

## Изменение съдържанието на въглероден диоксид в газирани напитки при съхранението им в PET бутилки

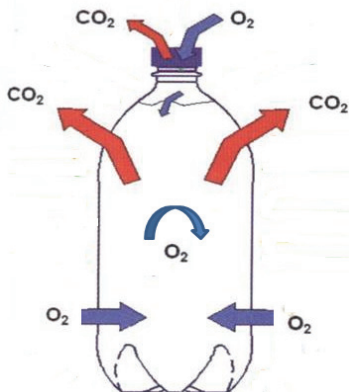
Чавдар Саздов, Йоана Ребенчук, Стефан Стефанов, Мария Кънева, Адриана Бирка

**Change the content in soft drinks carbon dioxide storage in PET bottles.** *The article discussed the problems during storage of carbonated soft drinks and beer. In modern production of food and drinks are increasingly requiring the use of plastics. Along with the conveniences and advantages they offer, there are many disadvantages. Namely, they lead to significantly increased risk of contamination of food and drink substances that migrate from packaging into them. Major problem is maintaining the quality of drinks, especially sodas. Consequently, the permeability of plastics carbon dioxide rapidly reduces its strength, leading to deterioration of carbonated beverages. For purposes of this work has traced the content of carbon dioxide in the storage of beverages. Studies were conducted for the same drink with two different bottles. And definitely change the torque required to apply for opening the package. The survey results allow to determine the dependencies of the changes of carbon dioxide and torque and to provide guidelines for improving the sealing system of PET bottles and properties of the material used.*

**Keywords:** packaging, PET bottles, carbon dioxide, permeability

### ВЪВЕДЕНИЕ

Качеството на бирата и газираните напитки до голяма степен зависят от количеството въглероден диоксид в тях. За различните видове първоначалното количество варира в широки граници, което е тяхна специфична особеност. Вследствие на съхранението на напитките в опаковките поради наличие на газопропускливост или недостатъчно добра херметичност в затварящата система



Фиг. 1. Пропускливост на опаковките от PET за газирани напитки

съдържанието на въглероден диоксид намалява (фиг. 1). Това води до изменение от първоначално установените за дадена напитка вкусови качества. Оказва се, че под определен минимум потребителят усеща намаленото съдържание на въглероден диоксид осезаемо като загуба на качество. В много случаи загубата дори само на 15% от съдържанието на въглероден диоксид води до загуба на качества. При обикновена еднослойна PET бутилка тази загуба е налична още на 6-7-ма седмица. Това означава, че за някои напитки максималния срок на годност при използване на еднослойни PET бутилки без добавки и покрития е обикновена структура, трябва да е около месец-месец и половина. За много продукти и производители това е недопустимо и изисква вземането на сериозни мерки. Решението на проблема е в използването на PET бутилки с покрития или използването на многослойни, в които да има слой от материал с по-високи бариерни качества

(Стефанов С. и Ч. Саздов, 2009).

Въглеродният диоксид придава на газираните безалкохолни напитки характерни свойства като пенливост, игривост, свежест, специфично усещане за вкус. Освен това той допринася за бързото оформяне на вкусовия комплекс и при употребяваните количества оказва частичен консервиращ ефект. Съдържанието му варира в различните видове напитки. За напитки тип „Кола“ и „Тоник“ е около  $6 - 8 \text{ g/dm}^3$  (3 - 4 обема газ, отчетени при  $0^\circ \text{C}$ ), а за плодовите, ароматизираните напитки и газирани води е в границите на  $3 - 5,5 \text{ g/dm}^3$  (1,5 - 2,8 обема газ, отчетени при  $0^\circ \text{C}$ )

°C). Наблюдава се тенденция към намаляването му в продукти с висока карбонизация, поради спукване на стъклени бутилки и феномена „ракета“ при PET бутилките (когато PET бутилки с газирани напитки паднат или се ударят достатъчно силно, на дъното се образува малка пукнатина и ако налягането е много голямо бутилката може да излети като ракета).

В напитките, въглеродният диоксид е под формата на газ, разтворен в течността, като въглена киселина или йони на въглената киселина. Тези форми се намират в динамично равновесие, което зависи от налягането, температурата и pH на средата.

Въглената киселина реагира с останалите компоненти на напитката и създава условия за по-бързо формиране на нейната органолептика /вкус, аромат, резливост, свежест/. Заедно с останалите киселини в напитките допринася за техния свеж и кисел вкус.

Пенливостта и игривостта на газираните напитки настъпва при изменение на динамичното равновесие между отделните форми на въглеродния диоксид, съдържащ се в тях. То може да се дължи на понижено налягане или повишена температура, разклащане или разбъркване на напитките, добавяне на малки частици от различни вещества като захар, сол и др.

При газирание на напитките повечето производители работят с  $\pm 0,25$  обема газ отклонение от зададената стойност. Поради загубите на въглероден диоксид в PET бутилките се допуска толеранс от 0,5 обема газ.

За PET бутилките с по-малки обеми е необходимо по-голямо количество разтворен газ, защото загубите са по-големи поради по-голямото съотношение между повърхност и обем. При бутилки от 2 литра за 12 седмици се наблюдава загуба на 15 % от газировката. Тези загуби се наблюдават след 9 седмици съхранение на бутилки от 0,5 литра и след 7 седмици за бутилки от 0,25 литра.

Проницаемостта на опаковъчните материали на основата на полимери е свързана с тяхната структура. Това е масообменен процес, който зависи от такива показатели, като разлика в наляганята вътре и вън от опаковката, температурата на средата, концентрацията на веществата, които мигрират през стените на опаковката и др.

Съществуват аналитично изведени модели за определяне на проницаемостта на опаковъчните материали по отношение на различни газове. В основата на тези модели стои вторият закон на Фик. С негова помощ могат да се определят някои основни параметри на процеса.

През последните години са разработени и много програмни продукти, които използвайки теорията и метода на крайните елементи позволяват бързо и лесно да се определят важни характеристики на процесите на проницаемост и миграция в областта на опаковъчните материали и опаковки (*Profaizer, 2005*).

### **Материали и методи**

Експерименталното определяне на пропускливостта на газове на дадена опаковка може да стане по няколко начина. Като комплексна оценка и даваща достатъчно надеждни резултати е изследване изменението на съдържанието на въглероден диоксид в опаковката през определен период от време. Това дава възможност да се включат в оценката не само пропускливостта на опаковъчния материал от който е изработена опаковката, в случая полиетилентерафталат, а и да се получи оценка за качествата на затварящата система и включвайки и тази на капачката.

За целите на изследването са използвани два вида бутилки от полиетилентерафталат. Разликата е в конфигурацията и използването като изходни материали преформи с различна маса-съответно 22g и 24 g.

За определяне съдържанието на CO<sub>2</sub> на продукта в PET бутилката е използван манометър *Wika* с обхват 0 ÷ 600 kPa и точност 10 kPa, електронен термометър *HACH* с обхват -20 ÷ 120°C и точност 0,1°C и стенд, на който изпитваната бутилка се завърта спрямо вертикалната си ос в продължение на 2 min.

Проследяването на съдържанието на въглероден диоксид в опаковките става с помощта на следната методика:

В установен режим на работа на бутилиращата линия – най-вече на машината за пълнене и машината за затваряне, се прави извадка от 30 бутилки с еднакви параметри и пълни с продукт с номинални показатели. Образците се кондиционират до температура 20°C ± 2°C. След това всеки един от тях последователно се поставя в апарата, като с помощта на специална глава се захваща и пробива в областта на капачката. Налягането в изпитваната бутилка се освобождава посредством трипътен кран, свързващ пробиващия елемент в главата, измервателния манометър и атмосферата. След освобождаване на налягането кранът се завърта в положение, свързващо образеца и измерващия манометър. След пускане на уреда в действие той работи в продължение на 2 min, които са достатъчни за да се установи налягането, създавано от въглеродния диоксид в бутилката. Отчетената стойност се записва. Изпитваната проба се отваря и се измерва температурата на напитката. Съдържанието на въглероден диоксид се определя по следната формула:

$$CO_2 = (AxBxC) + (((D - ExB)/(FxB - G))x(HxB))$$

където: CO<sub>2</sub> е обемното съдържание на въглероден диоксид; A = 2,607 x 10<sup>-4</sup>; B - измерената температура, °K; C - измереното налягане (kg/cm<sup>2</sup>) / 1,03321; H = C + 1; D = 1,898 x 10<sup>-2</sup>; G = 7,9567; E = 4,7591 x 10<sup>-5</sup>; F = 3,275 x 10<sup>-2</sup>.

На три от образците се провежда измерване, като определеното съдържание на CO<sub>2</sub> се записва. Образците се съхраняват при температура 20°C ± 2°C. На всеки пет дни по описания метод се определя съдържанието на CO<sub>2</sub> на три бутилки. Образците трябва да са достатъчни за определяне съдържанието на въглероден диоксид в бутилките с газирани напитки за срока на годност посочен от производителя. Резултатите се записват и се построява графика на измервания показател, в случая количество на CO<sub>2</sub> във функция от времето.

Определянето на въртящия момент, необходим за развиването на капачката и отварянето на PET бутилката става с помощта на Torquetest. За целта на настоящето изследване е използвана методика съгласно ASTM D2063-91 (*Screw closures*). Измерванията са направени с уред *Analogue Table Top Torque Testers The Model C510A*.

## РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ

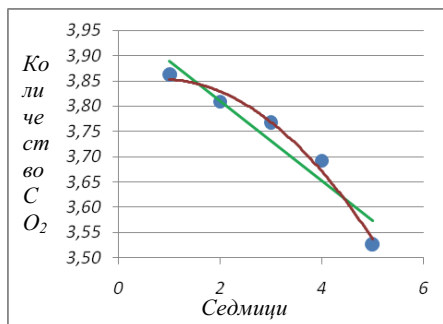
Резултатите от проведената експериментална работа за установяване зависимостите на изменението на количеството на въглероден диоксид в опаковките и на големината на въртящия момент, необходим за отварянето на капачките на бутилките с газирани напитки са представени графично на фиг.2 до фиг. 5. Изведените математически модели, изобразяващи протичащите процеси в опаковката за периода на съхранение са описани в табл.1 и табл.2.

Установено е, че тенденцията при изменението на съдържанието на CO<sub>2</sub> в напитките, както и изменението на големината на въртящия момент, който е необходим за отварянето на капачката на бутилката е към тяхното намаляване.

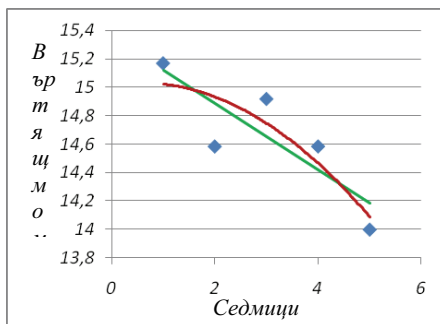
При обработването на експерименталните резултати от изследванията са използвани два вида модели-линеен от типа  $y = ax + c$  и сиот вида полином от втори ред  $y = ax^2 + bx + c$ .

На фиг. 2е показано изменението на количеството на CO<sub>2</sub> в процеса на съхранение на газирана напитка в бутилка от 0,5 литра. За производството на бутилката е използвана преформа с маса 24 грама. Изведените уравнения, показващи изменението във времето на газа в опаковката. С помощта на коефициента на детерминация R<sup>2</sup> е установена точността на апроксимиране на експериментално построената графика с права и с крива на полином от втора степен (табл.1).

### Преформа 24 грама

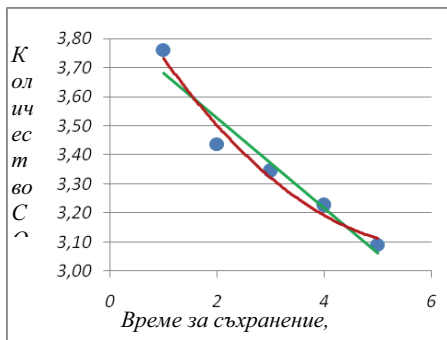


Фиг. 2. Изменение на съдържанието на CO<sub>2</sub>

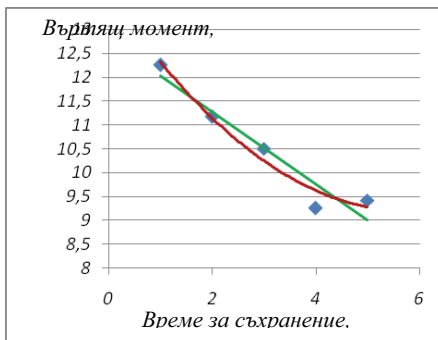


Фиг. 3. Изменение на втяжния момент

### Преформа 22 грама



Фиг. 4. Изменение на съдържанието на CO<sub>2</sub>



Фиг. 5. Изменение на втяжния момент

Графиките от фиг.2 и фиг.4 показват, че първоначално установеното в опаковките съдържание на въглероден диоксид намалява вследствие на пропускането на PET материала на газове (фиг. 1). Част от газовете (CO<sub>2</sub> и O<sub>2</sub>) преминават през капачката на опаковката, както и през нейното уплътнение. Това, както показват графиките от фиг. 3 и фиг. 5, частично се дължи на намаляване на силата на притискането на капачката с уплътнение или без такова (зависи от типа затваряща система-съществуват капачки, които са с оформена уплътнителна част конструктивно, без наличието на допълнително уплътнение) към челото на гърлото на бутилката.

Табл. 1. Зависимости на изменението на количеството CO<sub>2</sub> в бутилки от PET

Преформа	Вид на модела	Математически модел	Коефициент на детерминация R <sup>2</sup>
24g	От втора степен	$y = -0,0185x^2 + 0,0317x + 3,839$	R <sup>2</sup> = 0,9843
	От първа степен	$y = -0,079x + 3,9682$	R <sup>2</sup> = 0,9145
22g	От втора степен	$y = 0,0252x^2 - 0,3064x + 4,0133$	R <sup>2</sup> = 0,9719
	От първа степен	$y = -0,155x + 3,8367$	R <sup>2</sup> = 0,9371

Табл. 2. Зависимости на изменението на въртящия момент при отваряне на бутилки

Преформа	Вид на модела	Математически модел	Коефициент на детерминация R <sup>2</sup>
24g	От втора степен	$y = -0,0476x^2 + 0,0524x + 15,017$	R <sup>2</sup> = 0,7488
	От първа степен	$y = -0,7583x + 12,792$	R <sup>2</sup> = 0,7076
22g	От втора степен	$y = 0,1369x^2 - 1,5798x + 13,75$	R <sup>2</sup> = 0,9634
	От първа степен	$y = -0,7583x + 12,792$	R <sup>2</sup> = 0,9213

Графиките от фиг. 3 и фиг. 5 показват, че с увеличаване периода на съхранение на бутилираната газирана напитка, намалява необходимият за отварянето и въртящ момент. Това показва, че вследствие на релаксиране на материалите възвръщане към първоначалната си форма намалява стегнатостта на капачката във винтовата линия и оттам силата, с която тя или уплътнението и се притиска към ръба на гърлото на бутилката. Известно е, че пластмасите имат нисък коефициент на триене, което е една от причините да намалява триенето във винтовата линия на резбата (затварящата система е PCO 28) и оттам да се намалява и херметичността на пространството, затворено в бутилката от капачката. На практика това е един от пътищата за изпускане на въглеродния диоксид от опаковката (фиг. 1).

С достатъчно висока точност и за нуждите на практиката са изведени зависимости на изменението с времето на необходимия въртящ момент за отваряне на капачката на PET бутилката (табл. 2).

Изведените също така и уравненията, показващи изменението на съдържанието на въглероден диоксид в бутилки от PET с вместимост 0,5 литра, при които масата на преформата, използвана за издуване на бутилката е 22 грама.

Изведените уравнения позволяват с висока точност да се определи срока на съхранение на газирания напитка като се има в предвид намаляването на първоначално установеното количество на въглероден диоксид вследствие процесите на масопенос през използваната опаковка. Може да се направи съответното заключение на основата на тези математически модели за качеството на напитката във всеки един момент. В случай на използване като критерий за качество минимално съдържание на CO<sub>2</sub> може да се определи на практика крайният срок на нейното съхранение.

Получените резултати и изведените математически модели дават възможност да се определи пропускливостта на бутилката, като данните могат да се ползват за определяне допустимостта на дадена PET бутилка за пълнене със съответния продукт, изискващ определено съдържание на CO<sub>2</sub> (газировка) с цел постигане на оптимални характеристики при сензорните усещания.

Резултатите от работата показват, че с достатъчна достоверност могат да бъдат използвани както модели от втори ред за определяне изменението на количеството въглероден диоксид и големината на въртящия момент за отвиване на капачката, така и линейни модели. И в двата случая коефициентите на детерминация, използвани за анализ на силата на връзките в изучаваните параметри са достатъчно високи и показват възможността за прилагането на изведените модели в практиката.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведена е експериментална работа по установяване изменението в периода на съхранение на количеството CO<sub>2</sub> и необходимия за отварянето въртящ момент на капачките при газирани напитки, съхранявани в бутилки от полиетилентерефталат.

Установено е, че за периода на съхранение те намаляват. С достатъчно висока точност за практически цели могат да се използват линейни зависимости, при които коефициентите на детерминация са от висок порядък, като за някои от експериментите е над 0,9.

Опитните резултати показват, че намаляването на масата на бутилките не е довело до увеличаване на тяхната пропускливост, което означава запазване на качеството на крайния продукт при намаляване разходите за опаковки и снижаване на продуктите такси, заплащани за получаването след използване на продукта на отпадъци от опаковки.

### ЛИТЕРАТУРА

[1] Berliet C., Ducruet V., Brat P., Brillouet J-M., Reynes M., and Guichard E. Effects of PET packaging on the quality of an orange juicemade from concentrateInternational Conference Engineering and Food ICEF9 – 2003

[2] Lewis E.L.V., Duckett R.A., Ward I.M., Fairclough J.P.A. and Ryan A.J. The barrier properties of polyethylene terephthalate to mixtures of oxygen, carbon dioxide and nitrogen. *Polymer*, 44, 1631-1640 (2003)

[3] Lin J., Shenogin S. and Nazarenko S. The Effect of Crystallinity on Oxygen and Carbon Dioxide Gas Barrier Properties of PET. *Proceeding of the ANTEC Conference* (2001)

[4] McGonigle E.A., Liggit J.J., Pethrick R.A., Jenkins S.D., Daly J.H. and Hayward D. Permeability of N<sub>2</sub>, Ar, He, O<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> through biaxially oriented polyester films – dependence on free volume. *Polymer*, 42, 2413-2426 (2001)

[5] Profaizer M. Passive Barrier Assessment of PET Bottles through an FEM Simulation of Gas Permeability. Excerpt from the Proceedings of the COMSOL Multiphysics User's Conference 2005 Stockholm

[6] R. Y. F. Liu, Y. S. Hu, D. A. Schiraldi, A. Hiltner, E. Baer. Crystallinity and Oxygen Transport Properties of PET Bottle Walls. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 94, 671–677 (2004)

[7] R. Y. F. Liu, Y. S. Hu, M. R. Hibbs, D. M. Collard, D. A. Schiraldi, A. Hiltner, and E. Baer. Improving Oxygen Barrier Properties of Poly(ethylene Terephthalate) by Incorporating Isophthalate. I. Effect of Orientation *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 98, 1615–1628 (2005) © 2005 Wiley Periodicals, Inc.

[8] Стефанов С. и Ч. Саздов. Състояние и тенденции при производството на PET бутилки. ХВП. №6, 2009.

### За контакти:

Доц. д-р инж. Стефан Стефанов, Катедра "МАХВП", УХТ-Пловдив  
тел.: 359 32 603 814, E-mail: stvstefanov@yahoo.com

Докладът е рецензиран