УДК 678.027; 678.01

Исследование влияния ультразвуковой обработки полиэтиленовых композиций, содержащих бетулин, на формирование эксплуатационных свойств упаковочных материалов

Кирш Ирина Анатольевна[1], Тверитникова Изабелла Сергеевна[1], Безнаева Ольга Владимировна[1], Банникова Ольга Анатольевна[1], Кондратова Тамара Александровна[1], Филинская Юлия Александровна[1], Губанова Марина Ивановна[1], Фролова Юлия Владимировна[2]

[1] ФГБОУ ВО «Московский государственный университет пищевых производств»
[2] ФГБНУ «ФИЦ питания биотехнологии и безопасности пищи»

Корреспонденция, касающаяся этой статьи, должна быть адресована Кирш И.А., ФГБОУ ВО «Московский государственный университет пищевых производств», адрес: 125080, Москва, Волоколамское ш., 11, e-mail: irina-kirsh@yandex.ru

В пищевой промышленности одной из основной проблемой является обеспечение качества и безопасности пищевых продуктов. Потери неупакованных продуктов питания, связанных с их порчей, могут достигать до 50%. Для того чтобы избежать таких потерь, в настоящее время актуальна тенденция создания упаковочных материалов с антимикробными свойствами, чтобы продлить срок годность пищевых продуктов. Поэтому целью работы явилось изучение влияния ультразвуковой обработки расплавов полимерных композиций с целью создания упаковочных материалов с антимикробными свойствами, обеспечивающих длительный срок хранения упакованных пищевых продуктов. В работе были поставлены такие задачи: провести комплексное исследование полученных полимерных материалов на основе полиэтилена, модифицированного экстрактом коры березы (ЭКБ); исследовать влияние ультразвуковой обработки на расплавы полученных полимерных композиций; исследовать влияние ультразвуковой обработки на приобретенные свойства полимерных смесей, модифицированных ЭКБ; рекомендовать полимерные композиции, позволяющие продлить срок годности пищевых продуктов. В качестве объектов исследования были выбраны материалы: полиэтилен и бетулин. Образцы получали на одношнековом лабораторном экструдере с ультразвуковой виброприставкой. В результате полученных исследований можно сделать следующие выводы: ультразвуковая обработка увеличивает текучесть расплавов полимерных композиций; ультразвуковая обработка расплавов полимерных композиций способствует получению материалов с равномерным распределением компонентов композиции; обработка расплавов исследуемых образцов увеличивает физико-механические свойства материалов, что заметно при сравнении относительного удлинения при разрыве с контрольными образцами; содержание ЭКБ от 1,0% и выше в составе полиэтилена обеспечивает получение упаковочных материалов с антимикробными свойствами.

Ключевые слова: полиэтилен, антимикробные свойства, экстракт коры березы, ультразвук, срок годность продуктов, реологические свойства

Введение

Обеспечение качества и безопасности пищевых продуктов является одной из основных проблем в пищевой промышленности (Han, 2018). Потери неупакованных пищевых продуктов, связанных с их порчей, могут достигать до 50% (Galford, 2020). Совершенствование технологий производства и переработки, а также правильный подбор упаковочного материала позволяют существенно снизить данный показатель (Han, 2018).

Безопасность пищевых продуктов, и животного, и растительного происхождения, в первую очередь определяется микробиологическими показателями, которые учитывают количественное, а также качественное содержание загрязняющих веществ химической, биологической и микробиологиче-

Материал опубликован в соответствии с международной лицензией Creative Commons Attribution 4.0.

Как цитировать
Кирш, И. А., Тверитникова, И. С., Безнаева, О. В., Банникова, О. А., Кондратова, Т. А., Филинская, Ю. А., Губанова, М. И., & Фролова, Ю. В. (2020). Исследование влияния ультразвуковой обработки полиэтиленовых композиций, содержащих бетулин, на формирование эксплуатационных свойств упаковочных материалов. *Health, Food & Biotechnology, 2*(4). https://doi.org/10.36107/hfb.2020.i4.s74

ской природы (Batt, 2014). Потеря целостности пищевых продуктов - результат химической и микробиологической порчи, являющийся основным фактором ухудшения качества многих продуктов при производстве, транспортировке, переработке, хранении и реализации (Han, 2018; Matthews, 2019). Согласно статистике, 80% пищевых отравлений связано с наличием в продуктах санитарно-показательных, патогенных микроорганизмов, дрожжей, плесени и их токсинов. При попадании микроорганизмов на поверхность пищевого продукта, они развиваются, чему способствует благоприятная окружающая среда, ухудшая внешний вид, снижая вкусовые качества, химически взаимодействуя с компонентами, вызывая изменение белков и липидов, вырабатывая токсические вещества, вызывающие пищевые отравления, а также создавая благоприятные условия для роста бактерий (Abrunhosa, 2016; Lee, 2012).

В связи с этим, одной из актуальных тенденций в пищевой промышленности является создание упаковочных материалов с антимикробными свойствами. За последние время разработано много упаковочных материалов на основе полимеров и покрытий с бактерицидными свойствами (Han, 2018; Zahra, 2016; Pobiega, 2019; Cazón, 2017; Fang, 2017; Jideani, 2016; Фролова, 2017). В качестве антимикробных средств используются вещества природного (Pobiega, 2019; Кирш, 2018; Gaikwad, 2019) и синтетического (Khaneghah, 2018; Huang, 2019) происхождения, в том числе наночастицы (Фролова, 2017; Otoni, 2016). В качестве барьерной упаковки часто используют материалы на основе полиолефинов (полиэтилен, полипропилен), такие пленки не обладают присущими им антимикробными свойствами (Фролова, 2017). Для придания бактерицидных характеристик полимерным материалам на основе полиолефинов используются различные подходы: поверхностная обработка полимерного материала антимикробными добавками (распыление на поверхность) с последующей фиксацией антимикробного агента на поверхности упаковки (Фролова, 2017) или введение антимикробных компонентов непосредственно в полимерную матрицу (Кирш, 2018; Khaneghah, 2018; Huang, 2019; Malhotra, 2015; Zhong, 2020; Liu, 2018). Использование подхода поверхностной обработки упаковочных материалов антимикробными агентами имеет существенный недостаток в том, что существует риск миграции антимикробного компонента в пищевой продукт, что может изменить его органолептические характеристики. Преимуществом данного метода является возможность использования термически нестабильных антимикробных добавок. При использовании данного вида упаковочного материала необходимо строго контролировать концентрацию и возможные условия миграции антимикробной добавки в продукт.

Получение упаковочных материалов с использованием второго подхода заключается в непосредственном смешивании добавки и полимера перед загрузкой в экструдер с последующим получением материала. Недостатком данного способа является возможность использования только термостойких антимикробных добавок. Также при смешивании добавки и полимера перед загрузкой в экструдер существует возможность неравномерного распределения антимикробного компонента в полимерной матрице готового материала.

Перспективной антимикробной добавкой, способной модифицировать свойства полиолефинов, является экстракт бересты (ЭКБ). ЭКБ () - многокомпонентная смесь, которая содержит бетулин, лупеол, лупенон, увеол, ацетат бетулина, аллобетулин, изобетулин, олеаноловую кислоту и др. (Dzubak, 2006). Экстракт коры березы известен своими антибактериальными, противовирусными, противовоспалительными и антимутагенными свойствами, а также своей устойчивостью к плесневым грибкам и бактериям (Dzubak, 206; Amiri, 2020). ЭКБ устойчив к воздействию кислорода и солнечного света, и нетоксичен, что позволяет использовать его в полимерных материалах при контакте с пищевыми продуктами. Для интенсификации процесса получения полимерных материалов с заданным набором свойств, в том числе обладающих антимикробными свойствами, целесообразно использовать суперконцентраты (Chen, 2018; Sreekumar, 2014). Данная технология предусматривает получение упаковочного материала с модификатором в два этапа: получение суперконцентрата с последующим смешиванием его с полимерной основой и получением пленки. Такой подход позволяет получать полимерные материалы с более равномерным распределением добавок в полимерной матрице. Однако при высоких концентрациях бактерицидных компонентов вероятность их агломерации возрастает и, как следствие, возможно неравномерное распределение. Формирование структур с равномерным распределением компонентного состава может быть достигнуто дополнительным механическим перемешиванием, применением диспергаторов и др.

Кроме вышеупомянутых фактов, было установлено, что применение ультразвуковой обработки расплавов полимеров приобретает все больший практический и научный интерес (Kirsh, 2016; Kirsh, 2019). Проведенные работы по изучению влияния ультразвуковой обработки на расплавы полимерных композиций, содержащих сельскохозяйственные

отходы, показали увеличение равномерности распределения компонентов смеси даже при содержании наполнителя более 30%. Кроме того, установлено, что ультразвуковая обработка расплавов полимеров приводит к ускорению разрушения полимерной матрицы за счет увеличения содержания кислородсодержащих групп в полиэтилене и увеличения водопоглощения (Jimenez, 2013).

В данной работе для улучшения процесса диспергирования компонентов полимерных композиций был использован лабораторный экструдер с ультразвуковой обработкой расплавов полимеров, разработанный в университете.

Поэтому целью работы явилось изучение влияния ультразвуковой обработки расплавов полимерных композиций с целью создания упаковочных материалов с антимикробными свойствами, обеспечивающих длительный срок хранения упакованных пищевых продуктов.

В работе были поставлены задачи:

- провести комплексное исследование полученных материалов на основе полиэтилена, модифицированного экстрактом коры березы;
- исследовать влияние ультразвуковой обработки на расплавы полимерных композиций на основе полиэтилена и ЭКБ;
- исследовать влияние ультразвуковой обработки на приобретенные свойства полимерных композиций, модифицированных ЭКБ;
- рекомендовать полимерные композиции, позволяющие продлить срок годности пищевых продуктов.

Методика исследования

Материалы

В данной работе исследовались следующие полимерные композиции: пленочные материалы на основе полиэтилена и экстракта коры бересты (ПЭ/ЭКБ).

В работе использовали экстракт коры бересты (ЭКБ), зарегистрированный как биологически активная добавка в государственном реестре (свидетельство № 77.99.23.3.У.3440.4.08 от 29.04.2008 г.), полиэтилен высокого давления (ПЭ) марки Казпэлен 15813-20.

Контрольными образцами служили материалы на основе ПЭ и ЭКБ без УЗ воздействия и чистый ПЭ не содержащий ЭКБ.

Оборудование

Получение образцов пленок на основе ПЭ с ЭКБ осуществляли в две стадии:

1) получение ПЭ с ЭКБ в виде гранул с размером гранул в диаметре 3 мм и длиной 6 мм;
2) получение пленочного материала из гранул ПЭ с ЭКБ.

Толщина пленки 62±2мкм.

Для получения гранул и пленочного материала использовали лабораторный экструдер с ультразвуковой обработкой расплава при температуре переработки 190±30С°, разработанный в университете. Ультразвуковая обработка расплава полимерных композиций составляла 22,4 кГц.

Методы

В работе использовались следующие методы исследования:

- на реологические свойства полимерных композиций, методом капиллярной вискозиметрии, определяя показатель текучести расплава термопластов (ГОСТ 1645-73);
- на физико-механические свойства полимерных материалов методом испытания на растяжение (ГОСТ 14236-81);
- на визуальную оценку внешнего вида исследуемых пленочных материалов исследовали при помощи светового цифрового микроскопа Bresser (Германия);
- на структурно-морфологические свойства образцов изучали с использованием сканирующего электронного микроскопа JSM-U3, Япония;
- оценку антимикробных свойств полимерных материалов проводили диско-диффузионным методом (ASTM D1653-2013; МУК 4.2.1890-04);
- санитарно-химические исследования полимерных материалов проводили в универсальной модельной среде (дистиллированной воде) (МУ 4149-86).

Процедура исследования

Внешний вид полимерных материалов

Визуальная оценка разработанных пленок была проведена с целью определения цвета наружной и внутренней поверхностей; оценка поверхности образца для выявления трещин, наплывов, неровностей, шероховатости. Микрофотографии поверхности получали с помощью светового цифрового

микроскопа Bresser (Германия) при увеличении ×200. Структурно-морфологические свойства образцов изучали с использованием сканирующего электронного микроскопа JSM-U3, Япония.

Реологические исследования

Эксперимент проводился на приборе типа ИИРТ, предназначенном для лабораторного определения индекса расплава термопластов в порошкообразном, гранулированном прессованном виде. В соответствии с требованием ГОСТ 1645-73 установка ИИРТ определяет показатель текучести расплава пластмасс. Она измеряет массу пластмасс, при помощи выдавливания через капилляр при определенном давлении и температуры в экструзионной камере.

Необходимая для испытания эластомера температура создается в экструзионной камере электрическим нагревателем и поддерживается с заданной точностью с помощью автоматического регулятора температуры.

Необходимое давление на материал создается с помощью поршня с грузом, вместе составляющим весом 2,16 кг. Конструкция выдавливающего устройства позволяет работать на приборе при постоянной подвеске груза, что облегчает проведение эксперимента.

Одним из реологических свойств можно отнести вязкостные свойства. Оценка вязкостных свойств проводится по перерасчету показателя текучести расплава (ПТР).

Определение физико-механических свойств

Исследования образцов полимерных материалов проводили на универсальной испытательной машине РМ-50 с фиксацией разрушающего напряжения и относительного удлинения при разрыве. Скорость растяжения материалов составляла 10 мм/сек.

Определение антимикробных свойств

Оценку антимикробных свойств полимерных материалов проводили диско-диффузионным методом[1],[2] в отношении Escherichia coli, Candida albicans, плесневых грибов рода Penicillium spp., выделенных с поверхности пищевой продукции. Общее время инкубации материалов с микроорганизмами составляло 168 ч. Образцы материалов вырезались в виде дисков диаметром 20 мм и выкладывались на твердую питательную среду, зараженную микроорганизмам. Чашки Петри с *E. coli*, *C. albicans* и образцами инкубировались при температуре 37±1°С, с плесневыми грибами при 27±1°С. Промежуточную визуальную оценку проводили через 24 ч, 48 ч, 72 ч и 168 ч. Визуально оценивали развитие микроорганизмов на поверхности материалов и наличие зоны ингибирования роста.

Санитарно-химические исследования

Органолептическую оценку проводили в универсальной модельной среде (дистиллированной воде). Очищенный полимерный материал погружали в модельную среду в соотношении 1:1 и выдерживали при температурах 20°С, 40°С и 60°С в течение 7 суток, 14 суток, 21 сутки и 28 суток. Визуально оценивали наличие осадка, мути, изменение цвета модельной среды и материала, интенсивность запаха водной вытяжки.

Количественную оценку миграции низкомолекулярных веществ из полимерных материалов в модельные среды: 2,0% лимонная кислота; 3,0% молочная кислота; 0,3% солевой раствор хлорида натрия, проводили стандартным газохроматографическим методом. Содержание формальдегида оценивали фотометрическим методом.

Результаты

Статистическую обработку результатов проводили с использованием программы IBM SPSS Statistics Ver. 20 (SPSS Inc. США).

На первом этапе определяли внешний вид полученных полимерных пленок, представленные на Рисунке 1.

На Рисунке 2, 3 представлена структура поверхности полимерных смесей на основе ПЭ и ЭКБ в количестве 2% (Рис. 2) и 5% (Рис. 3), полученных с ультразвуковой обработкой (а) и без ультразвука (б).

На втором этапе определяли зависимость показателя текучести расплава от концентрации ЭКБ и ультразвука (Рис. 4).

[1] ASTM D1653-2013. Standard Test Methods for Water Vapor Transmission of Organic Coating Films; ASTM International: West Conshohocken, PA (2013).

[2] МУК 4.2.1890-04 Определение чувствительности микроорганизмов к антибактериальным препаратам. Методические указания. Дата введения: с момента утверждения (2004).

Рисунок 1
Внешний вид полученных полимерных материалов, содержащих 0%, 0,5%, 1%, 2% и 5% ЭКБ с и без УЗ: (a) 0% ЭКБ без УЗ; (b) 0% ЭКБ УЗ; (c) 0,5% ЭКБ без УЗ; (d) 0,5% ЭКБ УЗ; (e) 1% ЭКБ без УЗ; (f) 1% ЭКБ УЗ; (g) 2% ЭКБ без УЗ; (h) 2% ЭКБ УЗ; (i) 5% ЭКБ без УЗ; (j) 5% ЭКБ УЗ

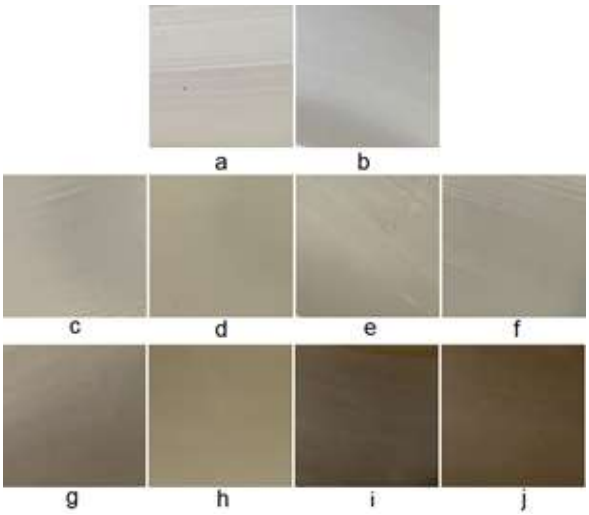


Рисунок 2
Структура поверхности композиции на основе ПЭ и бетулина в количестве 2%, полученной с УЗ обработкой (а) и без УЗ (б)

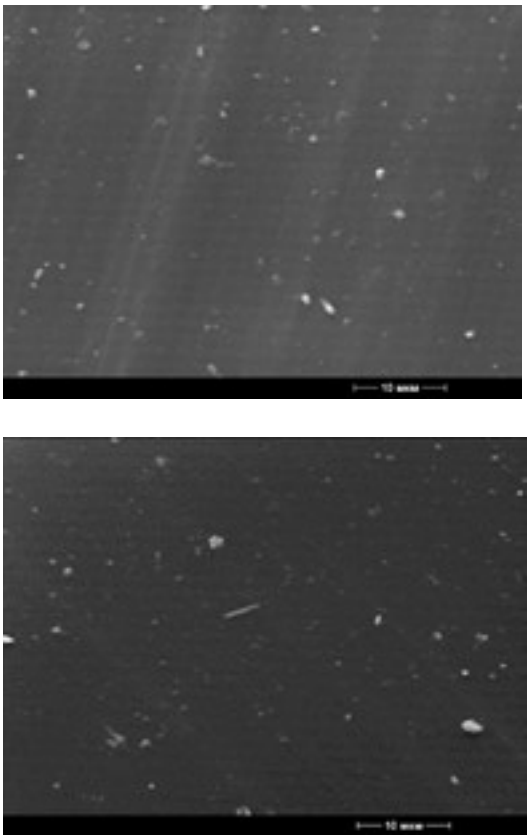
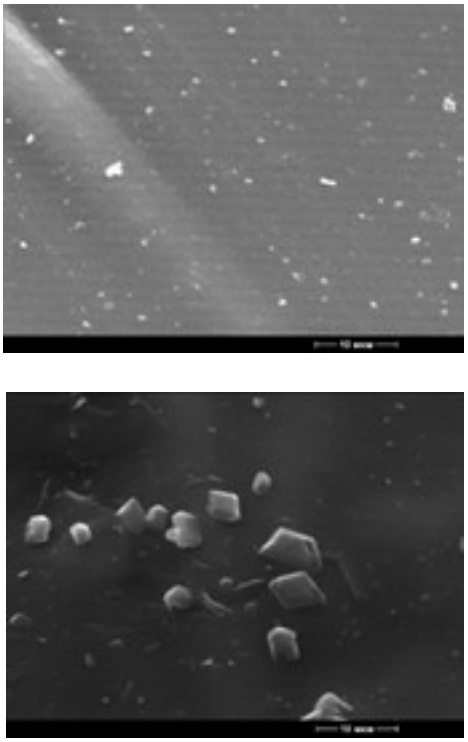


Рисунок 3
Структура поверхности композиции на основе ПЭ и бетулина в количестве 5%, полученной с УЗ обработкой (а) и без УЗ (б)



Оценку влияния концентрации ЭКБ и ультразвука на физико-механические свойства проводили по двум показателям: разрушающее напряжение и относительное удлинение при разрыве. Полученные результаты представлены на Рисунках 5 и 6.

Результаты оценки антимикробных свойств, исследуемых образцов материалов в отношении к *E. coli*, *C. albicans*, *Penicillium spp.*, представлены в Таблице 1.

На Рисунке 7 представлен пример внешнего вида полимерных материалов под воздействием *C. albicans* в течение 24 ч. с содержанием ЭКБ 0%, обработанных УЗ, (Рис. 7, а) и с содержанием ЭКБ 1%, обработанных УЗ, (Рис. 7, б).

Полученные материалы, предназначенные для контакта с пищевыми продуктами, были исследованы на предмет миграции низкомолекулярных веществ.

Результаты исследования миграции низкомолекулярных веществ из материалов представлены в Таблице 2.

На следующем этапе работы проведена оценка миграции метилового спирта из полимерного компо-

Рисунок 4
Зависимость показателя текучести расплава от содержания ЭКБ и ультразвуковой обработки

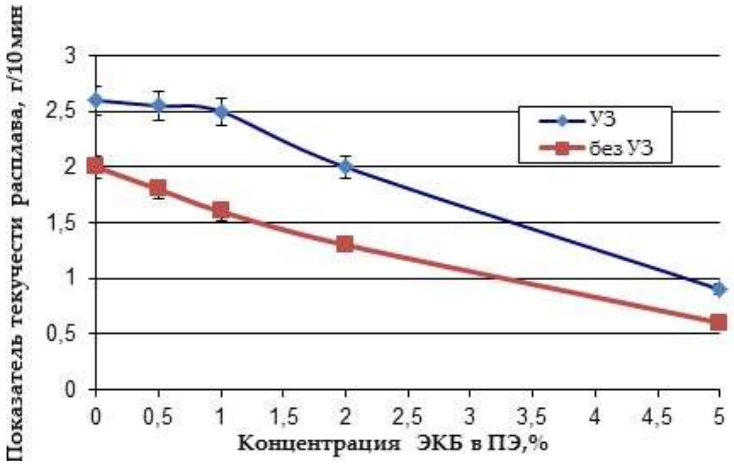


Рисунок 5
Зависимость разрушающего напряжения от концентрации ЭКБ и ультразвуковой обработки

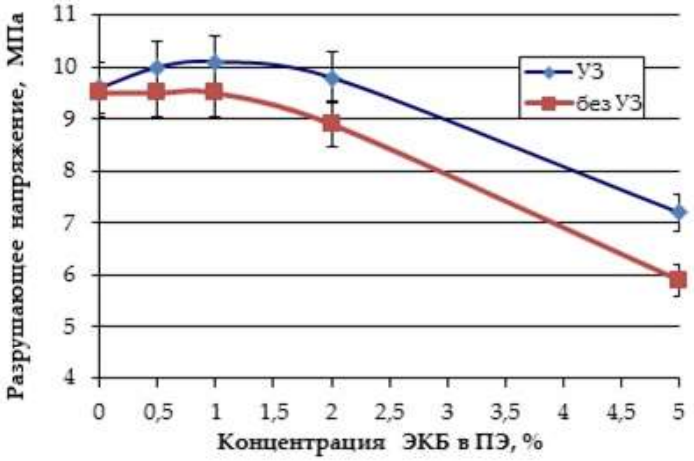


Рисунок 6
Зависимость относительного удлинения при разрыве от концентрации ЭКБ и ультразвуковой обработки

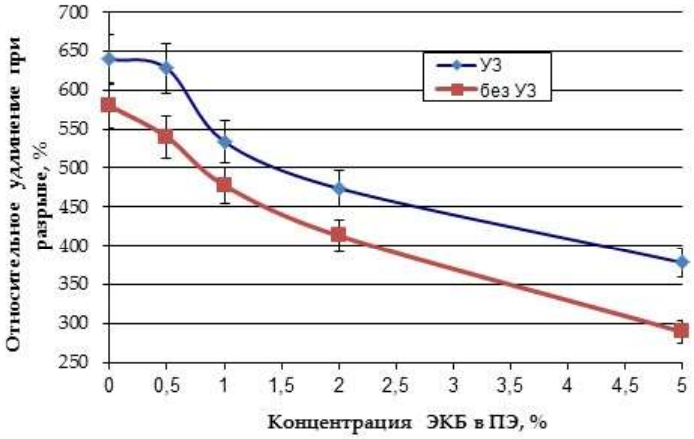


Таблица 1

Результаты визуальной оценки антимикробных свойств, исследуемых образцов пленки в течение 24-48 ч

Образцы пленок	Визуальная оценка*			Примечание
	E.coli	C. albicans	Penicillium spp	
0% ЭКБ без УЗ	+	+	+	Рост на поверхности
0% ЭКБ УЗ	+	+	+	Рост на поверхности
0,5% ЭКБ без УЗ	+/-	+/-	+/-	Рост на поверхности
0,5% ЭКБ УЗ	+/-	+/-	+/-	Рост на поверхности
1,0% ЭКБ без УЗ	-	-	-	Отсутствие зон ингибирования
1,0% ЭКБ УЗ	-	-	-	Отсутствие зон ингибирования
2,0% ЭКБ без УЗ	-	-	-	Отсутствие зон ингибирования
2,0% ЭКБ УЗ	-	-	-	Отсутствие зон ингибирования
5,0% ЭКБ без УЗ	-	-	-	Зона ингибирования
5,0% ЭКБ УЗ	-	-	-	Зона ингибирования

Примечание.*«+» – рост микроорганизмов на поверхности образцов; «+/-» – замедленный рост микроорганизмов на поверхности образцов; «–» – отсутствие роста микроорганизмов на поверхности образцов

Рисунок 7

Пример внешнего вида полимерных материалов под воздействием C. albicans в течение 24 ч.: А) 0% ЭКБ УЗ; В) 1% ЭКБ УЗ

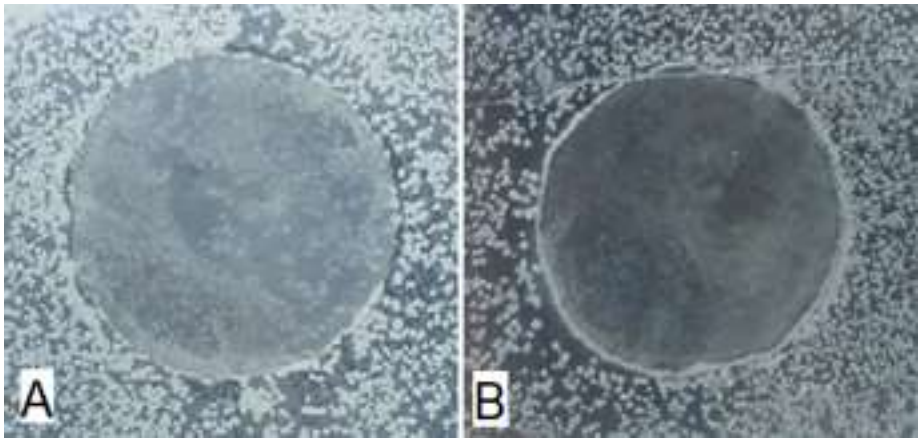


Таблица 2

Результаты санитарно-химических исследований вытяжек из образца ПЭ 2,0% ЭКБ УЗ в различных модельных средах

Наименование показателя	Норма	Фактические значения		
		Время экспозиции 10 суток		
		Лимонная кислота 2,0%	Молочная кислота 3,0%	Солевой раствор NaCl 0,3%
Ацетальдегид, мг/дм^3	Не более 0,2	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05
Этилацетат, мг/ дм^3	Не более 0,1	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05
Гексан, мг/дм^3	Не более 0,1	Менее 0,005	Менее 0,005	Менее 0,005
Гептан, мг/дм^3	Не более 0,1	Менее 0,005	Менее 0,005	Менее 0,005

Таблица 2

Наименование показателя	Норма	Фактические значения		
		Время экспозиции 10 суток		
		Лимонная кислота 2,0%	Молочная кислота 3,0%	Солевой раствор NaCl 0,3%
Ацетон, мг/ дм^3	Не более 0,1	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05
Формальдегид, мг/ дм^3	Не более 0,1	Менее 0,025	Менее 0,025	Менее 0,025
Метиловый спирт, мг/ дм^3	Не более 0,2	0,08	0,12	0,17
Бутиловый спирт, мг/ дм^3	Не более 0,5	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05
Изобутиловый спирт, мг/ дм^3	Не более 0,5	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05
Пропиловый спирт, мг/дм^3	Не более 0,1	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05
Изопропиловый спирт, мг/дм^3	Не более 0,1	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05

зиционного материала с антимикробной добавкой (ПКМ АД) при использовании модельной среды из 3,0% раствора молочной кислоты за время экспозиции 10 суток (Табл.3).

Таблица 3
Значения метилового спирта из ПКМ АД при использовании модельной среды из 3,0% раствора молочной кислоты

Содержание бетулина в ПКМ, %	Количество метилового спирта, мг/ дм^3
0	0,05
0,5	0,08
1	0,12
2	0,14
5	0,18

Обсуждение полученных результатов

При определении внешнего вида исследуемых образцов можно сказать, что включение ЭКБ в состав полимерной матрицы полиэтилена приводит к изменению цвета получаемых материалов. При низких концентрациях (1-2% ЭКБ) пленки обладали небольшой желтизной (Figure 1e-h), а при высоких концентрациях (5% ЭКБ) цвет пленок приобретал коричневый оттенок (Рис. 1).

Образцы пленок, полученных без обработки ультразвука (УЗ) расплава, отличались наличием агломерированного наполнителя, с увеличением содержания ЭКБ количество агломератов увеличивалось, что доказано методом электронной микроскопии (Рис. 6 и 7).

Использование УЗ обработки расплава полимера при получении материалов с ЭКБ позволили получать более прозрачные образцы с более равномерным распределением добавки в материале.

На основании проведенных реологических исследований можно увидеть, что обработка УЗ расплавов приводит к увеличению ПТР чистого полиэтилена и композиций с ЭКБ.[3] Увеличение значения ПТР под воздействием УЗ связано с особенностями воздействия УЗ на расплавы полимера, как представлено в стандарте.[4] Увеличение содержания ЭКБ в составе ПЭ приводит к уменьшению ПТР, это связано с тем, что ЭКБ введенный в полимер ведет себя как «наполнитель-полимер».

Из полученных данных по третьему этапу по исследованию деформационно-прочностных характеристик, установлено, что с увеличением концентрации ЭКБ в составе полимерного материала на основе ПЭ разрушающее напряжение и относительное удлинение при разрыве также увеличивается, что связано с распределением ЭКБ в структуре ПЭ и нарушением целостности его первичной структуры. Ультразвуковая обработка расплавов при получении полимерных материалов приводит к увеличению показателей разрушающего напряжения и относительного удлинения

[3] ISO 16929:2019 (International Standard 2019). Plastics–Determination of the Degree of Disintegration of Plastic Materials under Defined Composting Conditions in a Pilot-Scale Test; ISO: Geneva, Switzerland (2019).
[4] ISO 4833-1:2013 (International Standard 2013). Microbiology of the Food Chai – Horizontal Method for the Enumeration of Microorganisms – Part 1: Colony Count at 30 Degrees C by the Pour Plate Technique; ISO: Geneva, Switzerland (2013).

при разрыве в 1,5 раза по сравнению с контрольными образцами. Это связано с тем, что при ультразвуковой обработке происходит равномерное распределение добавки. Низкое содержание ЭКБ (до 1%) в составе полимерного материала практически не влияет на физико-механические свойства.

В результате оценки антимикробных свойств, исследуемых образцов материалов установлено, что УЗ обработка расплавов при выработке материалов не влияет на их антимикробные свойства. Выявлена зависимость антимикробной активности от концентрации ЭКБ в составе полимерной матрице. В отношении *C. albicans* уже после 24 ч экспозиции наблюдали рост культур на поверхности контрольных образцов, не содержащих ЭКБ (Рис. 7, а).

Закономерность антимикробных свойств материалов с ЭКБ по сравнению с контрольными образцами (Рис. 7), наблюдали для всех культур микроорганизмов: *E. coli*, *C. albicans*, *Penicillium spp*. При концентрации ЭКБ 0,5 % в течение 24 ч наблюдали подавление роста культур на поверхности материалов, однако по истечении 48 ч происходил рост на поверхности. Развитие *Penicillium spp*. происходило с некоторой задержкой, по сравнению с *E. coli* и *C. albicans*, что связано с особенностями скорости роста микроорганизмов (Kirsh, 2016), в связи с этим развитие плесневых грибов оценивали после 48 ч. Для материалов, содержащих 1% и 2% ЭКБ, характерно отсутствие роста микроорганизмов на их поверхности в течение 168 ч экспозиции. В связи с этим, материалы, содержащие 1% и 2% ЭКБ, обладают бактериостатическими и фунгистатическими свойствами. Увеличение содержания ЭКБ до 5% приводит к появлению зоны ингибирования (3,0±0,5 мм), что может свидетельствовать о миграции ЭКБ в агаризованную среду.

При проведении санитарно-химических исследований путем органолептического опыта при температурах 20°С, 40°С и 60°С в течение 7 суток, 14 суток, 21 сутки и 28 суток показали, что в анализируемых вытяжках из всех материалов отсутствует осадок, муть и нет изменения цвета вытяжек. Однако было отмечено усиление интенсивности запаха из материалов с повышением концентрации ЭКБ и температуры до 60°С, при этом среднее значение составляло не более 1 балла, что допускается для материалов, контактирующих с пищевыми продуктами.

При использовании модельной среды 3,0% раствор молочной кислоты, наблюдается увеличение миграции метилового спирта и формальдегида, хотя его значение не превышает допустимых норм (Табл. 2).

Из полученных результатов оценки миграции метилового спирта из ПКМ АД при использовании модельной среды из 3,0% раствора молочной кислоты видно, что выделение метилового спирта от концентрации бетулина в ПКМ увеличивается, но не превышает нормы, указанные в ТР ТС 005/2011, не более 0,2.[5]

Исследование миграции низкомолекулярных компонентов из разработанных материалов с ЭКБ показывают, что мигрирующие вещества не превышают допустимых норм. Установлено, что УЗ обработка расплава и содержание добавки в концентрации до 5% не влияют на образование низкомолекулярных веществ, способных мигрировать в пищевой продукт при их контакте.

На основании проведенных реологических, физико-механических, антимикробных и санитарно-химических исследованиях предлагается использовать в качестве упаковочного материала для контакта с пищевыми продуктами ПЭ содержащий 2 % ЭКБ с УЗ. Данный материал, обладает достаточными физико-механическими показателями, обладает антимикробными свойствами, соответствует санитарно-химическим нормам, использование УЗ позволяет получить материал с равномерно распределенной добавкой, а содержание 2% ЭКБ обосновано экономическим фактором.

Заключение

Были проведены исследования по изучению влияния ультразвуковой обработки расплавов полимерных композиций с антимикробными свойствами, в результате можно отметить:

- были получены упаковочные материалы в виде пленок на основе полимерных композиций;
- сравнение идентичных составов ПКМ, полученных с ультразвуковой обработкой расплава и без обработки, позволило выявить, что ультразвуковая обработка увеличивает текучесть расплавов полимерных композиций;
- методом электронной микроскопии установлено, что ультразвуковая обработка расплавов полимерных композиций способствует получению

[5] ТР ТС 005/2011 Технический регламент Таможенного союза «О безопасности упаковки» (2011).

материалов с равномерным распределением компонентов композиции, что показано на примере образца ПЭ, содержащего 2% и 5% ЭКБ;

- установлено, что обработка расплавов ПКМ увеличивает физико-механические свойства материалов, что особенно хорошо заметно при сравнении относительного удлинения при разрыве. Значения данного показателя примерно в 1,5–2 раза больше для ПКМ, полученных с ультразвуковой обработкой расплава по сравнению с контрольными образцами;
- определено, что содержание ЭКБ от 1,0% и выше в составе ПЭ обеспечивает получение упаковочных материалов с антимикробными свойствами.

Литература

Кирш, И. А., Фролова, Ю. В., & Мяленко, Д. М. (2018). Упаковочные материалы для пищевых продуктов с антимикробным компонентом натурального происхождения. *Пищевая промышленность*, 1, 24 - 25.

Фролова, Ю. В., Кирш, И. А., Безнаева, О. В., Помогова, Д. А., & Тихомиров, А. А. (2017). Создание полимерных упаковочных материалов с антимикробными свойствами. *Химия и биотехнология,* 7, 145 - 152.

Abrunhosa, L., Morales, H., Soares, C., Calado, T., Vila-Chã, A. S., Pereira, M., & Venâncio, A. (2016). A review of mycotoxins in food and feed products in Portugal and estimation of probable daily intakes. *Critical reviews in food science and nutrition,* 56, 249–265.

Amiri, S., Dastghaib, S., Ahmadi, M., Mehrbod, P., Khadem, F., Behrooj, H., Aghanoori, M. R., Machaj, F., Ghamsari, M., & Rosik, J. (2020). Betulin and its derivatives as novel compounds with different pharmacological effects. *Biotechnology,* 38, 107409. https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2019.06.008

Batt, C. A., & Tortorello, M. L. (2014). *Encyclopedia of Food Microbiology*. Academic Press. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-384730-0.00416-X

Cazón, P., Velazquez, G., Ramírez, J. A., & Vázquez, M. (2017). Polysaccharide-based films and coatings for food packaging: A review. *Food Hydrocoll,* 68, 136-148. https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2016.09.009

Chen, C. Y., Gu, J., Weng, Y. X., Huang, Z. G., Qiu, D., & Shao, S. X. (2018). Optimization of the preparation process of biodegradable masterbatches and characterization of their rheological and application properties. *Polymer Testing,* 70, 526–532.

Dzubak, P., Hajduch, M., Vydra, D., Hustova, A., Kvasnica, M., Biedermann, D., Markova, L., Urban, M., & Sarek, J. (2006). Pharmacological activities of natural triterpenoids and their therapeutic implications. *Natural Product Reports,* 23, 394–411. https://doi.org/10.1039/b515312n

Fang, Z., Zhao, Y., Warner, R. D., & Johnson, S. K. (2017). Active and intelligent packaging in meat industry. *Trends in Food Science and Technology,* 61, 60-71. https://doi.org/10.1016/j.tifs.2017.01.002

Gaikwad, K. K., Singh, S., & Lee, Y. S. (2019). Antimicrobial and improved barrier properties of natural phenolic compound-coated polymeric films for active packaging applications. *Journal of Coatings Technology and Research,* 16, 147 - 157. https://doi.org/10.1007/s11998-018-0109-9

Galford, G .L., Peña, O., Sullivan, A. K., Nash, J., Gurwick, N., Pirolli, G., Richards, M., White, J., & Wollenberg, E. (2020). Agricultural development addresses food loss and waste while reducing greenhouse gasemissions. *Science of The Total Environment,* 699, 134318.

Han, J. W., Ruiz-Garcia, L., Qian, J. P., & Yang, X. T. (2018). Food packaging: A comprehensive review and future trends. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety,* 17, 860-877. https://doi.org/10.1111/1541-4337.12343

Huang, T., Qian, Y., Wei, J., & Zhou, C. (2019). Polymeric Antimicrobial Food Packaging and Its Applications. *Polymers,* 11, 560. https://doi.org/10.3390/polym11030560

Jideani, V. A., & Vogt, K. (2016). Antimicrobial packaging for extending the shelf life of bread — A review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition,* 56, 1313-1324.

Jimenez, A., Aneli, J.N., & Kubica, S. (2013). *Chemistry and Physics of Modern Materials: Processing, Production and Applications* (pp. 235 - 251). Apple Academic Press. https://doi.org/10.1201/b15299

Khaneghah, A. M., Hashemi, S. M. B., & Limbo, S. (2018). Antimicrobial agents and packaging systems in antimicrobial active food packaging: An overview of approaches and interactions. *Food and Bioproducts Processing,* 111, 1 - 19.

Kirsh, I. A., Babin, Yu. V., Ananiev, V. V., Tveriynikova, I. S., Romanova, V. A., Bannikova, O. A., & Beznaeva, O. V. (2019). Establishing the Dependence of the Effect of Ultrasound on Pkm Melts and their Functional Technological Characteristics. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy Tekhnologiya Tekstil'noy Promyshlennosti,* 2, 85 - 90.

Kirsh, I. A., Chalykh, T. I., & Pomogova, D. A. (2016). Modification of polymers and mixtures of incompatible polymers by exposure of their melts to ultrasound. *Journal Characterization and Development of Novel Materials,* 8, 119.

Lee, K., Watanabe, M., Sugita-Konishi, Y., Hara-Kudo, Y., & Kumagai, S. (2012). Penicillium camemberti and Penicillium roqueforti enhance

the growth and survival of Shiga toxin producing Esherihia coli O157 under mild acidic conditions. *Journal of Food Science,* 77, 102 - 107. https://doi.org/10.1111/j.1750-3841.2011.02533.x

Liu, Y., Liang, X., Wang, S., Qin, W., & Zhang, Q. (2018). Electrospun antimicrobial polylactic acid/tea polyphenol nanofibers for food packaging applications. *Polymers,* 10, 561. https://doi.org/10.3390/polym10050561

Malhotra, B., Keshwani, A., & Kharkwal, H. (2015). Antimicrobial food packaging: Potential and pitfalls. *Frontiers In Microbiology,* 6, 611. https://doi.org/10.3389/fmicb.2015.00611

Matthews, K. R., Kniel, K. E., & Montville, T. J. (2019). *Food Microbiology: An Introduction* (pp. 55-75). ASM Press.

Otoni, C. G., Espitia, P. J., Avena-Bustillos, R. J., & McHugh, T. H. (2016). Trends in antimicrobial food packaging systems: Emitting sachets and absorbent pads. *Food Research International,* 83, 60 - 73. https://doi.org/10.1016/j.foodres.2016.02.018

Pobiega, K., Kraśniewska, K., & Gniewosz, M. (2019). Application of propolis in antimicrobial and antioxidative protection of food quality — A review. *Trends in Food Science & Technology,* 83, 53 - 62.

Sreekumar, P. A., Elanamugilan, M., Singha, N. K., Al-Harthi, M. A., De, S. K., & Al-Juhani, A. (2014). LDPE filled with LLDPE/Starch masterbatch: Rheology, morphology and thermal analysis. *Arabian Journal for Science and Engineering,* 39, 8491–8498.

Zahra, S. A., Butt, Y. N., Nasar, S., Akram, S., Fatima, Q., & Ikram, J. (2016). Food Packaging in Perspective of Microbial Activity: A Review. *Journal of microbiology, biotechnology and food sciences,* 6, 752 - 757. https://doi.org/10.15414/jmbfs.2016.6.2.752-757

Zhong, Y., Godwin, P., Jin, Y., & Xiao, H. (2020). Biodegradable polymers and green-based antimicrobial packaging materials: A mini-review. *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research,* 3, 27-35. https://doi.org10.1016/j.aiepr.2019.11.002

Investigation of the Effect of Ultrasonic Treatment of Polyethylene Compositions Containing Betulin

Irina A. Kirsh[1], Izabella S. Tveritnikova[1], Olga V. Beznaeva[1], Olga A. Bannikova[1], Tamara A. Kondratova[1], Yulia A. Filinskaya[1], Marina I. Gubanova[1], Yuliya V. Frolova[1]

[1] ***Moscow State University of Food Production***

Correspondence concerning this article should be addressed to Irina A. Kirsh, Moscow State University of Food Production, 11 Volokolamskoe highway, Moscow, 125080, Russian Federation, e-mail: irina-kirsh@yandex.ru

In the food industry, one of the main problems is to ensure the quality and safety of food products. Losses of unpackaged food products associated with their spoilage can reach up to 50%. In order to avoid such losses, the current trend is to create packaging materials with antimicrobial properties to extend the shelf life of food products. Therefore, the aim of the work was to study the effect of ultrasonic treatment of melts of polymer compositions in order to create packaging materials with antimicrobial properties that provide a long shelf life of packaged food products. The following tasks were set: to conduct a comprehensive study of the obtained polymer materials based on polyethylene modified with birch bark extract (ECB); to investigate the effect of ultrasonic treatment on the melts of the obtained polymer compositions; to investigate the effect of ultrasonic treatment on the acquired properties of polymer mixtures modified with ECB; to recommend polymer compositions that allow extending the shelf life of food products. The materials chosen for the study were polyethylene and betulin. The samples were obtained on a single-screw laboratory extruder with an ultrasonic vibrating attachment. As a result of the obtained studies, the following conclusions can be drawn: ultrasonic treatment increases the fluidity of melts of polymer compositions; ultrasonic melt processing polymer compositions contributes to obtaining materials with a uniform distribution of the components of the composition; the melt processing of samples increases the physico-mechanical properties of materials, which is noticeable when comparing the relative elongation at break with control samples; the content of electronic components from 1.0% above the polyethylene composition provides obtaining packaging materials with antimicrobial properties.

Key words: polyethylene, antimicrobial properties, birch bark extract, ultrasound, shelf life of products, rheological properties

References

Kirsh, I. A., Frolova, Yu. V., & Myalenko, D. M. (2018). Packaging materials for food products with an antimicrobial component of natural origin. *Pishchevaya promyshlennost'* [Food industry], 1, 24-25.

Frolova, Yu. V., Kirsh, I. A., Beznaeva, O. V., Pomogova, D. A., & Tikhomirov, A. A. (2017). Creation of polymer packaging materials with antimicrobial properties. *Himiya i biotekhnologiya* [Chemistry and Biotechnology], 7, 145-152.

Abrunhosa, L., Morales, H., Soares, C., Calado, T., Vila-Chã, A. S., Pereira, M., & Venâncio, A. (2016). A review of mycotoxins in food and feed products in Portugal and estimation of probable daily intakes. *Critical reviews in food science and nutrition,* 56, 249–265.

Amiri, S., Dastghaib, S., Ahmadi, M., Mehrbod, P., Khadem, F., Behrooj, H., Aghanoori, M. R., Machaj, F., Ghamsari, M., & Rosik, J. (2020). Betulin and its derivatives as novel compounds with different pharmacological effects. *Biotechnology,* 38, 107409. https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2019.06.008

Batt, C. A., & Tortorello, M. L. (2014). *Encyclopedia of Food Microbiology*. Academic Press. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-384730-0.00416-X

Cazón, P., Velazquez, G., Ramírez, J. A., & Vázquez, M. (2017). Polysaccharide-based films and coatings for food packaging: A review. *Food Hydrocoll,* 68, 136-148. https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2016.09.009

Chen, C. Y., Gu, J., Weng, Y. X., Huang, Z. G., Qiu, D., & Shao, S. X. (2018). Optimization of the preparation process of biodegradable masterbatches and characterization of their rheological and application properties. *Polymer Testing,* 70, 526–532.

This article is published under the Creative Commons Attribution 4.0 International License.

How to Cite

Kirsh, I. A., Tveritnikova, I. S., Beznaeva, O. V., Bannikova, O. A., Kondratova, T. A., Filinskaya, Y. A., Gubanova, M. I., & Frolova, Y. V. (2020). Investigation of the effect of ultrasonic treatment of polyethylene compositions containing betulin. *Health, Food & Biotechnology, 2*(4). https://doi.org/10.36107/hfb.2020.i4.s74

Dzubak, P., Hajduch, M., Vydra, D., Hustova, A., Kvasnica, M., Biedermann, D., Markova, L., Urban, M., & Sarek, J. (2006). Pharmacological activities of natural triterpenoids and their therapeutic implications. *Natural Product Reports,* 23, 394–411. https://doi.org/10.1039/b515312n

Fang, Z., Zhao, Y., Warner, R. D., & Johnson, S. K. (2017). Active and intelligent packaging in meat industry. *Trends in Food Science and Technology,* 61, 60-71. https://doi.org/10.1016/j.tifs.2017.01.002

Gaikwad, K. K., Singh, S., & Lee, Y. S. (2019). Antimicrobial and improved barrier properties of natural phenolic compound-coated polymeric films for active packaging applications. *Journal of Coatings Technology and Research,* 16, 147 - 157. https://doi.org/10.1007/s11998-018-0109-9

Galford, G .L., Peña, O., Sullivan, A. K., Nash, J., Gurwick, N., Pirolli, G., Richards, M., White, J., & Wollenberg, E. (2020). Agricultural development addresses food loss and waste while reducing greenhouse gasemissions. *Science of The Total Environment,* 699, 134318.

Han, J. W., Ruiz-Garcia, L., Qian, J. P., & Yang, X. T. (2018). Food packaging: A comprehensive review and future trends. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety,* 17, 860-877. https://doi.org/10.1111/1541-4337.12343

Huang, T., Qian, Y., Wei, J., & Zhou, C. (2019). Polymeric Antimicrobial Food Packaging and Its Applications. *Polymers,* 11, 560. https://doi.org/10.3390/polym11030560

Jideani, V. A., & Vogt, K. (2016). Antimicrobial packaging for extending the shelf life of bread — A review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition,* 56, 1313-1324.

Jimenez, A., Aneli, J.N., & Kubica, S. (2013). *Chemistry and Physics of Modern Materials: Processing, Production and Applications* (pp. 235 - 251). Apple Academic Press. https://doi.org/10.1201/b15299

Khaneghah, A. M., Hashemi, S. M. B., & Limbo, S. (2018). Antimicrobial agents and packaging systems in antimicrobial active food packaging: An overview of approaches and interactions. *Food and Bioproducts Processing,* 111, 1 - 19.

Kirsh, I. A., Babin, Yu. V., Ananiev, V. V., Tveriynikova, I. S., Romanova, V. A., Bannikova, O. A., & Beznaeva, O. V. (2019). Establishing the Dependence of the Effect of Ultrasound on Pkm Melts and their Functional Technological Characteristics. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy Tekhnologiya Tekstil'noy Promyshlennosti,* 2, 85 - 90.

Kirsh, I. A., Chalykh, T. I., & Pomogova, D. A. (2016). Modification of polymers and mixtures of incompatible polymers by exposure of their melts to ultrasound. *Journal Characterization and Development of Novel Materials,* 8, 119.

Lee, K., Watanabe, M., Sugita-Konishi, Y., Hara-Kudo, Y., & Kumagai, S. (2012). Penicillium camemberti and Penicillium roqueforti enhance the growth and survival of Shiga toxin producing Esherihia coli O157 under mild acidic conditions. *Journal of Food Science,* 77, 102 - 107. https://doi.org/10.1111/j.1750-3841.2011.02533.x

Liu, Y., Liang, X., Wang, S., Qin, W., & Zhang, Q. (2018). Electrospun antimicrobial polylactic acid/tea polyphenol nanofibers for food packaging applications. *Polymers,* 10, 561. https://doi.org/10.3390/polym10050561

Malhotra, B., Keshwani, A., & Kharkwal, H. (2015). Antimicrobial food packaging: Potential and pitfalls. *Frontiers In Microbiology,* 6, 611. https://doi.org/10.3389/fmicb.2015.00611

Matthews, K. R., Kniel, K. E., & Montville, T. J. (2019). *Food Microbiology: An Introduction* (pp. 55-75). ASM Press.

Otoni, C. G., Espitia, P. J., Avena-Bustillos, R. J., & McHugh, T. H. (2016). Trends in antimicrobial food packaging systems: Emitting sachets and absorbent pads. *Food Research International,* 83, 60 - 73. https://doi.org/10.1016/j.foodres.2016.02.018

Pobiega, K., Kraśniewska, K., & Gniewosz, M. (2019). Application of propolis in antimicrobial and antioxidative protection of food quality — A review. *Trends in Food Science & Technology,* 83, 53 - 62.

Sreekumar, P. A., Elanamugilan, M., Singha, N. K., Al-Harthi, M. A., De, S. K., & Al-Juhani, A. (2014). LDPE filled with LLDPE/Starch masterbatch: Rheology, morphology and thermal analysis. *Arabian Journal for Science and Engineering,* 39, 8491–8498.

Zahra, S. A., Butt, Y. N., Nasar, S., Akram, S., Fatima, Q., & Ikram, J. (2016). Food Packaging in Perspective of Microbial Activity: A Review. *Journal of microbiology, biotechnology and food sciences,* 6, 752 - 757. https://doi.org/10.15414/jmbfs.2016.6.2.752-757

Zhong, Y., Godwin, P., Jin, Y., & Xiao, H. (2020). Biodegradable polymers and green-based antimicrobial packaging materials: A mini-review. *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research,* 3, 27-35. https://doi.org10.1016/j.aiepr.2019.11.002