

# Разработка модифицированного упаковочного материала с антиоксидантной направленностью и исследование его санитарно-гигиенических показателей

Д. М. Мяленко, О. Б. Федотова, А. А. Агарков, С. С. Сиротин

Всероссийский  
научно-исследовательский  
институт молочной  
промышленности, г. Москва,  
Российская Федерация

## АННОТАЦИЯ

**Введение:** Разработка и использование в качестве упаковочных материалов, наполненных модифицированными полиолефиновыми пленками, является перспективным направлением развития и совершенствования современной упаковки для пищевой, в частности, молочной продукции. За счет целевой модификации, возможно создание, так называемой «активной упаковки», обладающей комплексом требуемых свойств. Актуальной является упаковка, в состав которой введены вещества, обладающие антимикробным и/или антиоксидантным действием, проявляющимся при ее контакте с упакованным продуктом.

**Цель:** Изучение влияния наполнения полиэтиленовой пленки карбонатом кальция и антиоксидантом-дигидрохверцетином на комплекс ее санитарно-гигиенических показателей

**Материалы и методы:** Объектами исследований были выбраны образцы разработанной пленки, наполненной карбонатом кальция ( $\text{CaCO}_3$ ) и дигидрохверцетином (ДКВ). Разработку и получение материала осуществляли на экспериментальном участке с использованием лабораторного экструдера модели SJ-28. Производство образцов пленки осуществляли с использованием предварительно подготовленного суперконцентрата. Санитарно-химические и органолептические исследования проводили в соответствии с требованиями ТРТС 005/2011 «О безопасности упаковки» и ГОСТ 34174-2017 и инструкции Минздрава МИ 880-71.

**Результаты:** Использование методологии совмещения в расплаве полимерной основы, минерального и органических наполнителей, позволило получить модифицированный пленочный упаковочный материал. Предложен алгоритм технологии и отработаны режимы получения образцов при варьировании содержания вводимых веществ. Проведены органолептические и санитарно-химические исследования полученных образцов, подтвердившие их санитарно-гигиеническую безопасность при выбранных концентрациях наполнителей и режимах экструзии.

**Выводы:** Полученные данные по получению наполненной модифицированной пленки показали технологическую адекватность выбранного способа, режимов и ее компонентного состава. Проведенные комплексные органолептические и санитарно-химические исследования показали отсутствие сверхнормативного запаха и отсутствие миграции низкомолекулярных веществ и продуктов окисления в модельные среды

**Ключевые слова:** активная упаковка; модифицированные полиолефиновые пленки; антиоксидантные свойства; карбонат кальция; дигидрохверцетин; санитарно-гигиеническая безопасность; упаковочные материалы; упаковка для пищевых продуктов

**Корреспонденция:**  
Дмитрий Михайлович Мяленко  
E-mail: d\_myalenko@vniimi.org

**Конфликт интересов:**  
авторы сообщают  
об отсутствии конфликта  
интересов.

**Поступила:** 13.12.2024  
**Принята:** 15.03.2024  
**Опубликована:** 30.03.2024

**Copyright:** © 2024 Авторы



Для цитирования: Мяленко, Д. М., Федотова, О. Б., Агарков, А. А., & Сиротин, С. С. (2024). Разработка модифицированного упаковочного материала с антиоксидантной направленностью и исследование его санитарно-гигиенических показателей. *FOOD METAENGINEERING*, 2(1), 11-222.  
<https://doi.org/10.37442/fme.2024.1.47>

# Development of a Modified Packaging Material with Antioxidant Properties and the Study of its Sanitary and Hygienic Parameters

Dmitry M. Myalenko, Olga B. Fedotova, Aleksandr A. Agarkov, Sergey S. Sirotnin

All-Russian Dairy Research Institute,  
Moscow, Russian Federation

## ABSTRACT

**Introduction:** The development and use of modified polyolefin films as packaging materials represent a promising direction for the development and improvement of modern packaging for food, particularly dairy products. Through targeted modification, it is possible to create so-called "active packaging," which has a range of desired properties. Packaging that includes substances with antimicrobial and/or antioxidant effects, which manifest upon contact with the packaged product, is of current interest.

**Purpose:** To study the impact of filling polyethylene film with calcium carbonate and the antioxidant dihydroquercetin on its sanitary and hygienic properties.

**Materials and Methods:** The research objects were samples of developed film filled with calcium carbonate (CaCO<sub>3</sub>) and dihydroquercetin (DHQ). The material was developed and produced on an experimental site using an SJ-28 laboratory extruder. The film samples were produced using a pre-prepared superconcentrate. Sanitary-chemical and organoleptic studies were conducted in accordance with TR TS 005/2011 "On Packaging Safety," GOST 34174-2017, and the Ministry of Health instruction MI 880-71.

**Results:** The methodology of combining a polymer base with mineral and organic fillers in a melt allowed for the creation of a modified film packaging material. A technological algorithm was proposed, and production modes were developed for obtaining samples with varying filler content. Organoleptic and sanitary-chemical studies of the obtained samples confirmed their sanitary-hygienic safety at the selected filler concentrations and extrusion modes.

**Conclusion:** The obtained data on the filled modified film indicated the technological adequacy of the selected method, modes, and composition. Comprehensive organoleptic and sanitary-chemical studies demonstrated no excessive odor and no migration of low-molecular-weight substances or oxidation products into model media.

**Keywords:** active packaging; modified polyolefin films; antioxidant properties; calcium carbonate; dihydroquercetin; sanitary and hygienic safety; packaging materials; food packaging

### Correspondence:

Dmitry M. Myalenko,  
E-mail: [d\\_myalenko@vnimi.org](mailto:d_myalenko@vnimi.org)

### Conflict of interest:

The authors report the absence of a conflict of interest.

**Received:** 13.12.2023

**Accepted:** 15.03.2024

**Published:** 30.03.2024

**Copyright:** © 2024 The Authors



## ВВЕДЕНИЕ

Полимерные материалы производятся и потребляются сегодня в огромных количествах. Однако они редко используются в чистом виде, обычно их смешивают с минеральными наполнителями (Nowaczyk et al., 2004). Свойства наполненных пластиков определяются свойствами полимера, свойствами наполнителя, объемными долями составляющих ее композицию, а также взаимодействиями полимер-наполнитель и наполнитель-наполнитель (Maurer et al., 1985; Rothon, 1999). Взаимодействие молекул полимера с неорганическими наполнителями может влиять на их свойства на микроскопическом уровне (кристалличность, молекулярная динамика и проч.) и на макроскопическом уровне (жесткость, твердость, ударная вязкость) (Hadal & Misra, 2004; Maurer et al., 1985; Nowaczyk et al., 2004; Rothon, 1999; Thio et al., 2002a).

Классическим примером модифицированных упаковочных систем для молочной и пищевой продукции служит пленка полиэтиленовая наполненная, которая давно серийно производится и используется для изготовления пакетов и розлива молока и кисломолочных напитков. В качестве наполнителей в ней использован мелкодисперсный диоксид титана и пищевая сажа (Arif et al., 2023; Boutillier et al., 2021; Thio et al., 2002a). Также данные наполнители, применяются для наполнения листовых полимерных материалов из полистирола и полипропилена из которых производят термоформованную упаковку — стаканчики, коробочки и т.п. (Мясенко & Федотова, 2022).

Использование приема наполнения полимерной матрицы минеральными, неорганическими и органическими наполнителями позволяет создавать материалы с новыми свойствами для различных отраслей промышленности. Композиции наполнителей придают полимерам новые свойства и, при грамотной реализации технологии, могут перерабатываться на стандартном оборудовании (Тимошков & Коган, 2013; Хатко & Ашинова, 2016).

Относительно безопасности диоксида титана не прекращаются дискуссии ученых всего мира, в связи с чем, целесообразно рассмотреть альтернативных вариантов введения других компонентов в состав упаковочных материалов, при этом, учитывается доступность, функциональность и экономичность. Карбонат кальция (мел) относится к доступным источникам минеральных наполнителей, также, придает белый цвет изделиям, в которых

используется (Hadal & Misra, 2004; Rothon, 1999; Thio et al., 2002a). Освоение производства полимерных материалов, наполненных карбонатом кальция началось относительно недавно. Примером упаковки, в составе которой он используется, является упаковка Ecolean.

Особо актуальным направлением является разработка упаковки, обеспечивающей гарантированную сохранность пищевого продукта в течение его жизненного цикла. Это, так называемая, «активная» упаковка. К данному виду относят антимикробные материалы, подавляющие развитие нежелательной микрофлоры на поверхности упакованных пищевых продуктов и предотвращающие их поверхностную порчу (Пряничникова 2020a; 2020b; Фильчакова 2008; Федотова, 2008; Kirsh et al., 2020). Молочная продукция относится к категории продукции недлительного хранения и подвержена различным порокам (Illarionova et al., 2020; Zobkova et al., 2018, Юрова, 2019).

Для продуктов твердообразной консистенции с развитой поверхностью разработаны упаковочные решения, содержащие антимикробный агент, который мигрирует (выпотевает) из материала упаковки на продукт в течение времени их контакта, тем самым стабилизируя продукт и предотвращая его порчу (Чеботарь и соавт., 1999; Fedotova & Pryanichnikova, 2021).

Некоторым продуктам, в частности, сливочному маслу, свойственна поверхностная порча — окисление молочного жира. При этом образуется пленка, называемая штафф (Зобкова 2006). В связи с этим, актуальным направлением научных и технологических исследований может быть создание упаковочных материалов с антиоксидантными свойствами, подавляющими процессы поверхностного окисления. При создании таких пленок целесообразно использование методологии совмещения в расплаве, предложенной для создания антимикробных модифицированных материалов (Сидорин, 2014; Федотова et al., 2010).

Доказано, что взаимодействие между молекулами полимера и неорганическими наполнителями может влиять на их механические свойства (Bartczak et al., 1999; Thio et al., 2002b; Tiemprateeb et al., 2000; Тимошков & Коган, 2013; Хатко & Ашинова, 2016). Однако вопросы санитарно-гигиенической безопасности наполненных функциональными органическими и неорганическими компонентами полимерных композиций подробно не изучены.

Д. М. Мясенко, О. Б. Федотова, А. А. Агарков, С. С. Сиротин

Создание новых композиций наполнителей и модификаторов и введение их в полимерную основу позволяет получить новые упаковочные материалы с новыми свойствами, однако, единым остается соблюдение требований к безопасности упаковки, в частности, к ее санитарно-гигиеническим свойствам. В состав санитарно-гигиенических испытаний входит органолептическая оценка водных вытяжек из образцов и санитарно-химические исследования миграции низкомолекулярных соединений. Исследования проводятся с использованием моделирования потенциального контакта материала упаковки с модельными средами в течение определенной экспозиции. Поскольку в состав любого упаковочного полимерного материала входит значительное количество веществ, способных мигрировать в контактирующие среды при определенных условиях, основной задачей данных исследований является их определение. Кроме того, при эксплуатации упаковки возможна частичная деструкция материала, из которого она изготовлена с образованием низкомолекулярных соединений, также, способных мигрировать, и образование продуктов окисления, например, формальдегида. Цель настоящего исследования — изучение влияния наполнения полиэтиленовой пленки карбонатом кальция и антиоксидантом-дигидрохверцетином на комплекс ее органолептических и санитарно-химических показателей.

## **МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ**

### **Объекты исследования**

Объектами исследований были выбраны образцы разработанной пленки, наполненной карбонатом кальция ( $\text{CaCO}_3$ ) и дигидрохверцетином (ДКВ). Для получения пленки использован полиэтилен высокого давления (ПЭВД), марки 15803–20 по ГОСТ 16337–2022 высшего сорта. Показатель текучести расплава ПТР (г/10 мин) 0,917–0,921 (изготовитель ПАО «Сибур Холдинг»).

В качестве наполнителей использовали карбонат кальция фирмы «Будьэко», Белгородская область, Россия и дигидрохверцетин (Лавитол), производства АО «Аметис», Амурская область.

Разработку и получение материала осуществляли на экспериментальном участке с использованием лабораторного экструдера с кольцевой фильерой модели SJ-28 (Китай). Полиэтилен и наполнители подвергли предварительному смешению с грануляцией на базе

НПФ «БАРС-2/Баско», в результате чего получали суперконцентрат для дальнейшей экструзии.

Санитарно-химические исследования полученных образцов наполненных пленок проводили в соответствии с требованиями ТРТС 005/2011 на модельных средах. Органолептическую оценку исследованных образцов высоконаполненных минеральными компонентами пленок проводили в соответствии с требованиями инструкции Министерства здравоохранения МИ 880–71.

Исследования миграции летучих органических соединений проводили в соответствии с ГОСТ 34174–2017 на газовом хроматографе Кристаллюкс 4000М. Для определения содержания металлов в вытяжках из образцов применяли спектрометр эмиссионный с индуктивно-связанной плазмой 5110 ICP-OES (страна изготовитель Малайзия, Agilent Technologies Bayan Lepas Free), который регистрирует электромагнитное излучение зафиксированного в момент перехода частиц с уровня высоких энергий на низшие.

Метод определения формальдегида основан на его реакции с хромотроповой кислотой РД 52.54.492–2006 «Массовая концентрация формальдегида в водах. Методика выполнения измерений фотометрическим методом с ацетил ацетоном»

### **Оборудование и процедура исследования**

Для реализации методологии совмещения компонентов в расплаве в процессе высокотемпературной экструзии, использовали предварительную операцию подготовки суперконцентрата. Такой технологический прием позволяет получать лучшее распределение наполнителей в массе полимера.

В работе для лучшего смешивания применяли суперконцентрат. Из-за высокой температуры плавления ДКВ по сравнению с ПЭВД в состав композиции вводили термостабилизаторы (Ирганокс 0,1 %, Иргафокс 0,4 % и стearат кальция 0,5 %). Производство суперконцентрата осуществлялось на специализированном оборудовании немецкого производства. Использовался экструдер, имеющий 10 зон обогрева. Согласно технологии, стренги принимались в воду, после охлаждения осуществлялась их грануляция и сушка. Смешение полиэтилена с суперконцентратом осуществляли механически методом «пьяной бочки». Выработку опытных образцов пленки осуществляли с использованием лабораторного экструдера

Д. М. Мяленко, О. Б. Федотова, А. А. Агарков, С. С. Сиротин

дера при следующих температурных режимах экструзии по зонам экструдера: 145–150–153–157 °С.

Санитарно-гигиенические исследования проводили последовательно двумя базовыми этапами: органолептическая оценка водных вытяжек и санитарно-химические исследования, определяющие возможную миграцию нежелательных веществ из пленки в модельные среды. Из полученных образцов пленки на лабораторной сварочной машине формировали пакеты, размером 150 × 150 мм, в которые заливали модельные среды объемом 300 мл. После внесения раствора пакеты были герметично запаены и оставлены на экспозицию в нерегулируемых условиях при комнатной температуре.

В основу метода органолептической оценки положен метод комиссионной закрытой дегустации расширенного треугольника. Оценка полученных данных проводится по интенсивности запаха водных вытяжек по пятибалльной шкале. Для оценки запаха, привкуса, цвета, мути и прозрачности модельной среды, в которой в течение 10 суток выдерживали опытные образцы пленок использовали дистиллированную воду. Органолептическую оценку водных вытяжек осуществляли при 20, 40 и 60 °С. В соответствии с МИ 880-71 «Если органолептические показатели превышают 1 балл, то исследуемый образец признается непригодным для использования в пищевой промышленности без дальнейших исследований. В случае отсутствия органолептических изменений проводят химическое исследование вытяжки.»

Исследования миграции летучих органических соединений проводили на трех модельных средах: раствор молочной кислоты 0,3%, раствор молочной кислоты 3,0% и дистиллированная вода. Образцы для проведения исследования находились на экспозиции в течение 10 суток, с последующим концентрированием паровой фазы в дозаторе равновесного пара ДРП-10. Объем анализируемой пробы 8 мл.

Продукт окисления полиэтилена — формальдегид, определяли следующим образом: Проведение испытания: 200 мл вытяжки помещают в систему для отгона и перегоняют 25 мл пробы. Затем в колбу с отгоном добавляется 3 мл ацетатно-аммонийного буферного раствора (рН буфера от 5,9 до 6,2) и 1 мл 5,0% раствора ацетилацетона. Колбу помещают в водяную баню на 30 минут при температуре 40 ± 3 °С. При охлаждении пробирки перемешивают ее содержимое и определяют оптическую плотность полученной пробы и по кали-

бровочному графику определяют концентрацию формальдегида в пробе.

Расчет концентрации формальдегида в модельных средах проводили по формуле:

$$X = \frac{100 \times q_0 \times b \times 1000}{V_a \times V_b},$$

где  $q_0$  — содержание формальдегида в аликвоте отгона, найденное по градуировочной зависимости, мг;  
 $b$  — коэффициент, учитывающий степень отгонки формальдегида;  
 $V_a$  — объем аликвоты отгона, см<sup>3</sup> (равный 25);  
 $V_b$  — объем пробы воды, взятый для отгона, см<sup>3</sup> (равный 200).

Все эксперименты проведены в 3–5 кратной повторности и статистически обработаны.

## РЕЗУЛЬТАТЫ

### Органолептические исследования

В результате отработки технологии и варьирования содержания наполнителей в полиэтилене, получены образцы с содержанием CaCO<sub>3</sub> 20,0; 40,0; 50,0 и 70,0 масс %; с содержанием ДКВ 0,5 и 1,0 масс %, а также, образцы, одновременно содержащие CaCO<sub>3</sub> и ДКВ, масс % – 20,0 и 0,5; 40,0 и 0,5; 20,0 и 1,0; 40,0 и 1,0 соответственно.

Ширина рукава полученной пленки составила 175 ± 2 мм, толщина пленки 35 ± 3 мкм. Визуальное рассмотрение поверхности полученных образцов показало отсутствие непролагов и видимых дефектов. Поверхность пленок гладкая.

Водные вытяжки из полимерной наполненной пленки при всех температурах и сроках экспозиции не содержали мути или осадка и не изменили цвета. Для построения профилограмм (представленных на Рисунке 1) органолептической оценки водных вытяжек, и обсуждения результатов санитарно-химических исследований, использовано условное обозначение образцов (Таблица 1).

Представленные результаты свидетельствуют о том, что запах водных вытяжек всех образцов не превышает гигиенический норматив 1 балл, однако, при 60 °С уже наблюдаются критические значения показателя у трех образцов (№№8,10 и 11), содержащих ДКВ.

Таблица 1

**Условное обозначение опытных образцов наполненной модифицированной полиэтиленовой пленки**

№	Название
1	ПЭ
2	ПЭ + CaCO <sub>3</sub> 20%
3	ПЭ + CaCO <sub>3</sub> 40%
4	ПЭ + CaCO <sub>3</sub> 50%
5	ПЭ + CaCO <sub>3</sub> 70%
6	ПЭ + ДКВ 0,5%
7	ПЭ + CaCO <sub>3</sub> 20% + ДКВ 0,5%
8	ПЭ + CaCO <sub>3</sub> 40% + ДКВ 0,5%
9	ПЭ + ДКВ 1%
10	ПЭ + CaCO <sub>3</sub> 20% + ДКВ 1%
11	ПЭ + CaCO <sub>3</sub> 40% + ДКВ 1,0%

Рисунок 1

**Результаты органолептической оценки водных вытяжек из опытных образцов при 20 °С (а); 40 °С (б); 60 °С (с)**

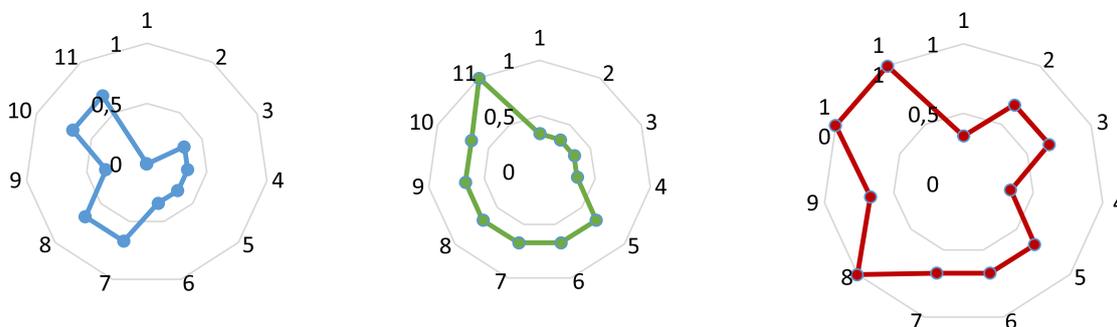


Таблица 2

**Содержание формальдегида в вытяжках из опытных образцов в различные модельные среды**

№	Модельная среда								
	Дистиллированная вода			Молочная кислота 0,3%			Молочная кислота 3,0%		
	D	q, мг	C, мг/дм <sup>3</sup>	D	q, мг	C, мг/дм <sup>3</sup>	D	q, мг	C, мг/дм <sup>3</sup>
1	0,0011	0,0008	0,0230	0,0029	0,0010	0,0250	0,0040	0,0008	0,0207
2	0,0009	0,0008	0,0225	0,0029	0,0010	0,0250	0,0040	0,0008	0,0207
3	0,0008	0,0008	0,0222	0,0028	0,0010	0,0247	0,0042	0,0009	0,0211
4	0,0010	0,0008	0,0227	0,0029	0,0010	0,0250	0,0042	0,0000	0,0211
5	0,0011	0,0008	0,0230	0,0027	0,0010	0,0247	0,0040	0,0008	0,0207
6	0,0012	0,0008	0,0233	0,0027	0,0010	0,0247	0,0045	0,0009	0,0218
7	0,0010	0,0008	0,0227	0,0028	0,0010	0,0248	0,0025	0,0007	0,0176
8	0,0011	0,0008	0,0230	0,0029	0,0010	0,0250	0,0018	0,0007	0,0161
9	0,0012	0,0008	0,0233	0,0025	0,0009	0,0241	0,0032	0,0008	0,0190
10	0,0012	0,0008	0,0233	0,0025	0,0009	0,0241	0,0036	0,0008	0,0199
11	0,0010	0,0008	0,0227	0,0029	0,0010	0,0250	0,0040	0,0008	0,0207

**Исследование миграции формальдегида**

Результаты определения формальдегида в модельных средах представлены в Таблице 2.

У всех образцов во всех модельных средах содержание формальдегида значительно ниже его ДКМ, составляющей 0,1 мг/л. Зависимости содержания следов формальдегида от состава наполнителя не обнаружено

**Оценка миграции летучих органических соединений**

Результаты определения летучих органических соединений из образцов приведены на Рисунках 2–4.

Рассмотрение полученных результатов свидетельствует о наличии неидентифицированных летучих соединений в исследованных образцах, однако, их суммарное количество мало и негативно не влияет на безопасность полученной упаковочной пленки. При этом, от-

Рисунок 2

Хроматограммы вытяжек из образцов полиэтиленовой пленки

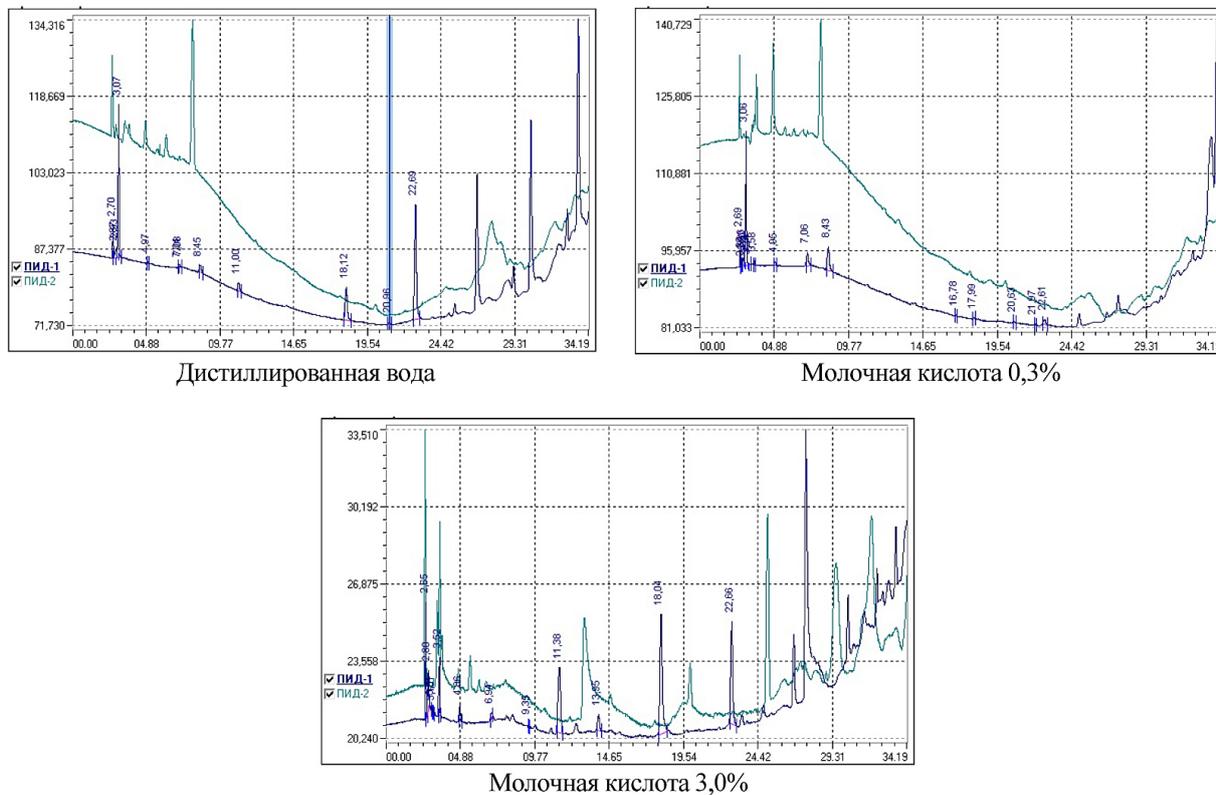


Рисунок 3

Хроматограммы вытяжек из образцов полиэтиленовой пленки модифицированной CaCO<sub>3</sub> с концентрацией 70,0%

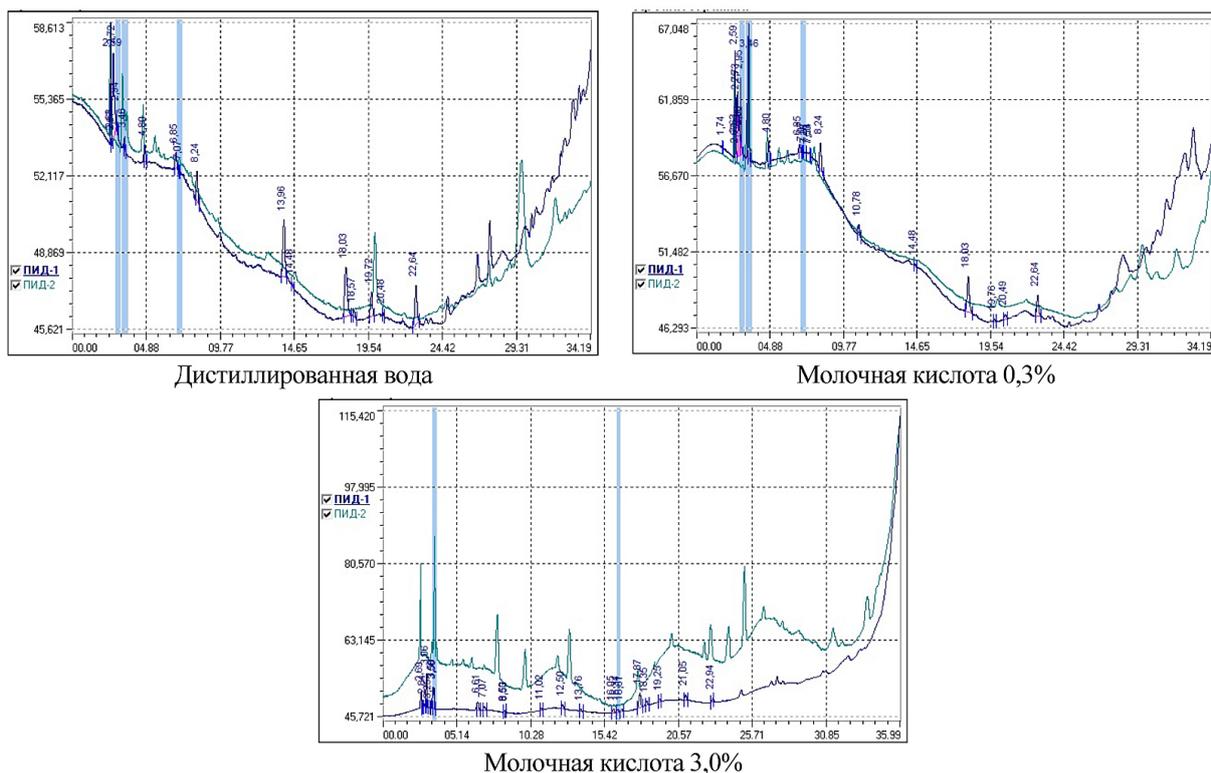
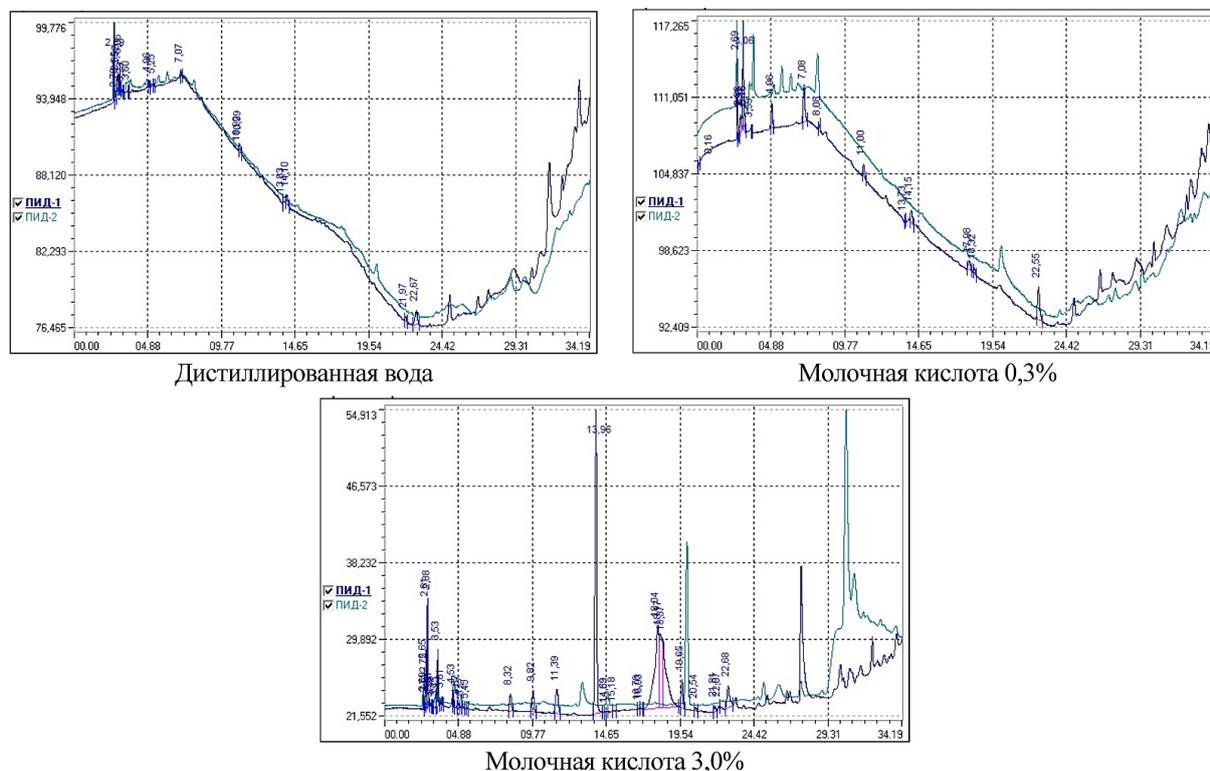


Рисунок 4

Хроматограммы вытяжек из образцов полиэтиленовой пленки модифицированной  $\text{CaCO}_3$  с концентрацией 40,0 % и добавлением 1,0 % ДКВ



мечено, что характер пиков, их интенсивность и время удерживания зависит от вида образца и типа модельной среды. Полученные данные коррелируются с результатами органолептической оценки, показавшей отсутствие сверхнормативного запаха водных вытяжек.

Представляло интерес исследование миграции металлов, как возможных загрязнителей  $\text{CaCO}_3$  и остатков ка-

тализаторов полимеризации полиэтилена. Результаты представлены в Таблице 3.

Полученные результаты свидетельствуют о практическом отсутствии миграции исследуемых металлов, в том числе, из пленок с максимальным введением карбоната кальция (70 %).

Таблица 3

Содержание алюминия, кадмия и свинца в вытяжках из пленки, наполненной  $\text{CaCO}_3$  в различные модельные среды

№ образца	Модельная среда								
	Дистиллированная вода			Молочная кислота 0,3 %			Молочная кислота 3,0 %		
	AL, мг/дм <sup>3</sup>	Zn, мг/дм <sup>3</sup>	Cd, мг/дм <sup>3</sup>	AL, мг/дм <sup>3</sup>	Zn, мг/дм <sup>3</sup>	Cd, мг/дм <sup>3</sup>	AL, мг/дм <sup>3</sup>	Zn, мг/дм <sup>3</sup>	Cd, мг/дм <sup>3</sup>
1	Менее 0,01	Менее 0,005	Менее 0,003	Менее 0,01	Менее 0,005	Менее 0,003	Менее 0,01	Менее 0,005	Менее 0,003
2	Менее 0,01	Менее 0,005	Менее 0,003	Менее 0,01	Менее 0,005	Менее 0,003	Менее 0,01	Менее 0,005	Менее 0,003
3	Менее 0,01	Менее 0,005	Менее 0,003	Менее 0,01	Менее 0,005	Менее 0,003	Менее 0,01	Менее 0,005	Менее 0,003
4	Менее 0,01	Менее 0,005	Менее 0,003	0,015	Менее 0,005	Менее 0,003	0,014	Менее 0,005	Менее 0,003
5	Менее 0,01	Менее 0,005	Менее 0,003	0,013	Менее 0,005	Менее 0,003	0,012	Менее 0,005	Менее 0,003

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Химические вещества, присутствующие в пластике, потенциально могут мигрировать из пластикового продукта в среду, контактирующую с продуктом, а также могут медленно мигрировать внутри пластика на поверхность. Nahladakis et al. (2018) установили, что добавки почти во всех случаях химически не связаны с пластиковым полимером. Только реактивные органические добавки, например, некоторые антипирены, полимеризуются с молекулами пластика и становятся частью полимерной цепи. Hansen, & Lassen (2013) продемонстрировали, что введение пластификаторов в концентрации 10,0–70,0% и термостабилизаторов в концентрации 0,5–3,0% может приводить к потенциальным рискам миграции вредных веществ на основе фталатов, адипатов и других веществ (ссылка). Кроме того, использование стабилизаторов Иргафос в концентрации до 3,0% может приводить к сверхнормативной миграции фенольных соединений в том числе бисфенола, а также тяжелых металлов (кадмия и свинца).

В данной работе для изготовления модифицированных пленок мы использовали термостабилизатор в концентрации 0,1% и 0,4%. Сравнение полученных нами результатов с результатами Nahladakis et al. (2018) и Hansen & Lassen (2013) позволяет констатировать, что введение добавки Иргафос в выбранных нами соотношениях не приводит к увеличению сверхнормативной миграции летучих органических соединений.

Bhunja et al. (2013) всесторонне рассмотрели миграцию различных химических веществ из пластиковых упаковочных материалов при МВ и обычном нагреве при различных условиях хранения. Dorico-García et al. (2003) продемонстрировали, что при длительном хранении упаковочных материалов на основе полиэтилена в дистиллированную воду и масло мигрирует незначительное количество гептана и изопропилового спирта, а так же обнаруживаются следы термостабилизаторов Иргафокс и Этанокс. Проведенный нами анализ миграции летучих органических соединений на различных модельных средах не выявил сверхнормативной миграции нормируемых химических веществ для полиметиленовой модифицированной пленки. Это свидетельствует о том, что использование модификаторов и термостабилизаторов в выбранном диапазоне концентрации и температурных режимах не ухудшает

санитарно-гигиенические показатели разработанной нами полиэтиленовой пленки.

Результаты комплексных органолептических и санитарно-химических исследований образцов разработанной пленки полиэтиленовой с минеральным наполнителем, модифицированной антиоксидантной добавкой показали их полное соответствие требованиям по санитарной безопасности.

## ВЫВОДЫ

Разработан упаковочный пленочный материал, наполненный карбонатом кальция и ДКВ, предназначенный для брикетирования сливочного масла, творога, творожных изделий. Отработаны концентрации наполнителей:  $\text{CaCO}_3$  — в диапазоне от 20 до 70 масс %, ДКВ — 0,5 и 1,0%. Выбранные диапазоны обусловлены технологическими и экономическими особенностями производства наполненных пленок. Применен способ экструзии через кольцевую фильеру.

Проведенная органолептическая оценка образцов показала их соответствие предъявляемым требованиям, тем не менее, при температуре 60°C наблюдаются критические значения показателя у трех образцов, содержащих ДКВ, что свидетельствует о том, что использование модифицированной упаковки с данным компонентом ограничено его концентрацией в массе и температурой эксплуатации готовых упаковочных изделий.

Содержание формальдегида во всех исследованных образцах значительно ниже его ДКМ, однако, наличие следов вещества в водных вытяжках свидетельствует о слабом, но протекании процессов термоокислительной деструкции исследованных материалов.

Хроматографический анализ летучих соединений из образцов наполненных модифицированных пленок подтвердил наличие неидентифицированных летучих соединений в исследованных образцах, однако, их суммарное количество мало и негативно не влияет на безопасность полученной упаковочной пленки. При этом, отмечено, что характер пиков, их интенсивность и время удерживания зависит от вида образца и типа используемой модельной среды. Полученные данные коррелируются с результатами оценки запаха водных вытяжек из образцов.

Д. М. Мяленко, О. Б. Федотова, А. А. Агарков, С. С. Сиротин

Исследования показали отсутствие миграции металлов из образцов пленочного материала, наполненного карбонатом кальция.

В целом, проведенные комплексные органолептические и санитарно-химические исследования показали, что разработанные варианты наполненных модифицированных пленок соответствуют требованиям санитарно-гигиенической безопасности и пригодны для контакта с молочной продукцией. Полученные результаты свидетельствуют о существенных предпосылках для создания функциональных и модифицированных пленочных материалов, в том числе с комплексом антимикробных и антиоксидантных свойств.

## АВТОРСКИЙ ВКЛАД

**Мяленко Д.М.:** формулирование идеи; формулирование исследовательских целей и задач; курирование данных, написание — подготовка черновика рукописи; подготовка и создание рукописи

**Федотова О.Б.:** курирование данных, написание — подготовка черновика рукописи; подготовка и создание рукописи.

**Агарков А.А.:** визуализация, проведение исследования; Проведение исследовательского процесса, в частности, проведение экспериментов и сбор данных.

**Сиротин С.С.:** проведение исследовательского процесса, в частности, проведение экспериментов и сбор данных.

## ЛИТЕРАТУРА / REFERENCES

- Зобкова, З.С., Фирсова, Т.П., & Зенина, Д.В. (2018). Выбор белковых ингредиентов, обогащающих и модифицирующих структуру кисломолочных напитков. В *Актуальные вопросы индустрии напитков* (с. 64–69). М.: ВНИИПБиВП. <https://doi.org/10.21323/978-5-6041190-3-7-2018-2-64-69>
- Zobkova, Z. S., Fursova, T. P., & Zenina, D. V. (2018). Protein ingredients selection, enriching and modifying the oxidum drinks structure. In *Aktualnye Voprosy Industrii Napitkov* (pp. 64–69). Moscow: VNIIPVP. <https://doi.org/10.21323/978-5-6041190-3-7-2018-2-64-69>
- Зобкова, З.С. (2006). *Пороки молока и молочных продуктов. причины возникновения и меры предотвращения*. Москва.
- Zobkova, Z.S. (2006). *Defects of milk and dairy products: Causes and prevention measures*. Moscow. (In Russ.).
- Илларионова, Е. Е., Туровская, С. Н., & Радаева, И. А. (2020). К вопросу увеличения срока годности молочных продуктов. *Актуальные вопросы молочной промышленности, межотраслевые технологии и системы управления качеством: сборник научных трудов* (вып. 1, с. 225–230). VNIIM. <https://doi.org/10.37442/978-5-6043854-1-8-2020-1-225-230>
- Illarionova, E. E., Turovskaya, S. N., & Radaeva, I. A. (2020). To the question of increasing of canned milk storage life. *Actual Issues of the Dairy Industry, Intersectoral Technologies and Quality Management Systems*, 225–230. (In Russ.). <https://doi.org/10.37442/978-5-6043854-1-8-2020-1-225-230>
- Мяленко, Д. М., Федотова О.Б. (2022). Surface morphology of polyethylene film samples filled with titanium dioxide. *Food Processing Industry*, 3, 56–59. <https://doi.org/10.52653/PPI.2022.3.3.013>
- Mialenko, D.M., & Fedotova, O.B. (2022). Surface morphology of polyethylene film samples filled with titanium dioxide. *Food Processing Industry*, 3, 56–59. (In Russ.). <https://doi.org/10.52653/PPI.2022.3.3.013>
- Пряничникова Н.С. (2020а). Защитные покрытия для пищевых продуктов. *Современные Достижения биотехнологии. техника, технологии и упаковка для реализации инновационных проектов на предприятиях пищевой и биотехнологической промышленности. Материалы VII Международной научно-практической конференции* (с. 86–89). Пятигорск: Пятигорский филиал Северо-Кавказский федеральный университет.
- Pryanichnikova, N.S. (2020а). Protective coatings for food products. *Modern Achievements of Biotechnology: Techniques, Technologies, and Packaging for the Implementation of Innovative Projects in the Food and Biotechnology Industry. Materials of the VII International Scientific and Practical Conference* (pp. 86–89). Pyatigorsk: Pyatigorsk Branch of the North Caucasus Federal University. (In Russ.).
- Пряничникова Н.С. (2020b). Съедобная упаковка: транспорт для функциональных и биоактивных соединений. *Молочная река*, 4(80), 32–34.

Д. М. Мяленко, О. Б. Федотова, А. А. Агарков, С. С. Сиротин

- Pryanichnikova, N.S. (2020b). Edible packaging: carrier for functional and bioactive compounds. *Milk River*, 4(80), 32–34. (In Russ.).
- Розалёнок, Т.А. & Сидорин.Ю.Ю (2014). Исследование и разработка антимикробной композиции для пищевых упаковок. *Техника и технология пищевых производств*, 2(33).
- Rozalyonok, T.A., & Sidorin, Y.Y. (2014). Research and development of an antimicrobial composition for food packaging. *Food Processing Equipment and Technology*, 2(33). (In Russ.).
- Тимошков, П.Н., & Коган, Д. И. (2013). Современные технологии производства полимерных композиционных материалов нового поколения. *Труды ВИАМ*, (4), 1–21
- Timoshkov, P.N., & Kogan, D.I. (2013). Modern technologies for the production of next-generation polymer composite materials. *Proceedings of VIAM*, (4), 1–21. (In Russ.).
- Федотова, О. Б. (2008). *Упаковка для молока и молочных продуктов. Качество и безопасность*. М.: Издательство Россельхозакадемии.
- Fedotova, O.B. (2008). *Packaging for milk and dairy products. Quality and safety*. Moscow: Rosselkhozakademiya Publishing. (In Russ.).
- Федотова.О.Б., Мяленко Д.М., & Шалаева А.В. (2010). "Активная упаковка" из полимерных материалов. *Пищевая Промышленность*, 1, 22–23.
- Fedotova, O.B., Mialenko, D.M., & Shalaeva, A.V. (2010). "Active packaging" made of polymer materials. *Food Industry*, 1, 22–23. (In Russ.).
- Фильчакова С.А. (2008). Микробиологическая чистота упаковки для молочных продуктов. *Молочная промышленность*, 7, 44–46.
- Filchakova, S.A. (2008). Microbiological purity of packaging for dairy products. *Dairy Industry*, 7, 44–46. (In Russ.).
- Хатко, З.Н. & Аршинова, А. А. (2016). Полимерные композиции для пленок пищевого назначения (обзор). *Новые технологии*, (1), 1–6
- Khatko, Z.N., & Arshinova, A.A. (2016). Polymer compositions for food film (review). *New Technologies*, (1), 1–6. (In Russ.).
- Чеботарь, А.М., Бомина, О.В. Перегудов, М.Г., Снежко, А.Г., Кузнецова, Л.С., Кулаева, Г.В., Борисова, З.С., Донцова, Э.П. (1999). Пленки с антимикробными свойствами. *Сыростроение*, 3, 16–18.
- Chebotar, A.M., Bomina, O.V., Peregudov, M.G., Snezhko, A.G., Kuznetsova, L.S., Kulaeva, G.V., Borisova, Z.S., & Dontsova, E.P. (1999). Films with antimicrobial properties. *Cheese Making*, 3, 16–18. (In Russ.).
- Юрова Е.А. (2019). Оценка качества и хранимостности молочных продуктов функциональной направленности. *Milk Branch Magazine*, 10, 6–11. <https://doi.org/10.33465/2222-5455-2019-10-6-10>
- Yurova, E.A. (2019). Assessment of quality and shelf life of functional dairy products. *Milk Branch Magazine*, 10, 6–11. (In Russ.). <https://doi.org/10.33465/2222-5455-2019-10-6-10>
- Arif, H., Yasir, M., Ali, F., Nazir, A., Ali, A., Al Huwayz, M., Alwadai, N., & Iqbal, M. (2023). Photocatalytic degradation of atrazine and abamectin using Chenopodium album leaves extract mediated copper oxide nanoparticles. *Zeitschrift Für Physikalische Chemie*, 237(6), 689–705. <https://doi.org/10.1515/zpch-2023-0224>
- Bartczak, Z., Argon, A. ., Cohen, R. ., & Weinberg, M. (1999). Toughness mechanism in semi-crystalline polymer blends: II. High-density polyethylene toughened with calcium carbonate filler particles. *Polymer*, 40(9), 2347–2365. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(98\)00444-3](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(98)00444-3)
- Bhunja, K., Sablani, S. S., Tang, J., & Rasco, B. (2013). Migration of chemical compounds from packaging polymers during microwave, conventional heat treatment, and storage. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 12(5), 523–545. <https://doi.org/10.1111/1541-4337.12028>
- Boutillier, S., Casadella, V., & Laperche, B. (2021). Economy — Innovation economics and the dynamics of interactions. In *Innovation Economics, Engineering and Management Handbook 1* (pp. 1–23). Wiley. <https://doi.org/10.1002/9781119832492.ch1>
- Dopico-García, M. S., López-Vilariño, J. M., & González-Rodríguez, M. V. (2003). Determination of antioxidant migration levels from low-density polyethylene films into food simulants. *Journal of Chromatography A*, 1018(1), 53–62. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2003.08.025>
- Fedotova, O. B., & Pryanichnikova, N. S. (2021). Research of the polyethylene packaging layer structure change in contact with a food product at exposure to ultraviolet radiation. *Food Systems*, 4(1), 56–61. <https://doi.org/10.21323/2618-9771-2021-4-1-56-61>
- Galotto, M. J., & Guarda, A. (2004). Suitability of alternative fatty food simulants to study the effect of thermal and microwave heating on overall migration of plastic packaging. *Packaging Technology and Science: An International Journal*, 17(4), 219–223. <https://doi.org/10.1002/pts.660>
- Hadal, R. S., & Misra, R. D. K. (2004). The influence of loading rate and concurrent microstructural evolution in micrometric talc- and wollastonite-reinforced high isotactic polypropylene composites. *Materials Science and Engineering: A*, 374(1–2), 374–389. <https://doi.org/10.1016/J.MSEA.2004.03.035>

Д. М. Мяленко, О. Б. Федотова, А. А. Агарков, С. С. Сиротин

- Hahladakis, J. N., Velis, C. A., Weber, R., Iacovidou, E., & Purnell, P. (2018). An overview of chemical additives present in plastics: Migration, release, fate and environmental impact during their use, disposal and recycling. *Journal of Hazardous Materials*, 344, 179–199. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.10.014>
- Hansen, E., Nilsson, N. H., Lithner, D., & Lassen, C. (2013). *Hazardous substances in plastic materials*. Nordic Council of Ministers.
- Kirsh, I., Frolova, Y., Bannikova, O., Beznaeva, O., Tveritnikova, I., Myalenko, D., Romanova, V., & Zagrebina, D. (2020). Research of the influence of the ultrasonic treatment on the melts of the polymeric compositions for the creation of packaging materials with antimicrobial properties and biodegradability. *Polymers*, 12(2), 275. <https://doi.org/10.3390/POLYM12020275>
- Maurer, F. H. J., Kosfeld, R., & Uhlenbroich, T. (1985). Interfacial interaction in kaolin-filled polyethylene composites. *Colloid & Polymer Science*, 263(8), 624–630. <https://doi.org/10.1007/BF01419886>
- Nowaczyk, G., Głowinkowski, S., & Jurga, S. (2004). Rheological and NMR studies of polyethylene/calcium carbonate composites. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, 25(1–3), 194–199. <https://doi.org/10.1016/J.SSNMR.2003.07.003>
- Rothon, R. N. (1999). Mineral fillers in thermoplastics: Filler manufacture and characterisation. *Advances in Polymer Science*, 139, 68–107. [https://doi.org/10.1007/3-540-69220-7\\_2/COVER](https://doi.org/10.1007/3-540-69220-7_2/COVER)
- Thio, Y. S., Argon, A. S., Cohen, R. E., & Weinberg, M. (2002a). Toughening of isotactic polypropylene with CaCO<sub>3</sub> particles. *Polymer*, 43(13), 3661–3674. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(02\)00193-3](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(02)00193-3)
- Thio, Y. S., Argon, A. S., Cohen, R. E., & Weinberg, M. (2002b). Toughening of isotactic polypropylene with CaCO<sub>3</sub> particles. *Polymer*, 43(13), 3661–3674. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(02\)00193-3](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(02)00193-3)
- Tiemprateeb, S., Hemachandra, K., & Suwanprateeb, J. (2000). A comparison of degree of properties enhancement produced by thermal annealing between polyethylene and calcium carbonate–polyethylene composites. *Polymer Testing*, 19(3), 329–339. [https://doi.org/10.1016/S0142-9418\(98\)00099-3](https://doi.org/10.1016/S0142-9418(98)00099-3)