

УДК 621.798.08

Поступила в редакцию 21.11.2023
Received 21.11.2023**З. В. Ловкис, С. И. Корзан**

РУП «Научно-практический центр Национальной академии наук Беларусь по продовольствию», г. Минск, Республика Беларусь

ИССЛЕДОВАНИЕ БАРЬЕРНЫХ СВОЙСТВ УПАКОВОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ, ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЖИРОПРОНИЦАЕМОСТИ

Аннотация. В статье представлены результаты исследований по определению жиропроницаемости упаковочных материалов. Описаны две методики проведения испытаний. Определены жиростойкие упаковочные материалы: биаксиально-ориентированная полипропиленовая пленка, целлофановая пленка, пергамент, фольга и опытный образец биоразлагаемой пленки на основе полимолочной кислоты.

Ключевые слова: упаковка, жиропроницаемость, жиростойкость, методика, испытание, раствор, балл Кита, подсолнечное масло.

Z. V. Lovkis, S. I. Korzan

RUE “Scientific and Practical Center for Foodstuffs of the National Academy of Sciences of Belarus”, Minsk, Republic of Belarus

INVESTIGATION OF BARRIER PROPERTIES OF PACKAGING MATERIALS, DETERMINATION OF FAT PERMEABILITY

Abstract. The article presents the results of studies to determine the grease permeability of packaging materials. Two test methods are described. Grease-resistant packaging materials have been identified: biaxially oriented polypropylene film, cellophane film, parchment, foil and a prototype of a biodegradable film based on polylactic acid.

Keywords: packaging, fat permeability, fat resistance, methodology, testing, solution, score Kita, sunflower oil.

Введение. Среди известных в настоящее время типов упаковки полимерные материалы занимают третье место по объему производства после бумажной и стеклянной тары. Удобство и безопасность, низкая цена и эстетичность являются факторами, которые определяют огромные масштабы использования полимеров в качестве упаковочных материалов. Из общего объема производимых полимеров 41 % используется в виде упаковочной тары; 47 % из этого количества используется для упаковки пищевых продуктов [1].

Несмотря на большую разновидность полимеров, известных на сегодняшний день, лишь небольшая их часть может быть использована для качественной упаковки пищевых продуктов.

Наиболее востребованными сегодня являются гибкие упаковочные материалы на основе ПВД, ПНД, ПП, ПС, ПВХ и др., которых производится более 300 млн. т в год [1, 2]. Основные недостатки упаковочных пленок на основе этих полимеров — ограниченные барьерные и механические свойства, а, главное, — неспособность самопроизвольно разлагаться в окружающей среде, что заставляет производителей и исследователей искать новые решения в области разработки новых материалов или модификации уже известных. Среди большого разнообразия полимерных упаковок выделяются биоразлагаемые пленки, которые не нуждаются в индивидуальном сборе и специальных условиях утилизации.

Стоит отметить, что выбор упаковочного материала следует осуществлять после изучения его основных характеристик и свойств, а также сроков и условий хранения пищевой продукции, исключающие возможность начала процесса деградации упаковки до момента окончания жизненного цикла продукта [3, 4].

Барьерные свойства полимерных пленок характеризуют сопротивление проникновению через них различных паров, газов и жидкостей.

В соответствии с предъявляемыми требованиями, пленки, используемые для изготовления пищевой упаковки, должны подвергаться ряду испытаний, среди которых основным является определение их проницаемости по отношению к кислороду, водянистому пару, запахам (летучим органическим веществам), маслам и жирам (масло- и жиростойкость).

Для характеристики устойчивости упаковочных материалов к действию масел и жиров используются два показателя: жиропроницаемость и жиростойкость. В первом случае определяют длительность сквозного проникновения масла или жира (подсолнечное, сливочное, арахисовое масла, свиной жир) или их композиций через упаковочный материал при заданной температуре.

Во втором случае промежуток времени, прошедший с момента нанесения жировой композиции или ее модели (окрашенное подсолнечное масло, окрашенный органический растворитель) на испытуемую поверхность упаковочного материала до начала ее проникновения в его поверхностный слой, определяемого по образованию окрашенного пятна на поверхности [5].

Жиропроницаемость отличается от свето-, водо-, паро-, кислородо-, газо- и ароматопроницаемости, поскольку не отражает воздействие на продукт окружающей среды. Она характеризуется временем, в течение которого жир, находящийся в продукте, проходит через материал упаковки, т. е. процесс носит диффузионный характер [6 — 9].

Жиростойкость — это время, прошедшее с момента нанесения жировой композиции или ее модели (окрашенное подсолнечное масло, окрашенный растворитель) на испытуемую поверхность до начала ее проникновения в поверхностный слой, определяемого по образованию окрашенного пятна на поверхности. Жиростойкость определяется в единицах времени (с, мин, ч).

На практике материал считается жиростойким, если окрашивание не зафиксировано через 24 ч после начала испытаний при комнатной температуре [5].

Показатели «жиростойкость» и «жиропроницаемость» применяются для характеристики устойчивости упаковочных материалов к действию масел и жиров. Жиростойкость и жиропроницаемость полимерных материалов обусловлена их строением и структурой, зависит от используемых сырьевых компонентов.

В мировой и отечественной практике используются различные методы определения жиростойкости пленок, бумаг, комбинированных материалов, применяемых для упаковывания пищевых продуктов.

Поскольку любые изменения упаковочного материала связаны с возможным изменением его структуры после различных воздействий в том числе и жира, нами были проведены соответствующие исследования по определению жиропроницаемости различных упаковочных материалов.

Объекты и методы исследований. В качестве объектов исследования были использованы следующие материалы: упаковочная пленка из полиэтилена низкого давления (обр. №1), упаковочная пленка для заморозки из полиэтилена низкого давления (обр. №2), биаксиально-ориентированная полипропиленовая пленка (обр. №3), целлофановая пленка (обр. №4), целлюлозная пищевая бумага (обр. №5), пергамент (обр. №6), подпергамент (обр. №7), фольга (обр. №8), опытный образец биоразлагаемой пленки на основе полимолочной кислоты (обр. №9), образцы биоразлагаемой компостируемой пленки на основе полимолочной кислоты (обр. 10 — 13).

Общий вид образцов упаковочных материалов приведен на рис. 1.

Для наглядного представления результатов исследований и сравнительной оценки образцы упаковочных материалов подготавливались одинакового размера 100 x 25 мм и 150 x 50 мм.

Жиропроницаемость упаковочных материалов определяли согласно двум методикам:

1) стандартизированной, согласно требованиям ГОСТ 13525.13 [10] и ГОСТ ISO 16532-2 [11], предназначеннной для оценки жиропроницаемости бумажных материалов;

2) относительной (сравнительной), предназначеннной для оценки жиропроницаемости полимерных пленочных материалов [5, 12, 13].

При использовании первой методики подготовленные образцы размером не менее 50 x 150 мм кондиционировались в соответствии с международным стандартом ISO 187 [14], при температуре 23 ± 1 °C и относительной влажности 50 ± 2 %. Каждую сторону испытуемого образца помечали этикеткой. Работа с испытуемыми образцами в соответствии с ГОСТ ISO 16532-2-2016, проводилась в перчатках. Не допускалось использование образцов, на поверхности которых имелись отпечатки пальцев, масло от предыдущего испытания или иные дефекты, которые могли сказаться на результатах.



*Рис. 1. Общий вид образцов упаковочных материалов
Fig. 1. General view of samples of packaging materials*

Готовилась серия пронумерованных растворов, называющихся баллами Кита, состоящих из касторового масла и двух растворителей: толуола и *n*-гептана, согласно табл. 1. Различная степень разбавления масла растворителями обеспечивала различную степень «агрессивности», и, следовательно, различный балл Кита для применяемого раствора.

Для касторового масла измеряли массу, поскольку его высокая вязкость делает измерение объема менее точным. Плотность касторового масла составляет от 0,957 г/см³ до 0,961 г/см³ при температуре 25 °С. Для расчетов использовалось значение 0,96 г/см³, так как увеличение плотности касторового масла при его использовании при температуре 23 °С незначительно.

Составы подготовленных испытательных растворителей приведены на рис. 2.

Таблица 1. Соотношение реагентов для приготовления испытательных растворов Кита
Table 1. Ratio of reagents for the preparation of Kita test solutions

| Балл Кита (номер раствора) | Количество реагентов | | |
|-------------------------------|----------------------|------------|----------------------|
| | касторовое масло, г | толуол, мл | <i>n</i> -гептан, мл |
| 1 | 64,0 | 0 | 0 |
| 2 | 57,6 | 3,3 | 3,3 |
| 3 | 51,2 | 6,7 | 6,7 |
| 4 | 44,8 | 10,0 | 10,0 |
| 5 | 38,4 | 13,3 | 13,3 |
| 6 | 32,0 | 16,7 | 16,7 |
| 7 | 25,6 | 20,0 | 20,0 |
| 8 | 19,2 | 23,3 | 23,3 |
| 9 | 12,8 | 26,7 | 26,7 |
| 10 | 6,4 | 30,0 | 30,0 |
| 11 | 0 | 33,3 | 33,3 |
| 12 | 0 | 30,0 | 36,7 |

Образцы помещали на чистую плоскую темную поверхность испытуемой стороной вверх. Выбирали один из испытательных растворов Кита с промежуточным номером. С высоты примерно 10–15 мм из пипетки на поверхность испытуемого образца выпускали каплю испытательного раствора и включали секундомер. Спустя 15 с чистым лоскутом адсорбирующего материала удаляли касательным движением (смахиванием) избыток испытательного раствора, избегая вдавливания раствора в образец, и немедленно обследовали поверхность,

на которую наносили испытательный раствор. Конечная точка испытания отмечалась по темнению той части поверхности образцов, куда был нанесен испытательный раствор. Если поверхность, на которую был нанесен испытательный раствор, не обследовать сразу же, то летучие компоненты испытательного раствора улетучатся, полученное пятно может восстановить свое исходное значение отражательной способности, и конечная точка испытания достигнута не будет.



Рис. 2. Испытательные растворы (баллы Кита)
Fig. 2. Test solutions (Kita scores)

Если конечная точка достигнута в самом первом опыте, выбирали неиспытанный участок на том же самом образце и повторяли процедуру, используя испытательный раствор с номером ниже, чем номер испытательного раствора, использованного сначала. Эта процедура продолжалась, пока не был определен раствор с самым высоким номером, при котором конечная точка не достигается (т.е. поверхность не темнеет). Испытания проводились с обеих сторон образцов. Номер этого испытательного раствора является баллом Кита для испытуемого образца. Чем выше балл по Киту, тем лучше стойкость испытуемой пробы к воздействию жира.

Примерный вид точки потемнения, достигнутой в ходе проведения испытаний приведен на рис. 3.

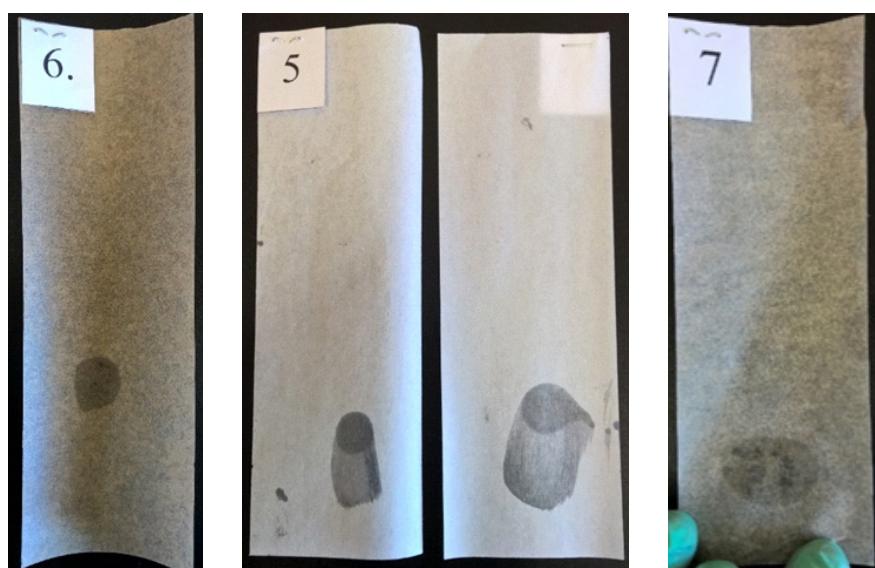


Рис. 3. Примерный вид точки потемнения, достигнутой в ходе проведения испытаний согласно методике по ГОСТ ISO 16532-2-2016
Fig. 3. Approximate view of the darkening point achieved during testing according to the method according to GOST ISO 16532-2-2016

Определение жиростойкости упаковочных материалов проводилось также по относительной (сравнительной) методике ВНИИКОП № 115/09-76 «Испытания полимерных материалов на жиропроницаемость» [12, 15, 16].

Метод основан на определении промежутка времени, прошедшего от начала нанесения подкрашенного рафинированного подсолнечного масла пищевым красителем «Судан» на поверхность исследуемого образца до его проникновения в поверхностные слои.

Подготовленные образцы размером не менее 100 x 25 мм кондиционировались в соответствии с международным стандартом ISO 187, при температуре 23 ± 1 °C и относительной влажности 50 ± 2 %. Каждую сторону испытуемого образца помечали этикеткой. Требования, предъявляемые к образцам и порядку испытаний, выполнялись в соответствии с ГОСТ ISO 16532-2-2016.

На испытуемую область образца при помощи пипетки наносили два слоя раствора подсолнечного масла с пищевым красителем Судан, втирая раствор в образец во взаимно перпендикулярных направлениях. Второй слой наносили, не давая просохнуть первому (рис. 4). Удаление подкрашенного масла осуществляли касательным движением (смахиванием), а затем смыванием неокрашенным подсолнечным маслом через установленные промежутки времени (30 с, 1 мин, 2 мин, 5 мин, 10 мин, 20 мин, 30 мин, 1 ч, 6 ч, 24 ч). Визуально оценивали образование окрашенного пятна в месте контакта. Отсутствие на поверхности образца окрашенного пятна спустя 24 ч свидетельствует о его жиростойкости.

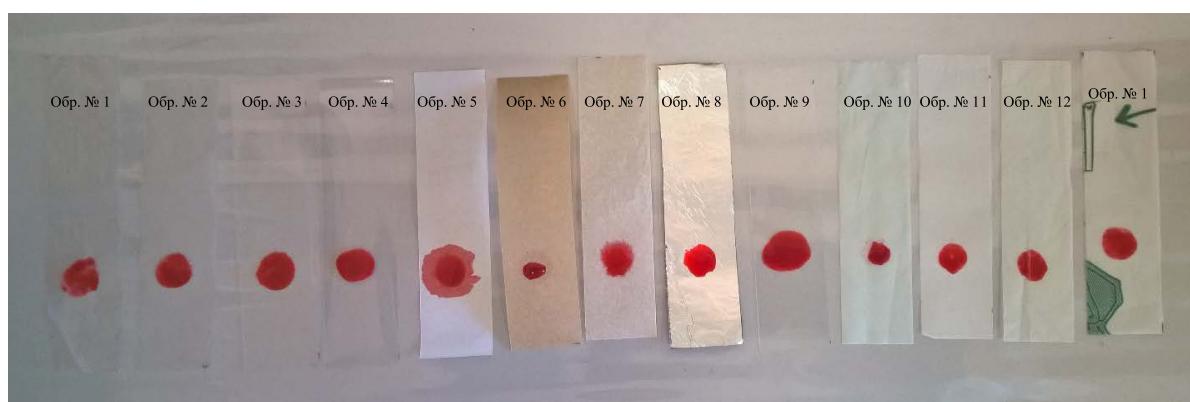


Рис. 4. Нанесение подсолнечного масла с красителем на поверхность испытуемых образцов
Fig. 4. Application of sunflower oil with dye on the surface of the test samples

Результаты исследований и их обсуждение. По результатам испытаний определения жиропроницаемости упаковочных материалов, согласно первой методике по ГОСТ ISO 16532-2-2016, установлено, что используемая методика справедлива только для упаковочных материалов: бумага, пергамент и подпергамент, для упаковочных материалов на основе полимеров и биоразлагаемых упаковочных материалов не пригодна. У образца № 6 одна из сторон является более жиростойкой: лицевая сторона получила 10 баллов Кита, тыльная — 7 баллов Кита. Что касается образца № 7, то, согласно техническим характеристикам, он является жиростойким, однако при нанесении испытательного раствора с самым низким номером (1 балл Кита) образовывалась точка потемнения, что свидетельствовало о несоответствии образца техническим характеристикам заявленным производителем.

Результаты испытаний упаковочных материалов согласно первой методике по ГОСТ ISO 16532-2-2016 приведены в табл. 2.

Таблица 2. Результаты испытаний по баллам Кита
Table 2. Test results for Kita scores

| Номер образца, согласно табл. 1 | Балл Кита для | |
|---------------------------------|-----------------|-----------------|
| | лицевой стороны | тыльной стороны |
| 1 — 4 | 0 | 0 |
| 5 | 1 | 1 |
| 6 | 10 | 7 |
| 7 | 1 | 1 |
| 8 — 13 | 0 | 0 |

По результатам испытаний определения жиропроницаемости упаковочных материалов по относительной (сравнительной) методике, установлено, что процесс проникновения окрашенного подсолнечного масла в исследуемые образцы упаковочных материалов носит диффузионный характер и различную интенсивность проникновения. У образца №5 окрашивание зафиксировано уже на первой секунде испытаний, у остальных образцов оно появляется спустя некоторое время.

Получены результаты испытаний упаковочных материалов по определению жиропроницаемости согласно второй относительной (сравнительной) методике, которые свидетельствуют о том, что образцы №3, №4, №8, №9 являются жиростойкими, также к жиростойким можно отнести и образец №6, что подтверждает предыдущая методика.

В ходе проведения испытаний также установлено, что образец №11 при нанесении на него подсолнечного масла приобретал относительно прозрачный вид.

Заключение. По результатам исследований, получены следующие результаты:

1. Согласно первой методике определения жиропроницаемости упаковочных материалов по ГОСТ ISO 16532-2-2016, установлено, что используемая методика справедлива только для упаковочных материалов: бумага, пергамент и подпергамент, для упаковочных материалов на основе полимеров и биоразлагаемых упаковочных материалов она не пригодна. У пергамента (обр. №6) одна из сторон является более жиростойкой: лицевая сторона получила 10 баллов Кита, тыльная — 7 баллов Кита. Что касается подпергамента (обр. №7), то, согласно техническим характеристикам на него, он является жиростойким, однако при нанесении испытательного раствора с самым низким номером (1 балл Кита) образовывалась точка потемнения, что свидетельствовало о несоответствии образца техническим характеристикам заявленным производителем.

2. В соответствии с результатами исследований по второй методике определения жиропроницаемости, установлено, что процесс проникновения окрашенного подсолнечного масла в исследуемые образцы упаковочных материалов носит диффузионный характер и различную интенсивность проникновения. У целлюлозной пищевой бумаги (обр. №5) окрашивание зафиксировано уже на первой секунде испытаний, у остальных образцов оно появляется спустя некоторое время. Определено, что биаксиально-ориентированная полипропиленовая пленка (обр. №3), целлофановая пленка (обр. №4), пергамент (обр. №6), фольга (обр. №8) и опытный образец биоразлагаемой пленки на основе полимолочной кислоты (обр. №9) являются жиростойкими.

Список использованных источников

1. Любешкина, Е. Г. Полимерные материалы для упаковки пищевых продуктов: требования и принципы выбора / Е. Г. Любешкина // Полимерные материалы. Изделия. Оборудование. Технологии. — 2009. — №4. — С. 4–10.
2. Thailand supermarket ditches plastic pack-aging for banana leaves [Электронный ресурс]. — Режим доступа: <https://www.forbes.com/sites/trevornace/2019/03/25/thailand-supermarket-uses-banana-leaves-instead-of-plastic-packaging/?sh=426975b87102/>. — Дата доступа: 02.10.2023.
3. Харитонов, В. Д. Влияние ультрафиолета на состав и свойства молока / В. Д. Харитонов, Е. А. Юрова // Молочная промышленность. — 2006. — №7. — С. 32–33.
4. Федотова, О. Б. О старении и сроке годности упаковки/ О. Б. Федотова // Молочная промышленность. — 2019. — №6. — С. 12–13.
5. Мурягин, Я. Г. Применение полимерных и комбинированных материалов для упаковки пищевых продуктов / Я. Г. Мурягин, М. Н. Толмачева, А. М. Додонов. — М.: Агропромиздат, 1985. — 205 с.
6. Ловкис, З. В. Минеральный состав специализированного энергетического продукта на основе свиного шпика / З. В. Ловкис, И. В. Ксеневич // Наука, питание и здоровье : сб. научн. тр. / Науч.-практ. центр Нац. акад. наук Беларуси по продовольствию ; редкол.: З. В. Ловкис [и др.]. — Минск: Беларусская наука, 2022. — С. 259–261.
7. Погодаев, В. А. Химический состав и физико-химические свойства шпика свиней разной кровности по породам см1 и ландрас / В. А. Погодаев, И. Г. Рачков, Л. М. Смирнова // Сельскохозяйственный журнал. — 2016. — №9. — С. 78–84.
8. Гришкова, А. П. Химический состав и физико-химические свойства мяса и сала свиней чистогорской породы / А. П. Гришкова, Н. А. Чалова, А. А. Аришин // Достижения науки и техники АПК. — 2018. — Т. 32, №12. — С. 59–61.
9. Козликин, А. В. Анализ физико-химических свойств мяса и шпика чистопородных и помесных свиней / А. В. Козликин // Научный журнал КубГАУ. — 2011. — №73. — С. 218–227.

10. Бумага. Методы определения жиропроницаемости : ГОСТ 13525.13-69. — Введ.: 01.01.1970. — Минск: Госстандарт, 2011. — 8 с.
11. Бумага и картон. Определение жиростойкости. Часть 2. Определение отталкивающей способности поверхности : ГОСТ ISO 16532-2-2016. — Введ.: 01.01.2019. — Минск: Госстандарт, 2019. — 12 с.
12. Методы определения барьерных свойств пищевых пленок (обзор) / В. И. Жаркевич [и др.] // Полимерные материалы и технологии. — 2021. — Т. 7, №2. — С. 6–29.
13. Гуль, В. Е. Пленочные полимерные материалы для упаковки пищевых продуктов / В. Е. Гуль, О. Н. Беляцкая. — М. : Пищевая промышленность, 1968. — 280 с.
14. Бумага, картон и целлюлоза. Стандартная атмосфера для кондиционирования и испытаний, и методика контроля за атмосферой и условиями кондиционирования образцов : ISO 187:2022. — Введ.: 18.10.2022. — Минск: Госстандарт, 2022. — 12 с.
15. Федотова, О. Б. Исследование жиростойкости кашированной фольги / О. Б. Федотова, Д. М. Мяленко, А. С. Сироткина // Пищевая промышленность. — 2009. — №6. — С. 19 — 21.
16. Фролова, Ю. В. Методы оценки защитных полимерных покрытий, предназначенных для контакта с пищевыми продуктами / Ю. В. Фролова // Health, Food & Biotechnology. — 2020. — Т. 2, №1. — С. 98–111.

Информация об авторах

Ловкис Зенон Валентинович, заслуженный деятель науки Республики Беларусь, академик Национальной академии наук Беларусь, доктор технических наук, профессор, главный научный сотрудник РУП «Научно-практический центр Национальной академии наук Беларусь по продовольствию» (ул. Козлова, 29, 220037, г. Минск, Республика Беларусь).

E-mail: Lovkis.zv@mail.ru

Корзан Сергей Иванович, кандидат технических наук, старший научный сотрудник отдела новых технологий и техники РУП «Научно-практический центр Национальной академии наук Беларусь по продовольствию» (ул. Козлова, 29, 220037, г. Минск, Республика Беларусь).

E-mail: seroga.korzanmc@mail.ru

Information about authors

Lovkis Zenon Valentinovich, Honored Science Worker of the Republic of Belarus, Academician of the National Academy of Sciences of Belarus, Doctor of Engineering sciences, Professor, Chief Researcher of RUE “Scientific and Practical Centre for Foodstuffs of the National Academy of Sciences of Belarus” (29 Kozlova str., 220037, Minsk, Republic of Belarus).

E-mail: Lovkis.zv@mail.ru

Korzan Sergey Ivanovich, PhD (Engineering), Senior Researcher of the Department of New Technologies and Technology of RUE “Scientific and Practical Centre for Foodstuffs of the National Academy of Sciences of Belarus” (29 Kozlova str., 220037, Minsk, Republic of Belarus).

E-mail: seroga.korzanmc@mail.ru