

УДК 664:67.02

ОСНОВНІ ЗАСАДИ СУЧАСНОГО БІОЛОГІЧНОГО ПАКУВАННЯ МОЛОЧНИХ ПРОДУКТІВ

*Копилова К.В., д.с.-г.н., с.н.с, заст. директора
з зовнішніх зв'язків та інформаційного забезпечення
Інститут продовольчих ресурсів НААН, м. Київ, Україна
ORCID ID: 0000-0001-6796-390X*

*Вербицький С.Б., к.т.н., заст.
зав. відділу інформаційного забезпечення, стандартизації та метрології
Інститут продовольчих ресурсів НААН, м. Київ, Україна
ORCID ID: 0000-0002-4211-3789*

*Козаченко О.Б., гол. фахівець
відділу інформаційного забезпечення, стандартизації та метрології
Інститут продовольчих ресурсів НААН, м. Київ, Україна
ORCID ID: 0000-0002-2189-9583*

*Вербова О.В., н.с.
відділу інформаційного забезпечення, стандартизації та метрології
ORCID ID: 0000-0001-5772-7938
Інститут продовольчих ресурсів НААН, м. Київ, Україна*

<https://doi.org/10.31073/foodresources2019-13-07>

Предмет дослідження – процеси пакування молока та молочних продуктів із залученням біорозкладних пакувальних матеріалів, зокрема біопластиків, особливості бар'єрних та інших технологічних властивостей біорозкладних пакувальних матеріалів і виготовленої з них тари для реалізації процесів пакування різних видів молочної продукції. **Мета дослідження** полягає у доведенні можливості та доцільності використання біорозкладних пакувальних матеріалів, зокрема біопластиків, для пакування різних видів молочних продуктів. **Методи.** Під час досліджень використовували системний підхід до досліджень фактологічних матеріалів, зокрема наукової та науково-практичної літератури, нормативно-правових актів, нормативних документів тощо; абстрактно-логічний підхід щодо узагальнення результатів дослідження та формулювання висновків. **Результати дослідження.** Серед пакувальних матеріалів, використовуваних у молочній промисловості, до біорозкладних належать паперові матеріали на основі целюлози, пергамен і матеріали на біологічній основі. Всі ці матеріали повинні захищати молочний продукт від впливу навколишнього середовища і забезпечувати збереження якості під час транспортування та зберігання. Критичними аспектами є механічні та бар'єрні властивості щодо кисню, вуглекислого газу, води, світла та запахів. Належні механічні властивості характерні для полілактиду (ПЛА) та крохмалю-полікапролактону (ПКЛ). Аналіз науково-технічної інформації доводить можливість та доцільність використання біорозкладних матеріалів, зокрема біопластиків як інноваційних пакувальних матеріалів для використання у молочній промисловості. Зазначені матеріали, насамперед ПЛА, суттєвим чином не відрізняються, за механічними та іншими технологічними властивостями, від традиційних пластиків з вуглеводневої сировини. **Сфера застосування результатів дослідження.** Результати проведених дослідів використовуватимуться з метою вдосконалення технологій виробництва різних видів молочної продукції, підвищення її харчової безпечності та якості, а також зменшення антропогенного навантаження на довкілля.

Ключові слова: біорозкладні матеріали, біополімери, молочні продукти, пакування, полілактиди, полімери на основі крохмалю, бар'єрні властивості.

PRINCIPAL BASICS OF ADVANCED BIOPACKAGING OF DAIRY PRODUCTS

Kopylova Kateryna, D-r of Sciences, Agriculture

Deputy Director on External communications and informational support

Institute of Food Resources of NAAS, Kyiv, Ukraine

ORCID ID: 0000-0001-6796-390X

Verbytskyi Serhii, PhD

dep. head of Department of Informational Support, Standardization and Metrology

Institute of Food Resources of NAAS, Kyiv, Ukraine

ORCID ID: 0000-0002-4211-3789

Kozachenko Olga, Main Specialist

Department of Informational Support, Standardization and Metrology

Institute of Food Resources of NAAS, Kyiv, Ukraine

ORCID ID: 0000-0002-2189-9583

Verbova Oksana, researcher

Department of Informational Support, Standardization and Metrology

Institute of Food Resources of NAAS, Kyiv, Ukraine

ORCID ID: 0000-0001-5772-7938

<https://doi.org/10.31073/foodresources2019-13-07>

The subject of research are packaging processes for milk and dairy products involving biodegradable packaging materials, in particular bioplastics, especially the barrier and other technological properties of biodegradable packaging materials and containers made from them for the implementation of packaging processes for various types of dairy products. **The purpose of the study** consists in proving the possibility and expediency of using biodegradable packaging materials, in particular bioplastics, for packaging various types of dairy products. **Methods.** During the research, a systematic approach was used to research factual materials, in particular scientific and scientific-practical literature, regulatory legal acts, regulatory documents and the like; abstract-logical approach to the synthesis of research results and the formulation of conclusions. **The results of the study.** Among the packaging materials used in the dairy industry, biodegradable materials include paper materials based on cellulose for liquid and dry dairy products, parchment wrappers for butter, curd products, etc. biodegradable plastics, used for packaging almost all types of dairy products, bio-based materials derived from renewable resources that can be used for dairy products with a limited shelf life. Biologically based materials must protect the dairy product from environmental influences and ensure the safety of quality during transportation and storage. The critical aspects are the mechanical and barrier properties of oxygen, carbon dioxide, water, light and odors. In addition, when choosing packaging materials for dairy products, safety aspects (migration, microbial growth), stability (heat resistance and chemical), technological requirements (suitability for welding and forming), convenience and compliance with marketing principles (communication, printing options) should be taken into account. The mechanical properties are crucial and must be adapted so that the dairy product is protected even during prolonged storage and transportation. The proper mechanical properties are characteristic of polylactide (PLA) in a semi-crystalline form, somewhat worse for polycaprolactone-starch (PCL). Although the use temperature for most dairy products is in the range of 0 ° C to 40 ° C. Hot-on-filling and sterilization can be used for liquid dairy products with a long shelf life. PLA containers remain stable only at 55 ° C, and materials based on starch-PCL mixtures occurred between 60 and 90 ° C. The expressive vapor

barrier properties are crucial when packing dairy products, such as butter and cheese, where the key parameter is to cause the running to lose moisture and dry out the surface. In general, the packaging of products with a short shelf life is less critical, since the temperature is low and the shelf life is less than 10 days. Dairy products are often acidic, salty, or high in fat; it is important to evaluate chemical resistance, as is acceptable for PLA. Microorganisms can use packaging materials based on biological sources as energy sources. Films with PLA prevent the formation of molds, but packaging materials based on starch-PCL contribute to the growth of molds that can affect food products - which means it is advisable to include antimicrobial compounds in the material. Migration, the transfer of substances from packaging to basic products according to the standards should not exceed 10 mg / dm². In the sense of migration, the categories of lactides, food and hydrolyzed starch, are safe. During biodegradation, enzymes hydrolytically decompose polymers. PLA are hydrolyzed without any help from hydrolytic enzymes in the presence of moisture. So, the analysis of scientific and technical information proves the possibility and expediency of using biodegradable materials, in particular bioplastics as innovative packaging materials for use in the dairy industry. These materials, primarily PLA, do not significantly differ, in mechanical and other technological properties, from traditional plastics made of hydrocarbon raw materials. **Scope of research results.** The results of the experiments will be used to improve the technologies of production of different types of dairy products, improve their food safety and quality, as well as reduce the anthropogenic load on the environment by ensuring the effective biodegradability of the packaging materials used and their packaging.

Keywords: biodegradable materials, biopolymers, dairy products, packaging, polylactide, starch-based polymers, barrier properties.

Постановка проблеми. Молоко та молочні продукти є щонайважливішим джерелом необхідних людському організмові поживних речовин, тому важливим завданням працівників молочної промисловості та фахівців галузевої науки є обґрунтоване, з урахуванням економічних і біологічних засад, задоволення потреб вітчизняних споживачів у смачних, поживних і корисних для здоров'я молочних продуктах, підвищення експортного потенціалу України тощо. Важливою, у цьому сенсі, є така ланка технологічних процесів виробництва харчових продуктів, як їх пакування, що гарантує безпечність та якість продукції впродовж терміну зберігання, визначеного шляхом наукових досліджень та запровадженого відповідними нормативними документами.

Положеннями ст.1 Закону України «Про основні принципи та вимоги до безпечності та якості харчових продуктів», чинну редакцію якого запроваджено згідно з [1], визначено, що пакування (перерахування 57) – це поміщення одного або кількох первинно запакованих харчових продуктів в іншу упаковку (контейнер), а первинне пакування (перерахування 64) - пакування харчових продуктів у будь-яку обгортку або упаковку (контейнер), що безпосередньо контактує з харчовим продуктом. Згідно зі ст. 50 зазначеного Закону України, оператори ринку під час здійснення пакування харчових продуктів, включаючи первинне пакування, зобов'язані забезпечити дотримання таких вимог:

1) матеріали, які використовуються для пакування, включаючи первинне пакування, не повинні бути джерелом забруднення;

2) матеріали для первинного пакування зберігаються у спосіб, який унеможливило їх забруднення;

3) пакування, включаючи первинне пакування, здійснюється у спосіб, що унеможливило забруднення продуктів та цілісність упаковки.

Актуальною тенденцією є значне збільшення долі харчової, у тому числі молочної продукції, яку виробляють у споживчій тарі, а ринок вимагає збільшення пропозиції малогазових та малогабаритних пакувань, що, водночас, спричиняє значне зростання

навантаження на довкілля, оскільки переважна частина пакувальних матеріалів (полімерні плівки, полімерна тара для рідких продуктів, скляна тара та ін.), фактично, не зазнають біорозкладення за природних умов. Незважаючи на наявність досліджень сучасних екологічних пакувальних матеріалів, до цього часу не вдалося розробити способи пакування із застосуванням екологічних матеріалів, які б знайшли застосування на вітчизняних харчових підприємствах – в основному, через неналежну стійкість і високу вартість впровадження відповідних технологій. Насамперед, зазначене стосується продукції тваринного походження, техніко-технологічні особливості якої визначають жорсткі вимоги до пакувань і пакувальних матеріалів [2].

Сьогодні існує досить багато можливостей для промислового виготовлення різноманітних біорозкладних матеріалів. Пропонують [3-5] відрізнати три групи біорозкладних матеріалів:

- рослинні полімери, використовувані самостійно або у суміші з біорозкладними синтетичними полімерами (рис. 1);

- мікробні полімери, отримувані шляхом ферментування сільськогосподарської сировини, використовуваної у якості субстрату. Серед цих полімерів також відрізняють полігідроксиалканоати або ПГА [6], найвідомішим представником яких є ПГБВ (полігідроксибутират співвалеріат);

- мономери або олігомери, полімеризовані шляхом звичайних хімічних процесів та отримані ферментуванням сільськогосподарської сировини, використовуваної у якості субстрату. Серед матеріалів цієї категорії найвідомішим є зображений на рисунку 2 полілактид (ПЛА).

У класифікації, запропонованій автором [6], до трьох перелічених вище класів додано також четвертий:

- продукти, отримані шляхом синтезу з нафтохімічної сировини. Це декілька полімерів або підгруп: полікапролактони (ПКЛ); полієфіраміди (ПЕА); аліфатичний співполієфір, такий як полібутилен сукцинат адіпат (ПБСА); ароматичний співполієфір, такий як полібутилен адіпат співтерефталат (ПБАТ).



**Рис. 1. Біопластик
з кукурудзяного крохмалю**



Рис. 2. Полілактид (ПЛА)

Біорозкладні полімери ПКЛ і ПЛА є найбільш розповсюдженими на ринку, поступаючись тільки похідним крохмалю [7]. Ієрархію біорозкладних полімерів, а також використовувану для їх виготовлення сировину, представлено на рис. 3.

Біорозкладні матеріали, використовувані для пакування харчових продуктів, виготовляють з білків – як рослинних (сої, кукурудзи, пшениці, гороху та ін.), так і тваринних (казеїн, колаген, сироватка, кератин, желатин та ін.) [8, 9].

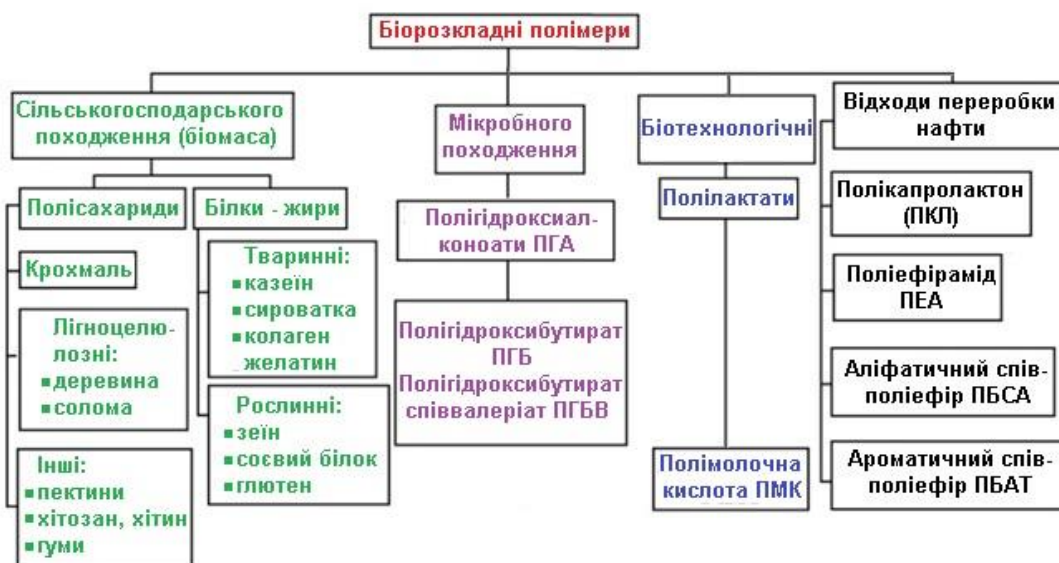


Рис. 3. Ієрархія біорозкладних полімерів

Допрацьовано з джерел [3, 6, 7]

Покриття виступають як бар'єри щодо втрати води і обміну газів при контролі перенесення вологи, кисню, ліпідів і компонентів аромату (рис. 4) з ефектом, аналогічним ефекту, що сприяє збереженню зазначених властивостей у контрольованих умовах або в модифікованій атмосфері [10, 11].

Важливо належним чином забезпечити відповідність використовуваних на практиці методів пакування молочних продуктів та застосовуваних з цією метою пакувальних матеріалів сучасним екологічним вимогам і розроблення ефективних у технологічному сенсі, ресурсоощадних і щадних щодо довкілля методів пакування типових молочних продуктів. Зазначене не є можливим без ефективного поєднання критеріїв технологічності та екологічності пакування молока і молочних продуктів з інноваційним характером розвитку молочної промисловості на сучасному етапі, який характеризує інтенсивне застосування нових технологій виробництва харчових продуктів, нових пакувальних матеріалів та відповідних технологій, а також зростання вимогливості споживачів до зазначених продуктів, включно з їх пакуванням. Методи та матеріали, застосовувані для пакування основних видів молочних продуктів, шляхи підвищення екологічності застосовуваних пакувань, їхньої зручності для споживачів тощо повинні оцінюватися, виходячи з таких критеріїв, як ресурсоощадність (у тому числі енергоощадність застосовуваних технологій) і вплив на економічні показники виробництва взагалі. Переліченим вимогам вповні відповідають біорозкладні пакування, малогазові та малогабаритні пакування, пакування-покриття біологічного походження, а також інші сучасні способи пакування молочної продукції. Застосування екологічних покриттів дозволить підвищити загальний технічний рівень молочної промисловості шляхом зменшення енерговитратності та матеріаловитратності застосовуваних методів пакування, використання з цією метою нових матеріалів, у тому числі біорозкладних, що сприятиме зменшенню навантаження на довкілля. Усунення екологічних ризиків, спричинених необмеженим використанням синтетичних пакувальних плівок та інших пакувальних матеріалів і/або тари, зменшення загального навантаження на довкілля є нагальним техніко-економічним завданням, виконання якого сприятиме прогресу молочної промисловості України.

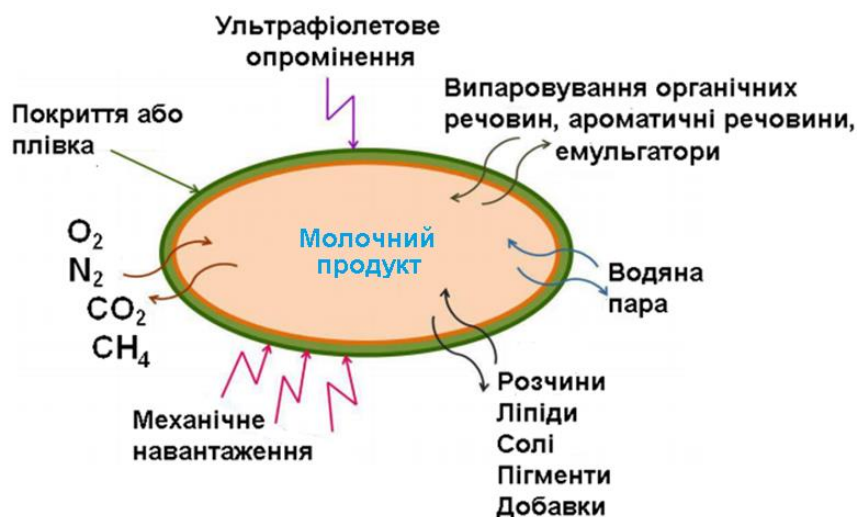


Рис. 4. Чинники, щодо яких біорозкладні плівки, використовувані для пакування харчових продуктів, повинні мати бар'єрні властивості [3, 6, 7]

Фахівцям відоме притаманне проблемі сучасного масового пакування харчових, у тому числі молочних, продуктів дуалістичне протиріччя, яке полягає у тому, що і засади харчової безпечності, і сучасні вимоги ресурсозбереження щодо подовження дозволеного терміну зберігання харчової продукції вимагають виконання пакувань зі стійких у хімічному та біохімічному сенсі, а також міцних у механічному сенсі матеріалів. Проте матеріали із зазначеними характеристиками надзвичайно важко піддаються розкладенню у природних умовах, що може тривати від кількох років до багатьох століть. Розуміння актуальності розв'язання цього питання спонукає до пошуку матеріалів, які б ефективно розкладалися у природному середовищі після користування, та належного нормативного оформлення використання пакувань молочних продуктів, що їх виготовляють із зазначених матеріалів [2].

Матеріали та методи. Предметом цього матеріалу є оцінювання екологічної та техніко-технологічної доцільності застосування біопластмас для пакування молока та молочних продуктів. Під час досліджень використовували системний підхід до досліджень фактологічних матеріалів, зокрема наукової та науково-практичної літератури, нормативно-правових актів, нормативних документів тощо; абстрактно-логічний підхід щодо узагальнення результатів дослідження та формулювання висновків.

Результати і обговорення. Молочні продукти пакують, використовуючи:

- паперові матеріали на основі целюлози для рідких і сухих молочних продуктів, пергаментні обгортки для масла, сиркових виробів та ін.;
- полімерні матеріали (пакети, коробки, стаканчики тощо) для молока, рідких молочних продуктів, йогуртів, сметани, стерилізованих продуктів та ін.;
- скляну тару (пляшки, банки тощо) для молока, рідких молочних продуктів, молочних консервів та ін.;
- алюмінієву кашировану або ламіновану фольгу для масла, сиркових виробів, плавлених сирів та ін.;
- металеві банки для згущеного молока, сухого молока, консервованих сирів та ін.;
- пластмаси, включаючи біорозкладні пластмаси, які використовуються для упаковки практично будь-якої категорії молочних продуктів;
- матеріали на біологічній основі, отримані з поновлюваних ресурсів, які можуть використовуватися для молочних продуктів з обмеженим терміном придатності.

Біологічні матеріали – це матеріали, переважно одержувані з джерел, що поновлюються щороку. Ці матеріали можуть бути компостованими, що, саме по собі, не є

ключовим моментом, оскільки загальне управління відходами компостованих матеріалів не є досконалим [12].

Матеріали на біологічній основі повинні захищати молочний продукт від впливу навколишнього середовища і забезпечувати збереження якості під час транспортування та зберігання. Критичними аспектами є механічні та бар'єрні властивості щодо кисню, вуглекислого газу, води, світла та запахів. Крім того, при виборі пакувальних матеріалів для молочних продуктів слід враховувати аспекти безпеки (міграція, зростання мікробів), стійкість (термостійкість і хімічна стійкість), технологічні вимоги (придатність до зварювання і формування), зручність і вимоги до маркетингу (комунікація, варіанти друку) [13-16].

Механічні властивості мають вирішальне значення і повинні бути адаптовані таким чином, щоб молочний продукт був захищений навіть при тривалому зберіганні і транспортуванні. Полімери можуть бути в деякій мірі адаптовані для відповідності певним механічним властивостям, наприклад, шляхом вибору сировини або змішування з іншими полімерами, або наповнювачами, або шляхом додавання волокон, шляхом зшивання, пластифікації. Може бути отримана позитивна кореляція між кількістю пластифікатора в полімері і границею міцності на розрив. Крім того, орієнтація полімеру під час обробки може поліпшити механічну міцність і термостабільність полімеру ПЛА [13, 17-20]. Належні механічні властивості характерні для ПЛА у напівкристалічній формі, а не в аморфній. Оскільки кристалічність може бути визначена енантімерними формами ПЛА, їх механічні властивості контролюються співвідношенням між полі-L-молочною кислотою (ПЛМК) і полі-D-молочною кислотою. Існують різні параметри обробки, які можна варіювати для отримання певних механічних властивостей біополімерів, які імітують властивості звичайних полімерів на масляній основі, як жорстких (поліетилентерефталат, ПЕТ) і гнучкі матеріали (наприклад поліетилен, ПЕ) [13, 17, 18]. Механічні властивості полігідроксібутірата (ПГБ) нагадують властивості ізотактичного поліпропілену (ПП) [17], а ПЛА відрізняється механічними властивостями, подібними звичайним пакувальним матеріалам, таким як ПЕ, ПП та ПЕТ [21, 22].

Порівняльні випробування показали, що міцність на розтягнення, відносно подовження і міцність на розрив плівок ПЛА та крохмалю-ПКЛ були нижче, ніж у плівок поліетилену низької щільності (ПЕНЩ) і поліетилену високої щільності (ПЕВЩ) [23, 24], стиск споживчої тари на основі крохмалю, ПЛА та ПГБ був у тому ж діапазоні, що й для тари з ПП, полістиролу (ПС) та поліетилену [24, 25].

Натуральний крохмаль не відповідає вимогам щодо пакування харчових продуктів, оскільки його механічна міцність і стабільність є занадто низькими [26]. Такі результати були також повідомлені для сумішей ПЕНЩ-крохмаль, де негативний вплив на механічні властивості коливався зі збільшенням вмісту крохмалю [27, 28]. Дослідження показали, що полімери ПЛА чутливі до вологи і тепла, що призводить до втрати механічних властивостей. Плівки ПЛА втрачають механічні властивості скоріше при зберіганні за високих температур і вологості, ніж при зберіганні за протилежних умов [29, 30]. Втім, інше дослідження показало, що ПЛА був механічно стабільним при пакуванні харчових продуктів з вмістом вологи від сухого до вологого і при температурі зберігання від охолодженої (5 °C) до температури навколишнього середовища (25 °C) [31].

Температура використання для більшості молочних продуктів знаходиться в межах від 0 °C до 40 °C. Однак гаряче наповнення і стерилізація можуть використовуватися для рідких молочних продуктів з тривалим терміном зберігання. Крім того, при обробці пакувальних матеріалів (формування, герметизація) вони піддаються впливу високих температур. Отже, пакувальні матеріали повинні протистояти деформації при високих температурах протягом певного часу залежності від упакуваних продуктів.

Очікується, що область термічного застосування біологічних пакувальних матеріалів буде відносно обмеженою, оскільки стабільність зменшується з ростом температури, як це спостерігалось для ПЛА [13, 18], особливо під впливом високої вологості [32]. Тара з ПЛА першого покоління залишається стабільною тільки до температури 55 °С, проте є відомості щодо орієнтованої плівки з ПЛА (ОПЛА) з температурою використання до 150 °С [33-35].

Бар'єрні властивості щодо водяної пари залежать від типу продукту. Наприклад, виразні бар'єрні властивості щодо водяної пари мають вирішальне значення при упаковці молочних продуктів, таких як масло і сир, де ключовим параметром є запобігання втрати вологи і висихання поверхні. З іншого боку, упаковка продуктів з коротким терміном зберігання менш критична, тому що температура низька, а термін придатності менше 10 діб. Таким чином, тонкий шар поліетилену є достатнім бар'єром для вологи в картонних пакуваннях для молока.

Бар'єрні властивості щодо газів також залежать від характеру продукту. Наприклад, високі бар'єрні властивості необхідні для пакування продуктів в модифікованих середовищах (нарізані сири і сухе молоко), натомість менш щільний газовий бар'єр є достатнім для пакування продуктів з коротким терміном придатності (питне молоко і йогурти) [13].

Є численні відомості щодо бар'єрних властивостей матеріалів на біологічній основі [9, 20, 24, 27, 33-49]. Однак порівняння різних матеріалів є справою складною, чи навіть неможливою, через використання різного обладнання для обробки, змін параметрів сировини і різних умов вимірювання. Рішення залежить від результатів досліджень терміну придатності продукту і використовуваного пакувального матеріалу. При цьому важливо враховувати розміри упаковки і уникати великих площ поверхні щодо загального обсягу упаковки. Причина цього полягає в тому, що полімери на біологічній основі часто є гідрофільними і, отже, можуть не функціонувати належним чином, якщо потрібні виразні бар'єрні властивості щодо водяної пари. Однак при порівнянні швидкостей проникнення водяної пари (ШПВП) різних пакувальних біоматеріалів з матеріалами на основі мінеральних олій стає очевидним, що дійсно можливо виробляти біоматеріали з прийнятною ШПВП, особливо для короткотермінового зберігання молочних продуктів. Наразі науково-дослідні та дослідно-конструкторські роботи спрямовані на поліпшення пароізоляційного бар'єру для матеріалів на біологічній основі, і майбутні матеріали цілком можуть мати властивості бар'єру для водяної пари, аналогічні звичайним матеріалам [13].

Бар'єрні властивості щодо парів води для матеріалів на біологічній основі (крохмалю, білка та хітозану), гірше, ніж для звичайних пакувальних матеріалів для харчових продуктів [17, 40-42]. ШПВП плівок і тари на основі крохмалю й олії порівнювалися з цим показником для плівок ПЕНЦ і ПЕВЦ, а також ПП. Тара з ПП та ПС мала однакову товщину. Результати показали, що ШПВП плівок на основі крохмалю була в 4-6 разів більшою, ніж у звичайних плівок. Крім того, тара на основі крохмалю мала ШПВП в 100-300 разів більше, ніж виготовлена з ПП та ПС, і в 5-9 разів більше ніж тара з ПС [24]. Однак розвиток технологій, зокрема комбінування різних біополімерів, може привести до отримання матеріалів на основі крохмалю, придатних для короткочасного зберігання молочних продуктів. У [43] зазначено помітне поліпшення бар'єру водяної пари плівок крохмалю шляхом додавання хітозану. Слід зауважити, що критеріями оцінювання ефективності бар'єрних властивостей щодо водяної пари повинні бути термін придатності і якість окремих продуктів, а не порівняння з властивостями, у деяких випадках більш прийнятними, ніж у звичайних матеріалів.

ПЛА забезпечує кращий захист від водяної пари, ніж матеріали на основі крохмалю. У [24] зазначається, що ШПВП плівок ПЛА була лише в 4 рази більше, ніж у звичайних плівок (полівініліденхлорид і ПЕНЦ), в 2 рази більше, ніж для тари з ПС, і в 40-60 разів більше, ніж тари з ПП та ПС. ПЛА є помірно полярним, і, отже, очікується, що волога

вплине на його бар'єрні властивості щодо водяної пари. Тим не менш, не було відзначено впливу на проникність ПЛА різної відносної вологості всередині і зовні [9]. ПГА мають низькі значення ШПВП, що подібні до характерних для ПЕНЩ [16]; це робить матеріал перспективним, наприклад, в якості бар'єру для вологи в молочних коробках або обгортках для масла.

Швидкості пропускання кисню (ШПК) більшості біоматеріалів відповідають зазначеному показникові широкого спектра традиційних матеріалів на основі мінеральних олій. Високим є показник ШПК для ПЛА [23]. У [38] повідомляється, що ШПК для ОПЛА в 10 разів нижче, ніж у орієнтованого полістиролу (ОПС), але приблизно в 6 разів вище, ніж у ПЕТ. Пакувальні плівки товщиною 20 мкм на основі ПЛА, суміші пшеничного крохмалю і ПКЛ, а також суміші кукурудзяного крохмалю і ПКЛ мали ШПК, яка була значно нижче, ніж у плівок ПЕНЩ та ПЕВЩ [24]. ШПК споживчої тари на основі ПЛА та ПГБ також були нижче, ніж у ПП, ПС і ПЕ [24]. Можна поліпшити бар'єрні властивості ПЛА та ПГБ, комбінуючи їх з шаром хітозану, білка або плівкою з модифікованого крохмалю, які володіють високими бар'єрними властивостями щодо кисню [17, 35]. Ці матеріали можуть стати доступнішою альтернативою наразі використовуваним газобар'єрним матеріалам, етиленвініловому спирту (ЕВС) та поліаміду.

Селективність (рівень проникності) матеріалів на біологічній основі відносно інших газів знаходиться в діапазоні, який характерний для звичайних пакувальних матеріалів, які застосовуються у харчовій промисловості.

Зазвичай, полімери на основі мінеральних олій мають співвідношення діоксид вуглецю: кисень від 4:1 до 6:1 [16]. Коефіцієнти проникності двох специфічних плівок PLA становили 7:1 [24], що відповідає діапазону звичайних пластиків. У літературі повідомлялося про співвідношення 15:1 для пшеничних глютенів плівок [36]. Збільшення співвідношення при більш високій відносній вологості означає, що плівки поступово стають більш проникними для вуглекислого газу порівняно з киснем [33]. Це може бути бажаною властивістю для продуктів, що генерують велику кількість діоксиду вуглецю під час зберігання, наприклад ементальські сири.

Значне збільшення ШПК з ростом вмісту вологи спостерігається для таких матеріалів, як ЕВС і хітозан [44, 45]. Бар'єрні властивості ПЛА та ПГА не залежать в значній мірі від вологості [16, 38]. Повідомляється, що ШПК дещо зменшується при збільшенні відносної вологості. Однак це явище спостерігалось лише при 40°C, тоді як при 5°C і 23°C не спостерігалось значного ефекту [46]. Відповідно, вологість не впливає на ШПК при холодильному зберіганні молочних продуктів. Отже, ПЛА та ПКЛ можуть захищати чутливий до вологи газовий бар'єр, який забезпечується хітозаном, полісахаридом або білком [47, 48]. Крім того, розробки дозволили поліпшити водонепроникні і газобар'єрні властивості матеріалів на біологічній основі, в основному, шляхом плазмового осадження склоподібних покриттів з оксиду кремнію або шляхом нанесення нанокомпозитів з природних полімерів і модифікованих глин [49-51].

Бар'єрні властивості щодо запахів є важливою характеристикою, особливо для таких продуктів, як масло і молоко, які можуть набувати смак, наприклад, цитрусових. Крім того, погані бар'єрні властивості щодо запахів можуть спричинити до втрати аромату у зрілих сирів, що призводить до погіршення якості. На жаль, дані про проникність аромату практично відсутні. Виявлено [52], що ПЛА є ефективним бар'єром для етилацетату і D-лимонену, і, таким чином, очікується, що він стане хорошим бар'єром для запахів. Судячи з літератури, бар'єрні властивості щодо запахів не є специфічною проблемою для матеріалів на основі біологічних речовин. Світлозахисні властивості важливі для запобігання фотоокисленню білків, ліпідів і поживних речовин. Проте, ці властивості можуть бути змінені відповідно до вимог щодо молочних продуктів, використовуючи біорозкладні барвники.

Вплив на пакувальні матеріали олій, а також кислот може знизити ефективність полімеру. Оскільки багато молочних продуктів є кислими, солоними та/або з високим вмістом жиру, важливо оцінити хімічну стійкість матеріалів. Порівняння [38] ОПЛА з ПЕТ і ОПС показало, що вплив кислот (рН від 6 до 2) і рослинних олій призводив тільки до мінімального погіршення міцності, натомість ОПЛА з додаванням 40% вторинної сировини, фактично, показало поліпшення. В іншому дослідженні ШПК тари ПЛА нічого не змінилося через 4 місяці впливу рапсової олії – це стосується і механічних властивостей [53].

Мікроорганізми можуть використовувати пакувальні матеріали на основі біологічних джерел в якості джерел енергії. Таким чином, є потенційний ризик зростання небажаної плісняви і бактерій на пакуванні, і якщо пакування буде розкладатися під час зберігання харчових продуктів, може статися зовнішня мікробна міграція, що призведе до забруднення харчової продукції. Є лише кілька повідомлень про збільшення чисельності мікроорганізмів на пакувальних матеріалах на біооснові. Дослідження показують, що ПЛА та ПГБ перешкоджають появі пліснявих грибів [39, 54], натомість пакувальні матеріали на основі крохмалю-ПКЛ сприяють росту пліснявих грибів, якими можуть бути вражені харчові продукти. Тому автори запропонували модифікацію, тобто включення антимікробних сполук в пакувальні матеріали на основі крохмалю.

У термінології пакування харчових продуктів термін «міграція» використовують для опису переносу речовин з упаковки в продукти харчування, що є важливим аспектом, який слід враховувати при використанні пакувальних матеріалів для харчових продуктів. Згідно з нормами Європейського Союзу загальна міграція не повинна перевищувати межу 10 мг / дм². Мігранти з біопакувальних матеріалів можуть включати, наприклад, молочну кислоту, лінійний і циклічний димер лактиду, різні малі олігомери ПЛА [55], харчовий і гідролізований крохмаль. Ці мігранти можуть природним чином бути присутні в харчових продуктах і, отже, можуть вважатися безпечними для цілей упаковки харчових продуктів. В Європі такі речовини, як лактид, харчовий та гідролізований крохмаль, а також ПГБ згадуються без будь-яких особливих обмежень в списку мономерів «Директиви щодо пластиків» – Директиви Комісії 2002/72 / ЄС [56].

Дослідження показали, що загальна міграція з різних полімерів ПЛА у воду, оцтову кислоту, ізооктан, оливкову олію і твердий стимулятор – модифікований феніленоксид – значно нижче межі 10 мг / дм² [39, 55, 57]. Отже, ПЛА зазвичай визнається безпечним за своїм прямим призначенням в якості полімеру для виготовлення виробів, які використовуються для утримання, або в якості пакувального матеріалу для харчових продуктів [55].

Вимоги до пакувальних матеріалів на біологічній основі повинні включати повне компостування після використання [58]. Це включає в себе так званий процес біодеградації, при якому ферменти з мікроорганізмів гідролітично розкладають полімери. Полімери ПЛА гідролізуються без будь-якої допомоги від гідролітичних ферментів у присутності вологи [23]. Крім вологості (активність води), для процесу біодеградації є важливими такі параметри, як рН, доступні поживні речовини, кисень, час зберігання і температура. Таким чином, важливо контролювати ці параметри протягом терміну придатності продукту, щоб захистити пакувальний матеріал від розкладання і, отже, упаковані молочні продукти. Що стосується стійкості пакувальних матеріалів до ультрафіолетового випромінювання, дослідження показало, що результуюче зниження фізичної цілісності і руйнування полімеру були набагато менше характерними для ПЛА, ніж для ПЕ [59].

Бразильські дизайнери Д. Саїто, М. Кондо, А. Мізутані та М. Маскареньяш знайшли цікаве рішення, завдяки якому вдається зменшити негативну рису найбільш розповсюджених біопластиків з крохмалю – їхню неналежну міцність. Зазначеними вище авторами запропоновано вкладати контейнер для молока, виготовлений з біопластику на

основі крохмалю, до жорсткої коробки зі звичайного картону (рис. 5). З молоком контактує безпечний біопластик, а жорсткість забезпечує зовнішня картонна структура [60].



Рис. 5. Інноваційне біорозкладне пакування для молока та рідких молочних продуктів [60]

Висновки. Виконаний аналіз наукової та технічної інформації підтверджує можливість та доцільність використання біорозкладних матеріалів, зокрема біопластиків як інноваційних пакувальних матеріалів для використання у молочній промисловості. Зазначені матеріали, насамперед ПЛА, суттєвим чином не відрізняються, за механічними та іншими технологічними властивостями, від традиційних пластиків з вуглеводневої сировини.

Бібліографія

1. Закон України «Про внесення змін до деяких законодавчих актів України щодо харчових продуктів» № 1602-VII від 22.07.2014 р. (2014). Відомості Верховної Ради, 41-42, 20-24.
2. Вербицький, С. Б., Копилова, К. В., Козаченко, О. Б., Вербова, О. В., Кос, Т. С. (2019). Екологічна упаковка для харчових продуктів (від теорії до практики). Упаковка, 4 (131), 30-34.
3. Копилова, К. В., Вербицький, С. Б., Кос, Т. С., Вербова, О.В., Козаченко, О. Б. (2018). Оцінювання можливості та доцільності використання екологічних пластмас для пакування харчових продуктів. Збірник наукових праць за матеріалами XI Міжнародної науково-практичної конференції «Проблеми й перспективи розвитку академічної та університетської науки», 20-21 грудня 2018 р., м. Полтава: ПолтНТУ, 140-145.
4. Vilpoux O., Averous L. (2004). Starch-based plastics In: Technology, use and potentialities of Latin American starchy tubers, 521-553.
5. Guilbert, S. (2000). Potential of the protein based biomaterials for the food industry. The Food Biopack Conference, Copenhagen (Denmark), 27-29 Aug, KVL.
6. Averous, L. (2002). Etude de système polymers multiphasés: approche des relations matériaux-procédés-propriétés. Dans: Habilitation à diriger des recherches, Université de Reims Champagne-Ardenne, 46.
7. Weber, C. J. (2000). Biobased packaging materials for the food industry: status and perspectives, a European concerted action, KVL.
8. Bunea, M. (2017). Studiul materialelor plastice biodegradabile pentru ambalarea produselor alimentare. Conferința științifică internațională „Perspectivele și Problemele Integrării în Spațiul European al Cercetării și Educației», Universitatea de Stat „B.P. Hasdeu» din Cahul, 7 iunie, I, 317-321.

9. de Moraes Crizel, T, Haas Costa, T. M., de Oliveira Rios, A., Hickmann Flores, S. (2016). Valorization of food-grade industrial waste in the obtaining active biodegradable films for packaging, *Industrial Crops and Products*, 87, 218-228.
10. Santiago Santiago, M. (2015). Elaboración y caracterización de películas biodegradables obtenidas con almidón nanoestructurado. Universidad Veracruzana. Xalapa de Enríquez, Veracruz, México, 119.
11. Debeaufort, F. Voilley, A. (1995). Effect of surfactants and drying rate on barrier properties of emulsified edible films. *International Journal of Food Science & Technology*, 30(2), 183-190.
12. Копилова, К. В., Вербицький, С.Б., Козаченко, О.Б., Вербова, О. В., Кос, Т. С. (2019). 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., Київ, НУХТ, 150-152.
13. Jakobsen, M., Holm, V., Mortensen, G. (2008). Biobased packaging of dairy products. In «Environmentally compatible food packaging» (Chiellini E. ed.). Elsevier.
14. Marca Alderete, N. Y. (2015). Envases y embalajes para la industria láctea.
15. Haugaard, V. K., Udsen, A.-M., Mortensen, G., Høgh, L., Petersen, K., Monahan, F. (2001). Potential food applications of biobased materials. An EU-Concerted Action Project. *Starch/Starke*, 53, 189-200.
16. Robertson, G. L. (2006). Edible and biobased food packaging materials. In *Food Packaging: Principles and Practice*. Taylor & Francis. New York. Chapter 3.
17. Van Tuil, R., Fowler, P., Lawther, M., Weber, C. J. (2000). Properties of biobased materials. In: Weber C J (Ed.). *Biobased Packaging Materials for the Food Industry. Status and Perspectives*. KVL Department of Dairy and Food Science, Frederiksberg, 13-41.
18. Södergård, A., Stolt M. (2002). Properties of lactic acid based polymers and their correlation with composition. *Prog Polym Sci.*, 27, 1123-1163.
19. Parris, N., Coffin, D. R., Joubran, R. F., Pessen, H. (1995). Composition factors affecting the water vapour permeability and tensile properties of hydrophilic films. *J Agric Food Chem*, 43, 1432-1435.
20. Sinclair, R. G. (1996) The case for polylactic acid as a commodity packaging plastic. *JMS - Pure Appl Client*, A33 (5). 585-597.
21. Kharas, H., Sanchez-Riera, F., Severson, D. K. (1994). 'Polymers of lactic acid. In Mobley D P (Ed.). *Plastics from Microbes. Microbial Synthesis of Polymers and Polymer Precursors*. Carl Hanser Verlag. Munich. Chapter 4., 93-137.
22. Auras, R., Harte, B., Selke, S., Hernanbez, R. (2003). Mechanical, physical, and barrier properties of poly(lactide) films, *J Plastic Film Sheeting*, 19, 123-135.
23. Ikada, Y., Tsuji, H. (2000). Biodegradable polyesters for medical and ecological applications, *Macromol Rapid Commun*. 21.117-132.
24. Petersen, K., Nielsen, P. V., Olsen, M. B. (2001). Physical and mechanical properties of biobased materials. *Starch/Starke*, 53, 356-361.
25. Krochta, J. M., De Mulder-Johnston, C. (1996). Biodegradable polymers from agricultural products. In Fuller G, McKeon T A and Bills D D (Eds), *Agricultural Materials as Renewable Resources*. ACS Symposium Series. American Chemical Society. Washington DC, 121-140.
26. Ahvenainen, R., Myllarinen, P., Poutanen, K. (1997). Prospects of using edible and biodegradable protective films for foods. *The European Food and Drink Review*, Summer, 73-80.
27. Psomiadou, E., Arvanitoyannis, I., Billaderis, C. G., Ogawa, H., Kawasaki, N. (1997), Biodegradable films made from low density polyethylene (LDPE). wheat starch and soluble starch for food packaging applications: Part 2, *Carbohydr Polym*, 33. 227-242.

28. Arvanitoyannis, I., Billaderis, C. G., Ogawa, H., Kawasaki, N. (1998). Biodegradable films made from low-density polyethylene (LDPE). rice starch and potato starch for food packaging applications: Part 1, *Carbohydr Polym*, 36,89-104.
29. Ho, K.-L. G., Pometto III, A. L., Hinz, P. N. (1999), Effects of temperature and relative humidity on polylactic acid plastic degradation, *J Environ Polym Degrad.* 7 (2), 83-92.
30. Ho, K.-L. G., Pometto III, A. L., Hinz P. N., Gadea-Rivas A., Briceno, J. A., Rojas A. (1999). Field exposure study of polylactic acid (PLA) plastic films in the banana fields of Costa Rica. *J Environ Polym Degrad.* 7 (4), 167-172.
31. Holm, V. K., Ndoni, S., Risbo, J. (2006). The stability of poly(lactic acid) packaging films as influenced by humidity and temperature. *J Food Sci*, 71 (2), E40-E44.
32. Visakh, P.M. Polyhydroxyalkanoates (PHAs), their Blends, Composites and Nanocomposites: State of the Art, New Challenges and Opportunities, Polyhydroxyalkanoates (PHAs) based Blends, Composites and Nanocomposites, 2014.
33. Gontard, N., Thibault, R., Cuq, B., Guilbert, S. (1996). Influence of relative humidity and film composition on oxygen and carbon dioxide permeabilities of edible films. *J Agric Food Chem*, 44,1064-1069.
34. Arvanitoyannis, I., Psomiadou, E., Billaderis, C. G., Ogawa H., Kawasaki, N., Nakayama, A. O. (1997). Biodegradable films made from low density polyethylene (LDPE). ethylene acrylic acid (EAA), polycaprolactone (PCL) and wheat starch for food packaging applications: Part 3'. *Starch/Starke*, 49 (7/8), 306-322.
35. Kittur, F., Kumar, K. R., Tharanthan, N. (1998). Functional packaging properties of chitosan films. *Z Lebensm Unters Forsch, A*. 206., 4-47.
36. Barron, C., Varoquaux, P., Guilbert, S., Gontard, N., Gouble, B. (2001). Modified atmosphere packaging of cultivated mushroom (*Agaricus bisporus* L.) with hydrophilic films. *J Food Sci*, 66 (8), 251-255.
37. Lehermeier, H. J., Dorgan, J. R., Way, J. D. (2001), Gas permeation properties of poly(lactic acid). *J Membr Sci*, 190 (2), 243-251.
38. Auras, R. A., Singh, S. P., Singh, J. J. (2005). Evaluation of oriented poly(lactide) polymers vs. existing PET and oriented PS for fresh food service containers. *Pack Technol Sci*, 18, 207-216.
39. Plackett, D. V., Holm, V. K., Johansen, P., Ndoni, S., Nielsen, P. V., Sipilainen-Malm, T., Södergård, A., Vertichel, S. (2006). Characterization of i.-polylactide and l.-polylactide-polycaprolactone co-polymer films for use in cheese-packaging applications, *Pack Technol Sci*, 19, 1-24.
40. Petersen, K., Nielsen, P. V., Bertelsen, G., Lawther, M., Olsen, M. B. Mortensen, G. (1999). Potential of biobased materials for food packaging. *Trends Food Sci Technol*, 10, 52-68.
41. Guilbert, S. (2000). Edible films and coatings and biodegradable packaging. *Bull Int Dairy Fed.* 346,10-16.
42. Kantola, M., Helen, H. (2001). Quality changes in organic tomatoes packaged in biodegradable plastic films, *J Food Qual.*, 24, 167-176.
43. Garcia, M. A., Pinotti, A., Zaritzky, N. E. (2006), Physicochemical, water vapour barrier and mechanical properties of corn starch and chitosan composite films. *Starch/Starke*, 58, 453-463.
44. Despond, S., Espuche, E., Domard, A. (2001), Water sorption and permeation in chitosan films: relation between gas permeability and relative humidity. *J Polym Sci*, 39, 3114-3127.
45. Muramatsu, M., Okura, M., Kuboyama, K., Ougizava, T., Yamamoto, T., Nishihara, Y., Saito, Y., Ito, K., Hirata, K., Kobayashi, Y. (2003). Oxygen permeability and free volume hole size in ethylene-vinyl alcohol copolymer films: temperature and humidity dependence. *Radial Phys Chem*, 68, 561-564.

46. Auras, R., Harte, B., & Selke, S. (2004). Effect of water on the oxygen barrier properties of poly (ethylene terephthalate) and polylactide films. *Journal of Applied Polymer Science*, 92(3), 1790-1803..
47. Martin, O., Schwach, E., Averous, L., Couturier, Y. (2001). Properties of biodegradable multilayer films based on plasticized wheat starch. *Starch/Starke*, 53, 372-380.
48. Fang, J. M., Fowler, P.A., Escrig, C., Gonzalez, R. Costa, J. A., Chamudis, I. (2005). Development of biodegradable laminate films derived from naturally occurring carbohydrate polymers. *Carbohydr Polym.*, 60, 39-42.
49. Fischer, S., Vlieger, de J., Kock, T., Gilbertis, J., Fischer, H., Batenburg, L. (2000). Green composites – the materials of the future – a combination of natural polymers and inorganic particles. In: Weber C J (Ed.), *Conference Proceedings, The Food Biopack Conference*. Copenhagen, 27-29 August, p. 109.
50. Johansson, K. S. (2000). Improved barrier properties of renewable and biodegradable polymers by means of plasma deposition of glass-like SiOx coatings. In: Weber C J (Ed.), *Conference Proceedings, The Food Biopack Conference*. Copenhagen. 27-29 August. 110.
51. Ray, S., Quek, S. Y., Easteal, A., Chen, X. D. (2006). The potential use of polymer-clay nanocomposites in food packaging. *Int J Food Eng*, 2 (4). article 5.1-11.
52. Auras, R., Harte, B., Selke, S. (2006). Sorption of ethyl acetate and D-limonene in poly(lactide) polymers. *J Sci Food Agric.*, 86, 648-656.
53. Marboe, T. (2006). Evaluation of polylactide vs. polyethylene terephthalate bottles for packaging of canola oil. Master Thesis. Department of Food Science. The Royal Veterinary and Agricultural University, Denmark.
54. Bergenholtz, K. P., Nielsen, P. V. (2002). New improved method for evaluation of growth by food related fungi on biologically derived materials. *J Food Sci.*, 67 (7), 2745-2749.
55. Conn, R. E., Kolstad, J. J., Borzelleca, J. F., Dixler, D. S., Filler Jr., R. J, Ladu, B. N., Pariza, M. W. (1995). Safety assessment of polylactide (PLA) for use as a food-contact polymer. *Food Chem Toxic.*, 33 (4), 273-283.
56. Commission Directive 2002/72/EC relating to plastics materials and articles intended to come into contact with foodstuffs as amended by 2004/19/EC.
57. Selin, J. F. (1997). Polylactides and their applications. In: *Technology Programme Report 13/97*. Technology Development Centre Tekes. Helsinki, pp. 111-127.
58. Kale, G, Auras, R., Singh, S. P. (2007). Comparison of the degradability of poly(lactide) packages in composting and ambient exposure condition'. *Pack Technol Sci.*, 20(1), 49-70.
59. Ho, K.-L. G., Pometto III, A. L. (1999). Effects of electron-beam irradiation and ultraviolet light (365 nm) on polylactic acid plastic films. *J Environ Polym Degrad*, 7 (2), 93-100.
60. Consonni E. (2016). Milk in cardboard packaging: is it possible? *Paper Industry World*, 12 October.

References

1. Закон України «Про внесення змін о деяких законодавчих актів України щодо харчових продуктів» [Law of Ukraine «On amending certain law documents of Ukraine on food products»] № 1602-VII of 22 July 2014. (2014). *Vidomosti Verkhovnoi Rady – Gerald of Verkhovna Rada*, 41-42, 20-24. [In Ukrainian].
2. Verbytskyi, S. B., Kopylova, K. V., Kozachnko, O. B., Verbova, O. V., Kos, T. S. (2019). Ekolohichna upakovka kharchovykh produktiv (vid teorii do praktyky) [Ecological packaging of food products (from theory to practice)]. *Upakovka [Packaging]*, 4 (131), 30-34. [In Ukrainian].
3. Kopylova, K. V., Verbytskyi, S. B., Kos, T. S., Verbova, O. V., Kozachenko, O. B. (2018). Otsiniuvannia mozhlyvosti ta dotsilnosti vykorystannia ekolohichnykh plastmas dlia

pakuvannia kharchovykh produktiv [Evaluating possibility and expediency of bioplastics to be used for packaging foods]. Zbirnyk naukovykh prats za materialamy 11th Mizhnarodnoi naukovo-practychnoi konferentsii «Problemy ta perspektyvy rozvytku akademichnoi ta universytetskoï nauky» 20-21 December 2018, Poltava: PolNTU, 140-145.

4. Vilpoux O., Averous L. (2004). Starch-based plastics In: Technology, use and potentialities of Latin American starchy tubers, 521-553.

5. Guilbert, S. (2000). Potential of the protein based biomaterials for the food industry. The Food Biopack Conference, Copenhagen (Denmark), 27-29 Aug, KVL.

6. Averous, L. (2002). Etude de système polymers multiphasés: approche des relations matériaux-procédés-propriétés. Dans: Habilitation à diriger des recherches, Université de Reims Champagne-Ardenne, 46.

7. Weber, C. J. (2000). Biobased packaging materials for the food industry: status and perspectives, a European concerted action, KVL.

8. Bunea, M. (2017). Studiul materialelor plastice biodegradabile pentru ambalarea produselor alimentare. Conferința științifică internațională «Perspectivele și Problemele Integrării în Spațiul European al Cercetării și Educației», Universitatea de Stat «B.P. Hasdeu» din Cahul, 7 iunie, I, 317-321.

9. de Moraes Crizel, T, Haas Costa, T. M., de Oliveira Rios, A., Hickmann Flores, S. (2016). Valorization of food-grade industrial waste in the obtaining active biodegradable films for packaging, Industrial Crops and Products, 87, 218-228.

10. Santiago Santiago, M. (2015). Elaboración y caracterización de películas biodegradables obtenidas con almidón nanoestructurado. Universidad Veracruzana. – Xalapa de Enríquez, Veracruz, México, 119.

11. Debeaufort, F. Voilley, A. (1995). Effect of surfactants and drying rate on barrier properties of emulsified edible films. International Journal of Food Science & Technology, 30(2), 183-190.

12. Kopylova, K. V., Verbytskyi, S. B., Kozachenko, O. B., Verbova O. V., Kos, T. S. (2019). Innovatsiini biorozkladni materialy dlia pakuvannia produktsii molochnoi promyslovosti [Innovative biodegradable materials for packing products of dairy industry]. Materialy 8th Mizhnarodnoi spetsializovanoi naukovo-practychnoi konferentsii «Resurso- ta energooshchadni tekhnologii vyrobnytstva i pakuvannia kharchovoi produktsii – osnovni zasady ii konkurentozdatnosti», 12 September 2019, Kyiv, NUFT, 150-152.

13. Jakobsen, M., Holm, V., Mortensen, G. (2008). Biobased packaging of dairy products. In «Environmentally compatible food packaging» (Chiellini E. ed.). Elsevier.

14. Marca Alderete, N. Y. (2015). Envases y embalajes para la industria láctea.

15. Haugaard, V. K., Udsen, A.-M., Mortensen, G., Høgh, L., Petersen, K., Monahan, F. (2001). Potential food applications of biobased materials. An EU-Concerted Action Project. Starch/Starke, 53,189-200.

16. Robertson, G. L. (2006). Edible and biobased food packaging materials. In Food Packaging: Principles and Practice. Taylor & Francis. New York. Chapter 3.

17. Van Tuil, R., Fowler, P., Lawther, M., Weber, C. J. (2000). Properties of biobased materials. In: Weber C J (Ed.). Biobased Packaging Materials for the Food Industry. Status and Perspectives. KVL Department of Dairy and Food Science, Frederiksberg, 13-41.

18. Södergård, A., Stolt M. (2002). Properties of lactic acid based polymers and their correlation with composition. Prog Polym Sci., 27, 1123-1163.

19. Parris, N., Coffin, D. R., Joubran, R. F., Pessen, H. (1995). Composition factors affecting the water vapour permeability and tensile properties of hydrophilic films. J Agric Food Chem, 43,1432-1435.

20. Sinclair, R. G. (1996) The case for polylactic acid as a commodity packaging plastic. JMS - Pure Appl Client, A33 (5). 585-597.

21. Kharas, H., Sanchez-Riera, F., Severson, D. K. (1994). ,Polymers of lactic acid. In Mobley D P (Ed.). *Plastics from Microbes. Microbial Synthesis of Polymers and Polymer Precursors*. Carl Hanser Verlag. Munich. Chapter 4., 93-137.
22. Auras, R., Harte, B., Selke, S., Hernanbez, R. (2003). Mechanical, physical, and barrier properties of poly(lactide) films, *J Plastic Film Sheeting*, 19, 123-135.
23. Ikada, Y., Tsuji, H. (2000). Biodegradable polyesters for medical and ecological applications, *Macromol Rapid Commun*. 21.117-132.
24. Petersen, K., Nielsen, P. V., Olsen, M. B. (2001). Physical and mechanical properties of biobased materials. *Starch/Starke*, 53, 356-361.
25. Krochta, J. M., De Mulder-Johnston, C. (1996). Biodegradable polymers from agricultural products. In Fuller G, McKeonT A and Bills D D (Eds), *Agricultural Materials as Renewable Resources*. ACS Symposium Series. American Chemical Society. Washington DC, 121-140.
26. Ahvenainen, R., Myllarinen, P., Poutanen, K. (1997). Prospects of using edible and biodegradable protective films for foods. *The European Food and Drink Review*, Summer, 73-80.
27. Psomiadou, E., Arvanitoyannis, I., Billaderis, C. G., Ogawa, H., Kawasaki, N. (1997), Biodegradable films made from low density polyethylene (LDPE). wheat starch and soluble starch for food packaging applications: Part 2, *Carbohydr Polym*, 33. 227-242.
28. Arvanitoyannis, I., Billaderis, C. G., Ogawa, H., Kawasaki, N. (1998). Biodegradable films made from low-density polyethylene (LDPE). rice starch and potato starch for food packaging applications: Part 1, *Carbohydr Polym*, 36,89-104.
29. Ho, K.-L. G., Pometto III, A. L., Hinz, P. N. (1999), Effects of temperature and relative humidity on polylactic acid plastic degradation, *J Environ Polym Degrad*. 7 (2), 83-92.
30. Ho, K.-L. G., Pometto III, A. L., Hinz P. N., Gadea-Rivas A., Briceno, J. A., Rojas A. (1999). Field exposure study of polylactic acid (PLA) plastic films in the banana fields of Costa Rica. *J Environ Polym Degrad*. 7 (4), 167-172.
31. Holm, V. K., Ndoni, S., Risbo, J. (2006). The stability of poly(lactic acid) packaging films as influenced by humidity and temperature. *J Food Sci*, 71 (2), E40-E44.
32. Visakh, P.M. Polyhydroxyalkanoates (PHAs), their Blends, Composites and Nanocomposites: State of the Art, New Challenges and Opportunities, *Polyhydroxyalkanoates (PHAs) based Blends, Composites and Nanocomposites*, 2014.
33. Gontard, N., Thibault, R., Cuq, B., Guilbert, S. (1996). Influence of relative humidity and film composition on oxygen and carbon dioxide permeabilities of edible films. *J Agric Food Chem*, 44.1064-1069.
34. Arvanitoyannis, I., Psomiadou, E., Billaderis, C. G., Ogawa H., Kawasaki, N., Nakayama, A. O. (1997). Biodegradable films made from low density polyethylene (LDPE). ethylene acrylic acid (EAA), polycaprolactone (PCL) and wheat starch for food packaging applications: Part 3'. *Starch/Starke*, 49 (7/8), 306-322.
35. Kittur, F., Kumar, K. R., Tharanthan, N. (1998). Functional packaging properties of chitosan films. *Z Lebensm Unters Forsch*, A. 206., 4-47.
36. Barron, C., Varoquaux, P., Guilbert, S., Gontard, N., Gouble, B. (2001). Modified atmosphere packaging of cultivated mushroom (*Agaricus bisporus* L.) with hydrophilic films. *J Food Sci*, 66 (8), 251-255.
37. Lehermeier, H. J., Dorgan, J. R., Way, J. D. (2001), Gas permeation properties of poly(lactic acid). *J Membr Sci*, 190 (2), 243-251.
38. Auras, R. A., Singh, S. P., Singh, J. J. (2005). Evaluation of oriented poly(lactide) polymers vs. existing PET and oriented PS for fresh food service containers. *Pack Technol Sci*, 18, 207-216.
39. Plackett, D. V., Holm, V. K., Johansen, P., Ndoni, S., Nielsen, P. V., Sipilainen-Malm, T., Södergård, A., Vertichel, S. (2006). Characterization of i.-polylactide and l-

polylactide-polycaprolactone co-polymer films for use in cheese-packaging applications, *Pack Technol Sci*, 19, 1-24.

40. Petersen, K., Nielsen, P. V., Bertelsen, G., Lawther, M., Olsen, M. B. Mortensen, G. (1999). Potential of biobased materials for food packaging. *Trends Food Sci Technol*, 10, 52-68.

41. Guilbert, S. (2000). Edible films and coatings and biodegradable packaging. *Bull Int Dairy Fed.* 346,10-16.

42. Kantola, M, Helen, H. (2001). Quality changes in organic tomatoes packaged in biodegradable plastic films, *J Food Qual.*, 24, 167-176.

43. Garcia, M. A., Pinotti, A., Zaritzky, N. E. (2006), Physicochemical, water vapour barrier and mechanical properties of corn starch and chitosan composite films. *Starch/Starke*, 58, 453-463.

44. Despond, S., Espuche, E, Domard, A. (2001), Water sorption and permeation in chitosan films: relation between gas permeability and relative humidity. *J Polym Sci*, 39, 3114-3127.

45. Muramatsu, M., Okura, M., Kuboyama, K., Ougizava, T., Yamamoto, T., Nishihara, Y., Saito, Y., Ito, K., Hirata, K., Kobayashi, Y. (2003). Oxygen permeability and free volume hole size in ethylene-vinyl alcohol copolymer films: temperature and humidity dependence. *Radial Phys Chem*, 68, 561-564.

46. Auras, R., Harte, B., & Selke, S. (2004). Effect of water on the oxygen barrier properties of poly (ethylene terephthalate) and polylactide films. *Journal of Applied Polymer Science*, 92(3), 1790-1803..

47. Martin, O., Schwach, E., Averous, L., Couturier, Y. (2001). Properties of biodegradable multilayer films based on plasticized wheat starch. *Starch/Starke*, 53, 372-380.

48. Fang, J. M., Fowler, P.A., Escrig, C., Gonzalez, R. Costa, J. A., Chamudis, I. (2005). Development of biodegradable laminate films derived from naturally occurring carbohydrate polymers. *Carbohydr Polym.*, 60, 39-42.

49. Fischer, S., Vlieger, de J., Kock, T., Gilbertis, J., Fischer, H., Batenburg, L. (2000). Green composites – the materials of the future – a combination of natural polymers and inorganic particles. In: Weber C J (Ed.), *Conference Proceedings, The Food Biopack Conference*. Copenhagen, 27-29 August, p. 109.

50. Johansson, K. S. (2000). Improved barrier properties of renewable and biodegradable polymers by means of plasma deposition of glass-like SiOx coatings. In: Weber C J (Ed.). *Conference Proceedings, The Food Biopack Conference*. Copenhagen. 27-29 August. 110.

51. Ray, S., Quek, S. Y., Easteal, A., Chen, X. D. (2006). The potential use of polymer-clay nanocomposites in food packaging. *Int J Food Eng*, 2 (4). article 5.1-11.

52. Auras, R., Harte, B., Selke, S. (2006). Sorption of ethyl acetate and D-limonene in poly(lactide) polymers. *J Sci Food Agric.*, 86, 648-656.

53. Marboe, T. (2006). Evaluation of polylactide vs. polyethylene terephthalate bottles for packaging of canola oil. Master Thesis. Department of Food Science. The Royal Veterinary and Agricultural University, Denmark.

54. Bergenholtz, K. P., Nielsen, P. V. (2002). New improved method for evaluation of growth by food related fungi on biologically derived materials. *J Food Sci.*, 67 (7), 2745-2749.

55. Conn, R. E., Kolstad, J. J., Borzelleca, J. F., Dixler, D. S., Filler Jr., R. J, Ladu, B. N., Pariza, M. W. (1995). Safety assessment of polylactide (PLA) for use as a food-contact polymer. *Food Chem Toxic.*, 33 (4), 273-283.

56. Commission Directive 2002/72/EC relating to plastics materials and articles intended to come into contact with foodstuffs as amended by 2004/19/EC.

57. Selin, J. F. (1997). Polylactides and their applications. In: *Technology Programme Report 13/97*. Technology Development Centre Tekes. Helsinki, pp. 111-127.

58. Kale, G, Auras, R., Singh, S. P. (2007). Comparison of the degradability of poly(lactide) packages in composting and ambient exposure condition'. Pack Technol Sci., 20(1), 49-70.
59. Ho, K.-L. G., Pometto III, A. L. (1999). Effects of electron-beam irradiation and ultraviolet light (365 nm) on polylactic acid plastic films. J Environ Polym Degrad, 7 (2), 93-100.
60. Consonni E. (2016). Milk in cardboard packaging: is it possible? Paper Industry World, 12 October.