

**ФІЗИКО-ХІМІЧНІ МЕТОДИ ПІДГОТОВКИ
ДО ФАСУВАННЯ СПОЖИВЧОЇ ТАРИ, МАТЕРІАЛІВ І ПРОДУКЦІЇ**

Піддубний В. А.¹, д.т.н., професор, професор кафедри,
<https://orcid.org/0000-0001-8051-3743>

Стадник І. Я.², д.т.н., професор, професор кафедри,
<https://orcid.org/0000-0003-4126-3256>

Василів В. П.³, к.т.н., доцент, доцент кафедри,
<https://orcid.org/0000-0002-2109-0522>

Кос Т. С.⁴, к.т.н., с.н.с.
<https://orcid.org/0000-0002-1158-0763>

¹Київський національний торговельно-економічний університет, м. Київ, Україна

²Тернопільський національний технічний університет ім. І. Пулюя, м. Тернопіль, Україна

³Національний університет біоресурсів і природокористування України, м. Київ, Україна

⁴Інститут продовольчих ресурсів НААН України, м. Київ, Україна

<https://doi.org/10.31073/foodresources2020-15-18>

Накопичений досвід термічної обробки продукції, пов'язаний з двома такими параметрами, як температура і час, певною мірою використовується і стосовно підготовки тари, пакувальних матеріалів, сформованих упаковок тощо. Очевидно, що з цієї точки зору важливе значення має інформація щодо дії на мікроорганізми вегетативних і спорових форм різних фізичних і хімічних впливів або їх комбінацій. У даній статті наведено порівняльний аналіз переваг і недоліків технологій фасування газованих напоїв на основі скляної і ПЕТ-тари. До числа головних переваг скляної тари відноситься її повна інертність до продуктів харчування і напоїв, дешева природна сировина та традиційні технології для її виготовлення, можливості використання підвищених тисків при фасуванні, у тому числі і на користь досягнення асептичних станів. До числа переваг технологій фасування на основі використання ПЕТ-тари віднесено можливість розширення тисків і температур фасування в сторону збільшення останніх. По-перше, такі можливості відкриваються у зв'язку з механічною міцністю поліетилентерафталату і виробів з нього, а також у зв'язку з відсутністю впливів термічних напружень. Лабораторні дослідження ПЕТ-пляшок місткістю 1,0, 1,5 та 2,0 л показали, що вони витримують внутрішні тиски до 1,3 МПа без помітних залишкових деформацій. Цей показник тиску значно перевищує аналогічну характеристику скляної тари. По-друге, підвищення тиску фасування дозволяє в умовах збереження рівноваги у газорідинній системі підвищувати температуру середовища, що знаходиться у відповідності з законом розчинності газів. Саме відповідність параметрів тиску і температури нормативному значенню вмісту CO₂ може бути забезпечена різними сполученнями.

Ключові слова: технологія, обладнання, термодинаміка, масообмін, мікроорганізми, асептика, вакумування

PHYSICAL AND CHEMICAL METHODS OF PREPARING CONSUMER PACKAGING, MATERIALS AND PRODUCTS FOR FILLING

Volodymyr Piddubnyi¹, D-r of Sciences, Professor, Professor of Department,
<https://orcid.org/0000-0001-8051-3743>

Ihor Stadnyk², PhD, Professor, Professor of Department,
<https://orcid.org/0000-0003-4126-3256>

Volodymyr Vasyliv³, PhD, Ass. Prof., Ass. Prof. of Department,
<https://orcid.org/0000-0002-2109-0522>

Tetiana Kos⁴, PhD, Sen. Res.,
<https://orcid.org/0000-0002-1158-0763>

¹Kyiv National University of Trade and Economics, Kyiv, Ukraine

²Ternopil Ivan Puluj National Technical University, Ternopil, Ukraine

³National University of Life and Environmental Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine

⁴Institute of Food Resources of NAAS, Kyiv, Ukraine

<https://doi.org/10.31073/foodresources2020-15-18>

The experience of thermal processing of products, related to two parameters such as temperature and time, is also used to some extent with regard to the preparation of packaging, packaging materials, packing, and the like. Obviously, from this point of view, information on the action on the microorganisms of vegetative and spore forms of various physical and chemical influences or combinations thereof is important. This article provides a comparative analysis of the advantages and disadvantages of carbonated beverage glass and PET packaging technologies. The main advantages of glass containers include complete inertness to food and beverages, cheap natural raw materials and traditional technologies for its manufacture, the possibility of using high pressures during packaging, including the benefit of achieving aseptic conditions. The advantages of PET packaging technology include the possibility of extending the pressures and temperatures of the packaging towards increasing the latter. First, such opportunities are opened in connection with the mechanical strength of polyethylene terephthalate and its products, as well as in the absence of thermal stress. Laboratory studies of PET bottles of 1.0, 1.5 and 2.0 liters have shown that they can withstand internal pressures of up to 1.3 MPa without noticeable residual deformation. This pressure indicator is much higher than the similar characteristic of glass containers. Secondly, increasing the pressure of packing allows, in the conditions of maintaining equilibrium in the gas-liquid system, to increase the temperature of the medium, which is in accordance with the law of solubility of gases. Exactly the compliance of pressure and temperature parameters with the normative value of CO₂ content can be ensured by different combinations.

Key words: technology, equipment, thermodynamics, mass transfer, microorganisms, aseptic, vacuum

Постановка проблеми: сукупність фізичних і хімічних методів, що використовуються у процесах підготовки скляних, жерстяних банок і пляшок, плівкових або комбінованих матеріалів, з яких формуються "м'які" упаковки тощо, дозволяють наблизитися до виконання третьої умови відомої формули, яка стосується забезпечення довготермінового зберігання продукції, а саме: "...стерилізований продукт в стерильних умовах фасується у стерильну тару...". Поєднання цих трьох вимог відноситься до значної кількості видів продукції і їх досягнення потребує не менш значних технологічних і енергетичних зусиль, ніж у тих випадках, коли теплова обробка стосується фасованої і герметизованої продукції. Однак ці два вказаних напрямки мають подібні складові процесів.

Наприклад, вимога найменшого мікробіологічного забруднення сировини стосується

всіх технологій харчових виробництв, підготовки тари, пакувальних матеріалів, здійснення процесів формування упаковок, процесів фасування тощо. Відмічене стосується як теплових методів пастеризації, так і стерилізації.

Важливе значення має інформація щодо дії на мікроорганізми вегетативних і спорових форм різних фізичних і хімічних впливів або їх комбінацій. У зв'язку з цим, до числа задач цього дослідження віднесено наступне:

- виконати поглиблений критичний аналіз даних літературних джерел, що стосується механізмів фізичних, хімічних впливів, факторів зовнішнього середовища та їх комбінацій на мікроорганізми і одержання бактеріостатичних та летальних ефектів;

- поглибити інформаційний рівень щодо термодинамічних параметрів і перебігу перехідних процесів за вакуумування тари перед процесами фасування продукції.

Результати та обговорення. Летальні і сублетальні дії фізичних і комбінованих факторів на мікроорганізми. Термостійкістю мікроорганізмів називають здатність клітин зберігати репродуктивні властивості за прогрівання їх до температур вищих за максимальні граничні температури їх розвитку. За сублетальних руйнувань має місце помітна різниця рівнів виживання на живильних середовищах оброблених і необроблених мікроорганізмів. Після сублетальних руйнувань клітини відновлюють як свою структуру так і репродуктивні властивості. Це можливе у тих випадках, коли в середовищах є хімічні компоненти, необхідні для ресинтезу нативних структур пошкоджених молекул. Відновлення структур інколи потребує достатньо подовжених термінів до повного відновлення життєдіяльності мікроорганізмів. В сублетально пошкоджених клітинах підвищені потреби живильних елементів супроводжуються підвищеною чутливістю до інгібіторів росту, наприклад, до органічних кислот, нітритів, консервантів, антибіотиків, NaCl тощо. За сучасними поглядами втрата здатності спор до проростання і клітин до репродукції обумовлюється термічною денатурацією білкових речовин або нуклеїнових кислот. При цьому мають місце зміни специфічної конфігурації молекул, пов'язані з розривом внутрішньомолекулярних водневих зв'язків. Зазначимо, що подібна денатурація може бути як зворотною, так і незворотною. Загибель клітин і спор в результаті денатурації пов'язують з порушенням репродуктивного апарата або метаболічної системи, що забезпечує клітину енергією і хімічними речовинами.

Показник термостійкості в залежності від вологості продукту для різних видів мікроорганізмів різний. На термостійкість також впливає активність води (a_w). Саме тому зміна активної вологості продукції за рахунок додавання цукру, солі й інших хімічних компонентів і тим самим зниження a_w не тільки продукту, а і клітин, приводить до зниження летальних ефектів.

Таким чином, стійкість мікроорганізмів до різних факторів впливів є функцією спадковості, фізіологічного стану клітин або спор, у тому числі і комбінацій факторів впливів.

Вибір методів обробки тари і пакувальних матеріалів, як правило, ґрунтується на тому, що рівень досягнення летальних ефектів стосується всієї популяції мікроорганізмів. Однак досвід оцінки подібних явищ вказує на присутність їх гетерогенних властивостей. Останнє на рівні гіпотези знаходить своє відображення в математичних моделях, що ґрунтуються на реакціях 1-го порядку у формі рівняння Арреніуса:

$$K = A \exp\left(-\frac{E_{\text{акт}}}{RT}\right), \quad \dots\dots (1)$$

де K – константа швидкості загибелі, функція наслідкових властивостей, фізіологічного стану мікроорганізмів, умов і температур нагрівання;

A – передекспоненціальний множник, с;

$E_{\text{акт}}$ – енергія активації, кал/моль;

R – газова стала;

T – абсолютна температура.

Інший розповсюджений підхід стосується використання кривих виживання, які представлені у формі графічної залежності кількості живих мікроорганізмів від часу за нагрівання. Рівняння кривої виживання має вигляд:

$$N_t = N_0 \exp(-K\tau), \dots\dots\dots (2)$$

де N_t і N_0 – відповідно кількість клітин, що вижили, та їх початкова кількість.

Форми кривих виживання суттєво відрізняються в залежності як від виду популяції, так і характеристик середовища.

Рівень інформативного забезпечення щодо термічних впливів на мікроорганізми, як можна оцінити за даними літературних джерел [1-5], є найбільш помітним. При цьому пошуки ведуться як у напрямках активації мікроорганізмів, так і їх інактивації аж до рівня летальних ефектів.

Особливістю значної кількості харчових і мікробіологічних технологій є використання різних мікроорганізмів для здійснення перетворень вхідних матеріальних сировинних потоків, по завершенню яких мікрофлора повинна вилучатися з середовища. У зв'язку з останнім використовують методи сепарації, фільтрації, ультрафільтрації, вакуумування тощо.

Аналіз результатів наукових досліджень підтверджує відоме положення про значну резистентність культур мікроорганізмів, а точніше окремої частини з них зовнішнім впливам. Ця думка підтверджується рівнем впливів, які оцінюються, наприклад, за летальними ефектами кількома, а у кращих випадках десятками відсотків.

Між тим виробників подібний результат задовольнити не може, оскільки весь об'єм випущеної продукції повинен відповідати асептичному стану. Очевидно, що саме у зв'язку з останнім загально визнаними зі значного числа можливих технологій асептичної обробки продукції продовжують залишатись теплова (пастеризація і стерилізація) та застосування консервантів.

На рівні бактеріостатичних впливів ефективними є стабілізація показників продукції за рахунок охолодження та заморожування, використання вакуумних упаковок або модифікованих газових середовищ. Динаміку розвитку двох останніх можливо оцінити за тими послідовними змінами, які відслідковуються по поставках закордонного обладнання. Очевидно, що фірми-розробники нової техніки мають за технологічне підґрунтя особливості перебігу фізико-хімічних процесів, характерних для продукції і мікрофлори, що її супроводжує. При цьому аналіз рекомендованих правил і режимів експлуатації обладнання спонукає до об'єктивної оцінки максимально значущих положень теоретичного підґрунтя.

Ускладнення асептичної обробки пов'язане, наприклад, з особливостями роботи машин і застосуванням для ополіскування пляшок (банок) у фінальній стадії питної води, яка не є асептичною. Неасептичним є також повітряне середовище робочих приміщень.

У зв'язку з зазначеним у роботі фасувального автомата передбачено кількаразове вакуумування скляних пляшок з максимальною технологічно можливою глибиною вакуумування, за якої відбувається перехід за точку адіабатного кипіння залишків вологи.

Важливо, що у проміжках між операціями вакуумування відбувається заповнення пляшок діоксидом вуглецю з тиском, що відповідає тиску при фасуванні продукції. Звичайно цей показник перебуває в межах від 0,25 до 0,35 МПа.

Оскільки діоксид вуглецю належить до добре розчинних газів і завдяки зазначеному показнику парціального тиску CO_2 відбувається швидке насичення залишків рідинної фази. Враховуючи незначну товщину шару залишків рідини, слід погодитися з припущенням про можливість досягнення рівня насичення, що відповідає стану рівноваги в системі "рідина – газ" (закон Генрі). Наслідком останнього стає порушення умови рівноваги в системі "середовище – мікробна клітина" і дифузії CO_2 через напівпроникні клітинну оболонку і цитоплазматичну мембрану. За невідомої для нас швидкості перебігу такого процесу можемо вказати лише на фактори, які йому сприяють.

У процесах дифузійного масообміну, у тому числі і через напівпроникні мембрани, вирішальну роль відіграють такі рушійні фактори, як різниця концентрацій та поверхня масообміну.

У зв'язку з розмірами мікробних клітин має місце зростання показника питомої площі масообміну. Отже, можна зробити висновок про можливу високу швидкоплинність процесів масообміну у світі мікроорганізмів і у тому числі стосовно насичення клітинного соку діоксидом вуглецю. За вказаних співвідношень лімітування процесу сорбції CO_2 повинно мати місце в системі "газова фаза – рідинна фаза". Проте з урахуванням її фізичного стану слід зробити висновок про швидкоплинність насичення рідинної фази діоксидом вуглецю.

На наступному етапі вакуумування зі зниженням тиску від 0,25...0,30 МПа до кінцевого 0,01 МПа перепад становитиме 250...300 одиниць. Це означає, що за таких умов реалізується технологія різкої зміни тиску з наступною короткочасною витримкою у часі. Ці обидві стадії супроводжуються летальними ефектами, що, очевидно, становить мету поєднання вакуумування і витримки в часі.

Окрім вказаних ефектів фізичних впливів заслуговує на увагу режим адіабатного кипіння залишків вологи, що супроводжується певним охолодженням скляної тари. Зважаючи на те, що температура пива, шампанського, газованих напоїв тощо при фасуванні становить 2...3°C, зниження температури пляшок у режимі вакуумування має позитивну роль, оскільки воно призводить до зменшення температурних напружень безпосередньо при фасуванні і втрат продукції.

Додаткове охолодження пляшок відбувається у зв'язку з заповненням їх діоксидом вуглецю. Ця операція здійснюється за рахунок з'єднання об'ємів пляшки і газованого простору напірного баку фасувального автомата, в якому рідинна і газова фаза перебувають в стані термодинамічної рівноваги. Це означає, що температури вказаних фаз однакові. Проте, перехід CO_2 з напірного баку в вакуумований об'єм пляшки супроводжується зміною тиску від p_1 до початкового $p_{2(n)}$, який поступово зростає і наближається до p_1 . У такому перехідному процесі тиск p_2 є функцією часу, тобто

$$p_2 = p_2(\tau) \quad \dots\dots\dots (3)$$

і тоді температура газу в пляшці T_2 визначається залежністю:

$$T_2 = T_1 \left(\frac{p_2(\tau)}{p_1} \right)^{\frac{m-1}{m}}, \quad \dots\dots\dots (4)$$

де T_1 – абсолютна температура газової фази в напірному баку фасувального автомата; m – показник політропи процесу.

Аналіз розрахунків вказує на те, що час перехідного процесу повинен супроводжуватися охолодженням пляшки зі спадаючою інтенсивністю, проте і на завершення вирівнювання тисків при $t_2 \sim 3^\circ\text{C}$, температурний напір має місце. Це означає, що за збереження сталого тиску $p_2 = p_1$ теплообмін продовжується, а у наступному стані різкого зниження тиску p_2 до атмосферного і вакуумування температура газової фази T_2 відповідно зменшується і теплообмін знову інтенсифікується.

З вищевикладеного можна зробити наступні висновки. Фізичні впливи на основі вакуумування і технологій різкої зміни тисків знаходять практичну реалізацію в сучасних фасувальних автоматах.

Наслідками вакуумування і різкої зміни тисків є асептична підготовка внутрішнього об'єму пляшок та їх охолодження.

Видалення повітря з такою складовою, як кисень, з пляшок сприяє колоїдній стійкості пива, шампанського, газованих напоїв тощо.

В реалізації технологій різкої зміни тисків слід врахувати феноменологічний висновок про можливість суттєвого прискорення масообмінних процесів на межі "рідинне середовище – мікробіологічна клітина" порівняно з масообміном в системі "газова фаза – рідинна фаза".

Розглянуті особливості підготовки скляної тари стосуються наступного фасування газованих напоїв, для яких є небажаним контактування з повітрям, а точніше з киснем повітря. При цьому присутність операції вакуумування можлива лише за міцної і жорсткої тари, яка спроможна витримувати різницю зовнішнього тиску і залишкового тиску вакуумування.

Поєднання фізичних впливів в операціях підготовки скляної тари показано у вигляді блочної схеми на рис. 1. Разом з тим схема демонструє технологічні переваги використання скляної тари.

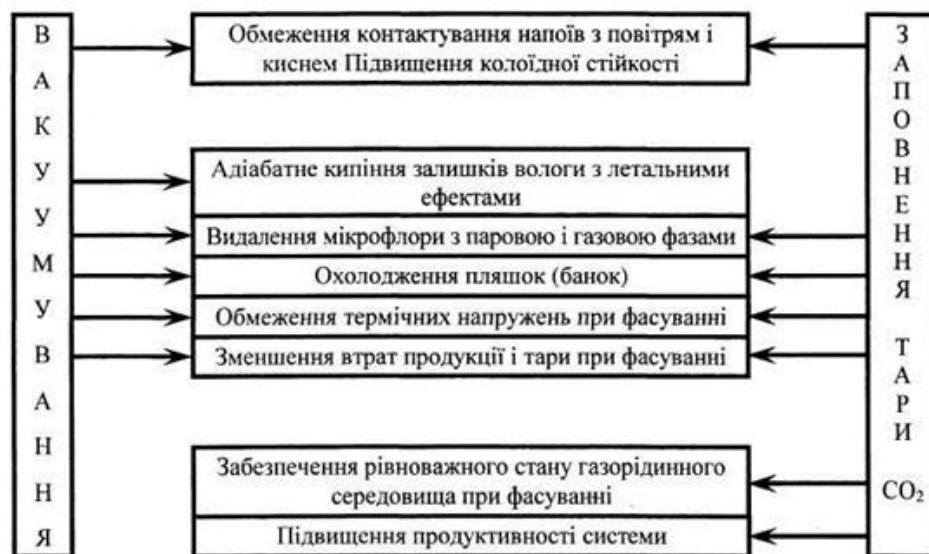


Рис. 1. Схема до визначення сукупності фізичних впливів на скляну тару в режимі передфасувальної обробки

Використання технологій фасування газонасичених напоїв на основі ПЕТ-тари має за підґрунтя переваги скоріше економічного плану. На рис. 2 зображено схему, в якій відображено недоліки і переваги цієї технології. При цьому відмітимо важливий недолік, пов'язаний з відносно високою вартістю преформ і тари, що видувається з них і те, що ці витрати цілком відносяться на споживача продукції.

Економічні проблеми, що супроводжують цю технологію, мають подвійний рівень. Один з них стосується необхідності використання консервантів, а інший – пов'язаний з необхідністю збирання, сортування і переробки використаної упаковки. Хоча в державах Європи мають місце зразки впроваджених і діючих систем утилізації відходів, для України вирішення цієї задачі на державному рівні залишається проблематичним.

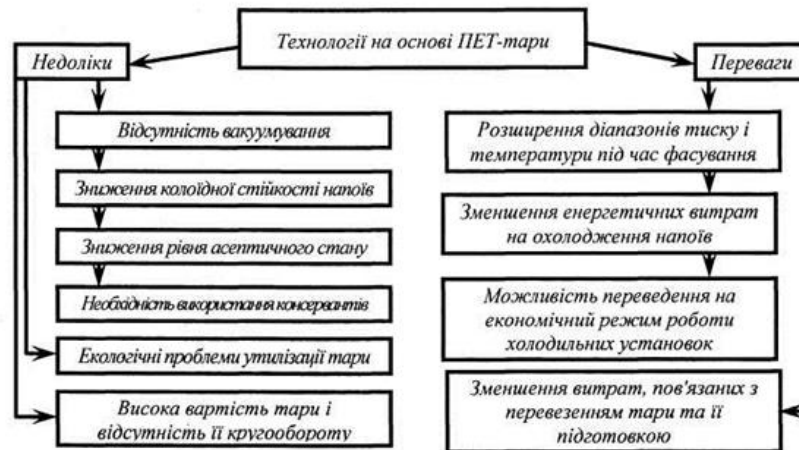


Рис. 2. Схема фізичних і економічних недоліків і переваг технологій фасування газованих напоїв на основі ПЕТ-тари

Висновки. Враховуючи важливість вибраної послідовності технологічних операцій узагальнено у формі висновків сукупність позитивних наслідків, які при цьому виникають, а саме для скляної тари:

- обмежується рівень контактування напоїв з повітрям і киснем завдяки першочерговому вакуумуванню пляшок (банок);
- перехід через температуру адіабатного кипіння залишкової вологості на внутрішній поверхні тари знижує вірогідність мікробіального забруднення, оскільки адіабатне кипіння її супроводжується видаленням мікробних структур разом з утвореною парою;
- адіабатне кипіння залишків вологості приводить до охолодження тари, зближуючи температури останньої з температурою фасованого продукту (0...4 °C). Наслідком такого зближення є обмеження термічних напружень при фасуванні і зменшення втрат тари і продукції при ізобаричному фасуванні;
- чергування операцій вакуумування і заповнення пляшок (банок) діоксидом вуглецю при тисках фасування (0,258...0,35 МПа) супроводжується зміною напрямків масоперенесення на поверхні мікробних клітин. Різке зниження тиску в тарі приводить до критичних режимів десатурації клітинного соку мікробних клітин, що залишаються на внутрішній поверхні і у газовій фазі, і летальних ефектів;
- фасування напоїв в газову фазу CO₂ при рівноважних тисках забезпечує утримання в напоях діоксиду вуглецю в розчиненому стані і розрахункові режими заповнення тари. З цієї точки зору важливо обмежувати температурні перепади напоїв і тари, оскільки невиконання цієї умови на початковій фазі фасування приводить до активної десорбції CO₂, утворення пінної фракції і недозаповнення тари.

Для технологій на основі ПЕТ-тари:

- досягаються можливості фасування газованих напоїв за збільшених тисків і температур, що обмежує енергетичні втрати на їх охолодження;
- обмежена маса тари;
- зменшення витрат на транспортні операції перевезення преформ і продукції;
- збільшення типорозмірів тари і у тому числі об'ємних виробів з гарантованим забезпеченням міцності виробів;
- недоліком є відсутність теплової обробки фасованої продукції.

Бібліографія

1. Пирог Т. П. Загальна мікробіологія. К.: НУХТ, 2010. 632 с.
2. Пирог Т. П., Ігнатова О. А. Загальна мікробіологія. К.: НУХТ, 2009. 336 с.
3. Бабарин В. П. Стерилизация консервов. Справочник. С.Пб.: ГИОРД, 2006. 312 с.
4. Ватренко О. В., Шендеровський А. Ю., Гладушняк О. К. Герметизація скляної тари. Упаковка. 2003. Вип. 25. С. 28–29.
5. Соколенко А. І., Мазаракі А. А., Піддубний В. А. та ін. Енергетичні трансформації і енергозбереження в харчових технологіях: монографія. Київ: Фенікс, 2012. 484 с.
6. Ребиндер П. А., Епифанов Г. И. Влияние поверхностно-активной среды на граничное течение и износ в кн. Развитие теории трения и изнашивания. М.: АН СССР, 1957, с.47-56.
7. Фрумкин А. Н. Потенциалы нулевого заряда. М.: Наука, 1982. 259 с.
8. Сухенко В. Ю. Науково-технічні основи м'ясопідприємствальних процесів переобки підприємств АПК. Дис. док.техн. наук: 05.18.12. К.: 2015. 584 с.
9. Мачихин Ю. А., Мачихин С. А.. Инженерная реология пищевых материалов. М: Легкая и пищевая пром.-сть, 1991. 216 с.
10. Нащокин В. В. Техническая термодинамика и теплопередача. М.: Высшая школа, 1980. 469 с.

References

1. Pyroh T. (2010). Zahalna mikrobiolohiia: Monografiia. [General Microbiology]. Kyiv: NUKhT, 632 p. [in Ukrainian].
2. Pyroh T., Ihnatova O. (2009). Zahalna mikrobiolohiia: Monografiia. [General Microbiology]. Kyiv: NUKhT, 336 p. [in Ukrainian].
3. Babaryn V. (2006). Sterylizatsiya konserviv: Monografiia. [Sterilization of canned foods]. HYORD, 312 p. [in Russian].
4. Vatrenko O., Shenderovskiy A., Hladushniak O. (2003). Hermetyzatsiia sklianoi tary. The sealing of glass containers. Upakovka. Packaging. №25. P. 28–29. [in Ukrainian].
5. Sokolenko A., Mazaraki A., Piddubnyi V. (2012). Enerhetychni transformatsii i enerhozberezhennia v kharchovykh tekhnolohiiakh: Monografiia. [Energy Transformations and Energy Saving in Food Technologies]. Kyiv: Feniks, 484 p. [in Ukrainian].
6. Rebynder P., Epyfanov H. (1957). Vlyianye poverkhosno-aktyvnoi sredy na hranychnoe techenye y znos v kn.. Razvytye teoryy treniya y yznashyvanyia. Influence of surface-active medium on the boundary current and wear in the book. Development of the theory of friction and wear. Academy of Sciences of the USSR. p.47-56.
7. Frumkin A. (1982). Potentsyal nulevoho zariada. Zero-charge potentials. Frumkin. p. 259.
8. Sukhenko V. (2015). Naukovo-tekhnichni osnovy miasopodribniuvalnykh protsesiv pereobky pidpriemstv APK. Scientific and technical bases of meat-processing processes of processing of agricultural enterprises. Kyiv: 584. p. [in Ukrainian].
9. Machykhyn Yu., Machykhyn S. (1991). Ynzhenernaia reolohiia pyshchevykh materyalov. Engineering rheology of food materials. Lehkaia y pyshchevaia prom. Light and food production. p. 216.
10. Nashchokyn V. (1980). Tekhnicheskaiia termodynamika y teploperedacha. Technical thermodynamics and heat transfer. Nashchokyn. Higher School. p. 469.