

Використання друкованих нанофотонних елементів на пакованні для оцінки придатності упакованих продуктів

О.О. Сарапулова, В.П. Шерстюк, д.х.н., НТУУ «КПІ», м. Київ

У зв'язку з тим, що при споживанні харчових продуктів на зазначений на пакованні термін зберігання можна орієнтуватися у випадку дотримання необхідних умов зберігання продуктів (особливо це стосується молочних та м'ясних виробів), доцільним є використання спеціальних елементів на пакованні, які б сигналізували про процеси, що відбуваються з продуктом усередині пакування, та повідомляли споживача про придатність пакованого продукту до споживання. Такий тип пакувань — так звані «розумні» пакування — вже є популярним на ринках США та Японії і починає набувати популярності в Європі [1]. Можливість отримати актуальну інформацію про стан пакованого продукту підвищує безпеку споживання харчових продуктів та значною мірою запобігає ризику харчових отруєнь.

Одним із простих та ефективних способів сигналізувати про зміни всередині пакування є використання друкованих нанофотонних елементів, які розміщені на внутрішній стороні пакування. Вони містять безпечні люмінесцентні нанорозмірні складові, наприклад, оксид цинку (ZnO) [2–3], які змінюють колір і/або інтенсивність люмінесценції в контакт з речовинами, що вивільнюються в результаті процесів розпаду харчових продуктів [4]. Розміщення таких елементів на прозорих матеріалах пакувань або на прозорих частинах пакувань уможливило візуальний контроль за процесами, що відбуваються протягом зберігання харчових продуктів та визначення придатності пакованого продукту до споживання.

Функціональна люмінесцентна складова нанофотонної системи — нано-ZnO — по-різному реагує на контакт із різними речовинами [4]. Для різних харчових продуктів характер зміни люмінесцентних властивостей нанофотонних елементів — різний. Для одного продукту він є індикацією процесів псування, а для іншого — свідчить про його придатність до споживання. Тому перед включенням друкованих нанофотонних елементів у пакування для певних продуктів необхідно встановити кореляцію змін люмінесцентних характеристик цих елементів зі змінами у складі продуктів.

Метою статті є встановлення зв'язку зміни люмінесцентних властивостей друкованих нанофотонних систем «розумних» пакувань зі ступенем придатності низки упакованих харчових продуктів до споживання. Саме такий зв'язок має підтвердити реальність і перспективність створення «розумних» пакувань з нанофотонними системами для харчових продуктів.

Для дослідження було обрано найбільш розповсюджені харчові продукти:

- молочні (молоко, сметана, масло, сир твердий);

- м'ясні (м'ясо куряче сире охолоджене, свинина сира охолоджена);
- ковбасні вироби;
- риба сира заморожена;
- хліб пшеничний;
- шоколад чорний.

Кожен із вказаних вище продуктів було розділено на дві частини, одна з яких зберігалася за необхідних умов, а іншу було піддано процесу зберігання в умовах, які не відповідають вимогам до умов зберігання відповідних продуктів (зависока температура, перевищення терміну зберігання). Для імі-



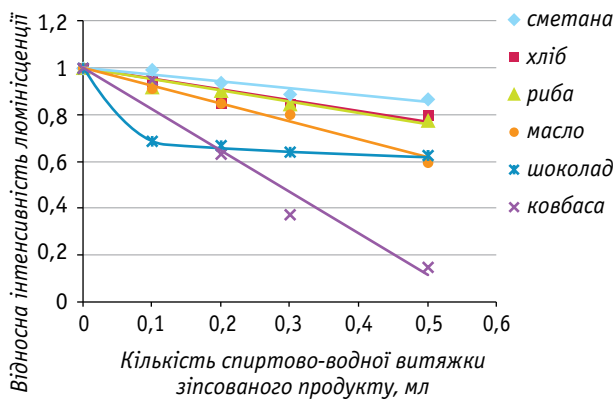


Рис. 1. Зміна інтенсивності люмінесценції друкованих нанофотонних систем у контакті зі спиртово-водними витяжками харчових продуктів у процесі їх псування

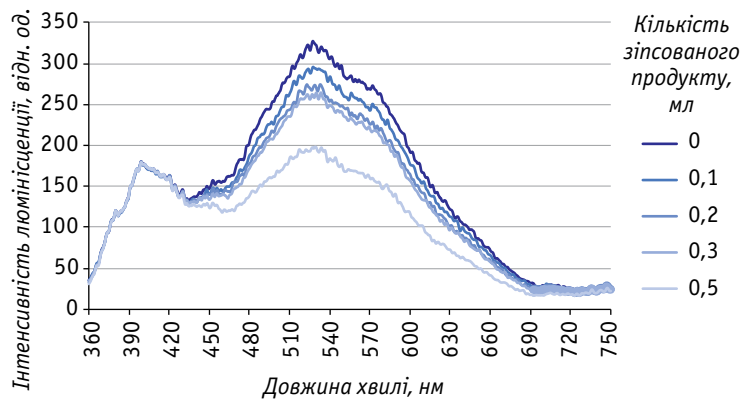


Рис. 2. Спектри люмінесценції нанофотонних систем у контакті зі спиртово-водними витяжками масла у процесі його псування

тації поступового процесу псування було використано спиртово-водні витяжки із зіпсованих продуктів різної концентрації. Вони готувалися таким чином: 1 г продукту було подрібнено і розчинено у 5 мл спирту (у випадку спирторозчинних продуктів), після чого до суміші було додано 5 мл води. У випадку водорозчинних продуктів (шоколад, молочні продукти) 1 г продукту було подрібнено і розчинено у 5 мл води, після чого до суміші було додано 5 мл спирту. Суміш вистоювалася протягом доби, згодом за необхідності проціджувалася.

Нанофотонні шари на основі полівінілпіролідону (ПВП) та колоїдного розчину нанокристалів оксиду цинку

(ZnO) [5] наносили на поліпропіленові плівки за допомогою трафаретного друку [6]. Спектри їх люмінесценції записували на флуоресцентному спектрометрі Perkin Elmer LS 55 (довжина хвилі світла, яким збуджувалася люмінесценція, складала λ_{36} = 330 нм). Після закріплення шарів їх було приведено у контакт з підготовленими витяжками, після чого було здійснено повторний запис спектрів люмінесценції за тих самих умов. Експериментальні дослідження показали, що частина харчових продуктів при псуванні в контакті з нанофотонними шарами призводить до зменшення інтенсивності їхньої люмінесценції пропорційно ступе-

ню проходження процесу псування. Інші харчові продукти з розвитком процесів псування у контакті з нанофотонними шарами демонструють поступове підвищення інтенсивності люмінесценції таких шарів.

До продуктів, про псування яких свідчить зменшення інтенсивності люмінесценції нанофотонних шарів, відносяться:

- частина молочних продуктів (сметана, масло);
- ковбасні продукти;
- риба сира заморожена;
- хліб;
- шоколад чорний.

На рис. 1 наведено зміну інтегральної, тобто сумарної по всіх довжинах

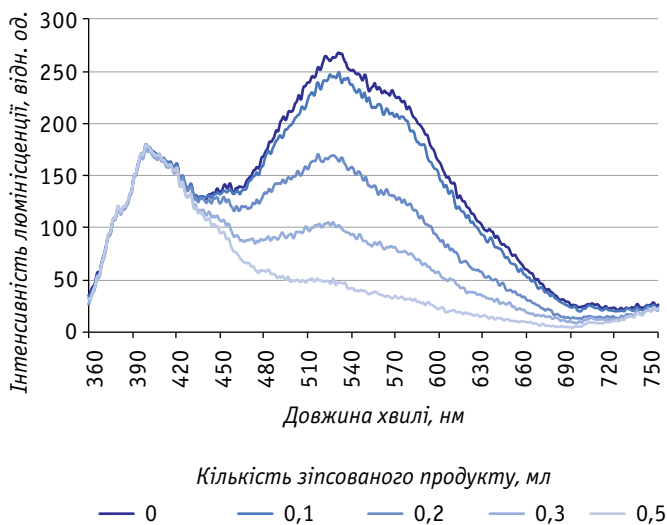


Рис. 3. Спектри люмінесценції нанофотонних систем у контакті зі спиртово-водними витяжками ковбасних виробів у процесі їх псування

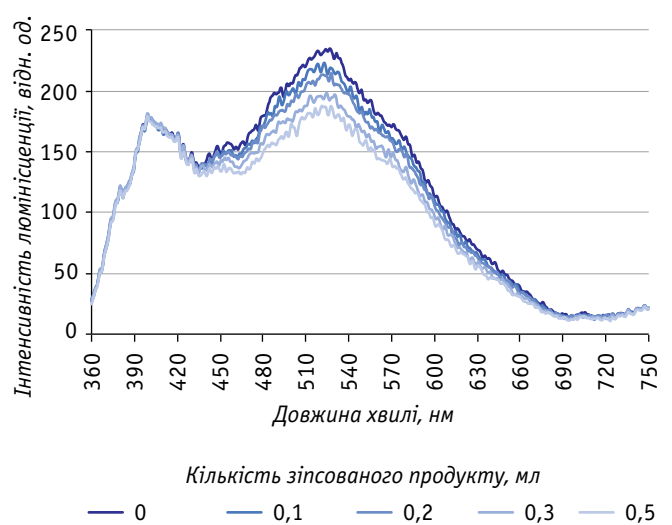


Рис. 4. Спектри люмінесценції нанофотонних систем у контакті зі спиртово-водними витяжками харчових рибних продуктів у процесі їх псування

хвиль видимого спектру, інтенсивності люмінесценції друкованих нанофотонних систем залежно від ступеня зіпсованості упакованих харчових продуктів, які призводять до зменшення інтенсивності люмінесценції. Як видно з рис. 1, для різних харчових продуктів у процесі псування зменшення інтенсивності люмінесценції нанофотонної системи, що знаходиться в контакт з продуктом, відбувається з неоднаковою швидкістю. Це пояснюється різною природою взаємодії речовин, які утворюються в харчових продуктах унаслідок їхнього псування, із люмінесцентною складовою нанофотонного шару — нанорозмірним ZnO. У випадку сметани, хліба та риби люмінесценція зменшується поступово невеликими темпами, масло у процесі псування більш виражено впливає на інтенсивність люмінесценції, тоді як речовини, які утворюються при псуванні ковбасних виробів, призводять до значного гасіння люмінесценції друкованих нанофотонних елементів майже до повного її зникнення. На відміну від вказаних вище продуктів, шоколад призводить до певного зменшення інтенсивності люмінесценції на початкових етапах псування (до 70 %), надалі зменшення відбувається незначними темпами. На рис. 2–4 наведено спектри люмінесценції нанофотонних систем у контакт з маслом, ковбасою та рибою. Інтенсивність люмінесценції у довгохвильовій зоні спектру ($\lambda = 500\text{--}720$ нм) зменшується поступово у випадку масла (рис. 2), меншими темпами у випадку риби (рис. 4) та дуже виражено у випадку ковбасних продуктів (рис. 3). Отже, про процеси псування вказаної вище низки продуктів буде свідчити зменшення інтенсивності фотолюмінесценції друкованих нанофотонних компонентів у довгохвильовій зоні спектру, тобто у випадку непридатності продукту до споживання нанофотонний елемент «розумного» пакування буде мати люмінесценцію синього кольору невеликої інтенсивності, а у випадку придатності — більш інтенсивну люмінесценцію жовтого або зеленого кольору. Інша частина досліджених продуктів у процесі псування в контакт з друко-

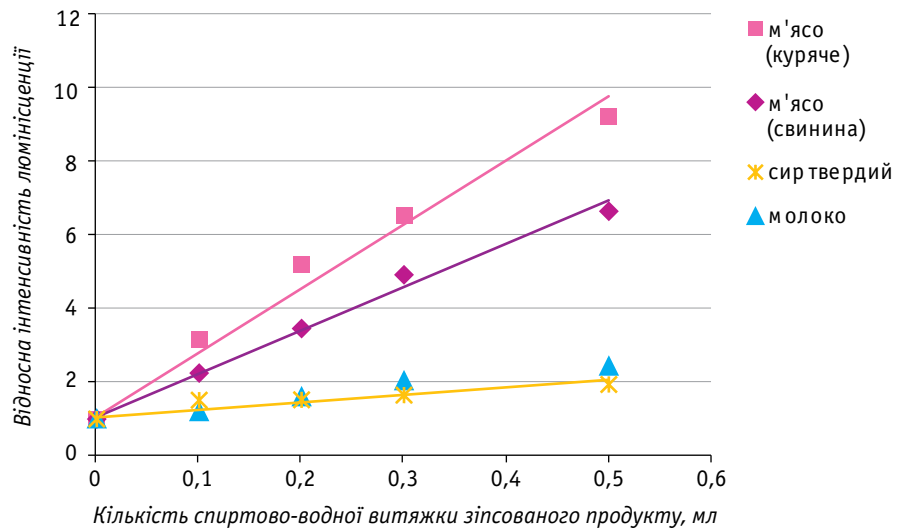


Рис. 5. Зміна інтенсивності люмінесценції друкованих нанофотонних систем у контакт з спиртово-водними витяжками харчових продуктів у процесі їх псування

ваними нанофотонними системами призводить до підвищення інтенсивності їхньої люмінесценції. До таких продуктів належать:

- частина молочних продуктів (молоко, сир твердий);
- м'ясні продукти (м'ясо курчає сире охолоджене, свинина сира охолоджене).

На рис. 5 представлено зміну інтегральної інтенсивності люмінесценції друкованих нанофотонних систем залежно від ступеня зіпсованості пакованих харчових продуктів, які призводять до підвищення інтенсивності люмінесценції. Таке зростання люмінесценції найбільш виражене для курчаєго м'яса та свинини. Твердий сир і молоко у процесі псування майже однаково призводять до невеликого зростання інтенсивності люмінесценції.

Для пояснення механізмів зростання інтенсивності люмінесценції друкованих нанофотонних систем у контакт з вказаними вище харчовими продуктами у процесі псування було проаналізовано форму отриманих спектрів люмінесценції, які зображено на рис. 6–7.

На відміну від спектрів фотолюмінесценції продуктів, які у процесі псування призводять до гасіння люмінесценції нанофотонних систем завдяки зменшенню величини піку люмінесценції в довгохвильовій зоні спект-

ру (рис. 2–4), проаналізовані спектри (рис. 6–7) змінюють свою форму в короткохвильовій зоні спектру — на ділянці довжин хвиль $\lambda = 360\text{--}500$ нм, за допомогою чого і відбувається підвищення інтенсивності люмінесценції, що супроводжується також змінами її кольору (із жовтого до зеленого та синього). У довгохвильовій зоні спектру ($\lambda = 500\text{--}720$ нм) змін майже не відбувається.

Отже, про зміни складу зазначеної низки продуктів свідчатиме зростання інтенсивності фотолюмінесценції друкованих нанофотонних елементів «розумних» пакувань у короткохвильовій зоні спектру, тобто про непридатність продукту до споживання свідчатиме високоінтенсивна люмінесценція синього кольору, а про придатність — менш інтенсивна люмінесценція жовтого або зеленого кольору.

Висновки. Таким чином, було визначено можливість використання друкованих нанофотонних шарів для реєстрації процесів, які відбуваються всередині пакувань у процесі зберігання харчових продуктів, з метою використання нанофотонних систем для створення «розумних» пакувань. Для цього було виготовлено друкарськими методами нанофотонні елементи шляхом нанесення графарет-

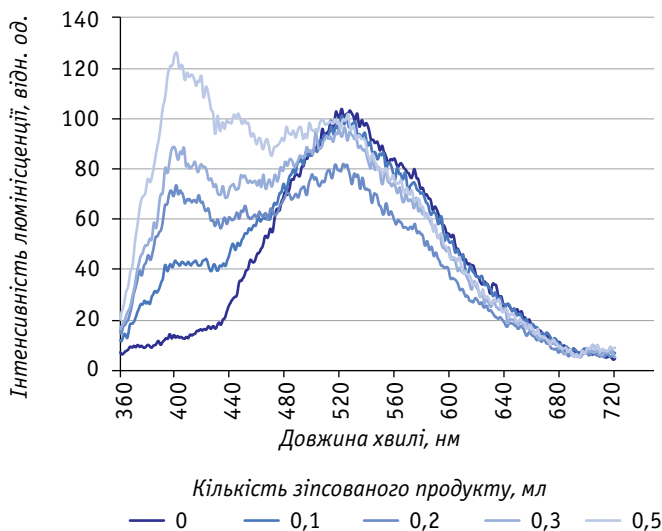


Рис. 6. Спектри люмінесценції нанофотонних систем у контакті зі спиртово-водними витяжками свинини у процесі її псування

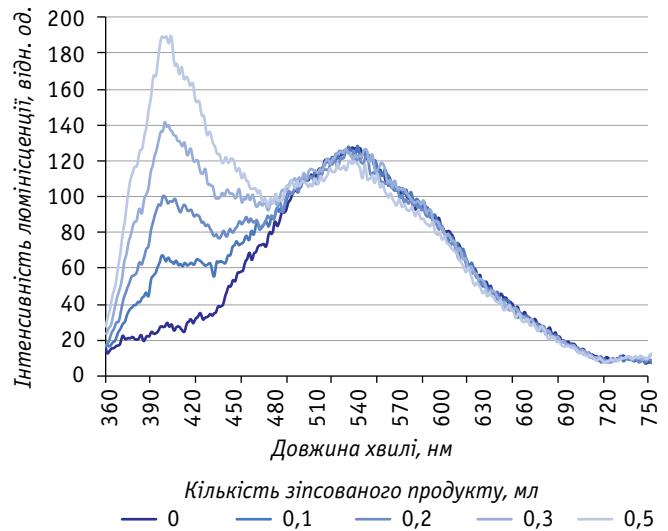


Рис. 7. Спектри люмінесценції нанофотонних систем у контакті зі спиртово-водними витяжками курячого м'яса у процесі його псування

ним друком розроблених композицій на основі ПВП та нанорозмірного оксиду цинку на поліпропіленову плівку, після чого отримані елементи приведені у контакт зі спиртово-водними витяжками низки харчових продуктів різного ступеня свіжості (придатності до споживання). Шляхом аналізу спектрів люмінесценції друківаних нанофотонних елементів після контакту з харчовими продуктами було встановлено відповідність змін інтенсивності та кольору люмінесценції нанофотонних елементів зі ступенем придатності до споживання відповідних харчових продуктів та пояснено механізми, які призводять до цих змін. Результати проведених експериментальних досліджень засвідчують можливість і перспективність використання нанофотонних елементів, виготовлених друкарськими методами, для створення систем для «розумних» пакувань, які повідомлятимуть споживача про придатність упакуваних харчових продуктів до споживання, таким чином майже виключаючи ризики харчових отруєнь та забезпечуючи високий рівень культури споживання.

Література

1. Sun D.-W. Handbook of frozen food processing and packaging / D.-W. Sun. — New York: CRC Press, 2011. — 918 p.

2. Health effects related to nanoparticle exposures: environmental, health and safety considerations for assessing hazards and risks / D.B. Warheit, C.M. Sayes, K.L. Reed, K.A. Swain // Pharmacology & therapeutics. — 2008. — Vol. 120 (1). — P. 35–42.

3. Human safety review of “nano” titanium dioxide and zinc oxide / [K. Schilling, B. Bradford, D. Castelli et al.] // Photochemical & Photobiological Sciences. — 2010. — Vol. 9 (4). — P. 495–509.

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

5. Сарапулова О.О. Формирование люминесцентных пленок на основе наноразмерного оксида цинка для активной и умной упаковки / О.О. Сарапулова, В.П. Шерстюк, В.В. Швалагин, В.М. Гранчак // VI Международная научная конференция «Функциональная база нанозлектроники». Сборник научных трудов. — Харьков: ХНУРЭ, 2013. — 393 с. — С. 258–261.

6. Сарапулова О.О. Технологічні особливості нанесення нанофотонних елементів пакувань трафаретним способом друку / О.О. Сарапулова, В.П. Шерстюк // Технологія і техніка друкарства. — 2013. — № 3. — С. 18–26. ✓

Использование печатных нанофотонных элементов на упаковке для оценки качества упакованных продуктов

О.А. Сарапулова, В.П. Шерстюк, д.х.н.

Проанализирована возможность использования печатных нанофотонных элементов «умной» упаковки для регистрации процессов, которые происходят в упакованных пищевых продуктах на протяжении их хранения. Установлены корреляционные зависимости степени пригодности ряда упакованных продуктов к употреблению с люминесцентным откликом печатных нанофотонных систем. Подтверждена перспективность использования печатных нанофотонных элементов для обеспечения функциональности новейшей упаковки для пищевой продукции.

Ключевые слова: упаковка; нанофотонные системы; оксид цинка; пищевые продукты.

Using printed nanophotonic elements on the packaging for assessing the quality of packaged products

O.O. Sarapulova, V.P. Sherstiyuk, Dr.

There is analyzed the possibility of using printed nanophotonic elements of smart packaging for registration of the processes occurring in packaged foods during storage. There are established the correlations of suitability of a number of packaged products for consumption with fluorescent response of printed nanophotonic systems. There is confirmed the perspective of the usage of printed nanophotonic elements to ensure the functionality of novel food packaging.

Keywords: packaging; nanophotonic systems; zinc oxide; food products.