

МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СЪЕДОБНЫЕ УПАКОВОЧНЫЕ ПЛЕНКИ С РАСТИТЕЛЬНЫМИ ДОБАВКАМИ

POLYFUNCTIONAL EDIBLE PACKAGING FILMS WITH PLANT ADDITIVES

А. П. Леонтьев, Т. А. Савицкая, И. М. Кимленко, С. Е. Макаревич, Д. Д. Гриншпан
A. Liavontsyeu, T. Savitskaya, I. Kimlenka, S. Makarevich, D. Hrynshtan

Белорусский государственный университет, БГУ

г. Минск, Республика Беларусь

SavitskayaTA@bsu.by

Belarusian State University, BSU

Minsk, Republic of Belarus

Дан анализ современного состояния проблемы пластиковых отходов. Описана реология формовочных растворов на основе крахмала и альгината натрия, содержащих растительные добавки в виде водных экстрактов, эфирных масел, а также наночастицы серебра. Установлено наличие тиксотропных свойств у композиций, содержащих масло мяты, в отличие от композиций, содержащих масло цитрусовых. Показано, что пленки, полученные из исследованных формовочных композиций, обладают antimикробной и антиоксидантной активностью.

An analysis of the current state of the plastic waste problem is given. The rheology of molding solutions based on starch and sodium alginate containing plant additives in the form of aqueous extracts, essential oils and silver nanoparticles is described. The presence of thixotropic properties in compositions containing mint oil, in contrast to compositions containing citrus oils, has been established. It is shown that the films obtained from the studied molding compositions have antimicrobial and antioxidant activity.

Ключевые слова: съедобная упаковка, полисахариды, реология, антиоксиданты, растительные экстракти, ДФПГ.

Keywords: edible packaging, polysaccharides, rheology, antioxidants, plant extracts, DPPH.

<https://doi.org/10.46646/SAKH-2022-2-289-292>

В настоящее время население разных стран демонстрирует рост спроса на продукты питания в готовом к употреблению виде. В отличие от исходных продуктов они более уязвимы к воздействию внешних факторов, таких как кислород, влага, температура, свет и патогенные микроорганизмы [1], а поэтому являются склонными к разрушению и при отсутствии должной защиты теряют органолептические свойства. Для увеличения срока и качества хранения такой продукции в наибольшей степени подходят так называемые «активные» упаковочные полимерные материалы [2], которые содержат в своей структуре иммобилизованные антибактериальные и (или) антиоксидантные добавки, способные задерживать рост бактерий, замедлять процессы окисления и, соответственно, увеличивать срок хранения продукта, сохранять его внешний вид и полезные свойства.

В то же время в соответствии с современными экологическими требованиями к упаковочным материалам они не только должны обеспечивать пищевую безопасность при хранении и транспортировке, но и быть безопасными для окружающей среды. Многолетнее использование бионеразлагаемых синтетических полимеров, таких как полиэтилен, полипропилен, полизилентерефталат и др. для упаковки пищевых продуктов превратилось в глобальную проблему современности, которая до сих пор не решена и грозит экологической катастрофой. Предложенные в качестве альтернативы композиционные упаковочные материалы на основе полиолефинов, содержащие крахмал или добавки типа TDPA (Totally Degradable Plastic Additives) [3], разлагающиеся на свету в присутствии кислорода, на самом деле обеспечивают только биораспадаемость композитов, что не улучшает экологию. Образующиеся после разложения наполнителя мелкие частицы пластика (микропластик) разносятся ветром и водой, загрязняют почву, гидро- и атмосферу и по пищевой цепочке попадают в организм человека. Как следствие, в результате борьбы с пластиковыми отходами возникла новая проблема – загрязнение окружающей среды микропластиком, которая сегодня рассматривается мировым сообществом как глобальная.

Появившиеся в последнее время пластики на основе полилактида, полигидроксиалканоата и поли- ϵ -капролактона, которые позиционируются их производителями как биоразлагаемые, также не решают существующую проблему, поскольку они подвержены разложению не в окружающей среде, а только в специальных условиях на компостных фабриках. Кроме того, по своим физико-химическим свойствам (более низкая температура плавления) они не могут быть подвергнуты рециклиру вместе с традиционными полимерами, например, полизилентерефталатом, и, таким образом, проблема пластиковых отходов и в этом случае остается нерешенной.

Как одну из мер борьбы с пластиковыми отходами можно предложить организацию промышленного производства новых видов первичных упаковок, полностью разлагаемых в организме человека и животных, т.е. пищевых съедобных плёнок и покрытий. Они удовлетворяют требованиям, предъявляемым к существующим упаковкам пищевых продуктов, и являются единственным видом биоразлагаемой полимерной упаковки, который не нуждается в индивидуальном сборе и специальных условиях утилизации. Съедобная упаковка – это биодеградируемый полимерный материал, который демонстрирует альтернативный микробиальному механизму (разложению в окружающей среде под действием бактерий или грибов) механизм биоразложения под действием внутриклеточных и неклеточных ферментов (эндо- и экзоэнзимов), содержащихся в желудке и кишечнике человека и животных, заключающийся в протекании реакций окисления и гидролиза [4]. Съедобная упаковка объективно не может заменить всю пластиковую упаковку, однако даже частичная замена традиционной пластиковой упаковки на съедобную может снизить нагрузку на окружающую среду и позволит значительно уменьшить объем отходов, измеряемый в тысячах тонн.

В таких странах, как США, Франция, Германия, Япония и Китай, наблюдается постоянно растущий интерес к съедобной упаковке, о чем свидетельствует значительное количество публикаций и уже полученных патентов и выпуск промышленных образцов. В последние годы доход от продаж съедобных упаковок составляет сотни миллионов долларов [2, 3], что свидетельствует о растущей потребности в таких материалах и перспективности развития их производства.

Однако инновационная упаковка на основе пищевых полимеров имеет существенный недостаток – на её поверхности способны развиваться микроорганизмы. Колонии микроорганизмов создают микрошероховатости на поверхности пластиков, которые существенно ухудшают качество упаковки, в частности повышают её проницаемость по отношению к различным газам, в первую очередь к кислороду, что приводит к преждевременной порче продуктов. Для решения этой проблемы применяют предварительную стерилизацию поверхности пленок непосредственно перед использованием (фасовкой продукции) с помощью различных физических методов или химических агентов, например, ультразвуком, обработкой горячим воздухом или перекисью водорода. Однако данные методы обеспечивают только обеззараживание исходного материала и не гарантируют антимикробную защиту упаковки при её использовании.

Введение антимикробных агентов непосредственно в полимерный материал в процессе его создания способно улучшить защитное действия новых упаковочных материалов, поскольку введение антимикробного агента (добавки) в полимерную матрицу позволяет закрепить его в слое материала, увеличив таким образом срок его действия, а также осуществлять массоперенос антимикробного агента из упаковки в продукт.

Среди большого ассортимента антимикробных добавок, которыми могут быть ионы металлов, сами металлы и их соединения; химические консерванты – органические кислоты, соли, эфиры, синтетические полимерные соединения с антимикробной активностью (АМА), например, полигуанидины, полифосфонаты, антибиотики и бактериоцины микробного происхождения и т.п., наибольший интерес представляют вещества природного происхождения с антимикробными свойствами, в частности водные экстракты трав и пряностей, эфирные масла. Эти добавки интересны тем, что компоненты, входящие в их состав, в ряде случаев обеспечивают еще и антиоксидантную активность (АОА).

Целью настоящей работы явилось получение съедобных пленок на основе композиций кукурузного крахмала (КК) с альгинатом натрия, содержащих растительные добавки с АОА и АМА в виде эфирных масел, спиртовых экстрактов, водных экстрактов чая и наноразмерные частицы серебра, оценка реологических свойств формовочных композиций, АОА и АМА полученных пленок.

Реологические измерения проводились на ротационном реометре BrookfieldR/S с использованием коаксиальных цилиндров в качестве измерительной системы. Для проведения измерений была использована программа, в которой увеличение и последующее уменьшение скорости сдвига происходило ступенчато, что позволяло фиксировать наличие у исследованных растворов тиксотропных свойств. Измерения вязкости всех растворов проводили по мере охлаждения растворов в интервале 353–333 К. Энергию активации вязкого течения растворов рассчитывали на основании зависимости логарифмической вязкости от величины обратной температуры. Расчет энергии активации вязкого течения проводили при скорости сдвига 586 с⁻¹.

АОА пленок определяли методом восстановления 2-2-дифенил-1-пикрилгидразила (ДФПГ). В лунки микропланшета помещали предварительно приготовленные экстракты пленок, затем к экстрактам прибавляли ДФПГ, после чего кюветы оставляли в темном месте на 30 минут для протекания реакции между радикалом и антиоксидантами пленок. Через 30 минут измеряли абсорбцию при длине волны 515 нм на микропланшетном ридере GloMax-Multi Detection System Technical Manual, TM297.

АМА пленок была оценена методом диффузии в агар [5].

Как следует из данных рисунков 1 и 2, включение в состав формовочных композиций наряду с полимерами различных эфирных масел существенно не изменяет псевдопластический характер течения.

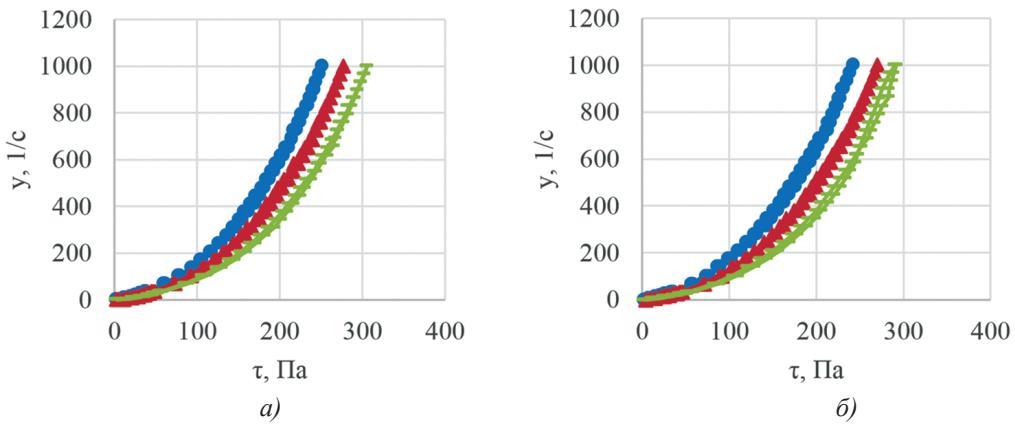


Рисунок 1 – Кривые течения растворов состава КК/АН = 80/20
без добавок (а) и с маслом грейпфрута (б) при температурах 353 К (●), 343 К (▲) и 333 К (■)

Однако, растворы, содержащие масла цитрусовых растений в отличие от раствора, содержащего масло мяты не проявляют тиксотропных свойств. На тиксотропию раствора КК/АН состава 80/20 с добавкой масла мяты указывает наличие петель гистерезиса на кривых течения при всех исследованных температурах. Увеличение температуры до 343 К приводит к уменьшению тиксотропности. Можно предположить, что различия в реологическом поведении согласуются с преобладанием в составе цитрусовых масел лимонена, а в мятном масле – ментола, который в отличие от лимонена содержит гидроксильную группу, что приводит к большей структурированности композиций, содержащих его в своем составе.

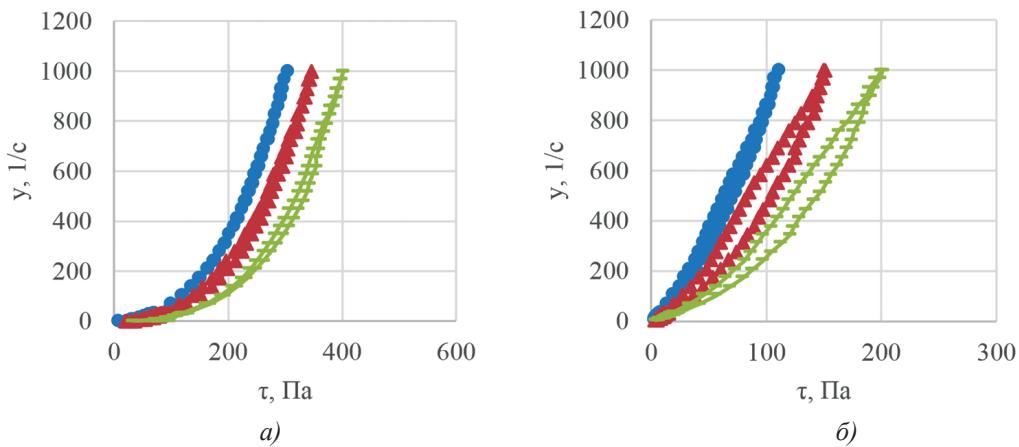


Рисунок 2 – Кривые течения растворов состава КК/АН = 80/20
с эфирными маслами лимона (а) и мяты (б), при температурах 353 К (●), 343 К (▲), 333 К (■)

Введение в формовочные композиции наноразмерных частиц серебра в виде золей, стабилизованных растительными экстрактами лимона и грейпфрута, существенно не сказывалось на их поведении в режиме сдвигового деформирования.

Реологические свойства исследованных композиций позволили сформовать из них пленки методом полива на полиэфирную подложку с последующей сушкой при 333 К.

Значения диаметров зон ингибирования, характеризующих АМА пленок на основе экстрактов, варьировались интервале от 7,67 мм до 8,67 мм и увеличивались при увеличении концентрации растительных компонентов.

ДФПГ-тест показал, что АОА пленок, содержащих эфирные масла, имеет значения в интервале от 3,0 % до 9,1 %. В то время как для пленок с растительными экстрактами способность улавливать ДФПГ радикал оказалась выше: 24,5 %, 24,8 %, 37,3 % и 44,9 % для пленок с экстрактом бузины, подорожника ланцетолистного, мелисы лекарственной и зверобоя соответственно. Увеличение концентрации растительной добавки в пленках путем использования экстрактов различных чаев в качестве растворителя позволило повысить АОА альгинатных пленок до 68,8 % и 70,8 % в случае пленок, содержащих экстракты имбирного чая с лемонграссом и шалфеем соответственно.

ЛИТЕРАТУРА

- Choe, E. Mechanisms of Antioxidants in the Oxidation of Foods / E. Choe, D. B. Min // Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety. – 2009. – Vol. 8, № 4. – P. 345–358.
- Vaverková, M. Study of the biodegradability of degradable/biodegradable plastic material in a controlled composting environment / M. Vaverková, F. Toman, D. Adamcová, J. Kotovicová // Ecological Chemistry and Engineering. – 2012. – Vol. 19, №3. – P. 347-358.

3. Han, J. H. A Review of Food Packaging Technologies and Innovations / J. H. Han // Innovations in Food Packaging / J. H. Han. – Academic Press, 2014. – Ch. 1. – P. 3–12.

4. Савицкая, Т. А. Биоразлагаемые композиты на основе природных полисахаридов / Т.А. Савицкая // Полимерные материалы и технологии. – 2018. – С. 12–13.

5. Benbettaïeb, N. Bioactive edible films for food applications: mechanisms of antimicrobial and antioxidant activities / N. Benbettaïeb, F. Debeaufort, T. Karbowiak // Critical Reviews in Food Science and Nutrition. – 2018. – Vol. 21, № 59. – P. 3431–3455.

МАТЕРИАЛЫ, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ В КОНСТРУКЦИИ ТЕПЛОВЫДЕЛЯЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ MATERIALS USED IN THE DESIGN OF FUEL ELEMENTS

B. И. Красовский^{1,2}, А. А. Будько^{1,2}

V. I. Krasovsky^{1,2}, A. A. Budko^{1,2}

¹Белорусский государственный университет, БГУ

*²Учреждение образования «Международный государственный экологический институт имени А. Д. Сахарова» Белорусского государственного университета, МГЭИ им. А. Д. Сахарова БГУ, г. Минск, Республика Беларусь
kfm@iseu.by, budko.anzhelika@gmail.com*

¹Belarusian State University, BSU

*²International Sakharov Environmental Institute of Belarusian State University, ISEI BSU,
Minsk, Republic of Belarus*

В данной работе рассматриваются конструкционные материалы, используемые для оболочек твэлов. Приведены основные требования к оболочкам твэл и общая характеристика материалов.

This paper considers structural materials used for fuel element cladding. The basic requirements for fuel-element cladding and the general characteristics of materials are given.

Ключевые слова: тепловыделяющие элементы, материал оболочки, физические свойства, коррозионная стойкость.

Keywords: fuel elements, shell material, physical properties, corrosion resistance.

<https://doi.org/10.46646/SAKH-2022-2-292-295>

Тепловыделяющие элементы (ТВЭЛ) являются преимущественно энергонапряженными частями ядерного реактора. Находясь в прямом контакте с топливом и теплоносителем, твэлы испытывают постоянные механические, тепловые и радиационные нагрузки. После окончания эксплуатации твэлы, при условии отказа от переработки, хранятся в специальных хранилищах в течение длительного времени. Хотя условия хранения значительно мягче в сравнении с условиями эксплуатации, время данного процесса также может привести к нарушению герметичности вследствие процессов коррозионного разрушения. В связи с этим, стабильность твэлов и их материалов всегда остается основополагающей для недопущения аварийных ситуаций.

Оболочка твэла работает в очень сложных условиях в течение длительного времени при высоких параметрах теплоносителя и больших тепловых нагрузках; оболочка должна удовлетворять многим требованиям, быть механически надежной и обеспечивать постоянство формы, размеров и герметичность твэла при длительной эксплуатации реактора; иметь необходимые физические свойства (температуры плавления, термическое расширение, теплопроводность, аллотропические превращения); обладать необходимой теплопроводностью, иметь коррозионную стойкость в теплоносителе под напряжением; быть радиационно-стойкой и химически стойкой к топливу; иметь устойчивый химический состав и структуру при эксплуатации.

Механическая надежность подразумевает правильную оценку механических свойств материала оболочки [1]. Все конструкционные материалы подвергаются воздействию облучения. Это необходимо учитывать при конструировании твэла. Нужно стремиться к тому, чтобы материал оболочки после облучения имел необходимую пластичность, позволяющую без разрушения выдерживать ощутимую деформацию, низкий модуль упругости и высокую теплопроводность, чтобы оболочка могла деформироваться без возникновения высоких напряжений в ней. При выборе материала оболочки необходимо учитывать температуру плавления и рекристаллизации. Температура плавления определяет уровень рабочих температур в реакторе и дает возможность предусматривать поведение твэла в аварийных ситуациях (прекращение охлаждения твэлов). При выборе материала оболочки необходимо точно знать его сплавы.