

# Нанопотонні та фотокаталітичні системи для друкованих пакувань (проблеми створення)

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

## Постановка проблеми

Інформаційно-комунікативна функція пакувань для харчових продуктів може забезпечуватися поліграфічним виготовленням «активних» елементів, які змінюють свій вигляд залежно від зміни стану пакованого продукту, умов його зберігання, цілісності пакування тощо, з метою інформування споживача про якість продукту і безпечність його споживання, а також з метою захисту продукту від підробки. Таку функцію виконують так звані «розумні» системи для пакувань.

Призначення «розумних» пакувань — спостереження за якістю пакованого продукту або навколишнього середовища, у якому зберігається продукція, з метою передбачення або вимірювання безпечного терміну її зберігання та інформування споживача про результати вимірів [1, 2]. Слід зауважити, що унікальність «розумних» пакувань

полягає саме в їхній здатності «спілкуватися» зі споживачем, тобто надавати актуальну інформацію про якість продукту, безпечність його споживання, термін зберігання за певних умов і попереджати про можливі проблеми [2]. Функціональність «розумних» пакувань може забезпечуватися оптичними, механічними, електронними або реакційними властивостями фарби, за допомогою її нанесення виготовляються елементи таких пакувань. Важливими компонентами цих фарб можуть бути нанопотонні та фотокаталітичні системи.

Нанопотонні системи ґрунтуються на явищах випромінювання та поглинання світла компонентами нанометрового виміру. До них належать нанорозмірні люмінофори, як у вигляді окремих речовин, так і в комбінації з іншими функціональними елементами, які надають нанопотонній

системі спеціальних властивостей, наприклад, люмінесцентно-магнітні наноконізати. Фотокаталітичні системи можна розглядати з двох боків: як системи, в яких фотореакція пришвиджується в присутності каталізатора, та системи, в яких реакція уможливується або пришвиджується під дією світла. Наноматеріали привернули увагу завдяки тому, що їхні властивості залежать від розміру [3] і форми нанорозмірних дисперсних частинок, що входять до їхнього складу, а також від величини поверхневої енергії, яка суттєво перевищує поверхневу енергію мікро- та макродисперсій. Такі зміни властивостей наноматеріалів можуть виражатися у зміні кольору (та інших видах взаємодії зі світлом), електропровідності, магнітних властивостей, полярності, температури плавлення, твердості, електричного опору, міцності тощо [4]. Наприклад, нанорозмірний оксид цинку (ZnO) досить перспективний матеріал для використання в новітніх пакуваннях, оскільки має, на відміну від макро-ZnO, унікальні електропровідні та люмінесцентні властивості завдяки зміні відстані між енергетичними рівнями молекул.

На рис. 1 наведено схематичне зображення функцій нанопотонних і фотокаталітичних систем в «активних» і «розумних» пакуваннях.

Нанорозмірні системи, дія яких ґрунтуються на явищах випромінювання або поглинання квантів світла, загалом знаходяться на стадії розробки з погляду їхнього застосування в пакуваннях для харчових продуктів. Під впливом світла може відбуватися активація системи (наприклад, сенсорів зміни складу пакованого продукту) або

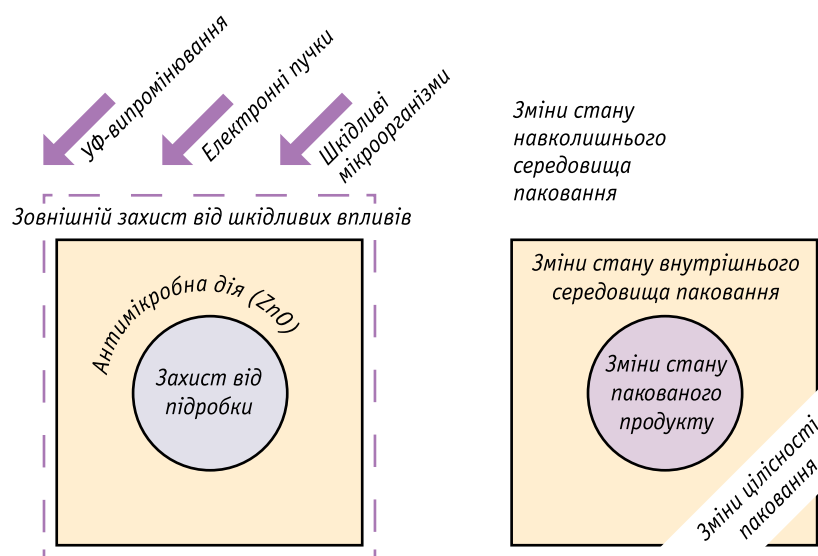


Рис. 1. Функції нанопотонних і фотокаталітичних систем у пакуваннях

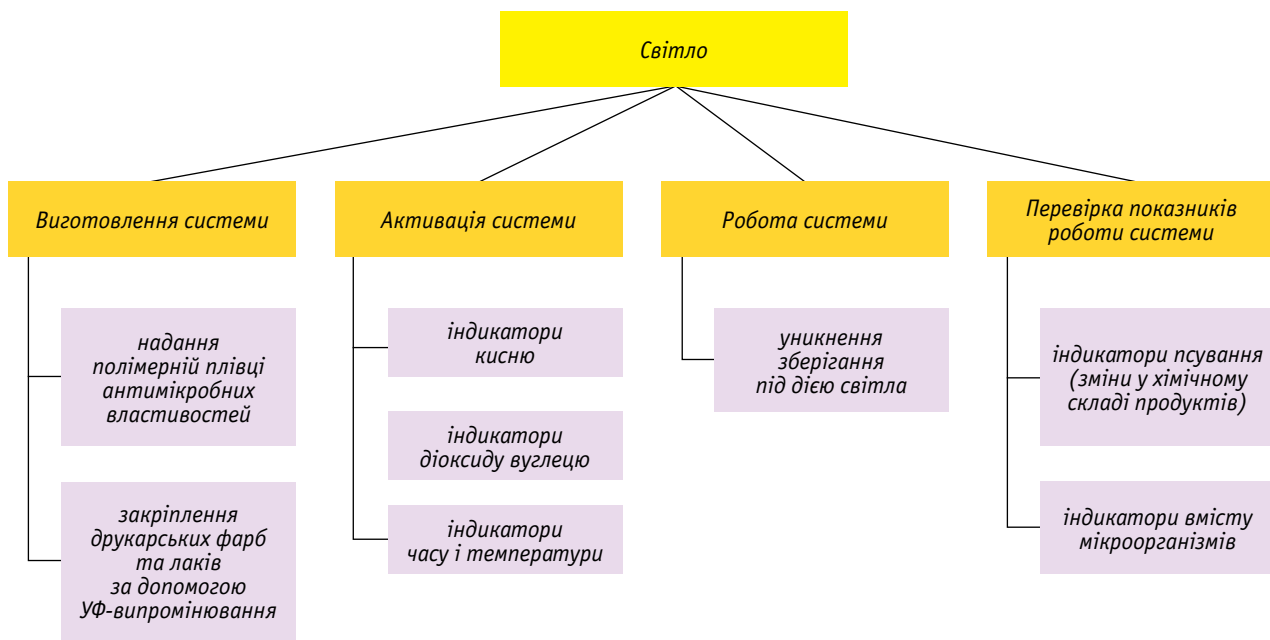


Рис. 2. Роль світла в «активних» і «розумних» пакуваннях

безпосередня перевірка стану системи, який у свою чергу свідчить про стан продукту. Існують системи для оптичних сенсорів кисню, які складаються з речовини у твердому стані і працюють за принципом гасіння люмінесценції або адсорбційних змін, спричинених прямим контактом з аналітом [5], та засновані на подібному принципі дії сенсори діоксиду вуглецю [6]. Розробляються індикатори свіжості/псування, що реагують на наявність речовин, які утворюються в харчових продуктах у результаті їхнього псування [7].

На рис. 2 наведено схематичне зображення функцій, які виконує світло в системах «активних» і «розумних» пакувань.

Хімічні речовини, що виділяються в продуктах у результаті псування, зазвичай утворюються внаслідок окислювального процесу, спричиненого наявністю бактерій, дріжджів і грибів, які розщеплюють вуглеводи, білки і жири на низку молекул із низькою молекулярною масою, такі як: діоксид вуглецю; молочна і оцтова кислоти; альдегіди; спирти (етанол); сульфуровмісні речовини (сірководень); нітрогеновмісні молекули (амоніак та амонійні солі); аміни (заміщені й незаміщені) [7]. Як модельні аміни

можуть бути використані гістамін, допамін, тирамін, триптамін, агматин, які утворюються у м'ясних та рибних продуктах. Також зміни в харчовому продукті, які свідчать про закінчення терміну його придатності, можуть супроводжуватися зміною рН.

Для розробки композиційного складу функціональних елементів, які реагують на зміни пакованого продукту шляхом зміни оптичних властивостей, необхідно підібрати нанорозмірний фотоактивний компонент (люмінофор) та вивчити його взаємодію з речовинами, які утворюються в пакованому продукті в результаті псування. Перспективним матеріалом з фото- та електровластивостями, які можуть використовуватися в «активних» і «розумних» пакуваннях, є ZnO. Існують дослідження, які свідчать про використання наночастинок ZnO для виявлення таких амінів, як диметиламін і триметиламін (утворюється в рибних продуктах) [8], а також біоамінів у газоподібному стані [9] і етанолу [8]. Крім того, нано-ZnO є безпечним матеріалом з антимікробними властивостями [10], який перешкоджає проникненню УФ-світла менше 350 нм [11]. Отже, нанокмполіти оксиду цинку також є перспективними для

надання антисептичних властивостей «активним» пакуванням.

Для створення й оптимізації композиційного складу, нанесення друкарськими методами на матеріал «розумного» пакування і використання фотоактивних систем із нанокмполітами необхідно дослідити особливості зміни люмінесцентних властивостей функціональних речовин за наявності сполук, які вказують на псування продуктів, та встановити кореляційні зв'язки між їхньою концентрацією й інтенсивністю люмінесценції систем.

Отже, низка функцій «розумних» пакувань уможливується завдяки використанню нанорозмірних фотоактивних елементів у зазначених пакуваннях, тобто систем із нанофотонними та нанофотокаталітичними властивостями. Використання зміни фотовластивостей нанофотонних систем для реєстрації факту наявності та концентрації речовин, які свідчать про зміни у пакованому продукті у процесі зберігання, має перспективу. Загалом, такі системи знаходяться на стадії розробки і потребують подальших досліджень задля створення й оптимізації їхнього композиційного складу відповідно до процесів виготовлення і функціонування.

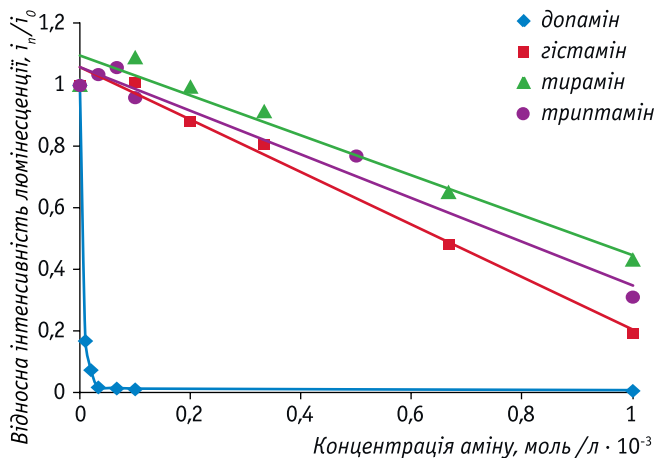


Рис. 3. Зміна інтенсивності люмінесценції зразків із нанорозмірним ZnO й амінами ( $[ZnO] = 2 \cdot 10^{-3}$  моль/л,  $\lambda_{36} = 340$  нм)

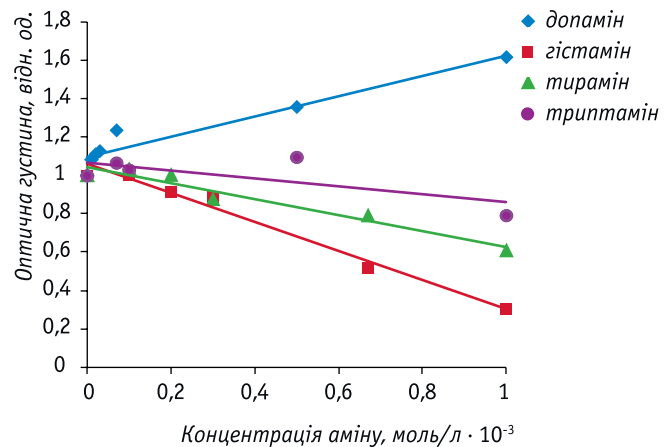


Рис. 4. Зміна інтенсивності поглинання (оптичної густини) зразків із нанорозмірним ZnO й амінами ( $[ZnO] = 2 \cdot 10^{-3}$  моль/л,  $\lambda = 300-340$  нм)

## Мета роботи

Метою роботи є визначення можливості використання люмінесцентних нанорозмірних систем на основі ZnO й органічних люмінофорів для реєстрації змін, які відбуваються у пакованих харчових продуктах у процесі зберігання, задля використання таких систем у друкованих елементах «розумних» пакувань.

## Результати проведених досліджень

Для дослідження особливостей процесів, які відбуваються у системах з нанорозмірним ZnO і нанорозмірними органічними люмінофорами, а також для визначення відповідності концентрацій речовин, які свідчать про псування продукту, та рівнів зміни інтенсивності люмінесценції ( $i_n/i_0$ ), створюваних індикаторних систем, було записано спектри люмінесценції зразків із використанням біоамінів різної концентрації. На рис. 3 наведено дані для нанорозмірного ZnO.

Як видно на рис. 3, нанорозмірний ZnO найбільше змінює інтенсивність люмінесценції під впливом допаміну, тоді як під впливом тираміну, триптаміну і гістаміну інтенсивність люмінесценції зразків зменшувалася поступово при концентрації амінів до 0,001 г/моль. Така поступова зміна фотовластивостей підходить для реєстрації змін, які відбуваються в білковому пакованому продукті. Отже, нанорозмірний ZnO можна викорис-

товувати для реєстрації таких змін, використовуючи зменшення інтенсивності люмінесценції.

На рис. 4 видно, що нанорозмірний ZnO зменшує інтенсивність поглинання (у зоні 300–340 нм) при контакті з речовинами, які утворюються під час псування білкових продуктів амінами.

Було проведено аналогічні дослідження з органічними люмінофорами. На рис. 5 наведено зміну інтенсивності люмінесценції зразків з органічними люмінофорами під час збудження світлом із довжиною хвилі 340 нм у контакті з біоамінами різної концентрації. Як видно на рис. 5, за умови концентрації органічного люмінофору  $10^{-5}$  моль/л для гістаміну, тираміну й агматину відбувалося значне збільшення інтенсивності люмінесценції зразків (у 2–2,75 рази), за такої ж його концентрації для допаміну і триптаміну відбувалося невелике збільшення інтенсивності люмінесценції зразків (у 1,1–1,5 рази), а для зразків із люмінофором і норадреналіном загалом спостерігалася гасіння люмінесценції. Отже, органічними люмінофорами можна послугуватися для реєстрації змін у пакованому продукті, використовуючи збільшення інтенсивності люмінесценції.

Були проведені дослідження змін інтенсивності люмінесценції систем залежно від зміни pH. Для регулювання pH досліджуваних зразків використовувалася соляна кислота та гідроксид

натрію. На рис. 6 подано залежність інтенсивності люмінесценції зразків з нанорозмірним ZnO від pH.

На рис. 6 видно, що нанорозмірний ZnO зменшує інтенсивність люмінесценції досить інтенсивно під впливом кислого середовища (pH = 2–7) та поступово — під впливом лужного (pH = 7–14). Значне зменшення інтенсивності люмінесценції ZnO у кислому середовищі супроводжується зменшенням інтенсивності поглинання, що свідчить про руйнування нанокристалів ZnO при малих величинах pH з утворенням нелюмінесцентних комплексів. Оксид цинку є амфотерним оксидом, тобто під час взаємодії з кислотою виявляє основні властивості, а коли взаємодіє з основою (лугом) — кислотні. Із збільшенням концентрації соляної кислоти у зразках відбувається збільшення концентрації нелюмінесцентного хлориду цинку і, відповідно, зменшення концентрації люмінофору — оксиду цинку. Під впливом лужного середовища (pH = 7–14) відбувалося поступове зменшення інтенсивності люмінесценції в результаті утворення моноцинкату та біцинкату натрію.

Для пояснення процесів, які відбуваються з нанорозмірним ZnO під впливом pH, було записано спектри поглинання зразків. Отримані дані наведено на рис. 7.

На рис. 7 видно, що різке зменшення інтенсивності люмінесценції ZnO у кислому середовищі супроводжується

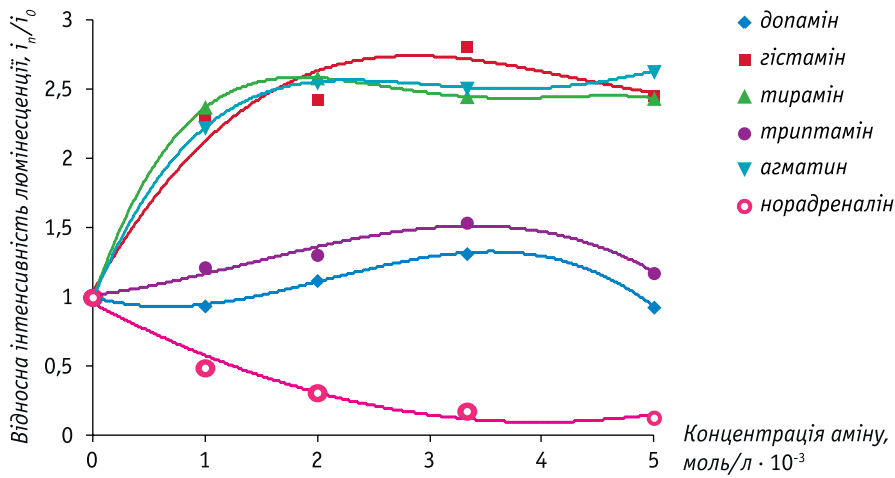


Рис. 5. Зміна інтенсивності люмінесценції зразків з органічними люмінофорами у контакті з біоамінами різної концентрації ( $\lambda_{зб.} = 340$  нм)

На рис. 9 видно, що нанорозмірні органічні люмінофори можна використовувати для реєстрації наявності етанолу, що свідчить про псування харчових продуктів, завдяки поступовому збільшенню інтенсивності люмінесценції зразків у присутності етанолу з концентрацією до 40 %.

### Висновки

Використання нанофотонних і фотокаталітичних систем у сучасних пакуваннях розпочалося недавно, але виявилось надзвичайно перспективним. Такі системи, нанесені на матеріал «розумного» пакування друкарськими методами, можуть використовуватися для повідомлення споживача про придатність пакованого продукту до споживання. Було визначено можливість використання нанорозмірного оксиду цинку й органічних люмінофорів як компонентів таких систем. У результаті проведеного дослідження було виявлено, що нанознО зменшує інтенсивність люмінесценції при контакті з речовинами, які утворюються під час псування білкових продуктів (аміни, етанол) і під час зміни рН. Завдяки своїм антимікробним та УФ-бар'єрним властивостям, нанознО може виконувати декілька функцій у пакуванні. Також були досліджені інші органічні барвники, зокрема родамін, які теж можуть слугувати індикаторами свіжості харчових продуктів. Були визначені

зменшенням інтенсивності поглинання, що свідчить про руйнування нанокристалів ZnO за умов малих величин рН. Зменшення інтенсивності люмінесценції в лужному середовищі пояснюється збільшенням інтенсивності поглинання, тобто оптичним ефектом.

Результати аналогічних дослідів з органічними люмінофорами подано на рис. 8.

На рис. 8 видно, що органічні люмінофори збільшують інтенсивність люмінесценції під впливом кислого середовища (рН = 1–7) до 160 % та зменшують під впливом лужного

(рН = 7–14) — до 20 %. Органічні люмінофори за наявності йонів  $\text{OH}^-$  можуть переходити у сторону дисоційованої форми люмінофора, внаслідок чого втрачається система збуджених рівнів, що призводить до зменшення інтенсивності люмінесценції. Оскільки зміни інтенсивності люмінесценції відбуваються поступово, це створює можливість використовувати такі речовини в «розумних» пакуваннях. Також були досліджені зміни інтенсивності люмінесценції зразків з органічними люмінофорами за наявності етанолу різної концентрації (рис. 9).

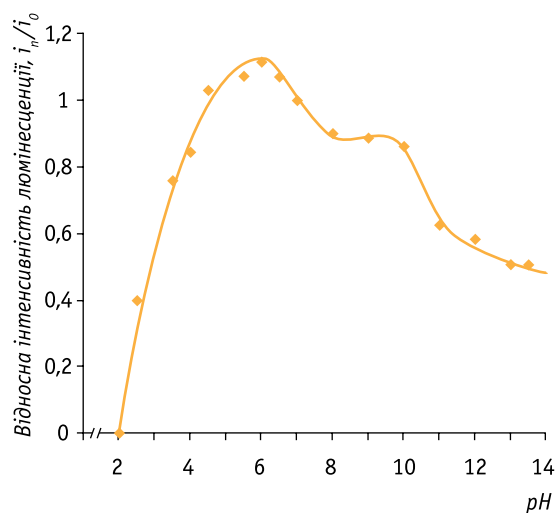


Рис. 6. Залежність інтенсивності люмінесценції зразків з нанорозмірним ZnO від рН ( $[\text{ZnO}] = 2 \cdot 10^{-3}$  моль/л,  $\lambda_{зб.} = 340$  нм)

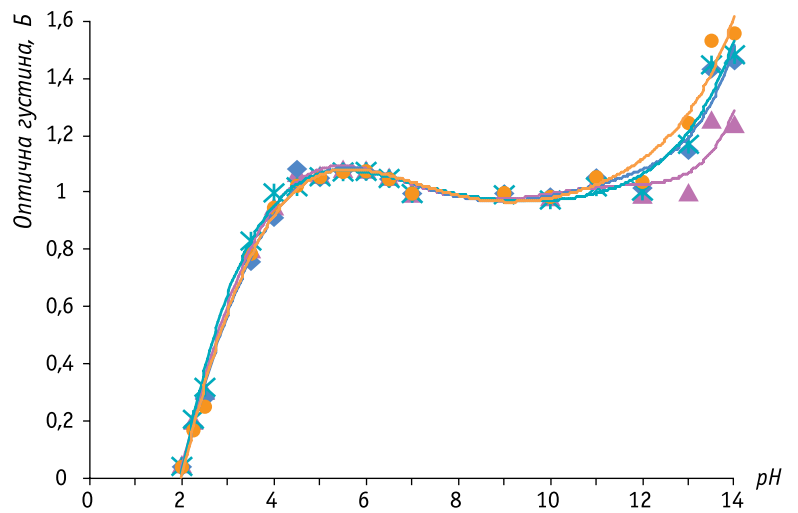


Рис. 7. Зміна поглинання (оптичної густини) зразків із нанорозмірним ZnO залежно від рН ( $[\text{ZnO}] = 2 \cdot 10^{-3}$  моль/л) при  $\lambda = 280$  (▲), 310 (◆), 325 (✱), 340 (●) нм

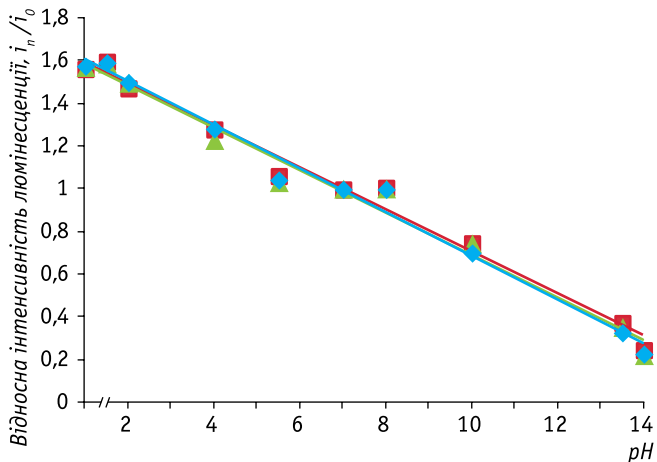


Рис. 8. Зміна інтенсивності люмінесценції зразків з органічним люмінофором залежно від рН при  $\lambda_{\text{зб.}} = 340$  (◆), 480 (■), 525 (▲) нм

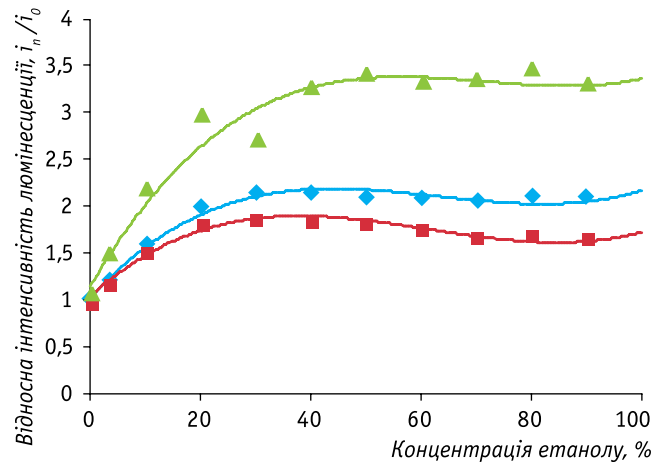


Рис. 9. Зміна інтенсивності люмінесценції зразків з органічними люмінофорами залежно від концентрації етанолу при  $\lambda_{\text{зб.}} = 340$  (◆), 480 (■), 525 (▲) нм

відповідності концентрацій таких речовин та рівнів зміни інтенсивності люмінесценції створюваних індикаторних систем.

Важливу роль відіграє правильний розподіл нанорозмірного матеріалу, тобто технологія нанесення нанорозмірних речовин на матеріал пакування або включення цих речовин у нього. Друкарські методи можуть забезпечити нанесення фарбових композицій, які містять наноматеріали, тонкими рівномірними шарами для одержання необхідного розподілу нанорозмірних матеріалів по цільовій поверхні. Проте під час виготовлення новітніх пакувань поліграфічними методами потрібно враховувати взаємовплив технологічних режимів, складників фарбових композицій та функціональних речовин, на яких базуються «розумні» властивості пакувань.

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

## Література

1. Active and intelligent packaging for food: is it the future? / [A.R. Jong, H. Boumans, T. Slaghek et al.] // *Food Additives and Contaminants*. — 2005. — Vol. 22 (10). — P. 975–979.
2. *Yam K.L.* Intelligent packaging: concepts and applications / K.L. Yam, P.T. Takhistov, J. Miltz // *Journal of food science*. — 2005. — Vol. 70 (1). — P. R1–R10.

3. Polymer stabilized luminescent magnetic nanoparticles / [K. Mallick, M. Witcomb, R. Erasmus et al.] // *Journal of Applied Physics*. — 2009. — Vol. 106. — P. 1138–1139.

4. *Wilson C.L.* Intelligent and active packaging for fruits and vegetables / C.L. Wilson. — New York: CRC Press, 2008. — 358 p.

5. *Kerry J.P.* Past, current and potential utilisation of active and intelligent packaging systems for meat and muscle-based products: A review // J.P. Kerry, M.N. O'Grady, S.A. Hogan // *Meat science*. — 2006. — Vol. 74 (1). — P. 113–130.

6. *Baraton M.I.* Sensors for Environment, Health and Security: Advanced Materials and Technologies / M.I. Baraton. — Dordrecht: Springer, 2009. — 522 p.

7. *Pavelková A.* Intelligent packaging as device for monitoring of risk factors in food / A. Pavelková // *Journal of Microbiology, Biotechnology and Food Sciences*. — 2012. — Vol. 2 (1). — P. 282–292.

8. Ethanol and trimethyl amine sensing by ZnO-based nanostructured thin films / [D. Sivalingam, J.B. Rayappan, S. Gandhi et al.] // *International Journal of Nanoscience*. — 2011. — Vol. 10 (04n05). — P. 1161–1165.

9. Development of film sensors based on ZnO nanoparticles for amine gas detection / [H. Xia, T. Liu, L. Gao et al.] // *Applied Surface Science*. — 2011. — Vol. 258 (1). — P. 254–259.

10. Effect of nanocomposite packaging containing Ag and ZnO on inactivation of *Lactobacillus plantarum* in orange juice /

[A. Emamifar, M. Kadivar, M. Shahedi et al.] // *Food Control*. — 2011. — Vol. 22 (3–4). — P. 408–413.

11. Preparation and properties of poly(propylene carbonate) and nanosized ZnO composite films for packaging applications / [J. Seo, G. Jeon, S. Jang et al.] // *Journal of Applied Polymer Science*. — 2011. — Vol. 122 (2). — P. 1101–1108. ✓

## Нанопотонные и нанопотокаталитические системы для упаковок с печатью (проблемы создания)

О.А. Сарпулова, В.П. Шерстюк, д.х.н.

В статье авторами установлены корреляции концентраций веществ, которые свидетельствуют о непригодности к потреблению упакованных пищевых продуктов, и уровней изменения интенсивности люминесценции нанопотонных и фотокаталитических систем на основе наноразмерного ZnO и органических люминофоров. Подтверждена перспективность использования таких систем в «умных» упаковках с печатью.

**Ключевые слова:** нанопотонные системы; нанопотокаталитические системы; упаковка с печатью; оксид цинка; индикаторы свежести продуктов.

## Nanophotonic and nanophotocatalytic systems for printed packaging (problems of creation)

O.O. Sarapulova, V.P. Sherstiuk, Dr.

The authors established the correlation between the concentrations of substances that indicate packaged food spoilage and the levels of changes of the intensity of luminescence of nanophotonic and photocatalytic systems based on nanosized ZnO and organic luminophores. The prospects of the usage of such systems for printed smart packaging are confirmed.

**Key words:** nanophotonic systems; nanophotocatalytic systems; printed packaging; zinc oxide; food freshness indicators.