

Безпечність друкованих нанорозмірних систем для новітніх паковань

О.О. Сарапулова, ВПІ НТУУ «КПІ», м. Київ

Новітні пакування, покликані надати споживачеві інформацію про придатність пакованого продукту до вживання, набувають все більшої популярності у світі завдяки тому, що підвищують безпечність споживання продуктів, знижують ризики харчових отруєнь, а також можуть зменшувати необхідний ступінь оброблення харчових продуктів, дозволяючи поставляти споживачам більш свіжі та якісні товари. Останнє більше стосується так званих активних паковань, які за необхідності змінюють внутрішнє середовище пакування та сам продукт, сприяючи збереженню свіжості та подовженню строку його зберігання. Для надання споживачеві експрес-інформації про те, чи можна споживати пакований продукт, призначені розумні пакування.

Передмова

Процеси, які відбуваються з часом всередині пакування, загалом можна поділити на два типи: мікробіологічний ріст та процеси окислення [1]. Перше призводить до зміни кислотності продукту (рН), утворення токсичних речовин, що супроводжується зміною запахів, присмаків, виділенням газів або змінами кольору та консистенції. Друге призводить до появи запахів, які свідчать про прогірклість, утворення небажаних хімічних речовин та зміни кольору. До речовин, які утворюються в результаті цих двох процесів внаслідок старіння харчових продуктів, відносять органічні кислоти (молочна, оцтова кислота), спирти (етанол), вуглекислий газ, альдегіди, сульфуровмісні сполуки (сірководень, тіоли та споріднені речовини), нітрогеновмісні сполуки (амоніак), біогенні аміни, утворені шляхом взаємодії амоніаку з карбоновими кислотами та декарбоксілювання амінокислот в результаті дії бактерій (кадаверин, лізин, гістамін) [1–3]. Функціональність активних паковань базується на пригніченні вказаних вище процесів і, відповідно, зменшенні виділень таких речовин. Розумні пакування містять вказані речовини у певній концентрації та повідомляють про це шляхом зміни різноманітних властивостей: оптичних, геометричних, механічних, електричних тощо. На рис. 1 наведено розроблену класифікацію новітніх

паковань, яка демонструє різноманітність систем, компонентами яких можуть бути нанорозмірні речовини у складі друкованих покриттів. Ця класифікація узагальнює призначення, принципи та характер дії систем новітніх паковань, принципи надання інформації споживачеві (для розумних паковань), функціональність тощо.

У забезпеченні функціонування таких новітніх паковань важливу роль відіграють нанорозмірні речовини, що мають розміри менше 100 нм хоча б в одному вимірі. Завдяки своїм унікальним властивостям ці речовини можуть виступати як складові системи активних паковань і подовжувати термін зберігання продукту, так і складові системи «оповіщення» споживача про придатність продукту до вживання. В обох випадках можливий варіант, коли нанорозмірним речовинам доведеться безпосередньо контактувати із упакованим продуктом, що викликає ризик міграції таких речовин у цей продукт і, відповідно, порушує питання безпечності використання наноречовин у пакуванні для харчових продуктів.

Оскільки нанорозмірні речовини почали широко використовуватися і досліджуватися не так давно, а їхні дослідження пов'язані з певними технічними труднощами, в літературі бракує інформації про особливості впливу нанорозмірних речовин на організм людини. Так як законодавче

регулювання використання наноречовин для харчової промисловості має спиратися на чіткі дані токсикологічних досліджень, існує нагальна потреба виявлення та встановлення безпечних типів і граничних концентрацій нанорозмірних речовин. На жаль, нині промислове використання таких речовин децю випереджає наукову обґрунтованість можливості їхнього застосування при виготовленні паковань. Крім того, практично немає даних про особливості процесів міграції наноречовин залежно від способу їх використання в пакуванні (у складі матеріалу пакування, в окремих капсулах, у друкованих шарах на зовнішній та внутрішній поверхні пакування тощо), адже спосіб використання наноречовин суттєво впливає на потенційні ризики їх використання в пакувальній індустрії. За даними американських експертів, на проблему токсичності наноматеріалів і нанотехнологій звертають увагу урядові, неурядові організації та промислові корпорації у країнах Європейського союзу через наявність інформаційних прогалин з цієї теми [4]. Метою статті є аналіз ризиків використання нанорозмірних систем у друкованих елементах активних та розумних паковань, а також дослідження взаємозв'язку аспекту безпечності нанорозмірних систем та технологічних факторів їх поліграфічного нанесення на поверхню матеріалів новітніх паковань.

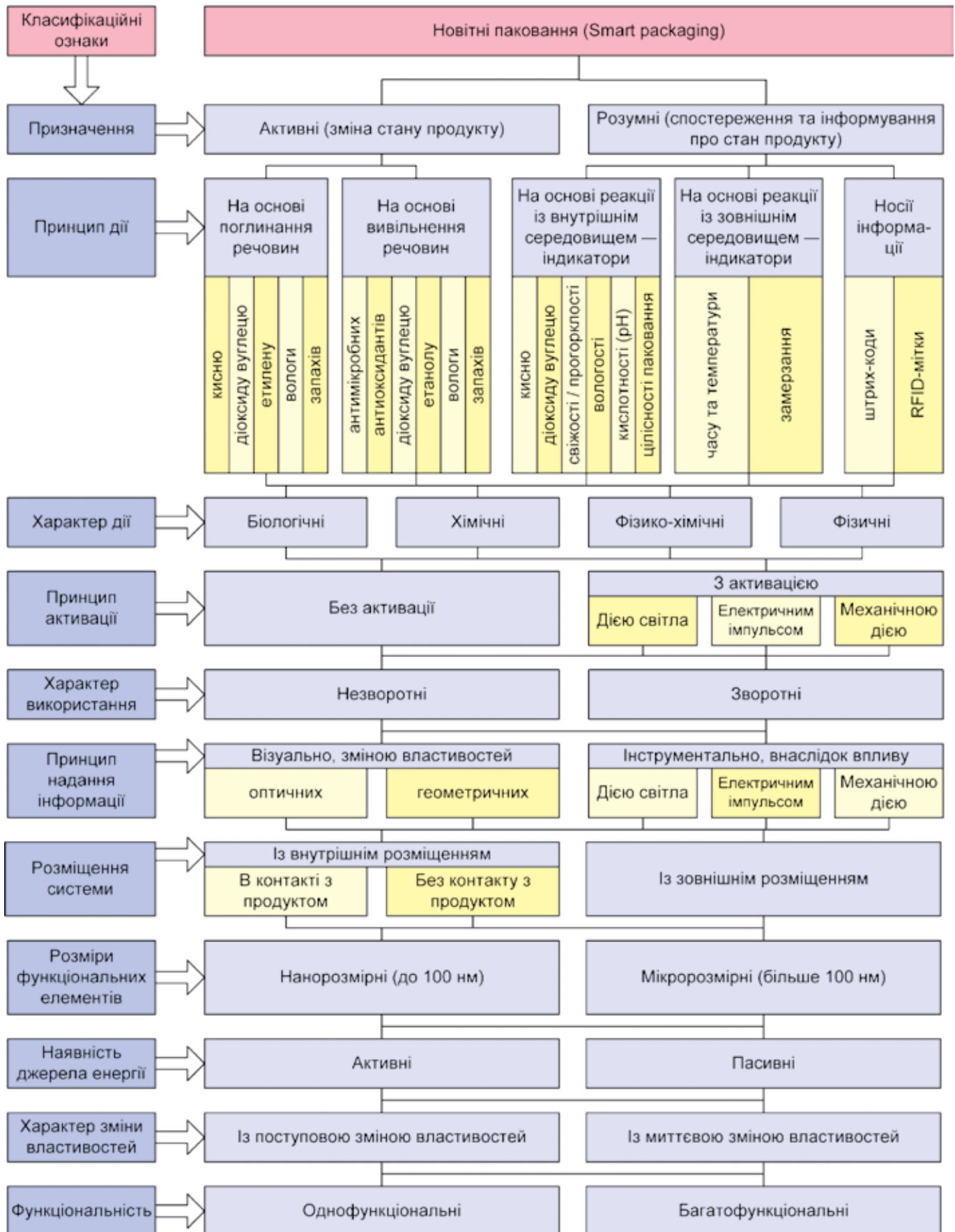


Рис. 1. Класифікація новітніх пакувань

Безпечність нанорозмірних речовин для здоров'я людини

Завдяки своїм малим розмірам і великому значенню співвідношення площі поверхні до об'єму, нанорозмірні речовини часто мають властивості, що суттєво відрізняються від властивостей тих самих речовин у макромасштабі. Через це із виникненням та поширенням науково-технічного напрямку використання наноречовин і нанотехнологій в усіх сферах життя людини природно постало питання про безпечність їх використання в такій галузі, як харчові технології та пакувальна індустрія, адже тут відбувається тісний контакт наноречовин із харчовими продуктами і, після вживання останніх — з людським організмом.

Вплив нанорозмірних речовин на організм людини залежить не тільки від хімічного складу речовини, а й від її розмірів, структури поверхні, розчинності (зокрема гідрофільних чи гідрофобних властивостей, які визначають наявність певних взаємодій із біологічними тканинами людини), агрегації тощо [5].

Механізми проникнення нанорозмірних речовин в організм людини можна поділити на три типи: вдихання (інгаляція), контакт зі шкірою та споживання всередину (проковтування). Вдихання можливе внаслідок диспергування наночастинок у повітрі і може призвести до проникнення речовин в організм людини через епітеліальну тканину легенів [6]. Як правило, ця загроза існує лише в процесі виробництва. Контакт зі шкірою може виникати як на виробництві, так і в процесі використання пакування споживачем. Проте найбільше занепокоєння викликає потенційна міграція наноконпонентів в упакований продукт і їх потрапляння в людський організм у процесі споживання харчового продукту.

Також не слід забувати і про питання захисту навколишнього середовища: у процесі утилізації пакувань нанорозмірні речовини неминуче потраплятимуть у довкілля, в рослини й організми тварин. Тому потрібно враховувати час їхнього розпаду та безпечність продуктів розпаду.

Вплив нанорозмірних речовин у конденсованій фазі

Оскільки в переважній більшості наносистем для новітніх пакувань нанорозмірні речовини містяться в твердій конденсованій фазі, доцільно розглядати їхній можливий вплив на організм людини через процеси контакту зі шкірою та споживання всередину. Проте необхідно звертати увагу і на процеси на стадіях виготовлення таких систем (приготування композицій, нанесення поліграфічними методами підготовлених композицій, процеси закріплення задрукованих ділянок на матеріалі пакування), де можливе вдихання нанорозмірних речовин і значні контакти зі слизовими оболонками очей, носа, рота та шкірою працівників. Тому потрібно розраховувати шкідливий вплив на організм людини не лише певних концентрацій наноречовин, які будуть мігрувати в харчовий продукт, а і концентрацій наноречовин, які будуть знаходитися в повітрі робочої зони на виробництві і можуть мігрувати через індивідуальні засоби безпеки працівників; не слід також виключати випадки відсутності індивідуальних засобів безпеки.

Вплив нанорозмірних речовин у складі друкованих сенсорів

На перший погляд друкування сенсорів з наноконпонентами на зовнішній поверхні пакувань може здаватися доволі безпечним порівняно із внутрішнім розміщенням сенсорів. Проте не слід відкидати проблеми, які можуть постати внаслідок контакту наноречовин зі шкірою споживача. Крім того, нанесення систем з нанорозмірними речовинами на зовнішню сторону пакування не виключає ризиків міграції нанорозмірних конпонентів всередину пакування. У такому випадку необхідно враховувати ступінь проникності матеріалу пакування, тобто задрукованого матеріалу (ЗМ) — чим вона вища, тим активніше відбуватиметься міграція. Існують, наприклад, дослідження міграції люмінесцентних нанорозмірних речовин у складі сенсорів кисню через полістирол [7], які дають можливість як контролювати явище

міграції, так і використовувати його для забезпечення функціональності сенсорів.

Поліграфічне нанесення наносистем на внутрішню поверхню матеріалу пакування призводить до безпосереднього контакту нанорозмірної речовини з упакованим продуктом. Хоча для функціонування новітнього пакування цей контакт є необхідним, він викликає міграцію наноречовини в харчовий продукт. На швидкість міграції впливає ціла низка технологічних факторів виготовлення наносистем, котрі можна поділити на декілька груп (рис. 2).

До першої групи відносяться фактори, які стосуються складу композиції для нанесення на поверхню пакувань. По-перше, міграція відбувається тим активніше, чим більшою є концентрація нанорозмірної речовини в системі. По-друге, на швидкість міграції впливає розчинність зв'язуючого конпоненту фарби або лаку в середовищі упакованого продукту, тобто чим менш розчинною є композиція, тим менше наночастинок (НЧ) мігруватиме. По-третє, взаємодія НЧ із зв'язуючим конпонентом, тобто нестабільність дисперсії НЧ у розчиннику, може призвести до їхнього розміщення переважно ближче до поверхні (в результаті того, що мають меншу густину, ніж розчинник, та/або гідрофобні властивості, що призводить до їхнього «виштовхування» із об'єму водного розчинника) або далі від поверхні (коли НЧ ніби «занурюються»). Таке розміщення відбувається, коли композиція вже нанесена на поверхню пакування, але ще знаходиться у рідкій фазі, тобто процесів закріплення поки що не відбулося.

Таким чином, у випадках, коли міграція наноречовин необхідна для функціонування системи (в активних пакуваннях, коли НЧ виступають реагентами для покращення збереженості продукту), слід враховувати наведені чинники для регулювання міграції НЧ. Існують дослідження швидкості міграції (для встановлення коефіцієнтів дифузії) наноречовин із різних покриттів на різноманітних матеріалах, наприклад, полівінілхлоридних і нітроцелюлозних компози-

цій, які наносилися на поліетиленові плівки [8].

Зважаючи на сказане вище, у випадку, коли міграцію наноречовин слід обмежувати (а саме в розумних пакуваннях, де нанорозмірні компоненти виконують лише роль аналізатора стану продукту), потрібно розрахувати мінімально можливу концентрацію наноречовини в системі, достатню для забезпечення її функціонування. Використання нерозчинних зв'язуючих компонентів при створенні композицій може бути виправданим у більшості випадків. Однак поступова розчинність друкованого шару із часом, під дією температури, вологості або інших чинників також може бути основою функціонування системи розумного пакування. При використанні безпечних нанорозмірних компонентів їхня поступова міграція в харчовий продукт внаслідок розчинення друкованого шару під дією часу і температури може бути зафіксована візуально чи інструментально, тим самим надаючи інформацію про фактичні тривалість та умови зберігання продукту. Зменшення такого оптичного відгуку системи буде свідчити про ступінь зменшення придатності запакованого продукту до споживання, а повна відсутність відгуку — про повну непридатність продукту до споживання через вичерпання терміну придатності або піддання продукту неприпустимим умовам зберігання (наприклад, розморожування і повторне заморожування м'ясних та рибних продуктів). Для пакувань, які мають таку функціональність, перспективними є нанофотонні та нанофотокаталітичні системи [9], засновані на явищах випромінювання або поглинання квантів світла матеріальними частинками у нанометровому масштабі. Такі системи надають інформацію про стан упакованого продукту шляхом зміни оптичних властивостей, а саме інтенсивності, кольору люмінесценції тощо.

До другої групи відносяться фактори на етапі друкарських процесів, які можна поділити на підгрупи: основні та додаткові. Почнемо з розгляду основних факторів. Зрозуміло, що міграція НЧ із друкованої поверхні,







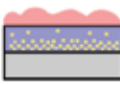
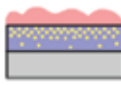



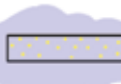













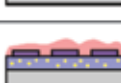
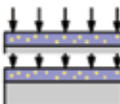
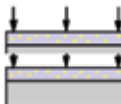
Фактори		Зменшення міграції		Збільшення міграції		
Розташування системи		Зовні		Всередині		
Властивості ЗМ	Проникність для НЧ	Непроникні		Проникні		
	Мікроструктура поверхні	Гладка		Шорстка		
Властивості композиції	Властивості НЧ (взаємодія із зв'язуючим)	«Пірнають»		«Вспливають»		
	Концентрація НЧ	Низька		Висока		
	Розчинність зв'язуючого	Нерозчинне		Розчинне		
Друкарські процеси	основні	Площа поверхні покриття: розміри друкованої ділянки	Менші		Більші	
		• мікроструктура поверхні	Гладке		Шорстке	
	додаткові	Товщина шару	Менша		Більша	
		Розчинність покриття	Нерозчинне		Розчинне	
Після-друкарські процеси	додаткові	Товщина покриття	Більша		Менша	
		Проникність покриття	Менша		Більша	
		Суцільне покриття	Суцільне		Несуцільне	
Після-друкарські процеси	Параметри закріплення шарів	Оптимальні $t, ^\circ\text{C}$		Невідповідні $t, ^\circ\text{C}$		

Рис. 2. Технологічні фактори поліграфічного виготовлення наносистем для новітніх пакувань для харчової продукції, які впливають на їхню безпечність

яка контактує з продуктом, відбуватися швидше, якщо площа контакту системи із продуктом є більшою. Очевидним є висновок, що для обмеження процесів міграції нанорозмірних речовин в пакований продукт слід обмежити розміри друкованих ділянок до мінімально можливих. Проте на площу контакту друкованої ділянки па-

кування із харчовим продуктом також впливають такі технологічні фактори, як суцільність і гладкість друкованої поверхні (друкованого покриття). Використання способів друку, друкарські форми у яких не дозволяють отримати високої гладкості нанесеного шару (наприклад, сітка трафаретного друку) чи суцільної плашки без растру (гли-

бокий, тампонний друк), призведе до збільшення площі контакту друкованої наносистеми із продуктом, що прискорить небажану міграцію наноречовин. Однак за низької в'язкості композиції, що наноситься, вплив цих факторів значно зменшується. Використання ж способів друку, які дають змогу отримати гладкі, але тонкі шари (офсетний друк) може призводити до необхідності нанесення друкованих ділянок у декілька шарів для отримання потрібної товщини шару, або до необхідності збільшувати концентрацію функціональної наноречовини в композиції.

Тут доцільно також згадати про мікрогеометрію поверхні ЗМ. За однакових умов нанесення та за однакової в'язкості композиції, на гладкій поверхні, що задруковується, площа контакту системи з продуктом може бути меншою, ніж на шорсткій поверхні зі значними мікронерівностями. Окрім площі контакту, важливим чинником є товщина покриття, оскільки за тієї самої концентрації НЧ у композиції та площі друкованої ділянки, на більш товстих ділянках кількість НЧ на одиницю площі буде більшою, і в перспективі вони можуть мігрувати до поверхні та в упакований продукт у більшій кількості. Крім цього, це питання важливе з позиції досягнення необхідного рівня люмінесценції сенсорних нанокомпозитів [10].

До додаткових факторів відносяться процеси подальшого оброблення друкованих ділянок, які також впливають на швидкість процесів міграції. Наприклад, покриття нанорозмірної системи іншою композицією (розчинною чи нерозчинною) може не тільки стабілізувати властивості такої системи, а й суттєво зменшити міграцію нанорозмірних речовин у продукт, що з нею контактує, у випадку низької проникності покриття для НЧ. Важливо враховувати і початкову товщину цього покриття, яке з часом може бути розчинним: зменшення товщини такого покриття протягом певного часу за певних умов (наприклад, температури та/або вологості, прийнятних для зберігання продукту) не буде супроводжуватися міграційними процесами і, як наслідок, змі-

ною властивостей системи, що буде свідчити про придатність продукту до споживання. При вичерпанні певного проміжку часу або впливі неприйнятних умов відбудеться руйнування шару покриття, реакція наносистеми із пакованим продуктом зі зміною її властивостей і, відповідно, повідомлення споживача про непридатність продукту до споживання. У такому випадку потрапляння нанорозмірних речовин із друкованої системи в продукт не буде мати значення, так як продукт не має бути спожитим. Таким чином, у цьому разі слід враховувати лише міграцію наноречовин крізь шар покриття, тобто його проникність. Для таких систем перспективним є покриття полівініловим спиртом [11], а композиція, яка є функціональною наносистемою і на яку наноситься покриття, може бути розчинною в середовищі упакованого продукту, наприклад, складатися із полівінілового спирту і нанорозмірного оксиду цинку, що змінюватиме інтенсивність люмінесценції в процесі роботи системи. Також на процеси міграції чинить вплив суцільність покриття, адже система, частково вкрита шаром покриття, буде вивільнювати нанорозмірні речовини активніше, ніж повністю закрита система.

До третьої групи відноситься фактор післядрукарських процесів. На міграційні процеси може впливати температура сушіння (або параметри іншої енергетичної дії з метою інтенсифікації закріплення) задрукованої ділянки, адже якість закріплення друкованого шару безпосередньо впливає на швидкість розчинення зв'язуючої речовини і, відповідно, на процеси вивільнення нанорозмірних речовин із системи. Занадто низька температура сушіння або параметри опромінення (ультрафіолетом, інфрачервоним світлом) призведе до недостатнього закріплення шару і, як наслідок, прискорення взаємодії системи з харчовим продуктом, некоректної роботи системи (неправильної фіксації тривалості та/або умов зберігання) і пришвидшення небажаної міграції. Перевищення ж температури сушіння або іншої енергетичної дії може спричинити руйнування нанорозмірних складо-



вих системи, особливо люмінесцентної складової, що призведе до неможливості її коректного функціонування. Отже, на безпечність використання нанорозмірних речовин в новітніх пакуваннях впливають не лише параметри самих речовин, а і склад композиції для поліграфічного нанесення, способи й особливості нанесення та подальші процеси обробки друкованих ділянок.

Соціологічна проблема

Інформування споживачів про безпечність споживання продуктів в пакуваннях, що містять нанорозмірні речовини, має величезне значення, адже безпосередньо впливає на їхню довіру до продукції, бажання її купувати і, відповідно, обсяги продажів. У суспільстві склалося неоднозначне ставлення до наноматеріалів і нанотехнологій через відсутність достовірної інформації, що базується на різносторонніх медичних дослідженнях; існують контрверсійні дані щодо впливу нанорозмірних речовин на здоров'я людини. Це пов'язано частково з природнім супротивом суспільства змінам та сприйняттям нового, оскільки новітні пакування тільки починають поширюватися на ринках Європи й України, і для подолання цього супротиву потрібен час. Однак за наявності достовірних даних, чіткого законодавчого регулювання та ясного розуміння усіх переваг і недоліків новітніх пакувань цілком можливо сприяти зменшенню часу адаптації.



Післямова

У результаті проведеного дослідження було проаналізовано перспективність і можливі ризики використання систем з нанорозмірними речовинами для забезпечення функціональності новітніх пакувань. Було виявлено, що нанорозмірні речовини можуть забезпечити функціональність активних та розумних пакувань, проте у зв'язку з різними властивостями нано- і макророзмірних речовин для можливості використання наноречовин і наноматеріалів у системах харчових пакувань необхідно є оцінка допустимої кількості потрапляння різних типів НЧ різних речовин в організм людини, вивчення закономірностей явища міграції наноречовин із пакування в упакований продукт і, відповідно, обмеження цього явища або за необхідності повне його уникнення.

Розглянуто технологічні чинники поліграфічного виготовлення покриттів, які впливають на явище міграції нанорозмірних компонентів із друкованих шарів у пакуванні харчові продукти. Важливу роль відіграє точне врахування таких факторів при розрахунку складу друкованих композицій і виборі способу їх нанесення та способів фінішної обробки. Друкарські методи дають можливість наносити нанорозмірні системи на матеріали пакувань швидко й у промислових масштабах, а також при правильному врахуванні низки технологічних фак-

торів можуть сприяти підвищенню безпечності використання систем з нанорозмірними речовинами для забезпечення функціональності новітніх пакувань, покликаних зберігати якість пакуваних харчових продуктів, підвищити їхню безпечність та культуру споживання.

(Дослідження проводилися за підтримки Державного фонду фундаментальних досліджень України в рамках проекту № Ф54.2/005.)

Література

1. Yam K.L. Intelligent packaging: concepts and applications / K.L. Yam, P.T. Takhistov, J. Miltz // *Journal of Food Science*. – 2005. – Vol. 70 (1). – P. R1–R10.
2. Pavelková A. Intelligent packaging as device for monitoring of risk factors in food / A. Pavelková // *Journal of Microbiology, Biotechnology and Food Sciences*. – 2012. – Vol. 2 (1). – P. 282–292.
3. O'Grady M.N. Smart packaging technologies and their application in conventional meat packaging systems / M.N. O'Grady, J.P. Kerry // *Meat Biotechnology*. – 2008. – Vol. 71. – P. 425–451.
4. Сарапулова О.О. Тенденції розвитку матеріалознавства і технологій для друкованих пакувань з позицій новизни і безпечності / О.О. Сарапулова, В.П. Шерстюк // Пакувальна індустрія (стан та перспективи розвитку): Матеріали доповідей VI Науково-практичної конференції (29 травня – 01 червня 2012 р., м. Алушта, Україна). – Додаток до часопису «Упаковка». – 2012. – №3. – К., 2012. – С. 51–59.
5. Applications and toxicological issues surrounding nanotechnology in the food industry / [L. Xu, Y. Liu, R. Bai, C. Chen] // *Pure and Applied Chemistry*. – 2010. – Vol. 82 (2). – P. 349–372.
6. Application and safety assessment for nano-composite materials in food packaging / [W. Han, Y. Yu, N. Li, L. Wang] // *Chinese Science Bulletin*. – 2011. – Vol. 56 (12). – P. 1216–1225.
7. Study of migration of active components of phosphorescent oxygen sensors for food packaging applications / [T.C. O'Riordan, H. Voraberger, J.P. Kerry, D.B. Papkovsky] // *Analytica Chimica*

Acta. – 2005. – Vol. 530 (1). – P. 135–141141.

8. Polymer films releasing nisin and/or natamycin from polyvinylidenechloride lacquer coating: Nisin and natamycin migration, efficiency in cheese packaging / [K. Hanušová, M. Šťastná, L. Votavová et al.] // *Journal of Food Engineering*. – 2010. – Vol 99 (4). – P. 491–496.

9. Сарапулова О.О. Нанофотонні та нанофотокаталітичні системи для друкованих пакувань. Проблеми створення / О.О. Сарапулова, В.П. Шерстюк // *Упаковка*. – 2013. – №6. – С. 30–34.

10. Сарапулова О.О. Технологічні особливості нанесення нанофотонних елементів пакувань трафаретним способом друку / О.О. Сарапулова, В.П. Шерстюк // *Технологія і техніка друкарства*. – 2013. – №3 (41). – С. 18–26.

11. Шерстюк В.П. Люминесцентные пленки на основе наноразмерного оксида цинка в поливинилпирролидоне и их функциональные характеристики / В.П. Шерстюк, В.В. Швалагин, О.О. Сарапулова, В.М. Гранчак // VI Международная научная конференция «Функциональная база нанoeлектроники». Сборник научных трудов. – Харьков: ХНУРЭ, 2013. – 393 с. – С. 250–253. *Ж*

Безопасность печатных наноразмерных систем для новейшей упаковки

О.О. Сарапулова

Проанализированы риски использования наноразмерных веществ в упаковке для пищевой продукции. Установлены технологические факторы полиграфического изготовления систем с наноконпонентами для новейшей упаковки, которые влияют на безопасность таких систем. Подтверждена возможность и перспективность использования наносистем в печатной активной и умной упаковке.

Ключевые слова: печатная упаковка; безопасность; нанофотонные системы; нанофотокаталитические системы; оксид цинка.

The safety of printed nanosized systems for novel packaging

О.О. Sarapulova

There are analyzed the risks of using nanoscale materials in food packaging. There are established the technological factors of printing production of systems with nanocomponents for novel packaging, which affect the safety of such systems. There is confirmed the possibility and perspective of using nanosystems in printed active and intelligent packaging.

Key words: printed packaging; safety; nanophotonic systems; nanophotocatalytic systems; zinc oxide.