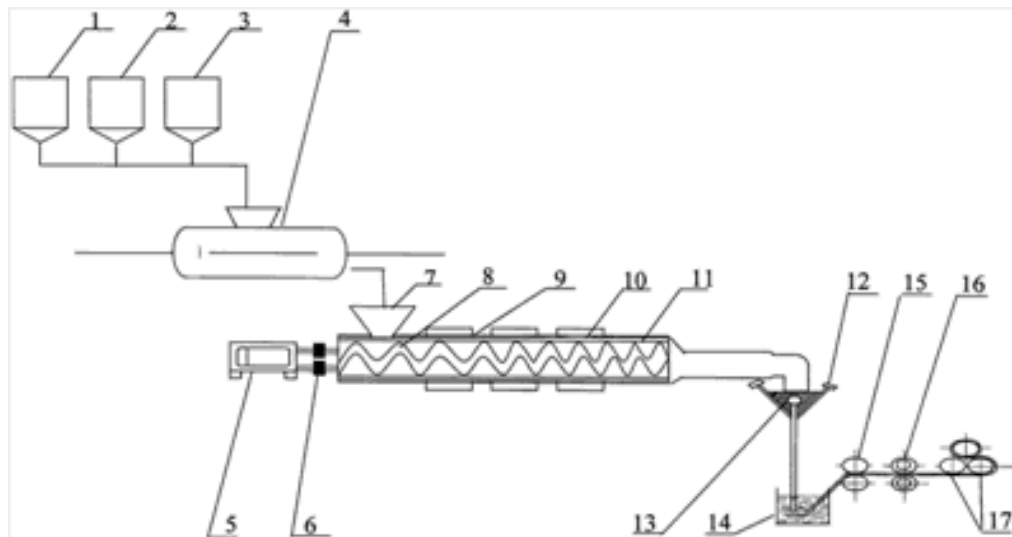
Одним из актуальных направлений становится производство экологически чистой бактерицидной упаковки для продуктов с длительным сроком хранения. В КубГТУ разработаны и запатентованы упаковки, сделанные из пищевых и синтетических полимеров с добавлением биоразлагаемых элементов [1-15]. Одним из первых был получен патент для упаковки продуктов с длительным сроком хранения, в рецептуру пленки кроме полимеров был включен CO₂-экстракт кориандра или линалоола [1]. Такой технологический прием позволяет не только увеличить срок хранения продукта в упаковке, но и ароматизировать его. Подобные технологии использованы при производстве других упаковочных материалов [2-9]. В качестве бактерицидных добавок использованы следующие компоненты или содержащие их экстракты, в соотношении от 0,1 до 1,5 % по массе: ментол [2], коричный альдегид [3],

экстракт пиролизной древесины [4], эвгенол [5], карвон [6], анетол [7], пиперин [8], капсаицин [9], цитраль [12], хитозан [13]. Все перечисленные компоненты обладают ярко выраженными бактерицидными и бактериостатическими свойствами.

В патенте [10] в качестве основы для изготовления упаковки использован полиэтилен ПВД 10803-020 в количестве 65-90 %; для придания пластичности предусмотрено использование жирного масла из семян тмина, а для придания антисептических свойств применили эфирное масло тмина. Хранение продуктов в такой пленке позволяет уменьшить потери продукта.

В другом патенте [11] для упаковки использован полиэтилен ПВД, пластификатор и пропионовая кислота. Такой состав упаковки что позволил продлить сроки хранения упакованных пищевых продуктов.

Сконструирована специальная установка позволяющая производить биоразлагаемую упаковочную пленку [14]. На рисунке 3 показана конструкция такой установки.



1,2,3 -бункера для гранулированных материалов, 4 - бункер предварительной подготовки, 5-11 –двухшнековый экструдер, 12,13 - формующая оснастка, 14- охлаждающая ванна, 15-17 –система окончательной обработки пленки

Рисунок 3 – Установка для производства биоразлагаемой упаковочной пленки

Некоторые виды биodeградирующих пленок содержат полиэтилен высокого давления, крахмал и сополимер полиэтилена и венилацетата. Такая

упаковка изготавливается следующим способом. На горячих вальцах перемешивается полиэтилен и сополимер, а затем к смеси добавляется крахмал.

Таблица 2 – Характеристика биоразрушаемой упаковочной пленки

Соотношение полиэтилена, крахмала и сополимера	Относительное удлинение	Прочность при растяжении, МПа
65:20:15	20,5	13,5
63:20:17	21,8	13,0
60:20:20	22,5	12,5
58:20:22	23,5	12,0
55:20:25	25,5	11,0

В данном случае реакция сополимеризации происходит при участии двух мономеров с образованием радикальной и ионной полимеризации.

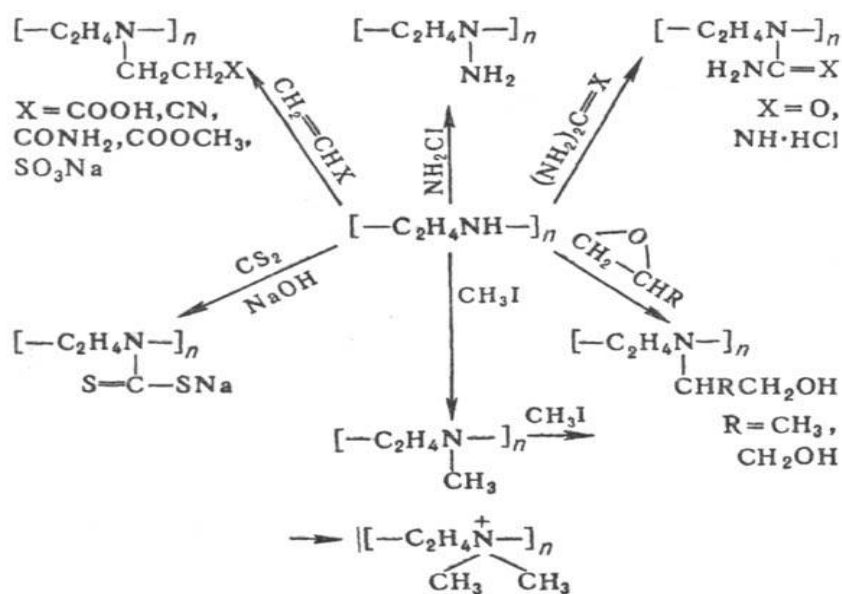


Рисунок 4 – Обозначение реакционной способности двух мономеров

Определение соотношения концентрации мономеров позволяет создавать упаковочную пленку с линейной молекулой сополимера.

В период процесса поликонденсации следует обратить внимание на средняя функциональность системы:

$$f_{\varphi} = \frac{\sum f_i \cdot N_i}{\sum N_i}$$

где f_i – символ функциональности свидетельствует о количестве функциональных групп в молекулах исходного мономера i ;

N_i – число моль мономера i с функциональностью f_i .

В процессе конденсации этиленгликоля и терефталевой кислоты появляются линейные полимеры: у этиленгликоля $f = 2$, у терефталевой кислоты $f = 2$, $f_{cp} = 2$,

Трехмерные полимеры типа: $f_{cp} = 2,4$, образуются в период конденсации глицерина ($f = 3$) и фталевой кислоты ($f = 2$)

Приведенное уравнение справедливо при стехиометрическом соотношении компонентов.

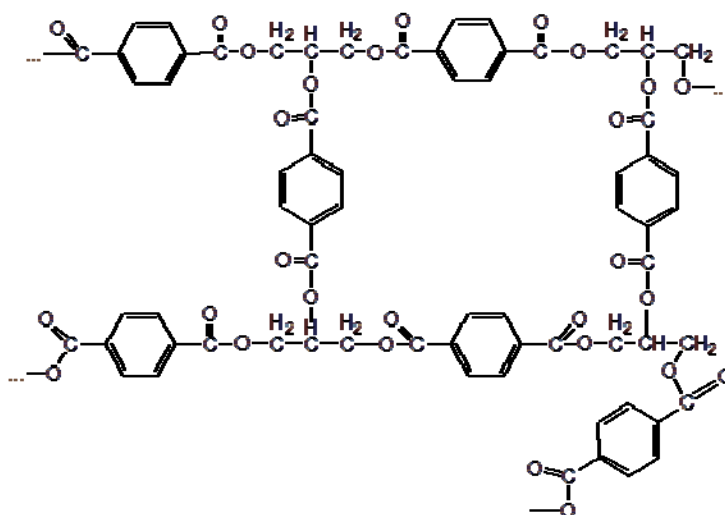


Рисунок 5 – Порядок создания трехмерных структур полимеров

Методика лабораторного проведения эксперимента по биодеградации упаковочного материала под воздействием стандартизованной субстанции с заданным содержанием микроорганизмов *Bacillus Subtilis*, заключалась в оценке уменьшения массы линейного полимера и повышении содержания диоксида углерода в замкнутом сосуде.

Исследования проводились по фиксированию степени разложения пленки в субстрате, имитирующем почву.

Производство биоупаковки на разных континентах показано на рисунке 6.

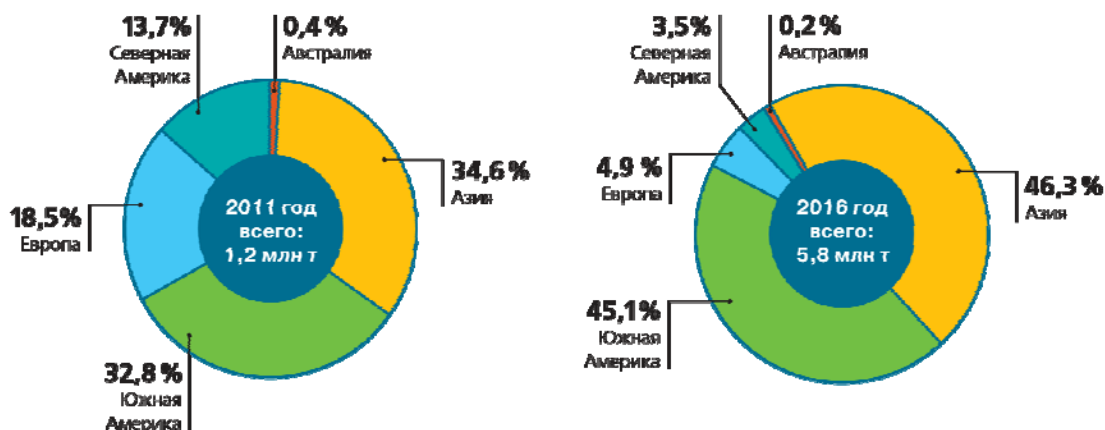


Рисунок 6 – Производство биоупаковки в разных странах

Аналитики прогнозируют значительное увеличение производства биопластиков в России. Наиболее крупным потребителем биоразрушаемой упаковки являются молочные изделия, которые занимают около 70 % выпускаемой продукции. Российская компания «ОптиКом» организовала в Московской области собственное производство лотков из жмыха пшеницы.

Оксобiorазлагаемую упаковку выпускает ООО «Компания ЕвроБалт», биоразлагаемые пакеты выпускают ЗАО «Тико-Пластик» и ЗАО «Пагода». ООО «Артпласт» в 2010 году приступило к выпуску разлагаемой в почве упаковки. А производство биоразрушаемой упаковки из крахмалсодержащего сырья (картофеля, кукурузы и других биоматериалов) освоило предприятие ООО «Биакспен».

В состав оксоразлагаемых полимеров входят добавки, способствующие разрушению материала под воздействием кислорода воздуха.

Процесс разложения биополимеров в зависимости от их вида представлен на рисунке 7.

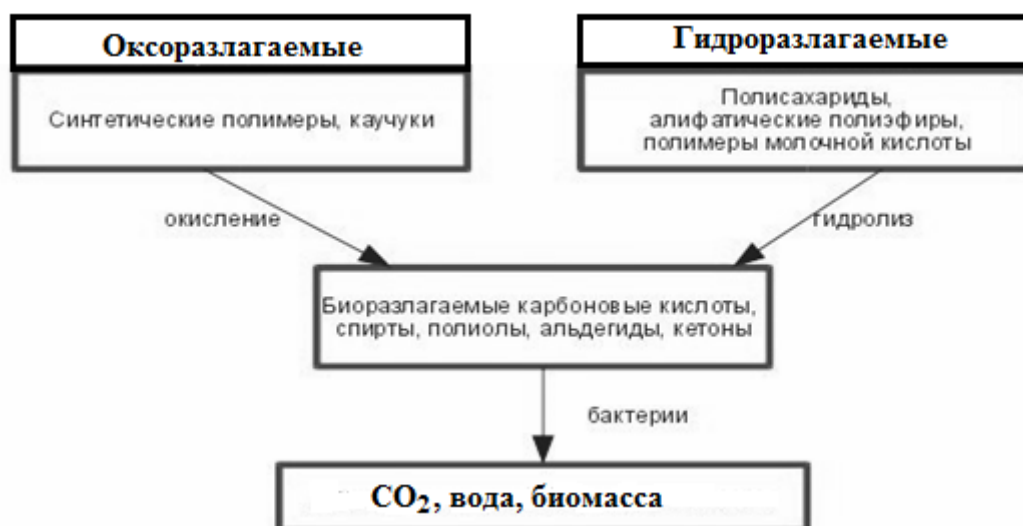


Рисунок 7 – Пути трансформации оксо – и гидролизалагаемым полимерам

К гидролизалагаемым биоупаковкам относятся полимеры на основе растительного сырья и молочной кислоты. В эту же группу входят и синтетические пластики на основе полиэтилена и полипропилена, со специальными добавками типа крахмала и трансформируются в продукты гидролиза. В процессе разложения таких упаковок выделяется газ метан.

На основе казеина можно получать водонепроницаемую пленку с хорошими барьерными свойствами, которую наносят непосредственно на пищевой продукт.

Руководство Евросоюза проявляет особое внимание к экологическим проблемам и активно развивает рынок биоразлагаемой упаковки, благодаря чему европейский рынок составляет более половины всего мирового рынка биоупаковки.

По данным маркетинговой компании Research.Techart российский рынок биоразлагаемой упаковки, достигает 6.5 тыс. т.

Выводы и рекомендации к использованию полученных результатов.

Методология синтеза и математическая модель создания биоупаковки должна строиться с учетом того, что молекулярная масса и ширина полимерной плёнки влияют на её молекулярно-массовые, а затем и на физико-механические свойства.

Математическая модель использует кинетические уравнения, описывающие процесс полимеризации и сополимеризации полимеров. Общий подход к формулировке главных принципов моделирования математических модулей заключается в создании отдельных элементов комплексной математической модели.

Полученная модель позволяет проводить численные эксперименты по оценке влияния на характеристики полимеров, включая начальные концентрации реагентов, температуру и т.п., осуществляется проведение реальных экспериментов с целью сопоставления теории и эмпирики.

Созданы базы данных и программы ЭВМ в среде MATLAB/Simulink, с целью построения имитационных динамических моделей создания новых видов упаковочных материалов.

С учетом того обстоятельства, что цены на нефть и природный газ крайне нестабильны, производители вынуждены искать альтернативное сырье для производства биополимеров. И лучшим выходом является использование растительного, природного сырья, легко поддающегося разложению.

ЛИТЕРАТУРА

1. Патент № 2129513 РФ, МПК – В65Д65/38. Материал для упаковки продуктов / Касьянов Г.И., Шаззо Р.И., Квасенков О.И. Заявка № 98102029/13. Заявлено 30.01.98, опубликовано 27.04.99.
2. Патент №2129514 РФ, МПК – В65Д65/38. Пищевой упаковочный материал / Касьянов Г.И., Шаззо Р.И., Квасенков О.И. Заявка № 98102030/13. Заявлено 30.01.98, опубликовано 27.04.99.
3. Патент № 2129515 РФ, МПК – В 65 Д 65/38. Материал для упаковки пищевых продуктов /Касьянов Г.И., Квасенков О.И., Шаззо Р.И. Заявка № 98102031/13. Заявлено 30.01.98, опубликовано 27.04.99.
4. Патент № 2129516 РФ, МПК – В 65 Д 65/38, В 65 Д 65/40, В 32 В 27/18. Упаковочный материал для продуктов питания из мяса и рыбы / Касьянов Г.И., Шаззо Р.И., Квасенков О.И. Заявка № 98102036/13. Заявлено 30.01.98., опубликовано 27.04.99.
5. Патент 2129517 РФ, МПК – В 65 Д 65/38. Упаковочный материал для пищевых продуктов / Касьянов Г.И., Шаззо Р.И., Квасенков О.И. Заявка № 98102167/13. Заявлено 30.01.98, опубликовано 27.04.99.

6. Патент № 2129518 РФ, МПК – В 65 Д 65/38. Упаковочный материал для продуктов питания /Касьянов Г.И., Шаззо Р.И. Заявка № 98102168/13. Заявлено 30.01.98, опубликовано 27.04.99.

7. Патент № 2129519 РФ, МПК – В 65 Д 65/38. Упаковочный материал для продуктов /Касьянов Г.И., Шаззо Р.И., Квасенков О.И. Заявка № 98102169/13. Заявлено 30.01.98, опубликовано 27.04.99.

8. Патент № 2129520 РФ, МПК – В 65 Д 65/38. З. № 98102335/13. Упаковочный материал для мясных и рыбных продуктов / Касьянов Г.И., Шаззо Р.И., Квасенков О.И. Заявка № 98102335/13. Заявлено 30.01.98, опубликовано 27.04.99.

9. Патент № 2130884 РФ, МПК В 65 Д 65/38. Материал для упаковки мясных и рыбных продуктов / Касьянов Г.И., Шаззо Р.И., Квасенков О.И. Заявка № 98102334/13. Заявлено 30.01.98, опубликовано 27.05.97.

10. Патент № 2133212 РФ, МПК – В 65 Д 85/00. Упаковочный материал для пищевых продуктов / Касьянов Г.И., Маркелов А.В., Мусатова Ю.С., Касьянова Е.Е., Сарапкина О.В. Заявка № 98106149/13. Заявлено 6.04.98., опубликовано 20.07.99.

11. Патент № 2126765 РФ, МПК – В 65 Д 65/38 Упаковочный материал для пищевых продуктов / Кондрашов Г.А., Касьянов Г.И., Квасенков О.И., Росляков Ю.Ф. Заявка № 97117547/13. Заявлено 27.10.97., опубликовано 03.09.99.

12. Патент № 2147548 РФ, МПК – В 65 Д 65/38. Пищевой упаковочный материал /Касьянов Г.И., Гиш А.А., Лопатин С.Н., Маркелов А.В., А.А. Запорожский, О.И. Квасенков. Заявка № 99105089/13. Заявлено 11.03.99, опубликовано 22.12.99.

13. Патент РФ на полезную модель № 120547. МПК А 23 L 1/056. Устройство для получения хитозана /Касьянов Г.И., Кубенко Е.Г., Алтуньян С.В., Касьянов Д.Г. Заявка № 2012125500/13. Заявлено 19.06.2012, опубликовано 27.09.2012.

14. Патент РФ на полезную модель № 117354. МПК В 29 С 47/06. Установка для производства биоразлагаемой упаковочной пленки /Бирбасов В.А., Касьянов Г.И., Коробицын В.С., Важенин Е.И., Кубенко Е.Г. Заявка № 2012108337/05, Заявлено 05.03.2012, опубликовано 27.06.2012.

15. Касьянов Г.И. Биоразрушаемая упаковка для пищевых продуктов //Вестник науки и образования Северо-Запада России, 2015, Т. 1, № 1. – 7 с.

*BIODEGRADABLE FOOD PACKAGING***V.D. NADYKTA***All-Russian Research Institute of Biological Plant Protection,
14 Vavilova st., Krasnodar, Russian Federation, 350039*

In the past decade manufacturing bio-decomposable packaging for food has become urgent. In the developed world, mastered a few techniques for making polymer films the ability to degrade in the soil, due to the inclusion in polymer matrix of starch and other edible for microbial substances. Created biopolymers based on cellulose, and microbial polyesters, polyhydrogenated, polyvinyl alcohol, polycaprolactone, polylactate acid, polyethylene, polyurethanes. When released into the soil, bio-decomposable film with the help of microorganisms (bacteria, yeast, fungi) decomposes into low-molecular substances and easily recycled in the nature. The authors formulated the main principles of production of bioplastics the most important laboratory and industrial conditions. A General approach to the problem lies in the systematization of processes for the production of biodegradable packaging with the use of complex mathematical models. The article describes efficient methods of production as a bactericidal and biodegradable packaging based on natural and synthetic polymers.

Key words: biodegradable packaging, bioplastics, starch, in polymers, soil micro-organisms