

Дмитрий Михайлович Мяленко

Всероссийский научно-исследовательский институт молочной промышленности, заведующий сектором упаковки, кандидат технических наук, Россия, Москва

E-mail: d.myalenko@vnimi.org

Никита Сергеевич Головань

Всероссийский научно-исследовательский институт молочной промышленности, инженер, Россия, Москва

E-mail: n_golovan@vnimi.org

ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАФИОЛЕТОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА САНИТАРНО-ГИГИЕНИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ ПОЛИЭТИЛЕНОВОЙ ПЛЕНКИ, НАПОЛНЕННОЙ НЕОРГАНИЧЕСКИМИ КОМПОНЕНТАМИ, ДЛЯ МОЛОЧНОЙ ПРОДУКЦИИ

Цель исследования – получение новых экспериментальных данных о влиянии ультрафиолетового излучения на санитарно-гигиенические характеристики полимерных полиэтиленовых пленок, наполненных CaCO_3 , для молочной и пищевой продукции после воздействия на них ультрафиолетовым излучением. Задачи исследования: разработать экспериментальную макетную установку на основе источника УФ-излучения постоянного горения; провести исследования по влиянию ультрафиолетового излучения от ртутной бактерицидной лампы постоянного горения с длиной волны 247 нм на интенсивность миграции летучих органических соединений. Объектом исследования являлась пленка полиэтиленовая, наполненная карбонатом кальция (CaCO_3) в концентрации 50 и 70 %масс. Установлено, что при воздействии на нее УФ-излучения в различных модельных средах происходит селективная миграция летучих органических соединений в зависимости от используемой модельной среды. В вытяжке на основе лимонной кислоты при всех режимах облучения наблюдаются наибольшие значения миграции летучих органических соединений. Однако их содержание не превышает норм ДКМ, мг/дм^3 , и соответствует требованиям ТР ТС 005/2011. На интенсивность миграции летучих органических соединений не влияет расстояние от источника излучения до поверхности образца, составившего в настоящем исследовании от 1 до 10 см. УФ-облучение в определенных режимах оказывает влияние на санитарно-гигиенические показатели высоконаполненных полимерных пленочных материалов класса полиолефинов. При воздействии облучения поверхности полимерных материалов с содержанием CaCO_3 50,0 и 70,0 %масс. в течение 15 мин происходит увеличение концентрации некоторых веществ (метанола и ацетона) до 0,08–0,11 мг/дм^3 по сравнению с необлученными материалами. Это опосредованно может свидетельствовать об иницировании процесса деструкции материала, что позволит прогнозировать снижение экологической нагрузки и облегчить процесс переработки или утилизации на полигоне после окончания «жизненного» цикла упаковки.

Ключевые слова: полимерные пленки, ультрафиолетовое излучение, санитарно-гигиенические показатели, миграция летучих органических соединений.

Dmitry M. Myalenko

All-Russia Research Institute of Dairy Industry, head of packing sector, candidate of technical sciences, Russia, Moscow

E-mail: d.myalenko@vnimi.org

Nikita S. Golowan

All-Russia Research Institute of Dairy Industry, engineer, Russia, Moscow

E-mail: n_golovan@vnimi.org

THE INFLUENCE OF ULTRAVIOLET RADIATION ON SANITARY AND HYGIENE INDICATORS OF POLYETHYLENE FILM FOR DAIRY PRODUCTS FILLED WITH INORGANIC COMPONENTS

The research objective was receiving new experimental data about the influence of ultra-violet radiation on sanitary and hygienic characteristics of polymeric polyethylene films filled with CaCO_3 for dairy and food products after the impact on them ultra-violet radiation. The research problems were to develop experimental model installation on the basis of the source of UF-radiation of continuous burning; to conduct the researches on the influence of ultra-violet radiation from a mercury bactericidal lamp of continuous burning from a long wave of 247 nanometers on the intensity of migration of volatile organic compounds. The object of the research was the film polyethylene, filled with carbonate of calcium (CaCO_3) in the concentration 50 and 70 % mass. It was established that at the impact of UF-radiation on it in various model environments there was selective migration of volatile organic compounds depending on the used model environment. In the extract on the basis of lemon acid at all the modes of radiation the greatest values of migration of volatile organic compounds are observed. However, its contents does not exceed the norms of AMA, mg/dm^3 , and conforms to the requirements of TR TS 005/2011. The intensity of volatile organic compounds migration was not influenced by the distance from the radiation source to the surface of the sample which made in the real research from 1 to 10 cm. UF-radiation in certain modes had the impact on sanitary and hygienic indicators of high-filled polymeric film materials of the class of polyolefins. At the impact of radiation of the surface of polymeric materials with the contents CaCO_3 50.0 and 70.0 % mass within 15 minutes there was the increase in the concentration of some substances (methanol and acetone) to 0.08–0.11 mg/dm^3 in comparison with unirradiated materials. It can indirectly testify to the material destruction process initiation that will allow to predict the decrease in environmental pressure and to facilitate the process of the processing or utilization on the ground after the termination of "vital" cycle of packing.

Keywords: polymer films, ultraviolet radiation, sanitary and hygienic indicators, migration of volatile organic compounds).

Введение. Проблема защиты окружающей среды приобретает глобальный характер. Резкое увеличение отходов синтетических полимерных материалов, производимых практически во всех отраслях, выводит на первый план вопросы, касающиеся экологии. Химический состав и структура упаковочных материалов определяют не только безопасность их использования при контакте с продуктом, но и обеспечивают комплекс требуемых функциональных свойств, благодаря использованию различных модификаторов органической и неорганической природы, которые также позволяют улучшить переработку таких материалов на современном оборудовании [1–4]. Данная разработка в перспективе позволит обеспечить сохранность продукции на всем протяжении ее срока хранения, а после истечения – существенно снизит нагрузку на окружающую среду и экологию [4].

Наиболее перспективным и экономически целесообразным способом создания таких полимерных материалов является замена части синтетической основы неорганическими наполнителями в различных концентрациях (10,0–

70,0 % масс), направленная на получение материалов и изделий с регулируемым сроком службы, т. е. способных к деградации под воздействием различных факторов.

Нами проводятся исследования, связанные с определением санитарно-гигиенических характеристик полимерной полиэтиленовой пленки, наполненной неорганическими компонентами на основе CaCO_3 , после воздействия ультрафиолетового излучения при различных режимах.

Мел или карбонат кальция используется в малых и средних дисперсионных наполнителях, добавляется в полипропилен, который применяется для изготовления полимерной упаковки различного назначения [5, 6].

Благодаря своим свойствам наполненные мелом полимерные материалы обладают эстетической матовостью, практически не расслаиваются, имеют низкую твердость и легко перерабатываются совместно с полимерами класса полиолефинов. Кроме этого, такие материалы имеют предпосылки к ускоренному разрушению полимерной упаковки после завершения ее жизненного цикла [4, 5–7].

Перед отечественными и зарубежными учеными давно стоит одна из важнейших задач по разработке упаковочных материалов и технологических решений, направленных на создание синтетических полимеров, имеющих склонность к ускоренному «состариванию» или деградации [8–10]. При этом стоит отметить, что при выборе подходов к созданию таких материалов следует уделить особое внимание изучению свойств, сроков и условий хранения пищевой продукции для того, чтобы исключить возможность начала процесса деградации до момента окончания жизненного цикла упакованного продукта [11, 12]. В качестве одного из таких решений может быть использовано ультрафиолетовое излучение, которое (при определенных режимах облучения) оказывает существенное влияние на скорость фотодеструкции и разрушения материала [13–16].

Модифицирование наполненных полимерных изделий обычно осуществляется за счет получения композиции гранул полимера с высокой концентрацией наполнителя – «суперконцентрата».

При использовании технологии модифицирования с помощью концентратов увеличивается равномерность распределения наполнителя в полимерной матрице [17].

Санитарно-эпидемиологическая безопасность упаковочных материалов и потребительской полимерной упаковки, контактирующей с пищевыми продуктами, обеспечивается исследованиями при проведении ее санитарно-эпидемиологической экспертизы. Основа таких исследований – определение миграции веществ из упаковочного материала в стандартную среду, моделирующую тот или иной тип продукта. Затем идентифицируют мигрант, определяют его количество, при необходимости проводят токсикологические испытания. Миграция химических веществ из полимерных материалов определяется, главным образом, их свойствами и, в первую очередь, химической стойкостью, которая зависит от строения полимера, наличия двойных связей, функциональных групп (гидроксильных, карбоксильных, аминных, галогенных), концевых групп, «слабых» мест и т. д. Большое влияние на химическую стойкость материала оказывают также природа наполнителя, пластификатора и других добавок и их содер-

жание [18]. Для получения объективных данных по миграции летучих органических соединений из полимерной упаковки в упакованный молочный продукт необходимо также учитывать время контакта упаковки с продуктом и правильно подобранные модельные среды. В соответствии с требованиями технического регламента таможенного союза «О безопасности упаковки» для молочной продукции со сроком хранения более 3 сут время экспозиции должно составлять 10 сут, а в качестве модельных сред следует использовать: дистиллированную воду, 0,3 % раствор молочной кислоты и 3,0 % раствор молочной кислоты. Однако для других пищевых продуктов используют другие модельные среды. Учитывая, что в современные виды молочных продуктов добавляют плодово-ягодные компоненты (например, йогурты) и другие наполнители, представляло интерес расширить гамму используемых модельных сред для проведения исследований.

Цели исследования: получение новых экспериментальных данных о влиянии ультрафиолетового излучения на санитарно-гигиенические характеристики полимерных полиэтиленовых пленок, наполненных CaCO_3 , для молочной и пищевой продукции после воздействия на них ультрафиолетовым излучением.

Для реализации поставленной цели по изучению санитарно-гигиенических показателей были поставлены следующие задачи:

– разработать экспериментальную макетную установку на основе источника УФ-излучения постоянного горения;

– провести исследования по влиянию ультрафиолетового излучения от ртутной бактерицидной лампы постоянного горения с длиной волны 247 нм на интенсивность миграции летучих органических соединений. Излучение при определенных условиях может приводить к процессам окисления и деструкции, что в свою очередь инициирует миграционные процессы летучих органических соединений. Интенсивность данного процесса может свидетельствовать о протекающих процессах окисления материала и позволит прогнозировать динамику изменения скорости деструкции или «деградации» полимерных наполненных материалов.

Объекты и методы исследования. Объектами исследования являлись пленка полиэти-

леновая, наполненная карбонатом кальция (CaCO_3) в концентрации 50 и 70 %масс. Данные материалы в настоящее время нашли широкое применение в молочной и пищевой отрасли для производства упаковки различных форм-факторов.

Образцы исследованных пленок с различным содержанием CaCO_3 подвергали воздействию ультрафиолетового излучения от источника постоянного горения с длиной волны 247 нм. Для этого был сконструирован экспериментальный макетный стенд, представленный на рисунке 1.

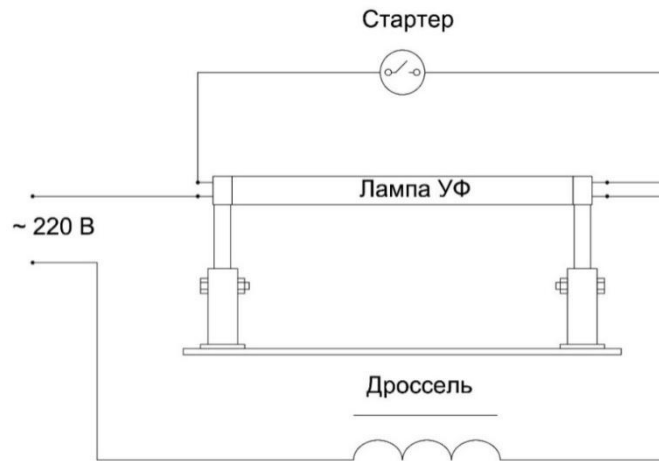


Рис. 1. Принципиальная схема экспериментальной макетной установки по облучению полимерных материалов

Экспериментальная установка состоит из блока питания и источника ультрафиолетового излучения. В качестве источника света нами была выбрана лампа TUV 15W/G 15 T8 LONG LIFE фирмы Philips. Установка оснащена пультом управления и возможностью регулирования расстояния между источником излучения и поверхностью облучаемого материала.

Для выявления миграции химических веществ из полимерного материала были проведены исследования вытяжек из наполненных полимерных пленок в различных модельных средах: дистиллированная вода; 0,3 % раствор молочной кислоты; 3,0 % раствор молочной кислоты; 5 % раствор поваренной соли; 2 % рас-

твор уксусной кислоты, содержащий 2 % поваренной соли; 2 % раствор лимонной кислоты. Исследования проводились на газовом хроматографе «Кристаллюкс 4000М» с капиллярными колонками ZB-WAX 60×0,53×1,0 и ZB-624 60×0,53×3,0. Перед испытаниями образцы наполненных пленок подвергались воздействию ультрафиолетового излучения. Выбор режимов облучения обусловлен ранее проводимыми работами ученых и специалистов ФГАНУ «ВНИМИ», занимающимися вопросами изучения бактерицидных свойств ультрафиолетового излучения, по отношению к различным микроорганизмам и представлен в таблице 1 [19–21].

Таблица 1

Режимы воздействия ультрафиолета на поверхность наполненных полиэтиленовых пленок

Номер режима	Варьируемый показатель	
	Расстояние от источника излучения до поверхности материала, мм	Длительность воздействия, мин
1	10	15
2	1	5

Результаты исследования и их обсуждение. Проведенное исследование показало, что УФ-воздействие на образцы полимерной пленки, наполненной CaCO_3 с концентрацией 70 и 50,0 % масс, в выбранных режимах не вызывает миграции вредных веществ в значениях, превышающих нормы предельно допустимых концентраций (ДКМ, мг/дм^3) во всех исследуемых модельных средах. В вытяжках из образцов по-

лимерных пленок в молочной кислоте обнаружены незначительные количества метанола и ацетальдегида ($0,05\text{--}0,06 \text{ мг/дм}^3$). В модельной среде на основе лимонной кислоты при всех режимах облучения наблюдаются наибольшие значения миграции летучих органических соединений. Хроматограммы проведенных исследований представлены на рисунке 2, 3. Результаты отражены в таблице 2.

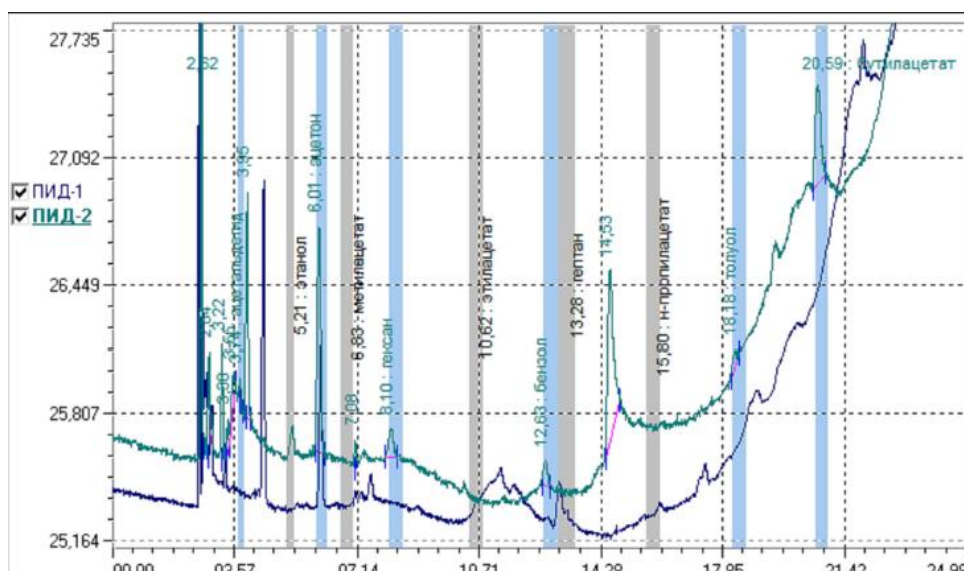


Рис. 2. Хроматограмма вытяжки (2,0 % раствор лимонной кислоты) из полимерной пленки, наполненной CaCO_3 с концентрацией 70 %, после воздействия УФ-излучением при режиме 1

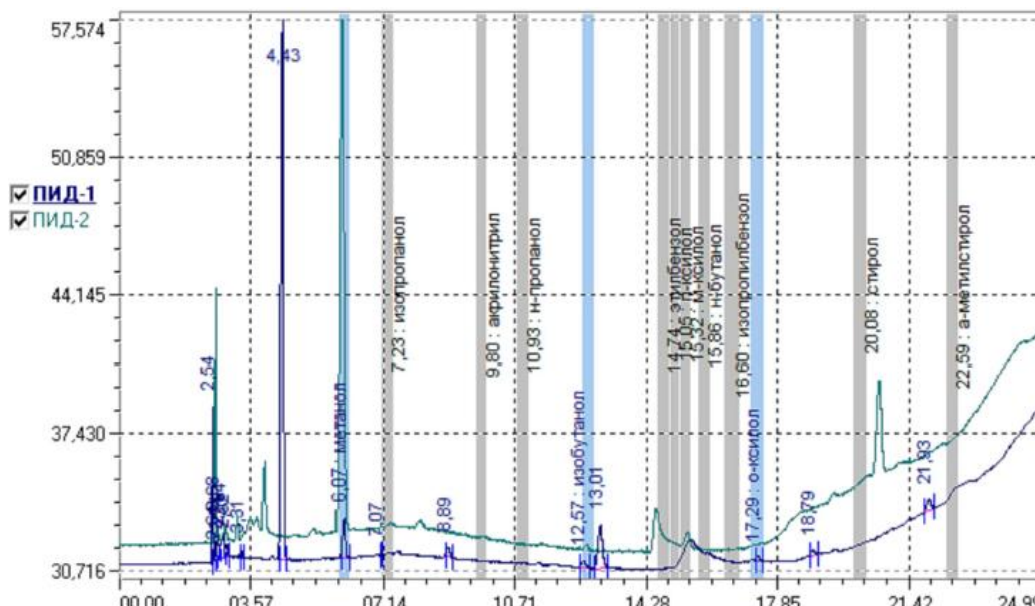


Рис. 3. Хроматограмма вытяжки (2,0 % раствор лимонной кислоты) из полимерной пленки, наполненной CaCO_3 с концентрацией 50 %, после воздействия УФ-излучением при режиме 2

В выбранных режимах излучения расстояние от источника до поверхности в диапазоне от 1 до 10 см не оказывают влияния на интенсивность миграции летучих органических соединений в от-

личие от длительности воздействия. При воздействии УФ-излучения в течение 15 мин наблюдается увеличение концентрации метанола и ацетона до 0,08–0,11 мг/дм³.

Таблица 2

Результаты анализа миграции летучих органических соединений из полимерной пленки, наполненной CaCO₃

Вещество, мг/дм ³	Норма по ТР ТС 005/2011	Погрешность метода контроля	Фактическое значение	
			Концентрация наполнителя 50 %	Концентрация наполнителя 70 %
<i>Без облучения (модельная среда – 2 % раствор лимонной кислоты)</i>				
Ацетон	Не более 0,1	(±16,6 % относит.)	0,06	0,07
Метиловый спирт	Не более 0,2	(±14,0 % относит.)	0,07	0,07
<i>Режим 1 (модельная среда – 2 % раствор лимонной кислоты)</i>				
Ацетон	Не более 0,1	(±16,6 % относит.)	0,08	0,08
Метиловый спирт	Не более 0,2	(±14,0 % относит.)	0,11	0,10
<i>Режим 2 (модельная среда – 2 % раствор лимонной кислоты)</i>				
Ацетон	Не более 0,1	(±16,6 % относит.)	0,08	0,07
Метиловый спирт	Не более 0,2	(±14,0 % относит.)	0,11	0,08

Выводы. Результаты исследования полимерных пленок, наполненных CaCO₃ в концентрации 50,0–70,0 % масс, при воздействии на них УФ-излучения в различных модельных средах показывают селективную миграцию летучих органических соединений в зависимости от используемой модельной среды.

В вытяжке на основе лимонной кислоты при всех режимах облучения наблюдаются наибольшие значения миграции летучих органических соединений. Однако их содержание не превышает норм ДКМ, мг/дм³, и соответствует требованиям ТР ТС 005/2011.

На интенсивность миграции летучих органических соединений не влияет расстояние от источника излучения до поверхности образца, составившее в настоящем исследовании от 1 до 10 см.

УФ-облучение в определенных режимах оказывает влияние на санитарно-гигиенические показатели высоконаполненных полимерных пленочных материалов класса полиолефинов. При воздействии облучения поверхности полимерных

материалов с содержанием CaCO₃ 50,0 и 70,0 % в течение 15 мин происходит увеличение концентрации некоторых веществ (метанола и ацетона) до 0,08–0,11 мг/дм³ по сравнению с необлученными материалами. Это, опосредованно, может свидетельствовать об иницировании процесса деструкции материала, что позволит прогнозировать снижение экологической нагрузки и облегчить процесс переработки или утилизации на полигоне после окончания ее «жизненного» цикла.

Литература

1. Федотова О.Б., Богатырев А.Н. Безопасность упаковки: новое и хорошо забытое старое // Пищевая промышленность. 2014. № 1. С. 12–14.
2. Федотова О.Б. О показателях качества упаковочного материала, упаковки и их контроле // Молочная промышленность. 2017. № 1. С. 33–36.

3. Федотова О.Б. Упаковка и хранение молока и молочной продукции // Переработка молока. 2012. № 1. С. 10–11.
4. Kirsh I., Frolova Y., Bannikova O., Beznaeva O., Tveritnikova I., Myalenko D., Romanova V., Zagrebina D. Research of the Influence of the Ultrasonic Treatment on the Melts of the Polymeric Compositions for the Creation of Packaging Materials with Antimicrobial Properties and Biodegradability. *Polymers* 2020, 12, 275.
5. Уайт Дж., Чой Д. Полиэтилен, полипропилен и другие полиолефины. СПб.: Профессия, 2007. 250 с.; Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология / под ред. А.А. Берлина. СПб.: Профессия, 2008. 557 с.
6. Ершова О.В., Ивановский С.К., Чупрова Л.В. и др. Современные композиционные материалы на основе полимерной матрицы // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2015. № 4–1. С. 14–18.
7. Мельниченко М.А., Ершова О.В., Чупрова Л.В. Влияние состава наполнителей на свойства полимерных композиционных материалов // Молодой ученый. 2015. № 16. С. 199–202.
8. Заиков Г.Е. Деструкция и стабилизация полимеров: учеб. пособие. М., 1990. 151 с.
9. Заиков Г.Е. Почему стареют полимеры // Соросовский образовательный журнал. 2000. № 12. С. 48–55.
10. Лазарев Д.Н. Ультрафиолетовая радиация и ее применение. Л.; М., 1950.
11. Харитонов В.Д., Юрова Е.А. Влияние ультрафиолета на состав и свойства молока // Молочная промышленность. 2006. № 7. С. 32–33.
12. Федотова О.Б. О старении и сроке годности упаковки // Молочная промышленность. 2019. № 6. С. 12–13.
13. Бутко М.П., Тиганов В.С. Обеззараживание поверхностей ультрафиолетовым излучением // Проблемы ветеринарной санитарии и экологии. М., 1993. Ч. 1. С. 105–114.
14. Матвеева Е.Н., Козодой А.А., Гольдберг А.Л. Тезисы докладов на совещании по старению и стабилизации полимеров / М.: Изд-во АН СССР, 1961. 368 с.
15. Нейман М.Б. Старение и светостабилизация полимеров. М.: Наука, 1964. 332 с.
16. Кестельман В.Н. Физические методы модификации полимерных материалов. М.: Химия, 1980. 224 с.
17. Федотова О.Б., Мяленко Д.М., Шалаева А.В. «Активная упаковка» из полимерных материалов // Молочная промышленность. 2010. № 1. С. 22–23.
18. Токсикология и гигиена применения полимерных материалов в пищевой промышленности / под ред. В.Е. Ковшило. М.: Медицина, 1980. 240 с.
19. Козлов Н.П., Федотова О.Б., Шашковский С.Г. Новая импульсная технология обеззараживания упаковочных материалов // 6-й Международный симпозиум по радиационной плазмодинамике: сб. науч. тр. М., 2003. С. 206–207.
20. Фильчакова С.А. Микробиологическая чистота упаковки для молочных продуктов // Молочная промышленность. 2008. № 7. С. 44–46.
21. Мяленко Д.М. Совершенствование технологии расфасовки молочной продукции путем обеззараживания потребительской тары импульсным ультрафиолетовым излучением: дис. ... канд. техн. наук / ВНИИ мясной промышленности им. В.М. Горбатова. М., 2009. 177 с.

Literatura

1. Fedotova O.B., Bogatyrev A.N. Bezopasnost' upakovki: novoe i horosho zabytoe staroe // Pishhevaja promyshlennost'. 2014. № 1. S. 12–14.
2. Fedotova O.B. O pokazateljah kachestva upakovchnogo materiala, upakovki i ih kontrole // Molochnaja promyshlennost'. 2017. № 1. S. 33–36.
3. Fedotova O.B. Upakovka i hranenie moloka i molochnoj produkcii // Pererabotka moloka. 2012. № 1. S. 10–11.
4. Kirsh I., Frolova Y., Bannikova O., Beznaeva O., Tveritnikova I., Myalenko D., Romanova V., Zagrebina D. Research of the Influence of the Ultrasonic Treatment on the Melts of the Polymeric Compositions for the Creation of Packaging Materials with Antimicrobial Properties and Biodegradability. *Polymers* 2020, 12, 275.
5. Uajt Dzh., Choj D. Polijetilen, polipropilen i drugie poliiolefiny. SPb.: Professija, 2007. 250 s.; Polimernye kompozicionnye materialy:

- struktura, svojstva, tehnologija / pod red. A.A. Berlina. SPb.: Professija, 2008. 557 s.
6. *Ershova O.V., Ivanovskij S.K., Chuprova L.V.* i dr. Sovremennye kompozicionnye materialy na osnove polimernoj matricy // *Mezhdunarodnyj zhurnal prikladnyh i fundamental'nyh issledovanij*. 2015. № 4–1. S. 14–18.
 7. *Mel'nichenko M.A., Ershova O.V., Chuprova L.V.* Vlijanie sostava napolnitelej na svojstva polimernyh kompozicionnyh materialov // *Molodoj uchenyj*. 2015. № 16. S. 199–202.
 8. *Zaikov G.E.* Destrukcija i stabilizacija polimerov: ucheb. posobie. M., 1990. 151 s.
 9. *Zaikov G.E.* Pochemu starejut polimery // *Sorosovskij obrazovatel'nyj zhurnal*. 2000. № 12. S. 48–55.
 10. *Lazarev D.N.* Ul'traioletovaja radiacija i ee primenenie. L.; M., 1950.
 11. *Haritonov V.D., Jurova E.A.* Vlijanie ul'traioleta na sostav i svojstva moloka // *Molochnaja promyshlennost'*. 2006. № 7. S. 32–33.
 12. *Fedotova O.B.* O starenii i sroke godnosti upakovki // *Molochnaja promyshlennost'*. 2019. № 6. S. 12–13.
 13. *Butko M.P., Tiganov V.S.* Obezrazhivanie poverhnostej ul'traioletovym izlucheniem // *Problemy Veterinarnoj Sanitarii i jekologii*. M., 1993. Ch. 1. S. 105–114.
 14. *Matveeva E.N., Kozodoj A.A., Gol'dberg A.L.* Tezisy dokladov na soveshhanii po stareniju i stabilizacii polimerov. M.: Izd-vo AN SSSR, 1961. 368 s.
 15. *Nejman M.B.* Starenie i svetostabilizacija polimerov. M.: Nauka, 1964. 332 s.
 16. *Kestel'man V.N.* Fizicheskie metody modifikacii polimernyh materialov. M.: Himija, 1980. 224 s.
 17. *Fedotova O.B., Mjalenko D.M., Shalaeva A.V.* «Aktivnaja upakovka» iz polimernyh materialov // *Molochnaja promyshlennost'*. 2010. № 1. S. 22–23.
 18. Toksikologija i gigiena primenenija polimernyh materialov v pishhevoj promyshlennosti / pod red. *V.E. Kovshilo*. M.: Medicina, 1980. 240 s.
 19. *Kozlov N.P., Fedotova O.B., Shashkovskij S.G.* Novaja impul'snaja tehnologija obezrazhivanija upakovochnyh materialov // 6-j *Mezhdunar. simpozium po radiacionnoj plazmodinamike: sb. nauch. tr.* M., 2003. S. 206–207.
 20. *Fil'chakova S.A.* Mikrobiologicheskaja chistota upakovki dlja molochnyh produktov // *Molochnaja promyshlennost'*. 2008. № 7. S. 44–46.
 21. *Mjalenko D.M.* Sovershenstvovanie tehnologii rasfasovki molochnoj produkcii putem obezrazhivanija potrebitel'skoj tary impul'snym ul'traioletovym izlucheniem: dis. ... kand. tehn. nauk / *VNII mjasnoj promyshlennosti im. V.M. Gorbatova*. M., 2009. 177 s.

