

# **УЛЬТРАФИОЛЕТ**

**Теория и практика применения  
в молочной промышленности**

Монография

2023 г.

УДК 637.1

ISBN 978-5-6049465-4-1

ББК 36.95

DOI: 10.37442/978-5-6049465-4-1

Под общей редакцией академика РАН, доктора технических наук  
Галстяна А. Г.

Рецензенты:

Петров А. Н. – академик РАН, доктор технических наук, главный научный  
сотрудник ФГАНУ «ВНИМИ»

Просеков А. Ю. – член-корреспондент РАН, доктор технических наук,  
профессор, ректор Кемеровского государственного университета

Мяленко, Д. М. Ультрафиолет. Теория и практика применения в молочной  
промышленности: монография / Д. М. Мяленко, О. Б. Федотова,  
К. А. Рязанцева, Н. Е. Шерстнева, Е. Ю. Агаркова. – М.: ВНИМИ, 2023. – 120 с.

В монографии представлен обобщенный материал ученых  
Всероссийского научно-исследовательского института молочной  
промышленности по аспектам практического применения ультрафиолетового  
излучения в переработке молока. Рассмотрены теоретические основы и  
результаты воздействия УФ-излучения на молоко, молочную сыворотку,  
упаковочные материалы. Показано влияние ультрафиолета на микроорганизмы,  
белки молока, компоненты упаковочных материалов и упаковки, а также  
перспективы дальнейшего совершенствования процессов производства  
белковых молочных продуктов и технологий асептического  
розлива / фасования продукции.

Книга предназначена для ученых, специалистов молочной  
промышленности, исследователей, преподавателей и учащихся профильных  
вузов, а также может быть полезна в системе послевузовского образования.

Материалы, представленные в монографии, даны в редакции авторов  
с элементами технической корректировки.

Монография подготовлена к печати доктором технических наук  
О. Б. Федотовой, кандидатом технических наук Д. М. Мяленко,  
С. Н. Туровской.



© ФГАНУ «ВНИМИ»

© Коллектив авторов

## ***ПРЕДИСЛОВИЕ***

Настоящая монография посвящена вопросам использования ультрафиолетового (УФ) излучения в различных сферах молочной промышленности.

Определенные успехи научного и практического планов в изучении УФ-воздействия на микроорганизмы были достигнуты как зарубежными, так и отечественными исследователями. УФ-излучение давно и успешно применяется для обеззараживания воздуха и поверхностей, например, в микробиологических боксах лабораторий и производственных цехов.

В ФГАНУ «Всероссийский научно-исследовательский институт молочной промышленности» (ФГАНУ «ВНИМИ») в течение ряда лет проводятся разноплановые исследования в части изучения возможностей использования электромагнитного излучения для обеззараживания упаковочных материалов и упаковки непосредственно перед розливом либо упаковыванием молочной продукции. При этом изучены особенности использования источников постоянного горения и импульсных ламп.

Также учеными ФГАНУ «ВНИМИ» доказано, что УФ-воздействие может обеззараживать молоко-сырье, повышать эффективность традиционной пастеризации при одновременном снижении интенсивности термического воздействия, комплексно обеспечивая микробиологическую безопасность при сохранении питательной ценности продукта. Проведены инновационные исследования и показана перспективность воздействия УФ на концентрат сывороточных белков, что позволило получить новые знания об изменении свойств молочной сыворотки при ее облучении. Использование оптимизированной технологии расширяет горизонты ее использования в молочной промышленности для получения новых молочных, в том числе кисломолочных продуктов, обладающих улучшенными технологическими и структурно-механическими свойствами, обогащенных структурированными сывороточными белками.

В то же время следует отметить, что имеется достаточное количество научных работ, рассматривающих негативные аспекты воздействия УФ-излучения на молоко, поскольку оно инициирует денатурацию белков и процессы окисления липидов, что необратимо ухудшает свойства продуктов переработки, в том числе делая их непригодным для использования в пищу.

Монография может быть интересна исследователям молока-сырья и молочной продукции, профессионалам в области упаковочного дела и фасовочно-упаковочной техники, специалистам по обеспечению качества и безопасности молочного производства в целом.

Монография предназначена для ученых, специалистов молочной промышленности, исследователей, преподавателей и учащихся профильных вузов, а также может быть полезна в системе послевузовского образования.

Почетный работник науки и высоких технологий РФ,  
доктор технических наук  
О. Б. Федотова

## СОДЕРЖАНИЕ

<i>Глава 1. УЛЬТРАФИОЛЕТОВОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ</i> .....	5
<i>1.1. Особенности бактерицидного действия ультрафиолетового облучения на различные объекты</i> .....	11
<i>1.2. Действие УФ-излучения на живые организмы</i> .....	14
<i>1.3. Применение УФ в пищевой промышленности</i> .....	16
<i>Литература к главе 1</i> .....	17
<i>Глава 2. ПРИМЕНЕНИЕ УФ-ИЗЛУЧЕНИЯ В ТЕХНОЛОГИЯХ МОЛОЧНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ</i> .....	26
<i>2.1. Обоснование применения УФ-облучения для обработки молочного сырья</i> .....	27
<i>2.2. Влияние УФ-излучения на физико-химические изменения молока</i> .....	38
<i>2.3. Применение УФ-излучения для улучшения функционально-технологических свойств молочных продуктов</i> .....	48
<i>Литература к главе 2</i> .....	61
<i>Глава 3. ОСОБЕННОСТИ ВЛИЯНИЯ УФ-ОБЛУЧЕНИЯ НА ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И УПАКОВКУ</i> .....	71
<i>3.1. Технологии и приемы обеззараживания упаковочных материалов и упаковки, в том числе с использованием УФ-облучения</i> .....	71
<i>3.2. Исследование полиэтиленовых упаковочных пленок</i> .....	88
<i>3.3. Исследование полипропиленовых материалов</i> .....	95
<i>3.4. Исследование полистирольных материалов</i> .....	97
<i>3.5. Исследование санитарно-гигиенических свойств УФ-облученных материалов, включая результаты органолептической оценки водных вытяжек</i> .....	108
<i>Литература к главе 3</i> .....	114
<i>Сведения об авторах</i>	

## Глава 1. УЛЬТРАФИОЛЕТОВОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ

Ультрафиолетовое (УФ) излучение было открыто в 1801 году немецким физиком Иоганном Риттером. Значительно позже в 1877 году Даунс и Блант впервые обнаружили, что УФ-излучение способно инактивировать микроорганизмы. И лишь в последние годы прошлого столетия русским ученым А. Н. Маклаковым проведено исследование воздействия на микрофлору различных участков спектра и установлено, что обеззараживающим действием обладает УФ-излучение с длинами волн от 200 до 295 нм, причем максимальная бактерицидная эффективность приходится на излучение с длиной волны 260 – 265 нм [1–3].

В первых экспериментах в качестве источников УФ-излучения использовали солнце, вольтовую дугу, электрическую искру. Важнейшим из технических источников ультрафиолета оказался разряд в парах ртути. Первая ртутная лампа была сконструирована в 1895 году [1,2,4]. Исследованы и возможности промышленного применения УФ-излучения для стерилизации воздуха, жидкостей и твердых продуктов. Наиболее активно такие исследования и разработки проводились в Германии, США и Великобритании [1,2,4,5].

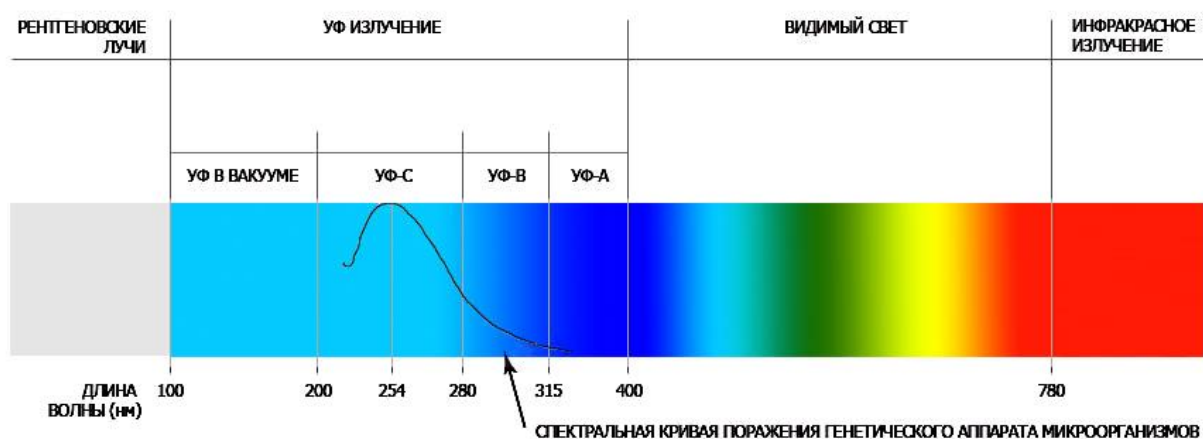


Рисунок 1.1 – Шкала электромагнитных волн

В шкале электромагнитных волн (рисунок 1.1) УФ-излучение занимает область между ионизирующим и видимым светом, т. е. область с длинами волн от 100 до 400 нм. Согласно международному стандарту ISO 21348:2007<sup>1</sup> спектр ультрафиолетового излучения подразделяется на ряд интервалов (табл.1.1).

Таблица 1.1. Спектральные интервалы УФ излучения по ISO 21348:2007

Наименование	Спектральный интервал, нм	Энергия фотонов, эВ	Условное обозначение
Ультрафиолет	$100 \leq \lambda < 400$	$3,1 < E_p \leq 12,4$	UV
Вакуумный ультрафиолет	$10 \leq \lambda < 200$	$6,2 < E_p \leq 124$	VUV
Экстремальный ультрафиолет	$10 \leq \lambda < 121$	$10,25 < E_p \leq 124$	EUV
Дальний ультрафиолет	$122 \leq \lambda < 200$	$6,2 < E_p \leq 10,16$	FUV
Ультрафиолет С	$100 \leq \lambda < 280$	$4,43 < E_p \leq 12,4$	UVC
Средний ультрафиолет	$200 \leq \lambda < 300$	$4,13 < E_p \leq 6,2$	MUV
Ультрафиолет В	$280 \leq \lambda < 315$	$3,94 < E_p \leq 4,43$	UVB
Ближний ультрафиолет	$300 \leq \lambda < 400$	$3,1 < E_p \leq 4,13$	NUV
Ультрафиолет А	$315 \leq \lambda < 400$	$3,1 < E_p \leq 3,94$	UVA

Ближний ультрафиолет (NUV) иногда называют «чёрным светом», так как человеческий глаз к нему практически нечувствителен, но при падении на некоторые материалы такой ультрафиолет вызывает свечение в видимом диапазоне вследствие фотолюминесценции. Для дальнего и экстремального ультрафиолета часто используется термин «вакуумный» (VUV), поскольку солнечное излучение в этом диапазоне распространяется в космическом пространстве, но в значительной степени поглощается атмосферой Земли.

<sup>1</sup> ISO 21348:2007 Space environment (natural and artificial) – Process for determining solar irradiances. – Международный стандарт «Космическая среда (естественная и искусственная) – Процесс определения солнечного излучения».

На рис.1.1 показана спектральная характеристика чувствительности микроорганизмов к УФ-излучению (кривая поражения генетического аппарата микроорганизмов). Спектральные интервалы А, В и С выделяют условно по степени воздействия ультрафиолета на биологические ткани: УФ-А (UVA, 315–400 нм), УФ-В (UVB, 280–315 нм) и УФ-С (UVC, 100–280 нм). Уровень биологического воздействия УФ тем выше, чем больше энергия квантов излучения.

УФ-А – «мягкий» ультрафиолет. Представляет наименьшую опасность во всем спектре УФ-излучения;

УФ-В – «средний» ультрафиолет. Вызывает возрастающий интерес у исследователей, так как увеличение его доли в спектре солнечного излучения, достигающего земной поверхности, может привести к губительным последствиям не только для микроорганизмов, но и для растений, животных и человека;

УФ-С – «жесткий» ультрафиолет. Является наиболее губительным для живых организмов [1,4].

Граница между УФ-В и УФ-С обусловлена тем, что свет с длиной волны менее 290 нм не достигает поверхности Земли, поскольку земная атмосфера благодаря кислороду и озону выполняет роль эффективного природного светофильтра. Граница между УФ-В и УФ-А основана на том, что излучение с длинами волн менее 315 нм вызывает гораздо более сильную эритему (покраснение кожи), чем свет в диапазоне 315–400 нм [6,7]. Ультрафиолетовое излучение приводит к образованию в биологических тканях свободных радикалов, которые повреждают «нормальные» молекулы, в том числе ДНК, РНК и молекулы белков. Наименее опасным является излучение А.

Практически весь УФ-С и приблизительно 90 % УФ-В естественного солнечного излучения поглощаются при прохождении солнечного света через земную атмосферу. Излучение диапазона УФ-А достаточно слабо поглощается атмосферой. Поэтому солнечное излучение, достигающее поверхности Земли, в значительной степени содержит ближний ультрафиолет УФ-А и в небольшой

доле – УФ-В. Искусственными источниками ультрафиолета во всех интервалах являются газоразрядные лампы и полупроводниковые светодиоды.

УФ-излучение во всем спектре разнообразно влияет на вещества органической природы, потому что обладает большой фотохимической активностью. Окисление органических соединений, их фотоокисление с образованием перекисей и их соединений вызывается массивным действием УФ-излучения в зоне коротких волн 180–200 нм [5,8–10]. Механизм окисления органических соединений и веществ под действием УФ-излучения заключается в переносе электрона от возбужденной молекулы донора D к невозбужденному акцептору A. Процесс начинается с поглощения донором квантов света, которое инициирует переход электрона с высшей занятой на свободную орбиталь, способствует образованию возбужденных частиц D\* и их последовательному окислению. При переносе электрона между D\* и A образуются радикальные или нерадикальные продукты.

В настоящее время наиболее мощными и эффективными источниками УФ-излучения являются импульсные плазменные источники света сплошного спектра, основанные на электрических разрядах в инертных газах, – газоразрядные лампы (ГРЛ). Наиболее перспективными в техническом и технологическом аспектах среди источников такого типа являются серийно выпускаемые импульсные ксеноновые лампы.

Импульсные ртутно-ксеноновые лампы обладают рядом принципиальных физических и технологических преимуществ, к числу которых относятся: широкий спектр антимикробной активности и рекордно-высокая бактерицидная эффективность (в 2-5 раз выше по сравнению с аналогичными методами); высокие удельные энергомощностные характеристики – до 100 Вт / см длины дуги лампы обеспечивают высокую производительность обеззараживания поверхностей; экологическая безопасность – не используются и не накапливаются выше предельно допустимых концентраций ПДК токсичные вещества, а при случайном разрушении колбы лампы не происходит загрязнения помещений вредными веществами; автоматический режим работы,



возможность роботизации процесса, обеспечивающие безопасность, надежность и простоту в эксплуатации; высокая ударо- и вибропрочность, в особенности для передвижных и носимых установок; быстрое включение; простота обслуживания [11–13].

В последнее 10-летие все более широкое применение получают полупроводниковые УФ-источники – светоизлучающие диоды (СИД)<sup>2</sup>.

По принципу действия СИД ультрафиолетового излучения (УФ СИД) не отличаются от других светодиодов. Однако при создании СИД с «синим» рабочим излучением, в том числе УФ, необходимо было решить принципиально сложную задачу, которая связана с применением полупроводников с широкой запрещенной зоной: при  $\Delta E_3 > 3,5$  эВ такие материалы по своим свойствам приближаются к диэлектрикам. За создание «синих» СИД Нобелевская премия по физике 2014 г. была присуждена Исаму Акасаки, Хироси Аmano (Университет Нагойи, Япония) и Сюдзи Накамуре (Nichia Chemical Industries, Япония). В настоящее время освоен промышленный выпуск УФ СИД с излучением в диапазоне длин волн примерно от 200 до 400 нм.

Ультрафиолетовые диоды изготавливаются в нескольких конструктивных вариантах в зависимости от мощности (табл. 1.2):

- в DIP и SMD корпусах индикаторных СИД (маломощные излучатели);
- в корпусах «эммиттер», соответствующих осветительным СИД белого излучения, выпускают более мощные УФ-излучатели.

Таблица 1.2. Типичные значения параметров УФ-СИД

Категория СИД	Мощность излучения, мВт	Прямой ток, мА	Прямое напряжение, В	Угловая расходимость, град
Маломощные	1-10	$\leq 20$	3-4	15-90*
Мощные	$10^2$ - $10^4$	$10^2$ - $2 \cdot 10^3$	3,5-15	120-130**
* для конструктивного исполнения DIP и SMD при наличии линзы на корпусе ** без линзы				

<sup>2</sup> <https://www.led-professional.com/products-services/gkts-new-uv-c-board-combines-ledils-violet-and-nichias-ncsu334a>

Светодиоды в конструктивном исполнении DIP (*Direct In-line Package*), представляют собой светоизлучающий кристалл в цилиндрическом или прямоугольном корпусе из стекла или прозрачного пластика. Корпус может выполнять роль линзы, формирующей индикатрису излучения. Для этого ему придается соответствующая форма. Кристалл размещается на катоде. С анодом он соединен тонким золотым или медным проводом. Катод и анод выходят за пределы корпуса, образуя внешние металлические контакты.

Светодиоды в конструктивном исполнении SMD (*Surface Mounted Device – поверхностно монтируемый диод*) по сравнению с корпусом DIP меньше и не имеют внешних контактов в виде «ножек». Такие СИД припаиваются либо приклеиваются специальным клеем непосредственно на печатную плату. При необходимости SMD диоды могут устанавливаться практически вплотную друг к другу, что позволяет создавать светодиодные панели.

В зависимости от рабочей длины волны УФ СИД подразделяют на три категории в соответствии с УФ-поддиапазонами:

для диапазона А:  $\lambda = 365-415$  нм;

для диапазона В:  $\lambda = 280-365$  нм;

для диапазона С:  $\lambda = 200-280$  нм.

Существенной особенностью выпускаемых в настоящее время УФ светодиодов является то, что по световой эффективности они практически совпадают с дуговыми УФ-лампами, а 70-75% потребляемой энергии рассеивают в виде тепла. Поэтому полупроводниковые источники УФ-излучения требуют предварительного расчета теплового режима конструкции, в частности, необходим выбор эффективной системы охлаждения и контроля температуры.

Преимущество УФ СИД по сравнению с ГРЛ заключается в том, что они быстро включаются и выключаются, не требуя циклов разогрева и режима ожидания, характерных для дуговых ламп. Это значительно снижает потребление энергии в технологических операциях, связанных с применением УФ-излучения, и может сделать УФ СИД привлекательной альтернативой для

производств с высоким расходом энергии. Другим важным преимуществом УФ СИД является срок службы – более 20 000 часов, что примерно в 7-10 раз больше, чем у ГРЛ.

### ***1.1 . Особенности бактерицидного действия ультрафиолетового облучения на различные объекты***

Антимикробное действие УФ-излучения проявляется в деструктивно-модифицирующих фотохимических повреждениях ДНК в клеточном ядре микроорганизмов, что приводит к гибели микробной клетки в первом или последующих поколениях [2,3,14].

Более чувствительны к воздействию УФ-излучения вирусы и бактерии в вегетативной форме (палочки, кокки). Менее чувствительны грибы и простейшие микроорганизмы. Наибольшей устойчивостью обладают споровые формы бактерий [1].

Микроорганизмы относятся к кумулятивным фотобиологическим приемникам, следовательно, результат взаимодействия бактерицидного излучения и микроорганизма зависит от его вида и от энергии излучения, поглощенной клеткой, т. е. пропорционален бактерицидной дозе [15]. По чувствительности к УФ-излучению биологические объекты сильно различаются. Например, доза излучения, вызывающая гибель 90 % клеток, для разных штаммов кишечной палочки равна 1000, 10000 и 80000 эрг/мм<sup>2</sup>, а для бактерий *Micrococcus radiodurans* – 7000 эрг/мм<sup>2</sup> [1,3,4,16]. Чувствительность клеток микроорганизмов к УФ-излучению в большой степени зависит также от их физиологического состояния и условий культивирования до и после облучения (температура, состав питательной среды и др.) [4,17,18].

Украинскими учеными, исследовавшими устойчивые к  $\gamma$ -облучению штаммы *Methylobacterium mesophilicum*, *Methylobacterium extorquens* и *Bacillus subtilis*, также выявлена закономерность резистентности таких бактерий к дегидратации, УФ-облучению и воздействию перекиси водорода [19].

В зависимости от типа используемых ламп различают два вида УФ-установок – установка низкого давления и установка среднего давления. Лампы низкого давления дают практически монохромный свет с длиной волны примерно 254 нм, лампы среднего давления – полихромный свет в диапазоне длин волн от 185 до 400 нм [20,21].

Облучение УФ-С представляет собой нетепловую технологию, которая привлекла внимание пищевой промышленности для дезинфекции воздуха, воды или поверхностей, поскольку она является экономически эффективной, «зеленой» (не оставляет заметных остатков) и обладает бактерицидным действием на коротких длинах волн (250–260 нм) [14]. Его способность инактивировать бактерии, дрожжи, мицелиальные грибы, простейшие и водоросли связана с повреждениями РНК и ДНК, которые блокируют их транскрипцию и репликацию, что приводит к последующей гибели клеток [22–24]. Облучение коротковолновым УФ-излучением обладает отличными бактерицидными свойствами, способствующими уничтожению множества патогенных микроорганизмов (таких как бактерии, грибки, плесень, дрожжи и вирусы) [25–30]. Эффективность УФ-обработки зависит от способности излучения проникать через клеточную стенку патогенных микроорганизмов, затем блокировать транскрипции и репликации ДНК за счет образования димеров тимина, препятствующих росту и размножению клетки [31–34].

Несмотря на сообщаемые различные эффекты, в зависимости от класса рассматриваемых микроорганизмов, литературные данные согласуются с тем фактом, что бактерии и вирусы оказались более чувствительными к УФ-свету, чем дрожжи и мицелиальные грибы [14,16,35]. При этом микроорганизмы с пигментированными конидиями или спорами были менее восприимчивы к УФ-излучению, возможно, из-за защитного эффекта, оказываемого высокой концентрацией пигментов, таких как меланин, в их репродуктивных структурах [36–39].

Облучение УФ-С для дезинфекции воздуха и поверхностей изучалось более века и на рынке доступны многочисленные системы дезинфекции

лампами с длиной волны примерно 253 нм для уменьшения микробного загрязнения поверхностей и закрытых помещений. В клинических условиях УФ-С-облучение в основном направлено на снижение или искоренение инфекций, связанных с оказанием медицинской помощи, вызванных вредными микроорганизмами, которые в значительной степени обуславливают повышенную смертность и заболеваемость [14]. Относительно недавние исследования [40] доказали эффективность УФ-обработки в уничтожении вегетативных бактерий на загрязненных поверхностях за 15 минут и спор *Clostridium difficile* за 50 минут в пустых больничных палатах [41]. Авторы [42] опубликовали первые клинические испытания с использованием УФ-излучения на верхних этажах для профилактики туберкулеза. Ряд исследователей в 2019 г. [43] доказали эффективность автоматизированного устройства, использующего УФ-излучение для уничтожения полирезистентных патогенов на поверхностях и в помещениях больничных палат.

Требуемая УФ-доза для инактивации SARS-CoV-2 (COVID-19) при эффективности обеззараживания 99,9% составляет 25 мДж/см<sup>2</sup>, согласно рекомендациям Министерства здравоохранения РФ от 07.05.2021 и Национальной ассоциации специалистов по контролю инфекций, связанных с оказанием медицинской помощи от 14.05.2020 [44–47].

Отечественные ученые М. П. Бутко и В. С. Тиганов проводили исследование влияния УФ-излучения на микроорганизмы [48]. Эксперименты проводились на моделях тест-культур: *E. coli*, *Bac. cereus*, *St. aureus*, *Aspergillus niger*, *Penicillium chrysogenum*, *Penicillium martensii*. В зависимости от выбранного режима облучения источниками УФ-излучения (лампы постоянного горения) и времени выдержки (экспозиции) был достигнут бактерицидный эффект от 30 до 90 %.

В работе А. Виноградова показано, что УФ-излучение обеспечивает снижение содержания термофильных бактерий на 99,3 %, а бактериофагов, которые представляют собой вирусы, паразитирующие на бактериальных клетках, на 99,99 % [21].

Поскольку разнообразные представители микрофлоры имеют различные спектральные характеристики поглощения, использование сплошного спектра излучения в УФ области позволяет повысить эффективность обеззараживания, в том числе для наиболее устойчивых форм споровых микробов, вирусов и простейших [49–52].

## *1.2 . Действие УФ-излучения на живые организмы*

При действии на живые организмы УФ-излучение поглощается верхними слоями тканей растений или кожи человека и животных. В основе биологического действия УФ-излучения лежат химические изменения молекул биополимеров [22,38,53]. Эти изменения вызываются как непосредственным поглощением квантов излучения, так и (в меньшей степени) образующимися радикалами [53–55].

На человека и животных малые дозы УФ-излучения оказывают благотворное действие – способствуют образованию витаминов группы D, улучшают иммунобиологические свойства организма. Характерной реакцией кожи на УФ-излучение является специфическое покраснение (максимальным действием обладает УФ-излучение с  $\lambda = 296,7$  нм и  $\lambda = 253,7$  нм), которое обычно переходит в защитную пигментацию (загар). Большие дозы УФ-излучения могут вызывать повреждения глаз (фотоофтальмию) и ожоги кожи. Частые и чрезмерные дозы УФ-излучения в некоторых случаях могут оказывать канцерогенное действие на кожу [55–60]. Эффекты, вызванные повышенным УФ-излучением, включают солнечные ожоги, кератоз кожи, рак кожи, воспаление роговицы, катаракту и т. д. [61–64].

Кожа человека покрывает наше тело, чтобы контролировать температуру, поддерживать баланс воды и электролитов, воспринимать различные раздражители и выполнять многие другие важные функции. В том числе кожа работает как барьер против вредного коротковолнового солнечного излучения. Широко известно, что солнечное УФ-излучение вызывает фотостарение кожи

человека [65–67]. Воздействие солнечного УФ-излучения на кожу человека приводит к накоплению повреждения, вызванного фотохимическими реакциями [68] при постоянном воздействии солнечного света. Общие изменения в структуре дермы проявляются, например, в виде морщин с возрастом. Морщины образуются в результате распада молекул коллагена, что приводит к образованию межмолекулярных мостиковых структур между соседними молекулами коллагена под действием активных форм кислорода (АФК) [68]. Воздействие солнечного УФ-излучения можно оценить по увеличению секреции различных клеток дермы [66].

Эффект повреждения или разрушения микроорганизмов после УФ-воздействия не зависит ни от состояния среды, в которой эти микроорганизмы находятся (она может быть как жидкой или газообразной, так и твердой), ни от значений pH и температуры [1,14,22,43]. Важно лишь, чтобы излучение непосредственно попадало на микроорганизмы. Бактерии, скрытые от контакта с излучением за различными барьерами, в том числе и иными микроорганизмами, могут избежать разрушительного воздействия УФ [1,3].

Однако правильный источник УФ-излучения, а также конструкция самого модуля могут повысить эффективность инактивации микроорганизмов как за счет увеличения проникновения излучения в жидкость, так и за счет использования более высокой интенсивности УФ-излучения [69]. Существует ряд источников УФ-излучения, в том числе ртутные тлеющие разряды низкого давления, ртутные разряды среднего давления, импульсный ксеноновый дуговой разряд, ксеноновый эксимер и дуга под флюсом, которые работают одинаково. Электрический разряд ионизирует газ, излучающий фотоны. Примерно 95% УФ-излучения, ламп с ртутными дугами низкого давления, имеет длину волны 253,7–254,0 нм и считается наиболее эффективным источником для бактерицидных применений, поскольку фотоны больше всего поглощаются ДНК микроорганизмов в этом диапазоне длин волн. Излучения с длинами волн ниже 230 нм наиболее эффективно для диссоциации химических

соединений. На длинах волн ниже 200 нм, например, 185 нм, из кислорода образуется озон и органические соединения могут окисляться [70].

Бактерицидный эффект зависит от дозы УФ-излучения. В табл. 1.3 приведены примеры влияния доз, необходимых для экспоненциального разрушения различных микроорганизмов [71].

Таблица 1.3. Дозы ультрафиолетового излучения при длине волны 254 нм, необходимые для инактивации различных групп микроорганизмов

Группа микроорганизмов	Доза облучения мДж/см <sup>2</sup>
Энтеробактерии	2-8
Кокки и микрококки	1,5-20
Спорообразующие	4-30
Кишечные вирусы	5-30
Дрожжи	2,3-8
Грибы	30-300
Простейшие	60-120
Водоросли	300-600

### *1.3. Применение УФ в пищевой промышленности*

Рациональное УФ-облучение не приводит к образованию токсинов и различного рода остатков и не изменяет химического состава, как следствие, вкуса, запаха, кислотности и др. обрабатываемых систем. Это особенно важно для молочной промышленности, где поликомпонентный состав может привести к появлению постороннего привкуса, запаха и изменить химический состав самого продукта даже при относительно непродолжительном хранении [72–75].

В пищевой промышленности УФ-излучение используется для обеззараживания большинства упаковочных материалов. Оно не подходит для стекла, и его нелегко наносить на предварительно отформованные емкости или крышки сложной формы. Его можно использовать на крышках, ламинированной фольге и тех гладких поверхностях, на которых приемлемо реализовать прямое облучение [76]. На его эффективность влияет плотность потока энергии (в зависимости от расстояния между поверхностью и источником УФ-С) и присутствие частиц пыли, оказывающих так называемый



«теневой эффект» и вызывающих нелинейное поведение при инактивации микробов [39,77]. Эффективность УФ-С-облучения упаковки пищевых продуктов оценивается с помощью тестов на микробную инактивацию, называемых биовалидациями, как и в случае других дезинфицирующих средств (например, перекиси водорода, перуксусной кислоты, инфракрасного излучения и сухого тепла) (см. главу 3). В области биовалидации международными экспертными организациями считаются Институт специалистов по термообработке (IFTPS - Institute For Thermal Processing Specialists), Ассоциация машиностроительной промышленности (VDMA - Verband Deutscher Maschinen und Anlagenbau), разрабатывающие руководящие документы для контроля эффективности процессов стерилизации разливочных машин и упаковки. В производственной практике *Aspergillus brasiliensis* ATCC 16404 или *Aspergillus niger* ATCC 6275 – тестовые микроорганизмы, предлагаемые для оценки стерилизации упаковки УФ-С в гигиенических машинах для розлива класса IV [78]. Эти виды, вероятно, были отобраны на основании литературных данных, которые рассматривали их как наиболее устойчивыми к УФ-С-облучению [79–81], способными расти в кислых средах ( $\text{pH} \leq 4,5$ ) или в охлажденных пастеризованных продуктах ( $\text{pH} > 4,5$ ). Среди аскомицетов выделяют термостойкие плесневые грибы, очень устойчивые к химическим и физическим воздействиям (таким как тепло или давление), которые могут способствовать загрязнению упаковки, а их присутствие может привести к фоновой порче различных продуктов, включая кислые [82,83].

### *Литература к главе 1*

1. Williamson C.E., Neale P.J. Ultraviolet Radiation // Encyclopedia of Inland Waters. Elsevier, 2022. Pp. 83–94.
2. Begum M., Hocking A.D., Miskelly D. Inactivation of food spoilage fungi by ultra violet (UVC) irradiation // International Journal of Food Microbiology. Elsevier, 2009. Vol. 129, № 1. Pp. 74–77.
3. Corrêa T.Q. et al. Efficiency of an air circulation decontamination device for

micro-organisms using ultraviolet radiation // *Journal of Hospital Infection*.  
W.B. Saunders, 2021. Vol. 115. Pp. 32–43.

4. Мейер А. Зейнтс Э. Ультрафиолетовое излучение. 1952. 340 с.
5. Лазарев Д.Н. Ультрафиолетовая радиация и ее применение. 1950. 325 с.
6. Мяленко Д.М. Разработка и совершенствование технологии обеззараживания упаковки ультрафиолетовым облучением / Д.М. Мяленко, О.Б. Федотова // Идеи академика Владимира Дмитриевича Харитонов в наукоемких технологиях переработки молока. Москва: Федеральное государственное автономное научное учреждение "Всероссийский научно-исследовательский институт молочной промышленности", 2021. С. 207–226.
7. Romanhole R.C. et al. Update on ultraviolet A and B radiation generated by the sun and artificial lamps and their effects on skin // *International journal of cosmetic science*. 2015. Vol. 37, № 4. Pp. 366–370.
8. Каргин В.А. Энциклопедия полимеров: в 3 т. М.: Советская Энциклопедия, 1972.
9. Заиков Г.Е. Деструкция и стабилизация полимеров: учеб. пособие. 1990. 151 с.
10. Антонов М. Использование ионизирующего излучения в промышленности / М. Антонов, Е. Цветкова // *Селкостоп. наука*. 1998. Том. 6. № 36. С. 37–40.
11. Козлов Н.П. Новая импульсная технология обеззараживания упаковочных материалов / Н.П. Козлова, О.Б. Федотова, С.Г. Шашковский // *Сборник научных трудов. 6-й Международный симпозиум по радиационной плазмодинамике*. 2003. С. 206–207.
12. Федотова О.Б. Асептическая обработка термоформованной тары / О.Б. Федотова, Д.М. Мяленко, С.Г. Шашковский // *Переработка молока*. 2008. №. 1. С. 44–46.
13. Yang Y. et al. Effects of Ultraviolet (UV) on Degradation of Irgafos 168 and Migration of Its Degradation Products from Polypropylene Films // *Journal of*

- Agricultural and Food Chemistry. American Chemical Society, 2016. Vol. 64, № 41. P. 7866–7873.
14. Racchi I. et al. Sterilization of food packaging by UV-C irradiation: Is *Aspergillus brasiliensis* ATCC 16404 the best target microorganism for industrial bio-validations? // *International Journal of Food Microbiology*. Elsevier, 2021. Vol. 357. P. 109383.
  15. Руководство 3.1. 683-98 Использование ультрафиолетового бактерицидного излучения для обеззараживания воздуха и поверхностей в помещениях. Официальное издание. М.: Минздрав России, 1998. 40 с.
  16. Delgado D.A., de Sant'Ana A.S., de Massaguer P.R. Occurrence of molds on laminated paperboard for aseptic packaging, selection of the most hydrogen peroxide- and heat-resistant isolates and determination of their thermal death kinetics in sterile distilled water // *World Journal of Microbiology and Biotechnology*. Springer, 2012. Vol. 28, № 7. P. 2609–2614.
  17. Самойлова К.А. Действие ультрафиолетовой радиации на клетку. 1967. 315 с.
  18. Галанин Н.Ф. Лучистая энергия и ее гигиеническое значение. 1967. 240 с.
  19. Порсев Е.Г. К вопросу о применении электрофизических методов снижения бактериальной обсемененности атмосферы сыродельных цехов / Е.Г. Порсев, Л.Б. Осипов // *Пища. Экология. Качество: Сборник материалов 2-ой Международной научно-практической конференции*, Краснообск, 10-11 июня, 2002. 2002. С. 409–412.
  20. Виноградова А. Применение ультрафиолетового излучения в молочной промышленности // *Переработка молока*. 2006. №. 5. С. 12–13.
  21. Коньков В.С. Применение ультрафиолетового излучения для обеспечения санитарно-гигиенических норм на производстве // *Переработка молока*. 2005. №1. С. 6–7.
  22. Gayán E., Condón S., Álvarez I. Biological Aspects in Food Preservation by Ultraviolet Light: A Review // *Food and Bioprocess Technology*. Springer, 2014. Vol. 7, № 1. Pp. 1–20.

23. Ferron W.L., Eisenstark A., Mackay D. Distinction between far- and near-ultraviolet light killing of recombinationless (recA) *Salmonella typhimurium* // *BBA Section Nucleic Acids And Protein Synthesis*. 1972. Vol. 277, № 3. Pp. 651–658.
24. Bintsis T., Litopoulou-Tzanetaki E., Robinson R.K. Existing and potential applications of ultraviolet light in the food industry – A critical review // *Journal of the Science of Food and Agriculture*. 2000. Vol. 80, № 6. Pp. 637–645.
25. Park S.-K. et al. Bactericidal effect of ultraviolet C light-emitting diodes: Optimization of efficacy toward foodborne pathogens in water // *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*. 2021. Vol. 222. P. 112277.
26. Takada A. et al. Bactericidal effects of 310 nm ultraviolet light-emitting diode irradiation on oral bacteria // *BMC Oral Health*. 2017. Vol. 17, № 96 (2017). P. 10.
27. Haraguchi A. et al. Effects of ultraviolet irradiation equipment on endodontic disease-related bacteria // *Lasers in Dental Science*. 2022. Vol. 6, № 1. Pp. 31–40.
28. Kim D., Kang D.-H. Effect of surface characteristics on the bactericidal efficacy of UVC LEDs // *Food Control*. 2020. Vol. 108. P. 106869.
29. Yolmeh M., Habibi Najafi M.B., Najafzadeh M. Evaluate the effects of ultraviolet radiation on the growth of *Escherichia coli* and *Bacillus cereus* isolated from raw milk and raw rice // *Iranian Food Science and Technology Research Journal*. 2015. Vol. 11, № 4. Pp. 319–324.
30. Srimagal A., Ramesh T., Sahu J.K. Effect of light emitting diode treatment on inactivation of *Escherichia coli* in milk // *LWT - Food Science and Technology*. 2016. Vol. 71. Pp. 378–385.
31. Bhullar M.S. et al. Microbial inactivation and cytotoxicity evaluation of UV irradiated coconut water in a novel continuous flow spiral reactor // *Food Research International*. Elsevier, 2018. Vol. 103. Pp. 59–67.
32. Unluturk S. et al. Use of UV-C radiation as a non-thermal process for liquid egg

- products (LEP) // *Journal of Food Engineering*. Elsevier, 2008. Vol. 85, № 4. Pp. 561–568.
33. Wadsworth J., Cockell C.S. Perchlorates on Mars enhance the bacteriocidal effects of UV light // *Scientific Reports*. 2017. Vol. 7, № 1. P. 4662.
  34. Häder D.-P. et al. Effects of UV radiation on aquatic ecosystems and interactions with other environmental factors // *Photochemical & Photobiological Sciences*. 2015. Vol. 14, № 1. Pp. 108–126.
  35. Delgado D.A., de Sant'Ana A.S., de Massaguer P.R. Occurrence of molds on laminated paperboard for aseptic packaging, selection of the most hydrogen peroxide- and heat-resistant isolates and determination of their thermal death kinetics in sterile distilled water // *World Journal of Microbiology and Biotechnology*. Springer, 2012. Vol. 28, № 7. Pp. 2609–2614.
  36. Wallhäuser K.H. *Praxis der Sterilisation: Desinfektion, Konservierung, Keimidentifizierung, Betriebshygiene*. Stuttgart New York, 1984. 181 p.
  37. Esbelin J. et al. Role of Pigmentation in Protecting *Aspergillus niger* Conidiospores Against Pulsed Light Radiation // *Photochemistry and Photobiology*. John Wiley & Sons, Ltd, 2013. Vol. 89, № 3. Pp. 758–761.
  38. Cockell C.S., Knowland J. Ultraviolet radiation screening compounds // *Biological Reviews*. 1999. Vol. 74, № 3. Pp. 311–345.
  39. Cerny G. Sterilization of packages in aseptic packaging. [in German: Entkeimen Von Packstoffen Beim Aseptischen Abpacken] // *Verpacks.-Rundsch*. 1977. Vol. 28. Pp. 77–82.
  40. Rutala W.A., Gergen M.F., Weber D.J. Room Decontamination with UV Radiation // *Infection Control & Hospital Epidemiology*. Cambridge University Press, 2010. Vol. 31, № 10. Pp. 1025–1029.
  41. Huang S.S., Datta R., Platt R. Risk of acquiring antibiotic-resistant bacteria from prior room occupants // *Arch Intern. Med*. 2006. Vol. 166, № 18. Pp. 1945–1951.
  42. Escombe A.R. et al. Upper-Room Ultraviolet Light and Negative Air Ionization to Prevent Tuberculosis Transmission. 2009.

43. Yang J.H. et al. Effectiveness of an ultraviolet-C disinfection system for reduction of healthcare-associated pathogens // *Journal of Microbiology, Immunology and Infection*. Elsevier Ltd, 2019. Vol. 52, № 3. Pp. 487–493.
44. Schuit M.A. et al. SARS-CoV-2 inactivation by ultraviolet radiation and visible light is dependent on wavelength and sample matrix // *Journal of Photochemistry & Photobiology, B: Biology*. 2022. Vol. 233. Pp. 1011–1344.
45. Biasin M. et al. UV and violet light can Neutralize SARS-CoV-2 Infectivity Mara // *Journal of Photochemistry and Photobiology*. 2022. Vol. 10. P. 100107.
46. UV-C (254 nm) lethal doses for SARS-CoV-2 Dear Editor. 2020.
47. Wondrak G.T. et al. Solar simulated ultraviolet radiation inactivates HCoV-NL63 and SARS-CoV-2 coronaviruses at environmentally relevant doses // *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*. Elsevier B.V., 2021. Vol. 224.
48. Бутко В.С. Обеззараживание поверхностей ультрафиолетовым излучением / В.С. Бутко, М.П. Тиганов // *Проблемы Ветеринарной Санитарии и экологии*. 1993. №. 1. С. 105–114.
49. Mitxelena-Iribarren O. et al. Evaluation of the degradation of materials by exposure to germicide UV-C light through colorimetry, tensile strength and surface microstructure analyses // *Materials Today Communications*. Elsevier, 2022. Vol. 31. P. 103690.
50. Fringeli U.P. ATR and Reflectance IR Spectroscopy, Applications // *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*. Academic Press, 2017. Pp. 115–129.
51. Urbaniak-Domagala W. The Use of the Spectrometric Technique FTIR-ATR to Examine the Polymers Surface // *Advanced Aspects of Spectroscopy*. InTech, 2012.
52. Brody A.L., Marsh. K.S. *Wiley encyclopedia of packaging technology* (eds). 2nd ed. New York: J. Wiley and Sons, Inc., 1997.
53. Мясенко Д.М. Изучение воздействия ультрафиолетового излучения ртутной бактерицидной лампы на микробиологические показатели

поверхности полимерных упаковочных материалов для молочных продуктов / Д.М. Мяленко, О.Б. Федотова, С.А. Фильчакова // Сборник материалов научно-практической конференции, г. Углич, ГНУ ВНИИМС Россельхозакадемии. 2007. С. 229–230.

54. Самойлова К.А. Действие ультрафиолетовой радиации на клетку. 1967. 225 с.
55. Мясник М.Н. Генетический контроль радиочувствительности бактерий. 1974. 178 с.
56. Смит К., Хенеуолт Ф. Молекулярная фотобиология. 1972. 362 с.
57. Шульгин И.А. Растение и солнце. Л., 1973. 420 с.
58. Ельяшевич М.А. Атомная и молекулярная спектроскопия: Общие вопросы спектроскопии. М.: КомКнига, 2000. 236 с.
59. Дубров А.П. Генетические и физиологические эффекты действия ультрафиолетовой радиации на высшие растения. М., 1968. 356 с.
60. Галанин Н.Ф. Лучистая энергия и ее гигиеническое значение. Л., 1969. 341с.
61. Yamamoto T. et al. A spectroscopic study on the effect of ultra-violet solar radiation in Antarctica on the human skin fibroblast cells // *Geoscience Frontiers*. Elsevier, 2013. Vol. 4, № 6. Pp. 647–653.
62. Stolarski R.S. et al. Nimbus 7 satellite measurements of the springtime Antarctic ozone decrease // *Nature*. 1986 322:6082. Nature Publishing Group, 1986. Vol. 322, № 6082. Pp. 808–811.
63. Farman J.C., Gardiner B.G., Shanklin J.D. Large losses of total ozone in Antarctica reveal seasonal ClO<sub>x</sub>/NO<sub>x</sub> interaction // *Nature*. 1985 315:6016. Nature Publishing Group, 1985. Vol. 315, № 6016. Pp. 207–210.
64. Chubachi S. Preliminary result of ozone observations at Syowa station from February 1982 to January 1983. 1984.
65. Wlaschek M. et al. Solar UV irradiation and dermal photoaging // Elsevier.
66. Pascual-Le Tallec L., Korwin-Zmijowska C., Adolphe M. Effects of simulated solar radiation on type I and type III collagens, collagenase (MMP-1) and

- stromelysin (MMP-3) gene expression in human dermal fibroblasts // Elsevier.
67. Roy C.R. et al. The measurement of solar ultraviolet radiation // Mutation Research - Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis. Elsevier, 1998. Vol. 422, № 1. Pp. 7–14.
  68. Vähätalo A.V., Carena L., Vione D. Photochemical Reactions in Inland Waters // Encyclopedia of Inland Waters. Elsevier, 2022. Pp. 105–117.
  69. Vásquez-Mazo P. et al. Development of a Novel Milk Processing to Produce Yogurt with Improved Quality // Food and Bioprocess Technology. Springer New York LLC, 2019.
  70. Voronov A. New Generation of Low Pressure Mercury Lamps for Producing Ozone // <http://dx.doi.org/10.1080/01919510802341012>. Taylor & Francis Group, 2008. Vol. 30, № 6. Pp. 395–397.
  71. Koutchma T. Advances in ultraviolet light technology for non-thermal processing of liquid foods // Food and Bioprocess Technology. Springer, 2009. Vol. 2, № 2. Pp. 138–155.
  72. Barach, J.T., Adams, D.M. and Speck M.D. Aseptic // Journal of Dairy Science. 1976. Vol. 59. P. 391.
  73. Дэвид Д., Грейвз Р., Шемпленски Т. Асептическое производство пищевых продуктов. Переработка, фасование, розлив, упаковка. СПб.: Профессия, 2014. 292 с.
  74. Chavan R.S., Ansari M.I.A., Bhatt S. Packaging: Aseptic Filling // Encyclopedia of Food and Health. Academic Press, 2016. Pp. 191–198.
  75. Götz A. et al. Food Technologies: Aseptic Packaging // Encyclopedia of Food Safety. Academic Press, 2014. Vol. 3. Pp. 124–134.
  76. Samson R.A., Hoekstra E.S., Frisvad J.C. (Eds.). Spoilage fungi in the industrial processing of food // Introduction to Food- and Air-borne Fungi (7th edition) CBS, Utrecht (2004). 2004.
  77. Lippert K.D. Abtotung von schimmelconidien in vorgeformtem Verpackungsmaterial durch UV-strahlung // Verpack.-Rundsch. 1979. Vol. 7. 51 p.



78. (VDMA) V.D.M. und A. Hygienic filling machines of VDMA Class IV for liquid and viscous foods: minimum requirements and basic conditions for operation in accordance with specifications // May 2005 (English edition: November 2005). 2005.
79. Begum M., Hocking A.D., Miskelly D. Inactivation of food spoilage fungi by ultra violet (UVC) irradiation // International Journal of Food Microbiology. 2009. Vol. 129, № 1. Pp. 74–77.
80. Özçelik B. Fungi/bactericidal and static effects of ultraviolet light in 254 and 354 nm wavelengths // Research Journal of Microbiology. 2007. Vol. 2, № 1. Pp. 42–49.
81. Valero A. et al. Effect of germicidal UVC light on fungi isolated from grapes and raisins // Letters in Applied Microbiology. 2007. Vol. 45, № 3. Pp. 238–243.
82. Mycology J.D.-F., 2007 undefined. Heat-resistant ascospores // taylorfrancis.com.
83. Rico-Munoz E. Heat resistant molds in foods and beverages: recent advances on assessment and prevention // Current Opinion in Food Science. Elsevier, 2017. Vol. 17. Pp. 75–83.

## ***Глава 2. ПРИМЕНЕНИЕ УФ-ИЗЛУЧЕНИЯ В ТЕХНОЛОГИЯХ МОЛОЧНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ***

Методы термической обработки являются неотъемлемой частью технологий при производстве молока и молочных продуктов. В настоящее время тепловая обработка молока применяется в первую очередь для инактивации патогенных микроорганизмов и ферментов, чтобы повысить стабильность продуктов во время хранения. Однако в последнее время за рубежом значительно вырос интерес к нетермическим процессам обработки молока, таким как импульсные электрические поля, высокое давление и ультрафиолетовое облучение, так как они оказывают высокий бактерицидный эффект, сохраняя исходное качество сырья. В частности, все больше во многих отраслях пищевой промышленности повышается интерес к УФ-излучению как к более щадящей нетермической технологии [1,2].

Наиболее эффективный бактерицидный эффект, способствующий уничтожению множества патогенных микроорганизмов (таких как бактерии, грибки, плесень, дрожжи и вирусы), находится в диапазоне УФ-С [3,4]. При этом более выраженным бактерицидным действием обладают короткие ультрафиолетовые лучи (254–265 нм), которые поглощаются нуклеиновыми кислотами, белками и в первую очередь ДНК. Наибольшее разрушающее влияние на ДНК оказывает УФ при длине волны 253,7 нм [5]. Причинами гибели возбудителей являются летальные мутации, утрата молекул ДНК способности к репликации, нарушение процесса транскрипции. УФ-излучение разрушает также токсины, например, дифтерийный, столбнячный, дизентерийный, брюшного тифа, золотистого стафилококка [6–8].

Помимо продления срока хранения или обеспечения микробиологической безопасности пищевых продуктов, УФ-обработка также оказывает влияние на структуру белков и их взаимодействия. Улучшение функциональных свойств молочных белков представляет большой коммерческий интерес, поскольку в

перспективе возможно их использование в качестве ценных пищевых ингредиентов при разработке продуктов питания с желаемыми характеристиками [9].

## ***2.1. Обоснование применения УФ-облучения для обработки молочного сырья***

Методы термической обработки являются неотъемлемой частью молочной промышленности при производстве молока и молочных продуктов, основной задачей которых является достижение требуемой микробиологической безопасности [10]. Поступающее на переработку молоко-сырье подвергается целому ряду специфических приемов обработки, которые по отдельности или в определенной совокупности призваны сохранить или видоизменить в нужном направлении нативные свойства молока.

Несмотря на свою эффективность, тепловая обработка может негативно повлиять на продукты питания из-за изменения органолептических свойств, таких как цвет, текстура и вкус [11,12], поскольку априори предполагает некий избыточный уровень воздействия. Кроме того, это может привести, например, к снижению содержания некоторых биоактивных соединений, инактивации ферментов, потере витаминов, окислению липидов, что будет ухудшать качество пищевых продуктов [13]. Еще одним недостатком является то, что термическая обработка требует высокого энергопотребления, которое может повлиять на конечную стоимость продукта [14]. В связи с вышеизложенным, а также с растущим интересом потребителей к натуральным продуктам питания, особое внимание в последние 10 лет уделяется изучению нетермических способов обработки, таких как импульсные электрические поля, высокое и сверхвысокое давление и УФ-облучение. Эти методы экологически чистые и нетоксичные. Основными преимуществами нетепловых процессов являются низкие температуры обработки, сохранение качества продуктов, питательных

веществ, а также доказанная эффективность инактивации патогенной микрофлоры [15–19].

В мировой практике УФ-облучение, как метод обработки пищевого сырья, с точки зрения бактерицидной эффективности является одной из перспективных, недорогих и энергоэффективных технологий [12] и успешно применяется для дезинфекции воды и пастеризации фруктовых напитков, таких как соки [6,20–26].

Европейское агентство по безопасности продуктов питания (European Food Safety Authority – EFSA) в 2016 году в соответствии с Регламентом (ЕС) № 258/97 одобрило использование УФ-облучения непосредственно после пастеризации молока (цельного, полуобезжиренного или обезжиренного), с целью сохранения питательных веществ и продления срока хранения. При этом было показано, что такая обработка приводит к увеличению концентрации витамина D<sub>3</sub>. Целевой группой является население в целом, за исключением детей в возрасте до 1 года [27].

Калифорнийской компанией «California Day-Fresh Foods» была подана заявка в управление по контролю за продуктами и лекарственными средствами (FDA – Food and Drug Administration, США) с предложением изменения в правила по пищевым добавкам, с целью обеспечения безопасного использования УФ-излучения для снижения количества патогенных микроорганизмов в соковых продуктах [20]. FDA провело оценку безопасности использования УФ-облучения для снижения количества патогенных для человека микроорганизмов в соках. Оценка безопасности была основана на текущем понимании влияния УФ-облучения на основные химические компоненты продуктов питания. Оценив данные, приведенные в заявке, и другие соответствующие материалы, имеющиеся в архивах, в 2001 году агентство пришло к выводу, что любые фотохимические изменения, которые могут произойти в результате УФ-облучения, не имеют токсикологического значения. Заявленное в петиции УФ-излучение производится ртутными лампами низкого давления, которые излучают более 90 % своего света на длине

волны 253,7–254,0 нм, небольшой процент излучения этих ламп находится за пределами диапазона 220,0–300,0 нм [20].

Однако FDA никаким образом не ограничивало максимальную дозу облучения, требуемую для достижения необходимых показателей качества. Представители FDA надеются, что УФ-излучение будет использовано при наиболее щадящих режимах, позволяющих сохранить органолептические свойства продукта наиболее приближенными к естественным (в т. ч. запах) [20].

Молочные продукты на этапах транспортировки и хранения имеют благоприятные условия для заражения такими видами плесеней, как *Aspergillus* (*Aspergillus flavus* и *Aspergillus parasiticus*) [28]. Данные виды плесеней способны вырабатывать афлатоксины – вторичные грибковые метаболиты. Среди токсинов афлатоксин В1 (AFB1, *Aspergillus flavus* toxin В1) классифицирован как канцероген I группы по классификации Международного агентства по изучению рака. Уровни содержания афлатоксина М1 (AFM1) в молоке и молочных продуктах в различных странах различны. Это может быть связано с климатическими условиями каждой географической зоны и различиями в кормлении молочного скота. Некоторые исследования показали, что тепловая обработка не может эффективно снизить содержание афлатоксинов в молоке, поскольку большое количество микотоксинов устойчивы к термообработке [29]. В связи с этим были проведены исследования, в ходе которых выявлено, что афлатоксины эффективно снижаются с помощью гамма-облучения, озонирования, обработкой высоким давлением, холодной плазмой, а также методами импульсного, в том числе УФ-облучения. Данные нетермические технологии работают при более низких температурах, экологически безопасны и не оставляют после себя любые формы промышленных отходов [28]. Результаты исследования показали, что УФ-облучение снижает уровень AFM1 и общего содержания афлотоксинов в ацидофильном молоке (на 96,1 % и 98,81 % соответственно). Кроме того,

снизилась бактериальная жизнеспособность с  $10^8$  до  $10^6$  КОЕ/г, а уровень *Lactobacillus acidophilus* в конечном продукте составил  $10^6$  КОЕ/г [30].

В 2013 году Управление по безопасности пищевых продуктов и Управление по безопасности продуктов питания и стандартизации Индии (FSSAI) одобрило использование процесса УФ-воздействия на сырое молоко системой «SurePure» [31–35]. Продукты питания, обработанные УФ, считаются новыми продуктами питания в ЕС, Великобритании, Канаде, Австралии, Новой Зеландии и Китае [36].

В 2017 году Израильское агентство по регулированию пищевых продуктов одобрило использование УФ-света для снижения микробной нагрузки в пастеризованном молоке. Комитет по здравоохранению одобрил заявку на обработку пастеризованного молока УФ-излучением с длиной волны от 200 до 300 нм с использованием режима турбулентного потока. Обработанное молоко должно быть обеззаражено от микробиологической обсемененности и должно маркироваться в соответствии с израильским регламентом как «обработанное ультрафиолетом», также на него будут распространяться любые изменения в регламенте [37].

На территории Российской Федерации УФ-обработка не является одним из способов пастеризации, в связи с чем питьевое молоко не может быть отпущено в реализацию без соответствующей тепловой обработки. Тем не менее, в комбинации с традиционной пастеризацией данная технология в перспективе сможет обеспечить повышенную хранимоспособность молока и молочных продуктов и оптимизировать тепловую нагрузку.

Ограниченная способность УФ-С света проникать в мутные жидкости до недавнего времени считалась одним из основных препятствий в мировой практике для его использования в качестве нетепловой технологии для обработки молока [38]. В сравнении с водой молоко или молочная сыворотка имеют разные оптические и физические свойства, а также химический состав, влияющие на проникновение УФ-излучения в продукт из-за присутствия

большого количества поглощающих УФ-С соединений и взвешенных частиц, тем самым ухудшая процесс дезинфекции [39].

Согласно ГОСТ 31449-2013 в сыром молоке количество мезофильных аэробных и факультативно-анаэробных микроорганизмов (КМАФАнМ) не должно превышать  $1,0 \cdot 10^5$  КОЕ/см<sup>3</sup>. Доза УФ-излучения, необходимая для 10-кратного уменьшения (на один порядок) микробной популяции, может инактивировать 90 % микробной нагрузки в пищевой среде и коррелирует с количеством энергии, поглощаемой фракционной популяцией жизнеспособных клеток. Эта величина обычно используется для характеристики УФ-чувствительности микробных групп [40]. УФ-С-излучение снижает количество бактерий, но доза, необходимая для достижения нужного показателя, вызывает неприятный, индуцированный светом привкус в молоке.

На сегодняшний день проведено множество исследований, доказавших бактерицидную эффективность УФ-С-облучения молока [12,41–44]. Коротковолновое УФ-облучение предполагает нетепловой метод обработки в непрерывном потоке, который может обеспечить безопасность против большинства микроорганизмов. УФ-обработка в качестве дополнения к термической пастеризации может улучшить поддержание качества молока [12].

Доза УФ-облучения является произведением интенсивности света и продолжительности воздействия. Интенсивность света в каждой точке объема жидкости зависит как от мощности ламп, так и от эффекта проникновения УФ-света через жидкую среду. Эффект проникновения УФ-излучения зависит от типа жидкости, от ее коэффициента поглощения УФ-С, от растворимых или взвешенных веществ, присутствующих в жидкости. Молоко и сыворотка имеют высокий коэффициент поглощения УФ-С-излучения, которое проникает в жидкость всего на несколько миллиметров, а не на несколько сантиметров, как в случае воды [1,45].

Современное оборудование для УФ-обработки обычно включает трубку, проницаемую для УФ-излучения, через которую перекачивается жидкий продукт. Поток в трубке может быть турбулентным или ламинарным.

Турбулентный поток постоянно обновляет поверхность и обеспечивает контакт всех частей жидкости с УФ-излучением [46]. Ламинарный поток проходит в очень тонком слое [41]. В качестве критерия подобия течения жидкости выступает число Рейнольдса. Например, для прямых гладких труб критическое значение критерия Рейнольдса  $Re_{кр}=2300$ , а движение жидкости при  $Re < Re_{кр}$  будет устойчивое ламинарное. Движение при условии  $Re > Re_{кр}$  становится неустойчивым турбулентным. Устойчивый турбулентный характер поток жидкости приобретет при  $Re > 10^4$  [47]. Турбулентный поток обусловлен хаотичным движением частиц жидкости, которые возникают в результате вихревых потоков течения. При ламинарном потоке частицы жидкости не перемешиваются и движутся слоями по параллельным траекториям [48].

В различных исследованиях приводятся данные об использовании УФ-обработки с непрерывным турбулентным потоком в сочетании с пастеризацией в качестве способа увеличения срока хранения молока как минимум на 30 % [42,49]. Например, в лабораторных исследованиях, проведенных в Калифорнийском университете в Дэвисе, для обработки предварительно пастеризованного молока жирностью 3,5 и 2,0 % была использована УФ-система с непрерывным турбулентным потоком при 254 нм и дозах облучения 880 и 1760 Дж/л. Молоко обрабатывали при 6 °С в канале диаметром 0,9–1,6 мм над кварцевым рукавом со скоростью 4000 л/ч (рис. 2.1) [49].

Подобная обработка показала свою бактерицидную эффективность, увеличив срок хранения молока до 28–35 дней. Испытания выявили, что дозы облучения ниже 880 Дж/л оказывают незначительное влияние на патогены и микроорганизмы. Органолептическая оценка (метод треугольника) не показала различий между необработанным контрольным образцом молока 3,5 % жирности и образцом молока 2 % жирности (880 Дж/л). В остальных УФ-обработанных образцах молока были обнаружены сенсорные дефекты, описываемые как «сгоревший», «сильный» и «несвежий». Сенсорный дефект, связанный с воздействием УФ-излучения, был связан с окислением липидов, о



чем свидетельствует увеличение количества веществ, реагирующих с тиобарбитурином [49].

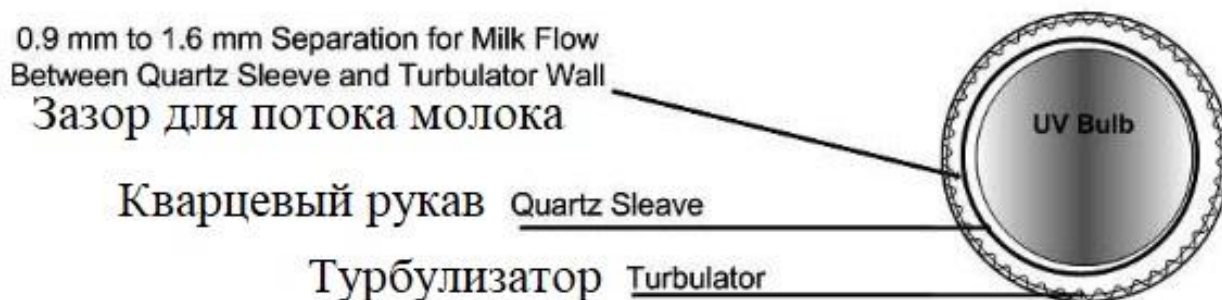


Рисунок 2.1 – Схематическое изображение среза УФ-модуля [49]

В работе J. C. Carrozzo исследовали химические изменения в составе сырого молока, подвергнутого УФ-воздействию в непрерывном турбулентном потоке в зазоре 7,75 мм со скоростью 4000 л/ч и дозами облучения 1045 и 2090 Дж/л в сравнении с традиционной термической пастеризацией и комбинацией данных процессов (до или после УФ-излучения). Проведенное сравнительное исследование не выявило каких-либо статистически значимых химических изменений в отношении содержания жира, белка, золы, влажности, профиля жирных кислот, окисления липидов. Авторы пришли к выводу, что технологию УФ-излучения с турбулентным потоком можно рассматривать как альтернативу нетермической обработке молока для продления срока его хранения [42]. Результаты исследования J. A. Ansari показали, что предварительная ультрафиолетовая обработка молока при дозе облучения  $(2,370 \pm 0,126)$  Дж/мл перед пастеризацией (рис. 2.2) может быть альтернативой стерилизации обезжиренного молока (135 °C, 3 с) [39].

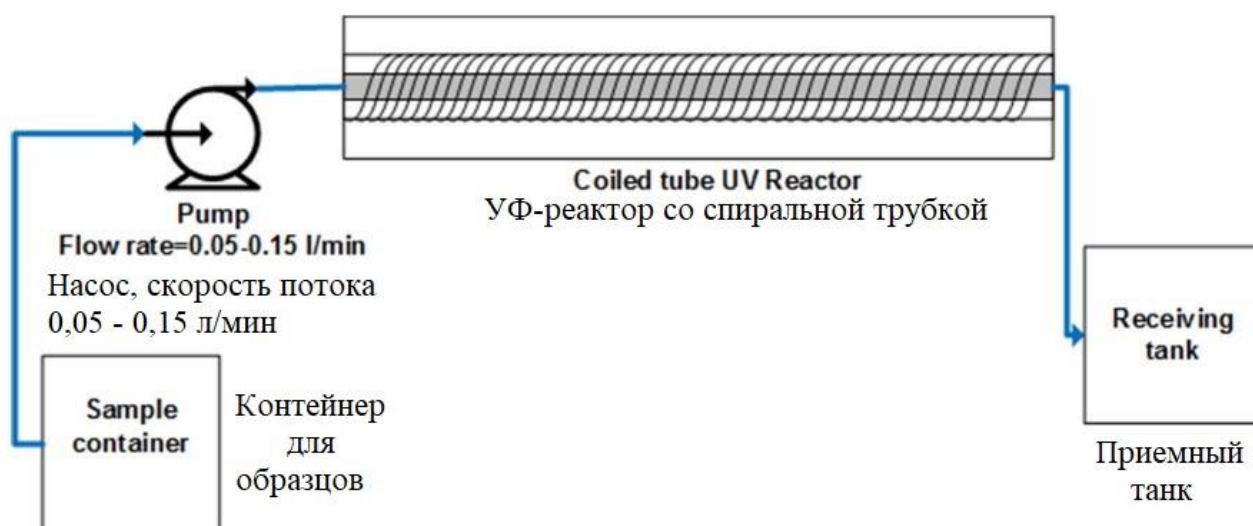


Рисунок 2.2 – Принципиальная схема УФ-обработки с использованием УФ-установки со спиральной трубкой [39]

В табл. 2.1 показаны некоторые результаты научных исследований влияния на бактерицидный эффект УФ-облучения молока, молочной сыворотки и молочных продуктов.

Таблица 2.1. Бактерицидный эффект УФ-обработки молока и молочных продуктов

Объект исследования	Условия обработки	Целевой микроорганизм	Бактерицидный эффект	Ссылка
Сырое молоко	1,07 Вт/м <sup>2</sup> 5 °С 60 с	<i>Staphylococcus aureus</i>	Снижение обсемененности на 7 log <sub>10</sub> КОЕ/мл	[50]
Козье обезжиренное молоко	(15,8±1,6) мДж/см <sup>2</sup> 4 °С 18 с	<i>Listeria monocytogenes</i>	Снижение обсемененности на 5 log <sub>10</sub> КОЕ/мл	[51]
Обезжиренное молоко	168,33 мДж/см <sup>2</sup>	Суррогатные вирусы, бактерии	Снижение обсемененности более чем на 5 log <sub>10</sub> КОЕ/мл	[4]
Сырое молоко, обезжиренное молоко	11,187 мДж/см <sup>2</sup> Длина волны излучения 253,7 нм	<i>Escherichia coli</i> W1485, <i>Bacillus cereus</i>	Максимальное снижение <i>E. coli</i> в обезжиренном и сыром молоке до 7,8 и 4,1 log <sub>10</sub> КОЕ/мл соответственно. Максимальное снижение <i>B. cereus</i> в обезжиренном и сыром молоке 2,72 и 2,65 log <sub>10</sub> КОЕ/мл соответственно	[52]

Сырое молоко	98 мДж/см <sup>2</sup> и 109,9 мДж/см <sup>2</sup>	Общая бактериальная нагрузка	Снижение обсемененности на 4,70 (39 Вт) и 4,60 (48 Вт) log <sub>10</sub> КОЕ/мл за 120 мин	[53]
Полутвердый сыр	44 Дж/см <sup>2</sup> расстояние до объекта 13 см 45 с	<i>Staphylococcus aureus</i> , <i>Escherichia coli</i> O157: H7	Снижение обсемененности на 1,62 и 3,02 log <sub>10</sub> КОЕ/ мл соответственно	[54]
Итальянский сыр «Fiordilatte»	Расстояние до продукта 2 см, доза облучения 6 кДж/м <sup>2</sup> , время обработки 750 с	<i>Pseudomonas putida</i> , <i>Pseudomonas fluorescens</i>	Снижение количества микроорганизмов на 1-2 log <sub>10</sub> КОЕ/мл	[55]
Сыр Рикотта	Расстояние от источника излучения 6 см, время облучения 400 с, доза 6,54 Дж/см <sup>2</sup>	<i>Pseudomonas fluorescens</i>	Уровень <i>Pseudomonas spp.</i> в сыре, инокулированном 10 <sup>3</sup> , 10 <sup>4</sup> и 10 <sup>5</sup> КОЕ/мл, после УФ-облучения составил (2,1±0,1), (2,1±0,1), (4,6±0,1) КОЕ/мл соответственно	[56]
Подсырная сыворотка	450 Вт/м <sup>2</sup> 28 °С 100 с	Общая бактериальная нагрузка	Снижение обсемененности на 3,5 log <sub>10</sub> КОЕ/мл	[57]

В исследовании К. Krishnamurthy для снижения бактериальной обсемененности молока *Staphylococcus aureus* на 7 log<sub>10</sub> КОЕ/мл интенсивность УФ-излучения составляла 1,07 Вт/м<sup>2</sup> [50]. В работе К. Е. Matak УФ-излучение (15,8±1,6) мДж/см<sup>2</sup> использовалось для снижения количества *Listeria Monocytogenes* в обезжиренном козьем молоке, в результате которого обсемененность снизилась на 5 log<sub>10</sub> КОЕ/мл [51]. В работе D. M. Ward была исследована эффективность УФ-облучения (лампа 40 Вт, доза облучения 168,33 мДж/см<sup>2</sup>) обезжиренного молока, инокулированного двумя суррогатными вирусами (MS2 и T1UV) и тремя видами бактерий (*Escherichia coli* ATCC 25922, *Salmonella enterica serovar Typhimurium* ATCC 13311 и *Listeria monocytogenes* ATCC 19115). В результате исследования микробная нагрузка MS2, T1UV, *E. coli*, *Salmonella* и *Listeria* была снижена более чем на 5 log<sub>10</sub> КОЕ/мл. Облученное обезжиренное молоко не проявило токсичности для клеток печени и кишечника мышей [4]. В университете Иллинойса (США)

исследовали влияние числа Рейнольдса (Re) на инактивацию эндоспор *Escherichia coli* W1485 и *Bacillus cereus* в сыром и обезжиренном молоке. Исследования проводились в двух УФ-реакторах со спиральными трубками, имеющих внутренний диаметр 1,6 и 3,2 мм, время пребывания в них продукта – 11,3 с при комнатной температуре. Эффективность инактивации *E. coli* (на 7,8 log 10 КОЕ/мл при значении Re 532) и *B. cereus* (на 2,65 log<sub>10</sub> КОЕ/мл при значении Re 713) была выше в обезжиренном молоке, чем в сыром в УФ-реакторе с диаметром трубок 1,6 мм. Максимальное снижение *E. coli* и *B. cereus* в сыром молоке составило 4,1 log<sub>10</sub> КОЕ/мл (Re 713) и 2,72 log<sub>10</sub> КОЕ/мл (Re 1024) соответственно в УФ-реакторе 1,6 мм. На протяжении всего этого исследования инактивация эндоспор *B. cereus* была ниже, чем у клеток *E. coli* [52].

В работе D. Макарапонг исследовали влияние УФ-излучения на общую микробную нагрузку в сыром молоке непосредственно после доения. Эксперименты проводились при скорости потока 2,4 и 7 л/мин и мощности УФ-излучения 39 и 48 Вт (253,7 нм). Количество микроорганизмов уменьшилось на 4,70 (39 Вт) и 4,60 (48 Вт) log<sub>10</sub> КОЕ/мл за 120 мин. При времени пребывания 4,95 с и дозах УФ-излучения 98,0 и 109,9 мДж/см<sup>2</sup> четко наблюдалось уменьшение количества микроорганизмов без значительного влияния мощности УФ-С на окисление молочного жира [53].

В работе N. M. Keklik изучалось влияние импульсного УФ-излучения на *Staphylococcus aureus* и *Escherichia coli* O157:H7 на поверхности свежего сыра. Импульсный ультрафиолетовый свет подавался на сыр в течение разного времени (5, 15, 30, 45, 60 с) на расстоянии 5, 8 и 13 см от кварцевого окна. Основываясь на уровне инактивации, времени и визуальной оценке, наиболее эффективными режимами обработки были определены: продолжительность 45 с, расстояние 13 см (доза облучения 44 Дж/см<sup>2</sup>). Эта обработка снизила обсемененность на 1,62 и 3,02 log<sub>10</sub> КОЕ/см<sup>2</sup> для *S. aureus* и *E. coli* O157:H7 соответственно, при этом не изменив ( $p > 0,05$ ) pH, окисление липидов и содержание влаги в сыре. Когда сыр кашар толщиной 0,5 см обрабатывали

импульсным УФ-светом на расстоянии 5 см от кварцевого стекла, было обнаружено, что самый высокий коэффициент пропускания энергии составил около 9,16%. Эти результаты демонстрируют, что импульсный УФ-свет имеет потенциал для последующей обработки поверхностей полутвердых сыров [54].

В работе V. Lacivita образцы сыра «Fiordilatte» погружали на 5 минут в микробный инокулят (солевой раствор с различной концентрацией *Pseudomonas putida* (DSM 591) и *Pseudomonas fluorescens* (DSM 50090)) до достижения загрязнения  $10^4$ – $10^5$  КОЕ/г. Результат показал увеличение срока годности на 80 %, которое было достигнуто путем выбора адекватных условий обработки сыра «Fiordilatte» под воздействием дозы излучения  $6,0 \text{ кДж/м}^2$  [55]. Аналогичное исследование проводили на сыре Рикотта, задачей которого было изучение влияния УФ-излучения на дезактивацию искусственно инокулированной *Pseudomonas fluorescens* в различных концентрациях ( $1,0 \cdot 10^3$ ,  $1,0 \cdot 10^4$  и  $1,0 \cdot 10^5$  КОЕ/мл). Для обработки образцов ультрафиолетовым облучением был сконструирован блок, состоящий из 4 ламп мощностью 95 Вт. Длина волны источников излучения – 254 нм. Доза облучения образцов –  $6,54 \text{ Дж/см}^2$ . Расстояние от источника излучения до образца – 3,5 см. Время обработки – 30 с. Результат показал, что контрольные образцы сыра стали непригодными с точки зрения микробиологии менее чем через 5 дней. Обработанные УФ-излучением образцы сохранялись более 6 дней. Уровень *Pseudomonas spp.* в сыре, инокулированном в количестве  $1,0 \cdot 10^3$ ,  $1,0 \cdot 10^4$  и  $1,0 \cdot 10^5$  КОЕ/мл, без УФ-обработки составил  $(3,6 \pm 0,1)$ ,  $(4,4 \pm 0,1)$ ,  $(5,7 \pm 0,1)$  КОЕ/мл, а после УФ-облучения –  $(2,1 \pm 0,1)$ ,  $(2,1 \pm 0,1)$ ,  $(4,6 \pm 0,1)$  КОЕ/мл соответственно [56].

В молочной промышленности УФ-излучение используется в основном для стерилизации подсырной сыворотки как альтернатива пастеризации, поскольку сыворотку часто приходится хранить в течение некоторого времени перед переработкой в концентрат или изолят сывороточных белков и ее нельзя термически пастеризовать [57]. Поэтому снижение бактериальной нагрузки в молочной сыворотке с помощью УФ-излучения для улучшения сохраняемости

является привлекательным. В работе М. J. Н. Simmons было зафиксировано снижение полной микробной нагрузки на  $3,5 \log_{10}$  КОЕ/мл в подсырной сыворотке при интенсивности УФ-излучения  $450 \text{ Вт/м}^2$  [57].

На сегодняшний день большая часть доступной информации по УФ-обработке сосредоточена на аспектах сохранения микробиологической безопасности молока и молочных продуктов. Обеспечение населения качественными и безопасными продуктами питания является одной из основных задач пищевой промышленности [58–60]. Имеется ограниченное количество опубликованной информации о влиянии УФ-излучения на структурные изменения молочных белков и их взаимодействие [9]. Физико-химические и сенсорные характеристики молока и молочных продуктов чрезвычайно важны для обеспечения их качества и безопасности, на которые влияют параметры УФ-облучения, включая тип обработки и интенсивность. УФ-обработка должна эффективно обеспечивать микробиологическую чистоту, при этом сохраняя питательные и сенсорные свойства продуктов [12].

## ***2.2. Влияние УФ-излучения на физико-химические изменения молока***

В настоящее время существует немного исследований, посвященных оценке возможных негативных последствий УФ-излучения на физико-химические и сенсорные характеристики молока и молочных продуктов. Большинство исследований сводится к тому, что на химический состав молока воздействие УФ-света не оказывает существенного влияния [12,61]. Среди макроэлементов молока углеводы менее чувствительны к УФ-излучению. Некоторые гликозидные связи, связывающие моносахариды, разрываются при воздействии излучения, что снижает степень полимеризации и, следовательно, увеличивает вязкость растворов полисахаридов [12]. Основным негативным последствием УФ-обработки молока является возможное окисление липидов или белков, что влечет за собой порчу продукта [62,63]. При окислении липидов могут образовываться такие нежелательные вещества, как пероксиды,

альдегиды, кетоны, оксокислоты, низкомолекулярные жирные кислоты, снижающие пищевую и биологическую ценность продукта [64]. За окислительные изменения отвечают содержащиеся в сыром молоке прооксиданты. Достаточно сильным прооксидантом молока является трехвалентное железо. Кроме того, к ним относятся медь, кобальт, никель, марганец и др. При невысоком содержании аскорбиновой кислоты в молоке она также действует как прооксидант, регенерируя перферрильный радикал при инициации перекисного окисления липидов [65]. При воздействии света окисление в молоке аскорбиновой кислоты в дегидроаскорбиновую (70–80 % остается в восстановленной форме) ускоряется. Скорость и степень окисления липидов молока обуславливаются их жирнокислотным составом. Свободные жирные кислоты (СЖК) окисляются быстрее, чем связанные. Насыщенные жирные кислоты – медленнее [65]. Как правило, по мере увеличения дозы УФ-излучения степень окисления липидов и, соответственно, неприятного запаха в молочных продуктах увеличивается. Данный эффект является результатом окисления остатков ненасыщенных жирных кислот в липидах и фосфолипидах молока. Фотодеградация белков также приводит к появлению неприятного запаха и органолептическим изменениям в молоке [66]. Как правило, за изменение запаха молока после его УФ-обработки отвечает повышение концентрации таких летучих соединений, как альдегиды и кетоны. Например, в работе В. Engin после облучения молока в турбулентном потоке (доза УФ-излучения за один проход 13,87 Дж/мл) с помощью методов ГХ (газовая хроматография-ольфактометрия) и ГХ-МС (газовая хроматография-масс-спектрометрия) в сравнении с сырым и пастеризованным (65 °С, 30 мин) молоком были идентифицированы различные летучие соединения [67]. Жирность всех исследуемых образцов молока составляла 3,32 %. Предподготовка включала экстрагирование молока диэтиловым эфиром с последующим центрифугированием и удалением эфирной фазы из верхнего слоя. На последнем этапе полученные экстракты, содержащие летучие нейтральные/основные и кислые вещества, постепенно разбавляли диэтиловым

эфиром в объемном соотношении 1:3, пока с помощью ГХ не переставали обнаруживать запахи. Наибольшее разбавление определяли как фактор разбавления аромата (РА).

Сводные данные исследования приведены в таблице 2.2.

Таблица 2.2. Ароматически активные соединения, идентифицированные в сыром, пастеризованном и УФ молоке [67]

Соединение	Фактор РА			Аромат
	Сырое молоко	Пастеризованное молоко	УФ молоко	
Диацетил	-	<1	6	Масло
3-метилтиофен	11	13	11	Пластик
Гексаналь	3	2	6	Трава
Этилгексаноат	3	-	5	Сложный эфир
2-Нонанон	3	<1	5	Окисленный
(E,Z)-2,6-Нонадиеналь	2	4	5	Огурец
(E)-2-Ноненал	5	3	3	Сено
(E,E)-2,4-Нонадиеналь	4	3	5	Окисленный

Среди летучих соединений в работе авторов были обнаружены: диацетил с маслянистой ноткой. Фактор РА диацетила в УФ-обработанном молоке составлял 6. Также в УФ-молоке было зафиксировано высокое значение РА гексаналя (РА = 6), для сырого и пастеризованного молока РА гексаналя составляли 3 и 2 соответственно. Обнаруженные альдегиды, включая гексаналь, (E,Z)-2,6-нонадиеналь и (E,E)-2,4-нонадиеналь, имели более высокие коэффициенты РА в обработанном УФ-излучением молоке, чем в других образцах [67].

Маркерами окисления липидов является образование первичных (содержание гидроперекисей и оксипинонов) и вторичных (активных форм тиобарбитуровой кислоты – ТБАР) продуктов окисления. Например, в исследовании К. Е. Matak с увеличением дозы ультрафиолета до  $(15,8 \pm 1,6)$  мДж/см<sup>2</sup> возросло содержание ТБАР и значения кислотности образцов козьего молока [51]. Напротив, в работе G. Ни не было обнаружено



изменений значений ТБАР сырого молока, обработанного УФ-С (интенсивность 11,8 Вт/м<sup>2</sup>). При этом было установлено окисление белка по изменению количества его карбонильных групп. После УФ-обработки оно повысилось с 2,74 до 4,43 нмоль/мг белка [68].

Что касается белков молока, двумя наиболее важными последствиями их окисления, индуцированного УФ-облучением, являются разворачивание и агрегация. Тем не менее степень денатурации после УФ-обработки менее интенсивна, чем при термическом воздействии [12]. Исследования показали, что казеины более восприимчивы к повреждению отдельных аминокислот, чем глобулярные белки ( $\alpha$ -лактальбумин и  $\beta$ -лактоглобулин) [69]. Воздействие УФ-облучения на белки в основном связано с поглощением света ароматическими аминокислотами (триптофаном, тирозином и фенилаланином) с последующим образованием свободных радикалов и межмолекулярных ковалентных связей. При обычно используемой длине волны 254 нм эти соединения имеют коэффициенты поглощения 1; 0,11 и 0,05 соответственно, что указывает на то, что триптофан с наибольшей вероятностью претерпевает изменения во время облучения УФ-С [38]. Обработка сывороточных белков УФ-светом (280-295 нм) приводит к опосредованному триптофаном фотолизу дисульфидных связей, который вызывает разворачивание, олигомеризацию и агрегацию с образованием отдельных свободных тиолов [70]. В табл. 2.3 приведены некоторые научные результаты о влиянии УФ-излучения на структурные изменения молочных белков.

Таблица 2.3. Влияние УФ-излучения на структурные изменения молочных белков

Объект исследования	Условия обработки	Результаты исследования	Ссылка
Подсырная сыворотка (6 % сухих веществ)	Турбулентный поток, доза облучения 40 мДж/см <sup>2</sup>	Содержание растворимых белков не изменилось. Окислительные процессы отсутствовали.	[1]
КСБ (22,8 % сухих веществ)		Незначительное снижение растворимых белков. Окислительные процессы отсутствовали.	

Казеинат натрия	Мощность лампы 30 Вт, 6 часов. Расстояние до объекта 30 см	Снижение содержания свободных аминогрупп. Индукционное сшивание белков УФ-излучением. Улучшение эмульгирующих и пенообразующих свойств.	[71]
Обезжиренное молоко	Импульсное УФ-излучение, интенсивность излучения 2,34 Вт 4 °С, 24 часа. Расстояние до объекта 30 см	Более высокие уровни N'-формилкинурина, чем у цельного молока. Олигомеризация белков.	[72]
Цельное молоко		Более высокие уровни образования дитиозиновой связи. Олигомеризация белков.	
Изолят сывороточных белков (ИСБ) (1 % раствор)	Импульсное УФ-излучение от 4 до 16 Дж/см <sup>2</sup>	Увеличение содержания свободных SH-групп (разворачивание). Образование дисульфидных связей. Ассоциация промежуточных и более крупных белковых молекул, образование растворимых агрегатов между β-лактоглобулином и α-лактальбумином.	[73]
ИСБ (1 % раствор)	УФ-излучение от 6,6 до 0,285 кДж/л	Изменения в третичной структуре белков. Денатурация и агрегация белков. Образование продуктов окисления (N-формилкинурина из триптофана и дитиозина из тирозина). Увеличение сульфгидрильных групп.	[38]
ИСБ (5% раствор)			
Раствор КСБ (8 % белка)	Доза УФ-излучения 4 Дж/см <sup>2</sup>	Увеличение свободных SH-групп с (16,88±1,62) ммоль/г белка в необработанном растворе, до (27,47±0,54) ммоль/г белка.	[74]
	Доза УФ-излучения 12 Дж/см <sup>2</sup>	Увеличение свободных SH-групп с (16,88±1,62) ммоль/г белка в необработанном растворе, до (25,65±0,97) ммоль/г белка.	
Казеин Сывороточные белки	Доза УФ-излучения 6 Дж/см <sup>2</sup>	Снижение интенсивности полос β-лактоглобулина и α-лактальбумина. Полное удаление полос бычьего сывороточного альбумина и иммуноглобулинов. Снижение аллергенности на 25 % для α-казеина и на 27,7 % для фракций сыворотки.	[75]
Раствор α-казеина	Доза УФ-облучения 11,8 Вт/м <sup>2</sup>	Снижение содержания во вторичной структуре белка β-листов и увеличение α-спиралей и β-витков. Снижение аллергенности.	[76]

В работе S. Buhler исследовали влияние УФ-обработки в сравнении с традиционной термообработкой при (72,1±0,1) °С в течение 15 с на белковый состав подсырной сыворотки. Для этого авторами работы был сконструирован

УФ-реактор с 8-ю установленными амальгамными лампами с длиной волны 253,7 нм и мощностью 400 Вт [1]. Исследовали два образца обезжиренной (6 % сухих веществ) и концентрированной (22,8 % сухих веществ) подсырной сыворотки. Скорость потока при УФ-обработке составила 30 м<sup>3</sup>/ч для образцов обезжиренной сыворотки и 7,9 м<sup>3</sup>/ч для концентрированной. Доза облучения составила 40 мДж/см<sup>2</sup>. Было проведено количественное определение растворимых сывороточных белков и их гликозилированных форм в образцах сыворотки до и после УФ и термообработки. Авторами установлено, что УФ-обработка не изменяла количество (содержание β-лактоглобулина (β-лг) и α-лактальбумина (α-лг) составило 5 и 2 мг/мл соответственно) и степень гликозилирования растворимых белков сыворотки (14,0 и 6,0 % для β-лг и α-лг соответственно) по сравнению с контрольными необработанными образцами. Напротив, образцы, подвергнутые термообработке, показывали более низкое содержание растворимых сывороточных белков (содержание β-лг и α-лг составило 4,0 и 1,6 мг/мл соответственно). Было обнаружено, что их процент гликозилирования выше (15,0 и 6,4 % для β-лг и α-лг соответственно). В результате оценки обработанных образцов сыворотки не было обнаружено потерь ароматических аминокислот, что подтверждает отсутствие окислительных процессов. УФ-обработка концентрированных образцов сыворотки вызывала незначительное уменьшение количества растворимых сывороточных белков (содержание β-лг и α-лг составило 16,0 и 7,0 мг/мл соответственно) по сравнению с контролем (содержание β-лг и α-лг составило 17,0 и 7,5 мг/мл соответственно). Тем не менее, наименьшее содержание растворимых белков было установлено после термической обработки (содержание β-лг и α-лг составило 14,0 и 5,0 мг/мл соответственно). По сравнению с неконцентрированной сывороткой степень гликозилирования существенно не изменилась под действием УФ-обработки, что подчеркивает тот факт, что процесс концентрирования оказывает незначительное влияние на качество продукта [1].

В исследовании Y. H. Kuan было установлено улучшение эмульгирующих и пенообразующих свойств казеината натрия после 6 часов УФ-обработки (253,7 нм, 30 Вт), возникшие в результате перекрестного сшивания белков после длительного облучения [71]. Предварительно образцы казеината натрия массой около 15 г были нанесены тонким слоем на стерильные чашки Петри (диаметром 15 см), высушены в шкафу, а затем подвергнуты продолжительному воздействию УФ-излучения на расстоянии 30 см в шкафу. В результате исследования в образцах было зафиксировано снижение содержания свободных аминокрупп с  $(1,12 \pm 0,02)$  до  $(0,91 \pm 0,02)$  и  $(0,82 \pm 0,02)$  ммоль/г после 4 и 6 часов УФ-облучения соответственно. Подобное изменение авторы работы напрямую связывают с нарушением вторичной и третичной структуры белков, приводящим к их сшиванию. Результаты оценки молекулярной массы белков методом электрофореза в полиакриламидном геле показали снижение интенсивности полос около молекулярной массы 75–150 кДа при длительном воздействии более 4 часов по сравнению с контрольным образцом (рис. 2.3). При воздействии в течение 6 часов все основные полосы исчезли, что указывало на индуцированное сшивание белков УФ-излучением. Пенообразующая способность в необработанном образце казеината натрия составляла 153 %, а после 4 и 6 часов УФ-воздействия возросла и составила 160 и 165 % соответственно [71].

В работе D. Scheidegger исследовали процесс окисления белков в обезжиренном и цельном молоке в результате УФ-обработки (15 Вт, интенсивность излучения 2,34 Вт) в течение 24 часов при 4 °С. Образцы объемом 5 мл разливали в чашки Петри диаметром 6 см и подвергали воздействию УФ-света внутри камеры (30 см в высоту, 50 см в длину и 20 см в ширину). Контрольные образцы были завернуты в алюминиевую фольгу, чтобы избежать воздействия излучения. Окисление белков оценивали по образованию карбониллов белка, дитиросиновой связи и изменениям молекулярной массы (фрагментация и полимеризация белка). Через 1 час УФ-излучения было обнаружено присутствие карбонильных фрагментов, что, как утверждают

авторы работы, происходило из-за окисления триптофана, гистидина и метионина. Карбонилы белков увеличивались как функция времени облучения как для цельного, так и для обезжиренного молока. После 24 часов воздействия УФ-излучения у обезжиренного молока были значительно более высокие уровни N<sup>1</sup>-формилкинуруенина, чем у цельного молока. Напротив, образцы цельного молока имели более высокие показатели образования дитиросиновой связи. Образование внутри- или межмолекулярных дитиросиновых связей может указывать, по мнению авторов работы, на изменения в третичной структуре или олигомеризации белков [72].

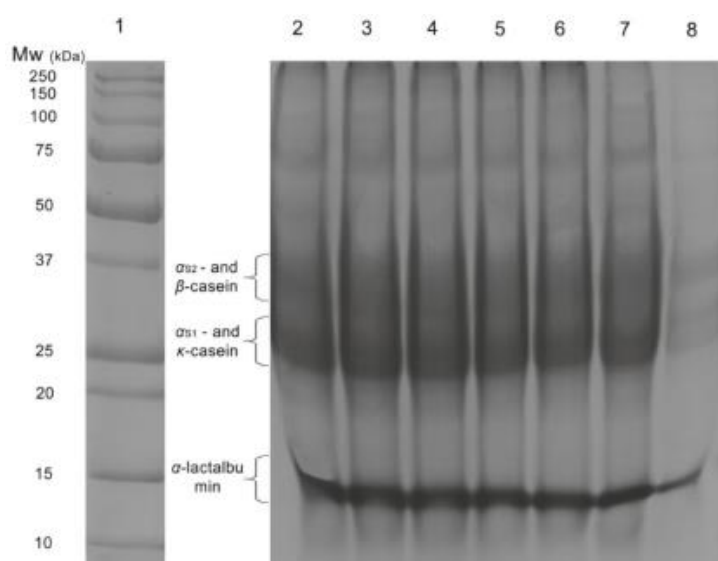


Рисунок 2.3 – Образцы SDS-PAGE для контроля и казеината натрия, подвергнутые УФ-излучению (дорожка 1 – стандарт молекулярной массы; дорожка 2 – контроль; дорожки 3-8 – продолжительность воздействия УФ-излучения 30, 60, 90, 120 минут, 4 и 6 часов, соответственно) [71]

В работе А. В. Siddique было исследовано влияние импульсного УФ-излучения на агрегацию растворов ИСБ. При обработке 1 %-го раствора ИСБ в натрий-фосфатном буфере (рН 7,5) доза облучения составляла от 4 до 16 Дж/см<sup>2</sup>. Структурную модификацию и агрегацию сывороточного белка оценивали путем определения свободных SH-групп и спектров УФ-поглощения. ИСБ после УФ-обработки показал структурные изменения, о чем свидетельствует немедленное увеличение содержания свободных SH-групп (разворачивание) и последующее образование небольшой фракции агрегации

развернутых белков из-за как гидрофобных взаимодействий, так и образования дисульфидных связей. Мутность, средний размер частиц и индекс агрегации увеличились во всех исследуемых образцах. При анализе гель-электрофореза авторы также наблюдали ассоциацию промежуточных и более крупных белковых молекул, образование растворимых агрегатов между  $\beta$ -лактоглобулином и  $\alpha$ -лактальбумином. Результаты этого исследования продемонстрировали потенциал УФ-обработки сывороточных белков вызывать денатурацию белка с минимальным образованием агрегатов растворимого белка. Авторы работы предположили, что частичная денатурация и образование небольшой фракции растворимых агрегатов могут улучшить функциональные и технологические свойства ИСБ [73].

В работе E. Kristo изучали структурные изменения 1 и 5 %-ного растворов сывороточных белков, вызванные УФ-обработкой на длине волны 254 нм в системе непрерывного действия УФ-реактора Тейлора-Куэтта, оснащенного трубопроводом для жидкости из тефлона FEP (фторированный этилен-пропилен) и статическим смесительным элементом [38]. Дозировку УФ-излучения варьировали, изменяя скорость потока растворов ИСБ (от 30 до 800 мл/мин), в результате чего уровни дозы УФ-излучения составляли от 6,6 до 0,285 кДж/л. На основе флуоресцентной спектроскопии и определений гидрофобности было показано, что УФ-обработка вызывает изменения в третичной структуре белков. Авторы наблюдали денатурацию и агрегацию белков, образование продуктов окисления (N-формилкинуренин из триптофана и дитиروزин из тирозина), повышенную чувствительность белков к гидролизу пепсином и увеличение сульфгидрильных групп. Во всех аспектах влияние на белки в 1 %-ном растворе было больше, чем в 5 %-ном растворе. Это было связано с более высокой мутностью и меньшим проникновением УФ-излучения в 5%-ный раствор [38].

В исследовании O. Díaz с соавторами установлено увеличение свободных SH-групп растворов сывороточных концентратов (8 % белка) с  $(16,88 \pm 1,62)$  ммоль/г белка в необработанном растворе до  $(27,47 \pm 0,54)$  и  $(25,65 \pm 0,97)$

ммоляр/г белка в обработанных растворах УФ-облучением в тонком слое при применении доз 4 и 12 Дж/см<sup>2</sup> [74]. Также при данных дозах облучения анализ профиля SE-HPLC (высокоэффективной жидкостной хроматографии) показал уменьшение  $\beta$ -лактоглобулина и  $\alpha$ -лактальбумина и увеличение белковых агрегатов с высокой молекулярной массой. Эти различия могут быть вызваны УФ-опосредованным лизисом дисульфидных связей  $\alpha$ -лактальбумина и индуцированной полимеризацией. Исходя из полученных данных, было установлено, что  $\alpha$ -лактальбумин больше подвержен действию УФ-излучения, чем  $\beta$ -лактоглобулин, и денатурируется при более низких дозах облучения [74].

Одним из направлений существующих исследований применения УФ-излучения является снижение аллергенности молочных белков. Данная проблема освещена во многих работах российских и зарубежных исследователей [77–83]. В исследовании С. V. R. K. Tammineedi было изучено влияние УФ-излучения (8,7 Вт, длина волны 253,7 нм) на стабильность и аллергенность казеина и сывороточных белков [75]. Оценка молекулярной массы методом гель-фильтрации показала, что обработка в течение 15 минут (расчетная доза излучения 6 Дж/см<sup>2</sup>) привела к снижению интенсивности полос  $\beta$ -лг и  $\alpha$ -лг и полному удалению полос бычьего сывороточного альбумина и иммуноглобулинов. Это также вызвало значительное снижение значений связывания IgE по сравнению с контрольными образцами, что указывает на снижение аллергенности белков (снижение на 25,0 % для  $\alpha$ -казеина и снижение на 27,7 % для фракций сыворотки) [75]. В работе G. Nu рассматривали влияние обработки высокого гидростатического давления, УФ-С, дальним ИК-диапазоном на морфологию и ультраструктуру  $\alpha$ -казеина. Обработку УФ-излучением проводили при 254 нм [76]. Растворы  $\alpha$ -казеина (образцы 10 мл) помещали в чашку Петри (диаметром 90 мм и высотой 15 мм) на глубину ~ 1 мм и подвергали воздействию УФ-С-излучения (доза облучения 11,8 Вт/м<sup>2</sup>) в течение 5 и 15 мин. Обработка УФ-излучением значительно снизила содержание во вторичной структуре белка  $\beta$ -листов и увеличила содержание  $\alpha$ -спиралей и  $\beta$ -витков по сравнению с контролем. При 5-минутной

УФ-обработке наблюдалось значительное уменьшение  $\beta$ -листов по сравнению с обработкой 15 минут. УФ-обработка вызывала разворачивание  $\alpha$ -казеина со значительным снижением содержания  $\beta$ -слоев. УФ-С-обработка (15 мин) была более эффективна в отношении снижения аллергенности  $\alpha$ -казеина [76].

Таким образом, анализ различных научных исследований показал, что УФ-обработка вызывает некоторые изменения сывороточных белков в основном из-за поглощения света ароматическими аминокислотами, особенно триптофаном. Они включают изменения третичной структуры белков, низкие уровни денатурации и агрегации, образование продуктов окисления, повышенную восприимчивость к протеолизу, снижение аллергенности, разрыв дисульфидных связей и увеличение сульфгидрильных групп [84]. Что касается казеина, УФ-обработка существенно не изменяет его молекулярную массу. Однако при продолжительной обработке происходит сшивание белков и снижение их аллергенности [75,76,85].

### ***2.3. Применение УФ-излучения для улучшения функционально-технологических свойств молочных продуктов***

УФ-С-излучение также применяют для улучшения питательных или сенсорных свойств пищевых продуктов, в том числе совместно с традиционной тепловой обработкой пищевых сред. Поскольку в РФ производство продукции из сырого непастеризованного молока согласно ТР ТС 033/2013 запрещено, комбинация данных технологий для улучшения качественных показателей молочных продуктов является перспективной. В табл. 2.4 представлены некоторые результаты научных исследований применения УФ-обработки отдельно или совместно с другими технологическими процессами в технологии молочных продуктов, показавшие значительное улучшение технологических или физико-химических показателей.



Таблица 2.4. Влияние УФ-излучения на функционально-технологические свойства молочных продуктов

Наименование продукта	Условия обработки сырья	Результат исследования	Ссылка
Сыр Чеддер	73,5 °С, 1045 кДж/л, 15 с	Снижение содержание холестерина на 18 %	[48]
Йогурт	85 °С, 1060 мДж/см <sup>2</sup> , 400 мм рт. ст., 20 мин	Снижение синерезиса при хранении на 60 %	[41]
Йогурт	13,87 Дж/мл за 1 проход	Наибольшее значение вязкости (24,75±0,75) сПз и наименьшее значение синерезиса (3,29±0,01) мл в йогурте по сравнению с образцами из сырого и пастеризованного молока	[75]

Например, в исследовании F. P. Cilliers УФ-С-излучение в сочетании с высокотемпературной кратковременной пастеризацией (73,5 °С, 15 с) применялось к сырному молоку для производства сыра Чеддер. Авторы провели обширное исследование микробиологических, химических и сенсорных свойств молока, облученного в турбуляторе SurePure Turbulator без рециркуляции при дозировке 1045 кДж/л. Было установлено, что УФ-обработка не влияла на активность фермента сыворотки – лактопероксидазы. Также была зафиксирована аналогичная традиционной тепловой пастеризации антимикробная эффективность УФ-С-излучения, при этом содержание холестерина после комбинированной обработки было снижено на 18 % [48].

В работе Priscilla Vásquez-Mazo было проведено исследование воздействия ультрафиолетового облучения при производстве йогурта. Ультрафиолетовая обработка молока перед заквашиванием проводилась одновременно в процессе пастеризации при температуре 85 °С в течение 20 минут в условиях вакуума (400 мм рт. ст.) и без. Доза облучения составляла 1060 мДж/см<sup>2</sup>. Для проведения эксперимента авторами был разработан УФ-реактор для обработки молока в тонком слое. Система состояла из двух последовательно соединенных УФ ламп (30 Вт, длина волны – 253,7 нм), расположенных внутри стеклянной трубки объемом 0,22 л. После окончания

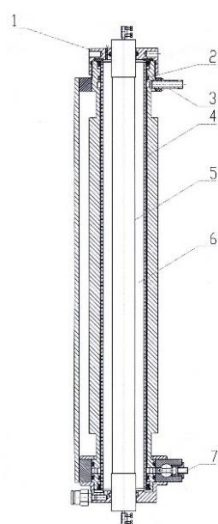
обработки молоко охлаждали и заквашивали при температуре 43 °С симбиотическими культурами *Streptococcus thermophilus* и *Lactobacillus bulgaricus*. Исследуемые образцы йогурта хранились при 4 °С в течение 21 суток. Йогурт, полученный из обработанного в условиях вакуума УФ молока, показал на 60 % меньше синерезиса и самый высокий индекс белизны, демонстрируя при этом аналогичные механические свойства по сравнению йогуртом, полученном без вакуума [41].

В работе В. Engin для обработки молока была разработана УФ-система, оснащенная девятью лампами, мощность которых составляла 87 Вт. Выходная мощность каждой лампы составляла 28 Вт. Каждая лампа в блоке была четырехконтактной, одноточечной, с длиной волны 254 нм. Скорость потока молока составляла 1090 мл/мин. Доза УФ-излучения за один проход молока составляла 13,87 Дж/мл. На основе УФ-обработанного молока в сравнении с сырым и пастеризованным (65 °С, 30 мин) молоком были приготовлены образцы йогуртов. Наиболее высокие значения вязкости ( $24,75 \pm 0,75$ ) сПз и наименьшее значение синерезиса ( $3,29 \pm 0,01$ ) мл были определены для йогурта, приготовленного из УФ-обработанного молока. Значения вязкости для образцов йогурта на основе сырого и пастеризованного молока были ниже и составляли ( $17,85 \pm 0,45$ ) и ( $12,00 \pm 0,01$ ) сПз соответственно [67].

Анализируя представленные результаты работ, можно заключить, что в технологии кисломолочных продуктов УФ-обработка молока оказывает положительное влияние как на структурно-технологические свойства, включая вязкость и влагоудерживающую способность, так и на физико-химические показатели. В проанализированных исследованиях, несмотря на их вклад в науку, недостаточно изучено влияние условий УФ-обработки молочного сырья в потоке на структурные модификации сывороточных белков. Также нами не было обнаружено исследований о влиянии на качество кисломолочных продуктов УФ-полимеризованных сывороточных белков. В этой связи в лаборатории молочно-белковых концентратов, пищевых добавок и производства продуктов на их основе ФГАНУ «ВНИМИ» изучалось влияние

УФ-облучения на физико-химические изменения сывороточных белков, а также структурные показатели и влагоудерживающую способность кисломолочных модельных систем с их использованием [86].

Для проведения исследований по УФ-обработке растворов КСБ в работе был использован пилотный УФ-реактор проточного типа (длина волны – 254 нм, зазор для потока молочного сырья – 400 мкм, поток излучения – 7,3 Вт), сконструированный в лаборатории технологии молочно-белковых концентратов ФГАНУ «ВНИМИ». При УФ-обработке скорость потока молочного сырья составляла 6,67 мл/с. Обработку сырья проводили в трех повторностях. Внешний вид и схема УФ-реактора представлены на рис. 2.4.



- 1 – крышка;
- 2 – внешний металлический корпус модуля;
- 3 – выходной патрубок;
- 4 – кольцевое пространство;
- 5 – УФ-лампа;
- 6 – внутренний кварцевый цилиндр;
- 7 – входной патрубок

Рисунок 2.4 – Параметры УФ-реактора проточного типа

#### *Расчет поверхностной дозы УФ-излучения*

Площадь внешней поверхности кварцевого цилиндра составляет 164,4 см<sup>2</sup>. Объем кольцевого пространства – 13,15 мл.

Теоретическая интенсивность УФ-излучения (I) по площади поверхности за один проход рассчитывалась следующим образом:

$$I = \frac{W}{S} = \frac{7,3}{164,4} = 0,0444 \frac{\text{Дж}}{\text{с} \times \text{см}^2} = 44,4 \frac{\text{мДж}}{\text{с} \times \text{см}^2}, \quad (2.1)$$

где I – интенсивность УФ-излучения, мДж/(с·см<sup>2</sup>); W – выходной поток УФ излучения, Дж/с; S – площадь внешней поверхности кварцевого цилиндра, см<sup>2</sup>.

Продолжительность удерживания (Т) продукта в реакторе за один проход рассчитывали следующим образом:

$$T = \frac{V}{v} = \frac{13,15}{6,67} = 1,9725 \text{ с}, \quad (2.2)$$

где Т – продолжительность удерживания продукта в реакторе за один проход, с;  
V – объем кольцевого пространства, мл; v – скорость потока, мл/с.

Таким образом, при скорости потока 6,67 мл/с и продолжительности пребывания продукта (Т) в реакторе за один проход 1,9725 с поверхностная доза УФ-излучения (D) с непрерывным потоком рассчитывается следующим образом:

$$D = I \times T = 44,4 \times 1,9725 = 87,579 \frac{\text{мДж}}{\text{см}^2} \quad (2.3),$$

где D – доза излучения, мДж/см<sup>2</sup>.

#### *Расчет объемной дозы УФ-излучения*

Объемная доза УФ-излучения за один проход через реактор была рассчитана на основе скорости потока молочного сырья и потока излучения УФ-лампы:

$$D = \frac{W}{v} = \frac{7,3}{6,67} = 1,095 \frac{\text{Дж}}{\text{мл}} \quad (2.4)$$

С целью оценки влияния УФ-обработки на изменения белков в растворах концентрата сывороточных белков (КСБ) варьировали дозы УФ-облучения (0, 37... 185 Дж/мл) и концентрацию белка (массовая доля (м.д.) белка 3,0; 5,0; 7,0 %). Показатели м.д. белка и сухих веществ (СВ) исследуемых растворов КСБ представлены в табл. 2.5.

Поскольку известно, что в результате денатурации снижается растворимость образующихся белковых агрегатов [87], осуществлена соответствующая оценка УФ-облученных растворов КСБ по методу [88] (рис. 2.5).

Таблица 2.5. Показатели растворов КСБ

№	М.д. белка, %	Содержание СВ, %	Объемная доза УФ-облучения, Дж/мл	№	М.д. белка, %	Содержание СВ, %	Объемная доза УФ-облучения, Дж/мл
1	3,21±0,11	3,85±0,41	0	10	5,11±0,11	6,32±0,42	111
2	3,19±0,12	3,92±0,35	37	11	5,26±0,14	6,31±0,41	148
3	3,22±0,14	3,95±0,42	74	12	5,24±0,09	6,37±0,37	185
4	3,20±0,09	3,98±0,39	111	13	7,29±0,11	8,87±0,42	0
5	3,22±0,12	3,87±0,38	148	14	7,24±0,12	8,79±0,41	37
6	3,19±0,10	3,88±0,40	185	15	7,15±0,13	8,75±0,39	74
7	5,28±0,12	6,38±0,41	0	16	7,18±0,12	8,81±0,40	111
8	5,27±0,13	6,32±0,39	37	17	7,22±0,14	8,90±0,41	148
9	5,26±0,11	6,35±0,36	74	18	7,21±0,11	8,89±0,41	185

Кроме того, по содержанию нативного  $\beta$ -лактоглобулина, как основного сывороточного белка, способного формировать полимеризованные структуры [89], оценивали степень денатурации по методу [90] (рис. 2.6).

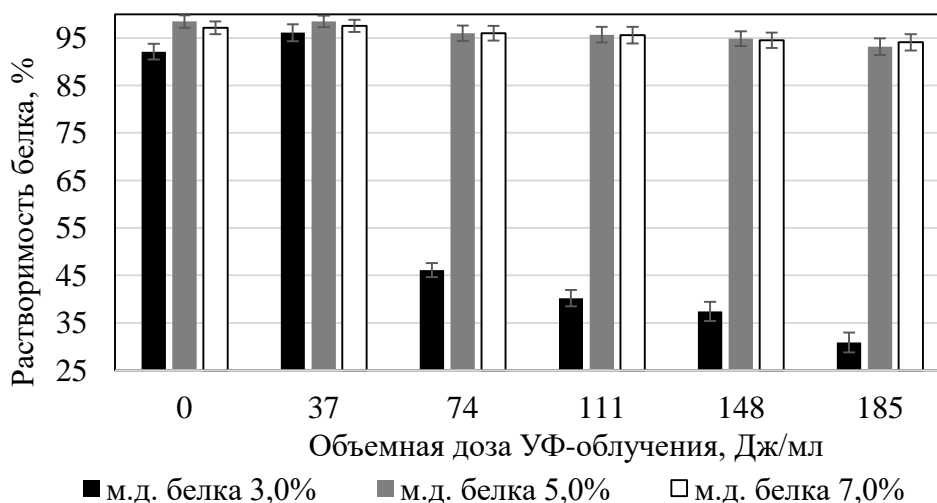


Рисунок 2.5 – Профиль растворимости исследуемых растворов КСБ

Наибольшее воздействие на снижение растворимости белка (рис. 2.5) в диапазоне исследуемых доз УФ-облучения было выявлено при обработке раствора КСБ с наименьшим содержанием сухих веществ (м.д. белка 3,0 %). При этом в других исследуемых растворах КСБ с м.д. белка 5,0 и 7,0 %

снижение растворимости белка с 0 до 185 Дж/мл проходило незначительно – примерно на 3–5 %.

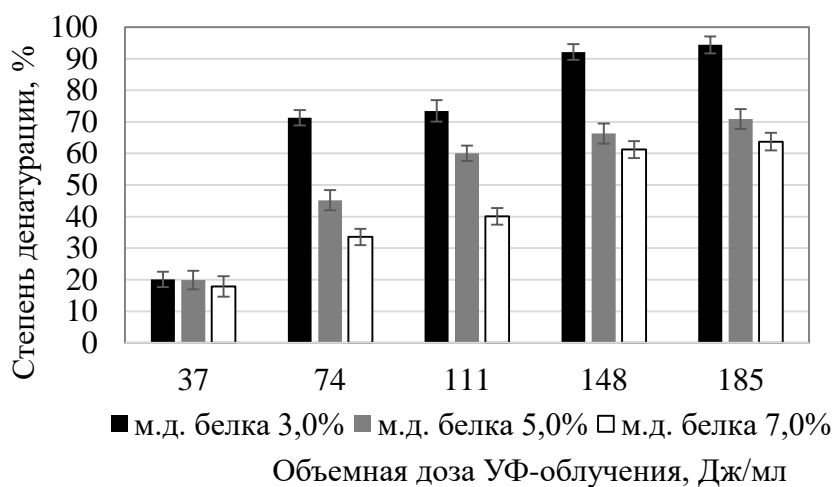


Рисунок 2.6 – Степень денатурации

Степень денатурации  $\beta$ -лактоглобулина (рис. 2.6) повышалась с возрастанием дозы УФ-облучения, практически не меняясь после 148 Дж/мл во всех исследуемых растворах КСБ. При этом, как и в случае оценки растворимости белка (рис. 2.5), наибольший эффект повышения степени денатурации наблюдался в растворах КСБ с наименьшим содержанием сухих веществ (м.д. белка 3%).

Таким образом, на основании проведенных исследований по растворимости белка (рис. 2.5) и степени денатурации (рис. 2.6) можно предположить, что в результате УФ-обработки в исследуемых растворах КСБ с м.д. белка 5,0 и 7,0 % были сформированы небольшие фракции растворимых агрегатов белка, поскольку значения растворимости белка не опускались ниже 93 %. В случае растворов КСБ с м.д. белка 3,0 % можно предположить, что размер белковых агрегатов с увеличением дозы УФ-облучения от 74 Дж/мл был больше относительно исследуемых растворов КСБ с большей концентрацией белка ввиду более низких значений растворимости в диапазоне доз излучения 74–185 Дж/мл от 46 до 30 % (рис. 2.5) и большей степени денатурации (рис. 2.6). Подобные различия можно объяснить затруднением УФ-света проникать в жидкости с повышением концентрации растворимых веществ.

Полученные нами результаты согласуются с исследованием O. Díaz, в котором авторы работы объясняют повышение степени денатурации сывороточных белков при УФ-обработке (4 и 12 Дж/см<sup>2</sup>) разрывом дисульфидных (ковалентных) связей в результате фотовозбуждения триптофана [74]. Кроме того, различные исследователи сходятся во мнении, что при образовании агрегатов сывороточных белков в результате УФ-обработки играют важную роль как ковалентные, так и нековалентные связи.

В своей работе A. Kumar также ссылается на исследования, подтверждающие, что УФ-С свет (253,7 нм) может вызывать фотохимические реакции в пищевых продуктах [89]. Энергия фотона с длиной волны 253,7 нм 4,9 эВ (соответствует энергии 112,8 ккал/моль) делает это излучение способным разрывать как ковалентные, так и нековалентные связи: O–H, C–C, C–H, C–N, H–N и S–S [89]. В обзорной научной статье T. Nicolai приводит заключение о способности сывороточных белков полимеризоваться в результате разрыва нековалентных связей внутри молекулы белка и последующего высвобождения гидрофобных центров, что влечет за собой разворачивание белковой молекулы. Дальнейшая агрегация, согласно выводам автора, происходит за счет формирования дисульфидных (ковалентных) связей между мономерами белка [90]. Формирование межмолекулярных ковалентных связей (сшивание белков) в результате УФ-облучения (0,324 кДж/см<sup>2</sup> в течение 180 минут) растворов сывороточных белков также было доказано в работе Z. Ustunol из-за образования, как утверждали авторы исследования, свободных радикалов ароматических аминокислот, таких как тирозин и фенилаланин [91].

В УФ-обработанных растворах КСБ были идентифицированы нехарактерные для молочного сырья запахи. Для характеристики профиля запаха было предложено три термина дескрипторов: окисленный, прогорклый, аммиачный. Поскольку растворы КСБ с м.д. белка 5,0 и 7,0 % характеризовались довольно интенсивными предложенными дескрипторами, профиль запаха оценивали в растворах КСБ с м.д. белка 3,0 %. Анализ профилограммы (рис. 2.7) показал, что при дозе 37 Дж/мл в растворе КСБ слабо

распознавался окисленный запах, исчезающий через  $(15 \pm 2)$  минут после обработки. При дозе 74 Дж/мл окисленный запах хорошо распознавался и не исчезал с течением времени. При дозе 111 Дж/мл и более окисленный запах менялся на прогорклый и аммиачный. Исходя из анализа профилограммы, дальнейшие исследования проводили с использованием раствора КСБ с массовой долей белка 3,0 % и дозой УФ-облучения 37 Дж/мл.

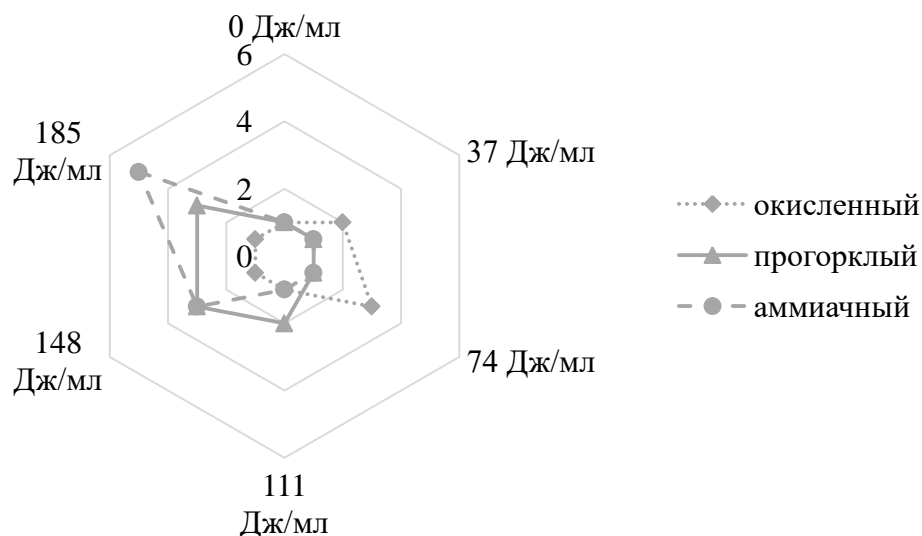
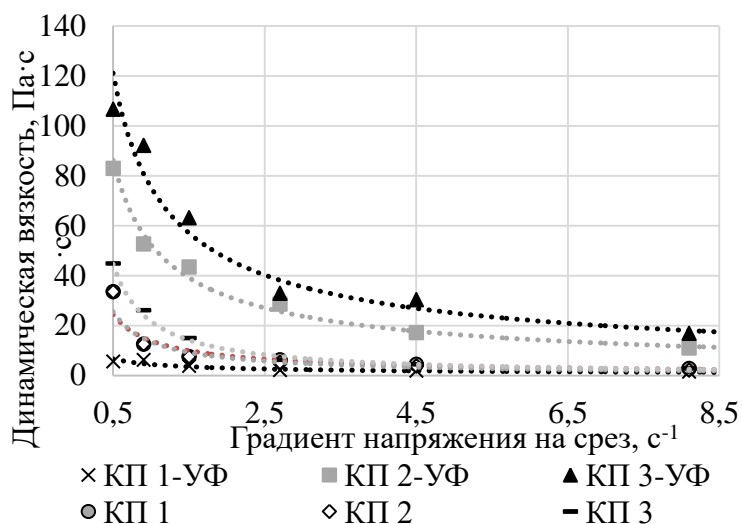


Рисунок 2.7 – Профиль запаха исследуемых образцов растворов КСБ

Модифицированный раствор КСБ вносили в рецептуру кисломолочной модельной системы (МС) в количестве 20, 40 и 60 % к массе молока и обозначали как КП 1-УФ, КП 2-УФ и КП 3-УФ соответственно. В качестве контрольных образцов выступали аналогичные смеси без УФ-обработки (КП 1, КП 2 и КП 3 соответственно). Полученные смеси после диспергирования пастеризовали при температуре  $(86 \pm 1)$  °С в течение 10 мин, охлаждали и сквашивали термостатным способом при температуре  $(37 \pm 2)$  °С производственной бактериальной закваской АТС (ТУ 9229-369-00419785-04) до значения активной кислотности 4,7 ед. рН. Наибольшие показатели динамической вязкости соответствовали опытным образцам с содержанием КСБ 40 и 60 % (рис. 2.8).



Полученные результаты согласуются со схожими исследованиями о положительном влиянии агрегированных сывороточных белков под воздействием тепла на вязкость и влагоудерживающую способность ферментированных молочных продуктов [91].



МС	Уравнение
КП 1	$y = 13,89x^{-0,819}$ $R^2 = 0,938$
КП 1-УФ	$y = 4,4519x^{-0,578}$ $R^2 = 0,9247$
КП 2	$y = 13,501x^{-0,927}$ $R^2 = 0,9645$
КП 2-УФ	$y = 52,396x^{-0,719}$ $R^2 = 0,988$
КП 3	$y = 21,66x^{-1,043}$ $R^2 = 0,9881$
КП 3-УФ	$y = 75,361x^{-0,684}$ $R^2 = 0,9677$

Рисунок 2.8 – Зависимость изменения динамической вязкости от дозы УФ-облучения и дозы внесения в продукт раствора КСБ в МС

Показатели, характеризующие устойчивость структуры исследуемых МС к механическому воздействию, представлены в табл. 2.6. Каждая МС подразделяется на опытный кисломолочный продукт (КП-УФ) и контрольный (КП).

Таблица 2.6. Исследуемые параметры кисломолочных МС

МС		Доза внесения раствора КСБ, %	СП <sub>η</sub> , %	КМС	СТ, %
МС 1	КП 1	20	66,7	3,00	89
	КП 1-УФ		-	1,00	76
МС 2	КП 2	40	70,0	3,30	79
	КП 2-УФ		42,8	1,75	60
МС 3	КП 3	60	77,5	4,40	54
	КП 3-УФ		33,3	1,50	44

Несмотря на высокую степень тиксотропности (СТ) контрольного КП 1 (89 %), данный образец характеризовался высокой степенью потери вязкости

( $СП_{\eta} = 66,7 \%$ ). При тех же условиях (20 % внесения раствора КСБ) в КП 1-УФ ( $СТ = 76 \%$ ) потери вязкости не было. С увеличением доли внесения раствора КСБ (40 и 60 %) степень тиксотропности снижалась как в контрольных (КП 2, КП 3), так и в опытных образцах (КП 2-УФ, КП 3-УФ) (табл. 2.6), однако при этом в отличие от контрольных КП степень потери вязкости в опытных КП-УФ снижалась. В качестве количественного показателя устойчивости продукта к механическому разрушению оценивали коэффициент механической стабильности (КМС). Чем больше данный коэффициент стремится к 1, тем продукт характеризуется большей устойчивостью к разрушению. В нашем исследовании наилучшие показатели КМС кисломолочных МС соответствовали опытным образцам, подвергнутым УФ-облучению (табл. 2.6).

Показатели предельного напряжения сдвига (ПНС) в контрольных образцах (рис. 2.9а) практически не изменялись, в то время как в опытных МС с увеличением доли внесения модифицированного раствора КСБ возрастали до значений свыше 5 кПа. Данные изменения свидетельствуют о повышении прочности кисломолочного сгустка. В то же время показатели влагоудерживающей способности (ВУС) существенно различались только в МС 1 (рис. 2.9 б), причем значение ВУС опытного образца (92,8 %) было меньше контрольного (97,9 %). Данный результат можно объяснить нехваткой частично агрегированных сывороточных белков для формирования прочного сгустка.

На рис. 2.9б видно, что с увеличением доли внесения модифицированного раствора КСБ в МС 2 и МС 3 показатели ВУС опытных образцов возрастали и наравне с контрольными имели высокие значения (свыше 96 %).

Таким образом, исходя из полученных результатов исследований, можно заключить, что внесение в МС модифицированного раствора КСБ (37 Дж/мл) с м.д. белка 3 % в количестве от 20 до 60 % оказывает существенное влияние на улучшение структурно-механических показателей кисломолочных продуктов. Полученные данные согласуются с выводами обзорной научной статьи Т. Nicolai о способности полимеризованных сывороточных белков повышать

предельное напряжение сдвига, модуль упругости, влагоудерживающую способность и гелеобразование белковых растворов [90].

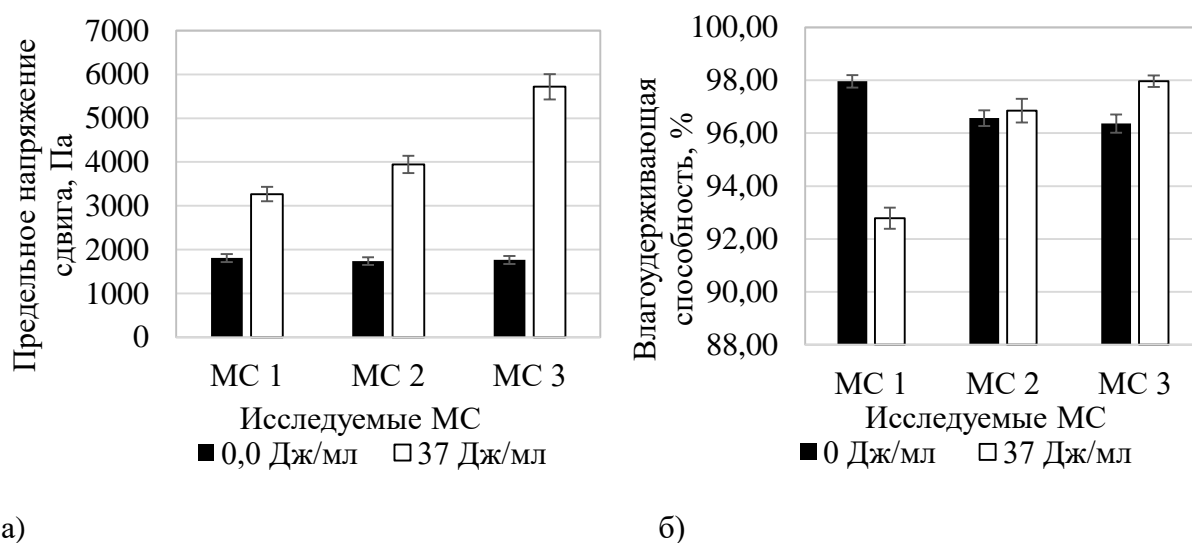


Рисунок 2.9 – Значения а) ПНС и б) ВУС модельных кисломолочных систем

Анализируя совокупность полученных результатов, можно заключить, что структура опытных и контрольных кисломолочных МС принципиально отличается. Тип структуры контрольных МС 1 и 2 можно охарактеризовать как коагуляционную, поскольку она имеет высокую степень тиксотропности более 79 % (табл. 2.6), но при этом обладает пониженной прочностью (рис. 2.9а). В то же время тип структуры опытных образцов кисломолочных МС можно охарактеризовать как конденсационно-кристаллизационную, поскольку с повышением дозы УФ-облучения структура продукта необратимо разрушается (снижение СТ с увеличением дозы внесения КСБ (табл. 2.6)) в результате деформации, проявляя повышенную прочность (рис. 2.9 а), но имея упруго-хрупкие свойства из-за жесткости скелета структуры.

Из немногочисленных исследований известно, что УФ-обработка молока способствует улучшению физико-химических и реологических характеристик кисломолочных продуктов [41,48,67]. Однако нами не было обнаружено исследований о влиянии на качество кисломолочных продуктов УФ-полимеризованных сывороточных белков. Кроме того, недостаточно

изучено влияние условий УФ-обработки сывороточных белков в потоке на их структурную модификацию [71,76].

В ходе проведения исследования влияния поточного УФ-облучения (поток излучения 7,3 Вт) в тонком слое толщиной 400 мкм на органолептические изменения растворов КСБ установлено, что использование воздействие УФ-облучения в дозе 74 Дж/мл и выше приводит к появлению ароматических соединений, негативно влияющих на сенсорное восприятие обрабатываемого молочного сырья. Показано, что наибольший эффект на снижение растворимости белка (с  $92 \pm 1,67$  до  $31 \pm 2,1$  %), а также повышение степени денатурации  $\beta$ -лактоглобулина (с  $20 \pm 2,4$  до  $94 \pm 2,7$  %) в диапазоне доз УФ-облучения 0-185 Дж/мл происходит в растворах КСБ с м.д. белка 3,0 %. При оценке влияния УФ-полимеризованных сывороточных белков на структурные показатели и влагоудерживающую способность кисломолочных модельных систем установлено, что увеличение дозы внесения модифицированного раствора КСБ (37 Дж/мл, 3 % белка) в количестве от 20 до 60 % способствует усилению структурно-механических характеристик, включая динамическую вязкость, а также снижению степени потери вязкости.

Полученные данные свидетельствуют о положительном влиянии УФ-полимеризованных сывороточных белков на качественные характеристики кисломолочных модельных систем.

На сегодняшний день проведено множество исследований, доказавших бактерицидную эффективность УФ-обработки молока и молочной сыворотки. Поскольку сыворотку часто приходится хранить в течение некоторого времени перед переработкой, снижение ее бактериальной нагрузки с помощью УФ-излучения для улучшения сохраняемости является привлекательным. В технологии молока для обеспечения безопасности и продления срока хранения применение УФ-обработки также эффективно в сочетании с традиционной пастеризацией.

Помимо снижения бактериальной нагрузки в различных исследованиях показано, что УФ-обработку возможно применять для улучшения

технологических свойств молока или растворов сывороточных белков. Среди недавних исследований выявлено влияние УФ-обработки на структурные изменения молочных белков. При этом глобулярные белки в большей степени подвержены изменениям под действием электромагнитных волн. Обработка молока или сывороточных концентратов при дозах облучения в диапазоне от 4 до 16 Дж/см<sup>2</sup> приводит к увеличению свободных сульфгидрильных групп, образованию дисульфидных связей, к ассоциации промежуточных и более крупных белковых молекул. В технологии кисломолочных продуктов типа йогурт УФ-облучение молока способствует улучшению их технологических свойств, включая вязкость и влагоудерживающую способность. Однако применение более высоких доз облучения (свыше 6 кДж/см<sup>2</sup>) при обработке молока может привести к ухудшению качества продуктов и образованию нежелательных соединений.

В целом воздействие электромагнитных волн на животные белки, а также на сенсорные и технологические свойства молочных продуктов изучено недостаточно, в связи с чем данное направление исследований представляет интерес. Таким образом, для улучшения питательных или сенсорных аспектов качества молочной продукции и расширения применения УФ-обработки перспективно провести дальнейшие исследования данной технологии в комбинации с традиционной пастеризацией и другими новыми подходами.

### *Литература к главе 2*

1. Buhler S. et al. UV irradiation as a comparable method to thermal treatment for producing high quality stabilized milk whey // Lwt. 2019. Vol. 105, № July 2018. Pp. 127–134.
2. Мясенко Д.М. Разработка и совершенствование технологии обеззараживания упаковки ультрафиолетовым облучением / Д.М. Мясенко, О.Б. Федотова // Идеи академика Владимира Дмитриевича Харитонов в наукоемких технологиях переработки молока. Москва: Федеральное государственное автономное научное учреждение “Всероссийский научно-исследовательский институт молочной

промышленности”, 2021. С. 207–226.

3. Gunter-Ward D.M. et al. Efficacy of ultraviolet (UV-C) light in reducing foodborne pathogens and model viruses in skim milk // J. Food Process. Preserv. John Wiley & Sons, Ltd, 2018. Vol. 42, № 2. P. e13485.
4. Ward D.M. et al. UV-C treatment on the safety of skim milk: Effect on microbial inactivation and cytotoxicity evaluation // J. Food Process Eng. John Wiley & Sons, Ltd, 2019. Vol. 42, № 4. P. e12944.
5. Ихлов Б.Л. Спектры ДНК. Обзор // Вестник новых медицинских технологий. 2018. Том. 25, № 2. С. 121–134.
6. Peng K. et al. Recent insights in the impact of emerging technologies on lactic acid bacteria: A review // Food Res. Int. Elsevier, 2020. Vol. 137. P. 109544.
7. Bhullar M.S. et al. Microbial inactivation and cytotoxicity evaluation of UV irradiated coconut water in a novel continuous flow spiral reactor // Food Res. Int. Elsevier, 2018. Vol. 103. Pp. 59–67.
8. Unluturk S. et al. Use of UV-C radiation as a non-thermal process for liquid egg products (LEP) // J. Food Eng. Elsevier, 2008. Vol. 85, № 4. Pp. 561–568.
9. Singh P.K., Huppertz T. Effect of nonthermal processing on milk protein interactions and functionality // Milk Proteins: From Expression to Food. Academic Press, 2020. Pp. 293–324.
10. Koca N., Urgu M., Saatli T.E. Technological Approaches for Novel Applications in Dairy Processing – Google Книги // echnological approaches for novel applications in dairy processing. 2018.
11. Barba F.J., Esteve M.J., Frígola A. High Pressure Treatment Effect on Physicochemical and Nutritional Properties of Fluid Foods During Storage: A Review // Compr. Rev. Food Sci. Food Saf. John Wiley & Sons, Ltd, 2012. Vol. 11, № 3. Pp. 307–322.
12. Delorme M.M. et al. Ultraviolet radiation: An interesting technology to preserve quality and safety of milk and dairy foods // Trends Food Sci. Technol. Elsevier, 2020. Vol. 102, № March. Pp. 146–154.
13. Moreno-Vilet L., Hernández-Hernández H.M., Villanueva-Rodríguez S.J.

Current status of emerging food processing technologies in Latin America: Novel thermal processing // *Innov. Food Sci. Emerg. Technol.* Elsevier, 2018. Vol. 50. Pp. 196–206.

14. Barba F.J. et al. Mild processing applied to the inactivation of the main foodborne bacterial pathogens: A review // *Trends Food Sci. Technol.* Elsevier, 2017. Vol. 66. Pp. 20–35.
15. Aaliya B. et al. Recent trends in bacterial decontamination of food products by hurdle technology: A synergistic approach using thermal and non-thermal processing techniques // *Food Res. Int.* Elsevier, 2021. Vol. 147. P. 110514.
16. Papademas P., Mousikos P., Aspri M. Optimization of UV-C Processing of Donkey Milk: An Alternative to Pasteurization? // *Animals.* 2020. Vol. 11, № 1. P. 42.
17. Atik A., Gumus T. The effect of different doses of UV-C treatment on microbiological quality of bovine milk // *LWT.* 2021. Vol. 136. P. 110322.
18. Soni A. et al. Applications of novel processing technologies to enhance the safety and bioactivity of milk // *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.* 2021. Vol. 20, № 5. Pp. 4652–4677.
19. Masotti F. et al. Current insights into non-thermal preservation technologies alternative to conventional high-temperature short-time pasteurization of drinking milk // *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* 2021. Pp. 1–18.
20. Ochoa-Velasco C.E. et al. Effect of UV-C light on *Lactobacillus rhamnosus*, *Salmonella Typhimurium*, and *Saccharomyces cerevisiae* kinetics in inoculated coconut water: Survival and residual effect // *J. Food Eng.* Elsevier, 2018. Vol. 223. Pp. 255–261.
21. Singh H. et al. UVC radiation for food safety: An emerging technology for the microbial disinfection of food products // *Chem. Eng. J.* Elsevier, 2021. Vol. 417. P. 128084.
22. Caminiti I.M. et al. Impact of selected combinations of non-thermal processing technologies on the quality of an apple and cranberry juice blend // *Food Chem.* 2011. Vol. 124, № 4. Pp. 1387–1392.

23. Biancaniello M. et al. Feasibility of a novel industrial-scale treatment of green cold-pressed juices by uv-c light exposure // *Beverages*. 2018. Vol. 4, № 2. Pp. 1–15.
24. Yang Y. et al. Effect of thermal pasteurization and ultraviolet treatment on the quality parameters of not-from-concentrate apple juice from different varieties // *CyTA - J. Food*. 2019. Vol. 17, № 1. Pp. 189–198.
25. Castro-Alfárez M. et al. Mechanistic modeling of UV and mild-heat synergistic effect on solar water disinfection // *Chem. Eng. J.* 2017. Vol. 316. Pp. 111–120.
26. Vilela C. et al. Bioactive chitosan/ellagic acid films with UV-light protection for active food packaging // *Food Hydrocoll.* 2017. Vol. 73. Pp. 120–128.
27. Louis Bresson J. et al. Safety of UV-treated milk as a novel food pursuant to Regulation (EC) No 258/97 EFSA Panel on Dietetic Products, Nutrition and Allergies (NDA) Panel members // *EFSA J.* 2016. Vol. 14, № 1. P. 4370.
28. Mansouri D. et al. IL-2-Inducible T-Cell Kinase Deficiency with Pulmonary Manifestations due to Disseminated Epstein-Barr Virus Infection // *Int. Arch. Allergy Immunol.* Karger Publishers, 2012. Vol. 158, № 4. Pp. 418–422.
29. Bullerman L.B., Bianchini A. Stability of mycotoxins during food processing // *Int. J. Food Microbiol.* Elsevier, 2007. Vol. 119, № 1–2. Pp. 140–146.
30. Khoori E. et al. Effect of ozonation, UV light radiation, and pulsed electric field processes on the reduction of total aflatoxin and aflatoxin M1 in acidophilus milk // *J. Food Process. Preserv.* John Wiley & Sons, Ltd, 2020. Vol. 44, № 10. P. e14729.
31. Blázquez E. et al. Evaluation of the effectiveness of the SurePure Turbulator ultraviolet-C irradiation equipment on inactivation of different enveloped and non-enveloped viruses inoculated in commercially collected liquid animal plasma // *PLoS One*. 2019. Vol. 14, № 2. P. e0212332.
32. Alberini F. et al. Validation of hydrodynamic and microbial inactivation models for UV-C treatment of milk in a swirl-tube ‘SurePure Turbulator<sup>TM</sup>’ // *J. Food Eng.* 2015. Vol. 162. Pp. 63–69.
33. Kaya Z., Unluturk S. Processing of clear and turbid grape juice by a continuous



- flow UV system // *Innov. Food Sci. Emerg. Technol.* 2016. Vol. 33. Pp. 282–288.
34. Blázquez E. et al. UV-C irradiation is able to inactivate pathogens found in commercially collected porcine plasma as demonstrated by swine bioassay // *Vet. Microbiol.* 2019. Vol. 239. P. 108450.
  35. Monyethabeng M.M., Krügel M. The effect of UV-C treatment on various spoilage microorganisms inoculated into Rooibos iced tea // *LWT.* 2016. Vol. 73. Pp. 419–424.
  36. Pisanello D., Caruso G. *Novel Foods in the European Union.* Cham: Springer International Publishing, 2018.
  37. Koutchma T. *Advances in UV-C Light Technology Improve Safety and Quality Attributes of Juices, Beverages, and Milk Products | Food Safety* [Electronic resource]. 2019. URL: <https://www.food-safety.com/articles/6125-advances-in-uv-c-light-technology-improve-safety-and-quality-attributes-of-juices-beverages-and-milk-products> (accessed: 25.05.2022).
  38. Kristo E., Hazizaj A., Corredig M. Structural changes imposed on whey proteins by UV irradiation in a continuous UV light reactor // *J. Agric. Food Chem.* American Chemical Society, 2012. Vol. 60, № 24. Pp. 6204–6209.
  39. Ansari J.A., Ismail M., Farid M. Investigate the efficacy of UV pretreatment on thermal inactivation of *Bacillus subtilis* spores in different types of milk // *Innov. Food Sci. Emerg. Technol.* Elsevier, 2019. Vol. 52, № July 2018. Pp. 387–393.
  40. Sommers C.H., Cooke P.H. Inactivation of Avirulent *Yersinia pestis* in Butterfield's Phosphate Buffer and Frankfurters by UVC (254 nm) and Gamma Radiation // *J. Food Prot.* Allen Press, 2009. Vol. 72, № 4. Pp. 755–759.
  41. Vásquez-Mazo P. et al. Development of a Novel Milk Processing to Produce Yogurt with Improved Quality // *Food Bioprocess Technol.* 2019. Vol. 12, № 6. Pp. 964–975.
  42. Cappozzo J.C., Koutchma T., Barnes G. Chemical characterization of milk after treatment with thermal (HTST and UHT) and nonthermal (turbulent flow

- ultraviolet) processing technologies // *J. Dairy Sci. Elsevier*, 2015. Vol. 98, № 8. P. 5068–5079.
43. Федотова О.Б. Исследование изменения структуры полиэтиленового слоя упаковки, контактирующего с пищевым продуктом при воздействии ультрафиолетового излучения / О.Б. Федотова, Н.С. Пряничникова // *Пищевые системы*. 2021. Том. 4, № 1. С. 56–61.
44. Chughtai M.F.J. et al. Role of pascalization in milk processing and preservation: A potential alternative towards sustainable food processing // *Photonics*. 2021. Vol. 8, № 11. P. 112-119.
45. Li Z. et al. Effects of pasteurization, microfiltration, and ultraviolet-c treatments on microorganisms and bioactive proteins in bovine skim milk // *Food Biosci. Elsevier Ltd*, 2021. Vol. 43, № December 2020. P. 101339.
46. Cilliers F.P. et al. A microbiological, biochemical and sensory characterisation of bovine milk treated by heat and ultraviolet (UV) light for manufacturing Cheddar cheese // *Innov. Food Sci. Emerg. Technol. Elsevier*, 2014. Vol. 23. Pp. 94–106.
47. Хатунцева О.Н. О нахождении критического числа Рейнольдса ламинарно-турбулентного перехода в задаче Хагена-Пуазейля // *Труды МАИ*. 2018. № 101. С. 27.
48. Капитанская М.А. Математическое моделирование ламинарного и турбулентного течения вязкой несжимаемой жидкости в трубах эллиптического поперечного сечения // *Устойчивое развитие науки и образования*. 2019. № 6. С. 155–163.
49. Rossitto P. V. et al. Effects of UV Irradiation in a Continuous Turbulent Flow UV Reactor on Microbiological and Sensory Characteristics of Cow's Milk // *J. Food Prot. Allen Press*, 2012. Vol. 75, № 12. Pp. 2197–2207.
50. Krishnamurthy K., Demirci A., Irudayaraj J.M. Inactivation of *Staphylococcus aureus* in Milk Using Flow-Through Pulsed UV-Light Treatment System // *J. Food Sci. John Wiley & Sons, Ltd*, 2007. Vol. 72, № 7. Pp. M233–M239.
51. Matak K.E. et al. Effects of Ultraviolet Irradiation on Chemical and Sensory

- Properties of Goat Milk // *J. Dairy Sci.* Elsevier, 2007. Vol. 90, № 7. Pp. 3178–3186.
52. Choudhary R. et al. Performance of coiled tube ultraviolet reactors to inactivate *Escherichia coli* W1485 and *Bacillus cereus* endospores in raw cow milk and commercially processed skimmed cow milk // *J. Food Eng.* Elsevier, 2011. Vol. 107, № 1. Pp. 14–20.
53. Makarapong D. et al. Development of an innovative apparatus using UV-C for controlling the number of microorganisms in raw milk after milking // *Int. J. Dairy Technol.* John Wiley & Sons, Ltd, 2020. Vol. 73, № 1. Pp. 301–305.
54. Keklik N.M. et al. Inactivation of *Staphylococcus aureus* and *Escherichia coli* O157:H7 on fresh kashar cheese with pulsed ultraviolet light // *Food Sci. Technol. Int.* SAGE Publications Inc., 2019. Vol. 25, № 8. Pp. 680–691.
55. Lacivita V. et al. Surface UV-C light treatments to prolong the shelf-life of Fiordilatte cheese // *Innov. Food Sci. Emerg. Technol.* Elsevier, 2016. Vol. 36. Pp. 150–155.
56. Ricciardi F.E. et al. Novel Technologies for Preserving Ricotta Cheese: Effects of Ultraviolet and Near-Ultraviolet-Visible Light [Electronic resource] // *Foods*. 2020. Vol. 9. P. 580. URL: [www.mdpi.com/journal/foods](http://www.mdpi.com/journal/foods).
57. Simmons M.J.H. et al. Development of a hydrodynamic model for the UV-C treatment of turbid food fluids in a novel ‘SurePure turbulator<sup>TM</sup>’ swirl-tube reactor // *Innov. Food Sci. Emerg. Technol.* Elsevier, 2012. Vol. 14. Pp. 122–134.
58. Юрова Е.А. Идентификация молока-сырья подтверждение соответствия требованиям ТР ТС 033/2013 // *Молочная промышленность*. 2017. №. 1. С. 16–18.
59. Юрова Е.А. Стандартизация методик измерений показателей качества и безопасности молока и продуктов его переработки / Е.А. Юрова, Т.В. Кобзева, С.А. Фильчакова // *Переработка молока*. 2019. № 6. С. 6–11.
60. Юрова Е.А. Особенность контроля молочной продукции по показателям качества и безопасности // *Переработка молока*. 2019. №12. С. 6–9.

61. Koca N., Uргу M., Saatli T.E. Ultraviolet Light Applications in Dairy Processing // Technological Approaches for Novel Applications in Dairy Processing. InTech, 2018.
62. Юрова Е.А. Особенность разработки экспресс-методов определения сроков годности функциональных продуктов на молочной основе длительного хранения / Е.А. Юрова, Т.В. Кобзева, С.А. Фильчакова // Пищевая промышленность. 2021. № 3. С. 36–39.
63. Юрова Е.А. Применение методики ускоренного хранения для оценки сухих молочных смесей функционального назначения / Е.А. Юрова, Т.В. Кобзева, С.А. Фильчакова // Пищевая промышленность. 2021. № 8. С. 18–21.
64. Шидловская В.П. Антиоксидантная активность ферментов /В.П. Шидловская, Е.А. Юрова // Молочная промышленность. 2011. № 12. С. 48–49.
65. Шидловская В.П. Антиоксиданты молока их роль в оценке его качества / В.П. Шидловская, Е.А. Юрова // Молочная промышленность. 2010. № 2. С. 24–26.
66. Koutchma T. Ultraviolet light in food technology: Principles and applications. 2nd Editio. CRC Press, 2019. 344 p.
67. Engin B., Karagul Yuceer Y. Effects of ultraviolet light and ultrasound on microbial quality and aroma-active components of milk // J. Sci. Food Agric. John Wiley & Sons, Ltd, 2012. Vol. 92, № 6. Pp. 1245–1252.
68. Hu G. et al. Comparison of microbiological loads and physicochemical properties of raw milk treated with single-/multiple-cycle high hydrostatic pressure and ultraviolet-C light // High Press. Res. Taylor & Francis, 2015. Vol. 35, № 3. Pp. 330–338.
69. Pattison D.I., Rahmanto A.S., Davies M.J. Photo-oxidation of proteins // Photochem. Photobiol. Sci. Royal Society of Chemistry, 2011. Vol. 11, № 1. Pp. 38–53.
70. Schmid M. et al. UV radiation induced cross-linking of whey protein isolate-

based films // Int. J. Polym. Sci. Hindawi Limited, 2017. Vol. 2017. P. 6.

71. Kuan Y.H., Bhat R., Karim A.A. Emulsifying and Foaming Properties of Ultraviolet-Irradiated Egg White Protein and Sodium Caseinate // J. Agric. Food Chem. American Chemical Society, 2011. Vol. 59, № 8. Pp. 4111–4118.
72. Scheidegger D. et al. Protein oxidative changes in whole and skim milk after ultraviolet or fluorescent light exposure // J. Dairy Sci. Elsevier, 2010. Vol. 93, № 11. Pp. 5101–5109.
73. Siddique A.B. et al. Influence of pulsed light treatment on the aggregation of whey protein isolate // Food Res. Int. Elsevier, 2017. Vol. 99, № February. Pp. 419–425.
74. Díaz O., Candia D., Cobos Á. Effects of ultraviolet radiation on properties of films from whey protein concentrate treated before or after film formation // Food Hydrocoll. 2016. Vol. 55. Pp. 189–199.
75. Tammineedi C.V.R.K. et al. Determining the effect of UV-C, high intensity ultrasound and nonthermal atmospheric plasma treatments on reducing the allergenicity of  $\alpha$ -casein and whey proteins // LWT - Food Sci. Technol. Academic Press, 2013. Vol. 54, № 1. Pp. 35–41.
76. Hu G. et al. Structure and IgE-binding properties of  $\alpha$ -casein treated by high hydrostatic pressure, UV-C, and far-IR radiations // Food Chem. Elsevier, 2016. Vol. 204. Pp. 46–55.
77. Симоненко Е.С. Разработка кисломолочного продукта на основе кобыльего молока и ассоциации молочнокислых микроорганизмов / Е.С. Симоненко, А.В. Бегунова // Вопросы питания. 2021. Том. 90, № 5. С. 115–125.
78. Шувариков А.С. Качественные показатели коровьего, козьего и верблюжьего молока с учетом аллергенности / А.С. Шувариков, О.Н. Пастух, Е.А. Юрова // Фермер. Черноземье. 2018. № 9 (18). С. 20–25.
79. Харитонов В.Д. Низкоаллергенные молочные продукты. Санкт-Петербург: Издательство Профессия, 2019. 108 с.
80. Пономарева Н.В. Концепция создания молочных продуктов со сниженной аллергенностью / Н.В. Пономарева, Е.И. Мельникова, В.Д. Харитонов, Е.В. Богданова // Экономика. Инновации. Управление качеством. 2013. Том 4. № 5. С. 104–105.
81. Харитонов В.Д. К вопросу о перспективных направлениях борьбы с

- аллергией / В.Д. Харитонов, В.Г. Будрик, Е.Ю. Агаркова, С.Г. Ботина, К.А. Березкина, А.Г. Кручинин, А.Н. Пономарев, Е.И. Мельникова // Техника и технология пищевых производств. 2012. Том 4. № 27. С. 3–6.
82. Головач Т.Н. Аллергенность белков молока и пути ее снижения / Т.Н. Головач, В.П. Курченко // Труды БГУ. 2010. № 5. № 1. С. 9–55.
83. Kobelkova I. V. Glycation end products and technological aspects of reducing immunogenicity of specialized food products for nutrition of athletes // Food Syst. 2022. Vol. 4, № 4. Pp. 278–285.
84. Huppertz T. Novel Processing Technologies: Effects on Whey Protein Structure and Functionality // Whey Proteins: From Milk to Medicine. Academic Press, 2019. Pp. 281–334.
85. Cho Y.S., Song K. Bin, Yamda K. Effect of ultraviolet irradiation on molecular properties and immunoglobulin production-regulating activity of  $\beta$ -lactoglobulin // Food Sci. Biotechnol. 2010. Vol. 19, № 3. Pp. 595–602.
86. Рязанцева К.А., Шерстнева Н.Е., Жижин Н.А. Улучшение структурных свойств кисломолочного продукта внесением модифицированных сывороточных белков // Хранение и переработка сельхозсырья. 2022, № 2. С. 24-30.
87. de Castro R.J.S. et al. Whey protein as a key component in food systems: Physicochemical properties, production technologies and applications // Food Struct. Elsevier, 2017. Vol. 14. Pp. 17–29.
88. Schmid M. et al. Effect of UV-Radiation on the Packaging-Related Properties of Whey Protein Isolate Based Films and Coatings // Packag. Technol. Sci. John Wiley & Sons, Ltd, 2015. Vol. 28, № 10. Pp. 883–899.
89. Kumar A. et al. Impact of UV-C irradiation on solubility of Osborne protein fractions in wheat flour // Food Hydrocoll. Elsevier, 2021. Vol. 110. P. 105845.
90. Nicolai T., Britten M., Schmitt C.  $\beta$ -Lactoglobulin and WPI aggregates: Formation, structure and applications // Food Hydrocoll. Elsevier, 2011. Vol. 25, № 8. Pp. 1945–1962.
91. Ustunol Z., Mert B. Water solubility, mechanical, barrier, and thermal properties of cross-linked whey protein isolate-based films // J. Food Sci. Institute of Food Technologists, 2004. Vol. 69, № 3. Pp. FEP129–FEP133.

## ***Глава 3. ОСОБЕННОСТИ ВЛИЯНИЯ УФ-ОБЛУЧЕНИЯ НА ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И УПАКОВКУ***

### ***3.1. Технологии и приемы обеззараживания упаковочных материалов и упаковки, в том числе с использованием УФ-облучения***

Микроорганизмы, способные вызывать порчу молочных продуктов, могут находиться не только в самом продукте, но и на поверхности упаковочного материала, причем даже изначально стерильная потребительская тара в результате перепадов температур, возможного образования конденсата в процессе транспортирования, хранения, использования и других влияющих факторов может подвергаться повторному обсеменению [1–3].

Рассмотрение современного состояния процесса асептического консервирования в прогрессивной упаковке представляется целесообразно осуществить по следующим разделам:

- ✓ термическая обработка пищевого продукта;
- ✓ стерилизация упаковочных материалов или готовой упаковки;
- ✓ современные системы асептического консервирования.

Самый современный способ упаковки пищевых продуктов – асептический. Он используется в оборудовании для производства молока и молочных продуктов длительного хранения [2,4,5].

Асептический способ упаковки продуктов был открыт американским Институтом пищевых технологий в Чикаго и до сих пор считается самым значительным достижением в сфере технологий пищевых продуктов за последние 50 лет [6].

Наиболее широкое распространение при асептическом способе упаковывания находит упаковка типа «Тетра-Брик Асептик». В других, не менее известных упаковочных системах, таких как «Пюр-Пак», «Ультра-Пак»,

«Брик-Пак» и «Тетра-Пак» используются, как правило, другие виды обеззараживающих воздействий.

К системе асептической упаковки жидких пищевых продуктов относится «Комбиблок» (ПКЛ, Германия), специфическим преимуществом которой является наличие в верхней части упаковки незаполненного объема, который можно варьировать от 5 до 70 мл, для взбалтывания (если необходимо) содержимого упаковки перед употреблением. Наряду с молочными продуктами в упаковку «Комбиблок» можно разливать вино, негазированную минеральную воду, соки и др. [7–9].

Асептическое упаковывание позволяет сохранить органолептические и вкусовые характеристики пищевого продукта значительно дольше, чем при упаковывании в обычных условиях. Проводимая перед расфасовкой продукта его термическая обработка помогает избавиться от вредных микроорганизмов, влияющих на сохранность содержимого упаковки [10].

Асептическая технология упаковывания в условиях рыночной экономики представляется прогрессивной и подходящей для многих продуктов (главным образом жидких), так как позволяет комплексно решать логистическую задачу производства, хранения, транспортирования и реализации молочной продукции, безалкогольных напитков, легких вин и др. жидких продуктов [9].

При подборе условий асептической упаковки слабокислых (рН 3,5–4,6) и не кислых (рН > 4,6) продуктов, к которым относятся: молоко и молочные продукты, многие супы, растительные (горох, бобы), мясные и другие продукты, следует уделять большее внимание, т. к. в них могут развиваться, в том числе дрожжи, плесени, бактериальная флора, представляющие серьезную опасность для человека. В этом случае схема асептического розлива предусматривает эффективную термическую обработку продукта при температуре до 150 °С и затем обработку упаковки, например, растворами перекиси водорода [10,11].



Для более подробного рассмотрения многообразные промышленные системы асептического консервирования по типу применяемой упаковки целесообразно разделить на три группы [10–13]:

- ✓ полужесткая упаковка из комбинированных материалов на основе картона (или бумаги) в сочетании с алюминиевой фольгой и полимерами (наиболее распространенная вместимость упаковки 0,2–2,0 литра);
- ✓ полужесткая полимерная упаковка (вместимость от баночек 0,02 до бутылей 4 литра);
- ✓ упаковка пакет в ящике «Bag-in-box», представляющая собой ящик или коробку из жесткого материала (картон, древесина) с пакетом или мешком-вкладышем из одно- или многослойного полимерного материала (вместимость упаковки от 1 до 300 л).

Наиболее перспективным и рациональным приемом обеззараживания упаковочных полимерных материалов является их асептическая обработка непосредственно перед розливом либо фасованием молочной продукции. В мировой и отечественной практике наиболее распространенными методами обработки поверхностей материалов является их обеззараживание реагентными, т. е. с применением химических веществ, или безреагентными способами, либо их комбинацией.

В настоящее время имеется большой выбор материалов и упаковок разнообразной формы для асептического розлива и фасования, обладающих высоким уровнем барьерных свойств. Используют банки из белой жести и алюминия, стеклянные и пластмассовые бутылки, различные пакеты, упаковки из комбинированных материалов [6,12].

Принцип работы асептического розлива можно рассмотреть на примере розлива стерилизованного молока. Предварительно подготовленное молоко после гомогенизации быстро нагревается при повышенном давлении в трубчатых теплообменниках до температуры 140 °С, при этом содержащиеся в продукте бактерии уничтожаются за считанные секунды. Установлено, что скорость разрушения витаминов и белков при этом значительно ниже скорости

уничтожения микробов[12,14–16]. После нагрева продукт быстро охлаждается до температуры примерно 25 °С. Затем продукт фасуется в предварительно подготовленную тару, а его низкая температура позволяет произвести гарантированную запайку шва упаковки.

Асептическую обработку упаковочных материалов можно осуществлять как химическими, так и физическими средствами, представленными в табл. 3.1 [17–20].

Таблица 3.1. Методы обеззараживания упаковки

Метод	Описание	Преимущества	Недостатки	Применение
Термическая стерилизация	Нагревание насыщенным паром, горячим воздухом, смесью пара и горячего воздуха, экструзивным теплом	На упаковочном материале не остается следов химических реагентов, абсолютно безвреден для окружающего персонала	Не может применяться для пластмасс, менее стойких к формованию	Пар/воздух: стаканчики из полипропилена, питательные клапаны для двойной упаковки, бутылки
Химическая стерилизация (перекись водорода)	Обработка перекисью водорода путем: погружения в ванну, ополаскивания, распыления	Могут быть стерилизованы пластмассы, менее стойкие к термическому формованию	Могут оставаться следы (осадок) на упаковочном материале	Бутылки, стаканчики (полиэтилен (PE) / полипропилен (PP)), фольга, пакетная фольга, картонная тара
Механическая стерилизация	Продувание стерильным воздухом; очистка (щеткой); ультразвуковая ванна; промывание сильными струями жидкости	Низкие затраты на оборудование	Может применяться лишь как вспомогательное средство при химической или термической стерилизации	Бутылки, крупные банки, фольга для стаканчиков, фольга для пакетов
Облучение	Облучение: Инфракрасные (ИК) – лучи; Ультрафиолетовые (УФ) – лучи; ионизирующие и гамма лучи	Экономическая целесообразность при реализации	Эффективно лишь в сочетании с химической стерилизацией; много негативных параметров	Двойная упаковка, упаковочный материал для медицинских целей; УФ-излучение: стаканчики, упаковка из комбинированных материалов
Комбинированная стерилизация	Ультразвуковая ванна плюс УФ-лучи; перекись водорода плюс УФ-лучи	Особенно надежная стерилизация	Недостатков практически нет	Фольга для стаканчиков

К первой группе относятся растворы перекиси водорода, этиленоксид, надуксусная кислота и др.; ко второй – насыщенный и перегретый пар, горячий воздух, их смеси, радиационная обработка. Выбор этих способов, а часто их комбинаций, зависит от многих факторов: технологических, экономических, организационных. Важен и тип микроорганизмов, и задача обработки (добиться стерильности материала или ограниченного снижения обсемененности для некоторого продления сроков хранения продукта в конкретных условиях) [17,19,20].

Как за рубежом, так и в нашей стране проводятся все более интенсивные исследования по использованию электрофизических методов обеззараживания [17,21–24], воздействию ионизирующего (в том числе рентгеновского и гамма) облучения [25–27] и потока электронов для обработки сырья, готовых пищевых продуктов и упаковочных материалов, имеющие целью установление оптимальных параметров максимального освобождения продуктов от микробного обсеменения, повышения сроков их хранения, снижения токсичности и улучшения качественных показателей [28,29]. Считается, что при правильном подборе экспозиции и дозы облучения биологически активные вещества (белки, жиры, углеводы, витамины и др.) не подвергаются или подвергаются в незначительной степени отрицательным изменениям. Эти изменения можно выявить с помощью различных физических, химических, биологических, иммунологических и других методов анализа.

Интерес к методам обеззараживания объектов с использованием УФ-излучения возрастает. Это связано с тем, что многочисленные исследования, проводимые в течение последних 30 лет, выявили существенные негативные последствия для организма человека и окружающей среды систем обеззараживания с использованием химических реагентов. Например, в практике дезинфекции питьевой воды при хлорировании образуются побочные высокотоксичные хлорорганические соединения, появляются новые хлоррезистентные штаммы патогенных микроорганизмов и др. Также показано, что аналогичные негативные эффекты присущи и другим реагентным

технологиям обеззараживания, ранее считавшимися относительно безопасными (например, озонирование) [28,30].

Методы обеззараживания УФ-излучением рассматриваются как одна из наиболее перспективных альтернатив существующим реагентным технологиям, в наиболее полной мере удовлетворяющая современным медико-биологическим и эколого-гигиеническим требованиям.

Обеззараживание УФ-излучением имеет ряд преимуществ по сравнению с альтернативными методами обработки [31].

Обеззараживание внутренней поверхности упаковки может осуществляться с использованием коротковолнового УФ-излучения высокой интенсивности или высокоинтенсивного импульсного УФ-излучения сплошного спектра [9,32,33].

На эффективность обеззараживания сильно влияют неровности поверхности. Микроорганизмы, находящиеся в «порах» поверхности, скорее всего, уцелеют под воздействием отраженного от стенок пор излучения. Поэтому обеззараживание может быть действенным только в том случае, если облучается вся поверхность целиком [3].

В работе [34] приведены результаты исследований изучения влияния импульсного УФ-излучения в сочетании с инфракрасным (ИК) излучением, генерируемым лампой ИСП–5000 в следующем режиме: мощность в импульсе излучения 5 кВт, длина волны в УФ-диапазоне 200–300 нм, энергия УФ-излучения в импульсе 2,6 Дж, энергия в инфракрасной области 60 Дж/импульс.

Диапазон длин волн в ИК диапазоне 600–1500 нм. Разогрев объектов в зоне облучения происходил до 30°С, время экспозиции варьировалось от 7 до 120 с для поверхности со слоем *St. aureus*. Положительных результатов удалось достигнуть, начиная с экспозиции облучения в 40 с и заканчивая двухминутной обработкой поверхности со слоем *St. Aureus*.

Стерилизация упаковки УФ-излучением осуществляется с эффективностью не менее 99,97 %, что сравнимо с эффектом обеззараживания широко применяемой в данных целях перекиси водорода. Иногда для

абсолютной стерилизации упаковки дополнительно используют обработку перекисью водорода [32,35].

В настоящее время получили наибольшее распространение комбинированные методы обеззараживания упаковки. Наиболее распространенные из них представлены в табл. 3.2. С использованием такой схемы обеззараживания можно значительно увеличить эффективность обеззараживания [6,11,36].

Таблица 3.2. Комбинированные методы асептической упаковки [7,10]

Упаковочное средство	Метод стерилизации	Разливаемые продукты	Изготовитель
FFS: формовка, наполнение, заделывание	Ультразвуковая ванна плюс УФ-лучи	Молоко, молочные напитки и смеси, сливки к кофе	FFS: Bosch, Hassia, Vespako
Стаканчики	Погружение в ванну с H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Йогурт, пудинг, десерты	FS: Ampack-Amman, Hamba
FS: наполнение, заделывание	Стерилизация паром	Супы, готовые блюда	
Пакеты	Погружение в ванну с H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Порционная тара, фармакология, косметика, крупная тара, пульпы, сырье для молока и мармелада	B L. Maschine Automatisch, SiG, Bosch
Двойная тара «Bag-in-Box», пакеты	γ-облучение, питательный клапан, пар, распыление H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Молоко, молочные напитки и смеси, фруктовые пульпы, сырье для мармелада, соки	Akerlund, Rausing, Coloreed, Schutz
FFS Бутылки FS	Экструзивное тепло Распыление H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Стерилизация паром	Фармакологические среды, кетчупы, соусы, соки, молоко, молочные смеси, йогурты	FFS: Rommelag  FS: Bosch, Serai, Stork, Bowater
Ведро, большие банки	Распыление H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ; промывание в H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ; стерилизация паром	Фруктовые пульпы, сырье для мармелада	Aseptomag KHS APV
«С валика» ламинированный картон	Погружение в ванну с H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ; распыление H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ; распыление H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> плюс УФ-облучение	Молоко, молочные напитки и смеси, соки, соусы, питание для животных, супы, овощные пюре	Tetra Pak, PKL, Elopak, Horaufand UPP, WALKIPAK

В мировой и отечественной практике при розливе молочной продукции все большее распространение получают процессы обеззараживания упаковки, представленные в табл. 3.3 [7,8].

Таблица 3.3. Процессы обеззараживания упаковки

Техническое наименование процесса обеззараживания	Принципиальные особенности	Примечания
clean (чистый)	В фасовочно-упаковочной технике узел фасования закрыт специальным кожухом. Розлив (фасование) молочной продукции осуществляется как в обычной атмосфере, так и в среде стерильного воздуха (реже – инертного газа)	Обеспечивает защиту от нежелательной микрофлоры воздуха цехового помещения, пыли, механических частиц. Использование эффективно на расфасовочном оборудовании различной производительности, в том числе и небольшой
super clean (суперчистый)	В фасовочно-упаковочной технике узел фасования закрыт специальным кожухом. Поверхность материала или потребительской упаковки подвергается обеззараживанию УФ-излучением. В зону фасования может подаваться стерильный воздух или инертный газ	Дополнительно к вышеперечисленным преимуществам добавляется проведение обеззараживания поверхности упаковочного материала или потребительской упаковки УФ-излучением. Использование эффективно на фасовочном оборудовании различной производительности, в том числе и небольшой
ultra clean (ультрачистый)	В фасовочно-упаковочной технике в узлах фасования помимо УФ-облучения используются химические реагенты (перекись водорода или надуксусная кислота). Как правило, в таких фасовочных автоматах используют аэрозольное распыление реагентов, а для удаления остатков вещества – ИК лампы, которые выполняют функцию высокотемпературной сушки	УФ-облучение вместе с химическими реагентами обеспечивает более высокий уровень обеззараживания поверхности упаковочной полимерной тары, чем в технологических схемах, описанных выше. Использование эффективно на расфасовочном оборудовании средней и большой производительности
aseptic (асептический)	В процессе обеззараживания используются концентрированные растворы перекиси водорода (30-32 %-ные), в том числе и нагретые	Обеспечивается высокий уровень обеззараживания поверхностей упаковки и полимерных упаковочных материалов. Использование эффективно на высокопроизводительном фасовочном оборудовании

Асептическая упаковка пищевых продуктов позволяет комплексно решать логистическую задачу производства, хранения и реализации молочной и другой пищевой продукции [17,19].

Основные необходимые стадии процесса асептического розлива/фасования:

- ✓ стерилизация упаковочного материала (если формирование упаковок осуществляется из рулона), единиц потребительской упаковки и крышек или других укупорочных материалов для нее;
- ✓ стерилизация молока или другого требуемого продукта;
- ✓ стерилизация и обеспечение стабильного стерильного состояния всех узлов фасовочного оборудования, трубопроводов, соединений, дозаторов, клапанов, воздуха, газов внутри стерильной зоны и проч.;
- ✓ стерилизация вспомогательных веществ, которые могут вступать в контакт с упаковкой, крышкой или продуктом;
- ✓ обеспечение герметичности упаковки.

В современном высокопроизводительном оборудовании наибольшее распространение получил процесс обеззараживания упаковки Ultra Clean.

Данная схема обеззараживания включает 3 основные стадии [17,19,37]. Узел впрыска перекиси водорода в концентрации 1–35 % (для равномерности распыла используют горячий чистый воздух); обработка поверхности упаковки УФ-излучением; удаление остатков перекиси водорода с поверхности упаковки путем подачи стерильного воздуха, нагретого до температуры 200–230 °С [7].

Следует отметить, что даже при использовании не полной, а частичной схемы обеззараживания наблюдается значительное увеличение сроков хранения продукта. Например, при розливе кисломолочных продуктов не применяется их стерилизация, так как необходимо сохранить в продукте живые культуры, при этом обработке подвергается только упаковочный материал, в который будет разливаться продукт.

УФ-излучение, химические реагенты и высокие температуры оказывают негативное влияние на упаковочные полимерные материалы. Молочная

продукция в такой упаковке может быть небезопасна для человека.

Под действием вышеперечисленных факторов полимерный материал может разрушаться или «стареть». «Старение» полимеров – это сложный комплекс химических и физических процессов, происходящих под влиянием окружающей среды при их переработке, эксплуатации и хранении, приводящий к необратимым или обратимым изменениям (ухудшению) свойств полимеров. Часто вместо термина «старение» употребляют термин «деструкция» (иногда «деградация») [38,39].

Процессы физического «старения» обратимы. Они не приводят к разрыву или сшиванию полимерных цепей, а приводят к ухудшению механических свойств полимерных упаковочных материалов. Процессы химического «старения» необратимы. Они приводят к разрыву химических связей, а иногда и к сшивке макромолекул, изменению химической структуры, понижению или увеличению молекулярной массы полимера [25,38,40,41].

УФ- и  $\gamma$ -излучение могут вызывать образование заряженных ионов, электронов, возбужденных молекул, радикалов и атомов водорода. В результате совокупности превращений этих частиц в полимере происходят [25,28,38]:

- ✓ деструкция макромолекул на стадии образования и разложения радикалов или ионов;
- ✓ сшивка макромолекул при рекомбинации макрорадикалов или реакции макрорадикалов с двойной связью макромолекулы;
- ✓ окисление в присутствии молекулярного кислорода;
- ✓ образование двойной связи в полимере вследствие миграции свободной валентности по цепи или диспропорционирования радикалов;
- ✓ образование водорода из возбужденных молекул по реакции  $H^*$  с C-H связью полимера.

При облучении полипропилена УФ-излучением происходит накопление свободных радикалов. По-видимому, фотохимические превращения инициируют примесные карбонильные или гидроперекисные группы –



побочные продукты полимеризации и переработки практически всех промышленных полимеров [16,33,38,40–42].

А. И. Кузаев и другие исследователи установили, что при больших дозах облучения полипропиленовых пленок преимущественно протекают процессы деструкции. Механизм процессов деструкции и сшивания полипропиленовой пленки изменяется в зависимости от дозы облучения [43].

Диапазон допустимых доз УФ-излучения, с одной стороны, должен обеспечивать эффективное обеззараживание поверхности, а с другой – не оказывать негативного воздействия на физико-механические и санитарно-гигиенические показатели упаковочных материалов.

Результаты проведенных исследований показали, что:

✓ при минимальных режимах обеззараживания наблюдается рост микроорганизмов на поверхности полипропиленовой подложки, т. е. слабое УФ-воздействие не обладает бактерицидным эффектом, а наоборот является инициатором роста;

✓ уровень обеззараживания 99,9999 % достигается при длительном времени воздействия (25–30 мин) УФ-излучения на обсемененную поверхность полимерной подложки [44].

В связи с этим несомненный интерес представляет исследование влияния на полимерные упаковочные объекты импульсных УФ-источников облучения.

Исследования проводили на специально сконструированном лабораторном стенде, схема которого приведена на рис. 3.1.

В качестве источника излучения использована бактерицидная ртутная разрядная лампа низкого давления производства фирмы Philips TUV-15W, дающая коротковолновое ультрафиолетовое излучение с максимумом интенсивности на длине волны 253,7 нм, обладающее бактерицидным действием.

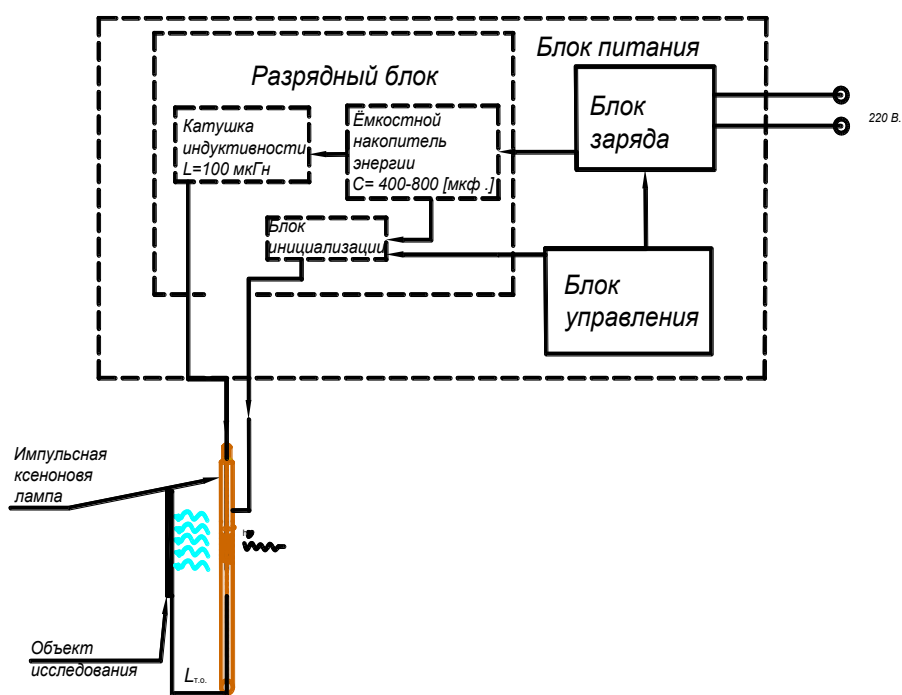


Рисунок 3.1 – Принципиальная схема экспериментального стенда

Длины волн, генерируемые высокотемпературной ксеноновой плазмой, непрерывно перекрывают весь диапазон исследуемого спектра длин волн 180–5000 нм с высокой интенсивностью излучения.

С использованием экспериментального стенда облучению подвергали пленочные, листовые материалы и стаканчики.

В некоторых видах фасовочной техники бактерицидную УФ-лампу располагают над упаковочным объектом, например, стаканчиком. Наши исследования показали, что при таком расположении лампы более интенсивному воздействию подвергается торцевая площадка, предназначенная для герметичного приваривания крышки. В области доньшка стаканчика, где может находиться нежелательная микрофлора, требуемого уровня

бактерицидного эффекта (особенно при высокой производительности оборудования) не обнаружено.

Нами предложен принципиально другой способ ориентации лампы, основанный на предпосылке, что условие равномерного облучения внутренней поверхности полимерной тары цилиндрической формы обеспечивает цилиндрический источник света, расположенный по его оси. Наиболее близкой к этим условиям облучения и технически просто реализуемой является схема, в которой используется спиральная или U-образная импульсная лампа (рис. 3.2). Стенки колбы лампы должны быть оптимально приближены к боковым поверхностям и доньшку стаканчика для выравнивания светового потока.

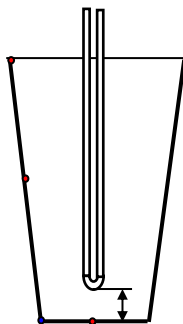


Рисунок 3.2 – Ориентация импульсной УФ-лампы в полимерном стаканчике

На рис. 3.3 схематично представлено влияние УФ (любого типа) на облучаемые полимерные материалы. С одной стороны, оно подтвержденно снижает контаминацию их поверхности, с другой стороны, может деструктивно воздействовать на их структурные элементы, что, в свою очередь, может вызвать миграцию низкомолекулярных соединений, в т. ч. мономеров в контактирующие среды. Контактующими могут являться как модельные среды, используемые для определения миграции в соответствии с действующими методами, так и пищевые, в частности, молочные продукты и воздух, если «высвобождаемые» вещества летучи.



Рисунок 3.3 – Влияние УФ на облучаемые полимерные материалы

Следует отметить, что инициирование миграционных процессов может осуществляться и без деструкции материала. Это, например, может быть связано с процессами фотоокисления, приводящими к образованию альдегидов, самым опасным из которых является формальдегид. Этот продукт окисления относится к достаточно распространенным мигрантам. Его допустимое количество миграции (ДКМ) – 0,1 мг/л, в соответствии с приложением № 1 к техническому регламенту Таможенного союза «О безопасности упаковки» (ТР ТС 005/2011).

Авторами настоящей монографии проведены комплексные исследования процессов фотодеструкции и фотоокисления при воздействии УФ на поверхности различных полимеров, входящих в состав упаковочных материалов и упаковки для молочной продукции.

Для выявления структурных изменений полимеров, входящих в состав упаковки, при воздействии импульсного УФ-облучения, использован метод ИК-спектроскопии МНПВО (многократно нарушенное полное внутреннее отражение), который позволяет регистрировать спектры тонких (порядка длины волны падающего излучения – для ИК-области это микрометры) приповерхностных слоев материала.

Подробная характеристика метода приведена в ранней публикации одного из авторов [45].

При выборе метода руководствовались тем, что синтетические полимеры обладают высокими коэффициентами экстинкции для УФ-излучения, т. е. характеристикой того, насколько сильно химическое вещество поглощает свет на заданной длине волны [45,46], а также предположением, что деструктивные процессы происходят в сравнительно тонких полиэтиленовых поверхностных слоях полимерной упаковки.

Исследования проводились на спектрометре «EQUINOX 55» фирмы BRUKER (Германия) с использованием приставки «НАTR» фирмы PIKE.

Термин «ИК-Фурье-спектроскопия» возник с появлением нового поколения приборов, в основе оптической схемы которых используются различного типа интерферометры. После получения результирующей интерферограммы исследуемого вещества ИК-спектр соединения рассчитывается вычислительной машиной с использованием преобразования Фурье [47]. Важное отличие ИК Фурье-спектрометров [48,49] от классических диспергирующих приборов, кроме их существенных конструктивных различий, – это возможность осуществить быструю регистрацию спектра во всем диапазоне (вплоть до 1,5 с для регистрации отдельного спектра), а при использовании безынерционных полупроводниковых охлаждаемых детекторов время регистрации спектра доходит до миллисекунд. В настоящий момент как в дифракционных приборах (т. е. в приборах, где в качестве диспергирующего устройства служат дифракционные решетки), так и в ИК Фурье-спектрометрах реализована автоматическая обработка спектров (выравнивание базовой линии, сглаживание спектра, математические операции со спектрами – вычитание спектров, вычисление производных, определение площадей под участками спектральных кривых, распознавание спектров в соответствии с обширными библиотеками спектров, находящимися в памяти управляющей ЭВМ). Отметим, что для получения качественной спектральной информации следует особое внимание уделить способам подготовки проб [50,51].

Метод ИК-Фурье МНПВО оказывается наиболее эффективным при исследовании плоских (но не очень жестких) пластин или пленок из полимерных материалов, подвергнутых действию таких внешних факторов, как УФ- и тепловое излучение, озонирование и т. д. Воздействие указанных внешних факторов приводит к изменениям микроструктуры полимера в тонком приповерхностном слое, составляющем для различных полимерных материалов от нескольких микрометров до долей микрометра. Степень разрушения полимерного материала целиком зависит от степени внешнего воздействия (доза облучения, диапазон температур, спектральный состав облучения, химический состав окружающей среды и прочие влияющие факторы). Любые изменения в структуре макромолекул полимеров, как правило, отражаются на спектре и несут информацию о стабильности и долговечности объекта исследования.

В ИК-спектрах реальных изучаемых полимерных объектов можно выделить полосы, относящиеся к следующим типам:

1. Полосы локальных колебаний;
2. Полосы цепочечных колебаний (полосы блочности);
3. Полосы регулярности.

Метод ИК МНПВО можно использовать для анализа изменений в приповерхностных слоях полимерных материалов в непрозрачных, сильно поглощающих объектах. Этот метод является неразрушающим методом исследования. Его использование основано на том, что на границе раздела фаз образца и оптического материала (в нашем случае селенида цинка) возникает «затухающая волна» ИК-излучения, проникающая на определенную глубину в оптически менее плотную среду (образца), при этом регистрируется спектр пропускания микронных слоев образца [47,51]. Меняя угол падения ИК-излучения или меняя материал кристалла элемента МНПВО, можно последовательно получать спектры более глубоко лежащих слоев материала. Спектр пробы, полученный методом МНПВО, во многом совпадает со спектром пропускания вещества, полученным обычными методами. Различие, а

иногда и существенное, заключается как в соотношениях относительных интенсивностей полос во всем спектральном диапазоне (эффект разной глубины зондирования для разных длин волн), так и в эффекте угла призмы – элемента МНПВО. Призмы МНПВО могут иметь разную геометрию и рабочие углы (как правило, это 45 и 60°).

Для того, чтобы происходило полное внутреннее отражение, угол падения  $\Theta$  должен быть больше критического угла  $\Theta_c$ , вычисляемый по формуле:

$$\Theta_c = \arcsin n_2/n_1, \quad (3.1)$$

где  $n_2$  и  $n_1$  – показатели преломления кристалла призмы МНПВО и исследуемого образца.

При полном внутреннем отражении луч может претерпевать сколь угодно большое число отражений внутри элемента из оптически более плотной среды без потери энергии. Хотя на границе раздела и происходит полное внутреннее отражение, излучение на самом деле проникает на некоторую глубину в оптически менее плотную среду. Это проникающее излучение, называемое затухающей волной, может частично поглощаться образцом при оптическом контакте с более плотной средой в той точке, где происходит отражение. В действительности, как отмечалось выше, ИК-спектр МНПВО зависит от таких параметров, как соотношение показателей преломления призмы и образца, угла падения излучения, площади образца, числа отражений, длины (и поляризации) волны излучения [49,51,52]. Интересующая нас глубина проникновения излучения  $d_p$  имеет тот же порядок величины, что и длина волны излучения. Ее можно оценить по формуле:

$$d_p = \lambda_1/2\pi(\sin^2\Theta - n_{sp}^2)^{1/2}, \quad (3.2)$$

где  $\lambda_1$  – длина волны излучения в призме.

Проникающий луч не обрывается на определенной глубине в оптически менее плотной среде, величина его электрического поля падает экспоненциально и таким образом  $d_p$  определяется как глубина, на которой поле волны убывает в  $e$  раз, по сравнению с начальным значением [47,48].

Расшифровку спектров осуществляли сопоставлением с известными данными спектрального анализа и энциклопедическими данными по структуре полиолефинов.

### ***3.2. Исследование полиэтиленовых упаковочных пленок***

Полиэтилен высокого давления (низкой плотности), обозначаемый как LDPE, относится к группе кристаллизующихся полимеров. Обычно под степенью кристалличности понимают долю групп  $-CH_2-$ , находящихся в упорядоченном состоянии, имея в виду дальний порядок в трех измерениях – вытянутые трансизомеры.

В LDPE кристаллиты образуют более крупные упорядоченные образования – сферолиты. Если размеры кристаллитов в LDPE 5–10 нм, то размеры сферолитов составляют  $10^3$ – $10^4$  нм и более. Физико-механические свойства LDPE определяются его молекулярной и надмолекулярной структурой [53], молекулярной массой и молекулярно-массовым распределением, длинно- и коротко-цепочечной разветвленностью, кристалличностью. Оптические свойства LDPE – светопропускание, светорассеяние, отражение от поверхности и показатель преломления – также определяются особенностями его молекулярной и надмолекулярной структуры [54]. Благодаря отсутствию полярных групп и тому, что более чем на 97 % молекулы LDPE состоят из метиленовых групп, он является наиболее прозрачным полимером в широком диапазоне длин волн – от УФ- и видимой области, до дальней ИК-области.

В качестве воздействующего фактора использовано УФ-излучение импульсной ксеноновой лампы. Выбранное решение обусловлено тем, что данное воздействие охватывает широкую область спектра, «захватывая» ИК и



видимую области и, как следствие, кроме поверхностной дозы облучения привносит тепловую компоненту [55].

Поверхностная доза облучения в выбранном участке спектра исследования составляла от 18 до 64 мДж/см<sup>2</sup> в УФ-диапазоне, от 540 до 1525 мДж/см<sup>2</sup> в видимом и от 47 до 57 мДж/см<sup>2</sup> в инфракрасном диапазоне. При облучении пленочных материалов источник излучения ориентировали над ними в горизонтальной плоскости. Расстояние от лампы до поверхности образца варьировалось в диапазоне 3,5–10,0 см, длительность импульса – 0,7 миллисекунды (мс).

В ИК-области спектра LDPE имеются всего три области поглощения: 2926/2853 см<sup>-1</sup> (валентные колебания связей С-Н в СН<sub>2</sub>-группах), 1473/1463 см<sup>-1</sup> (деформационные колебания ножничного типа) и 730/720 см<sup>-1</sup> (маятниковые колебания метиленовых групп как целого).

При рассмотрении зарегистрированных ИК-спектров МНПВО (рис. 3.4) ненаполненного LDPE, подвергнутого импульсному облучению, по сравнению с контролем, можно сделать вывод, что определенные изменения имеют место для двух участков спектров: в 1700–1500 см<sup>-1</sup> и 1200–800 см<sup>-1</sup>. Эти изменения связаны с появлением отдельных сформировавшихся полос поглощения, отсутствующих в спектрах исходных пленок LDPE, так и с появлением дисконтинуума (дискретной группы неразрешившихся полос).

Четко прослеживается тенденция скачкообразного роста интенсивности этих полос поглощения с увеличением плотности потока облучения при переходе от менее интенсивного к более интенсивному режиму облучения. При режиме максимальной поверхностной плотности потока излучения различие эффектов деструкции поверхностного слоя LDPE нивелируется при двух разных расстояниях лампа-образец, и сравнительно небольшие изменения отмечены для спектров образцов пленок LDPE, облученных в разных режимах, независимо от расстояний лампа-пленка.

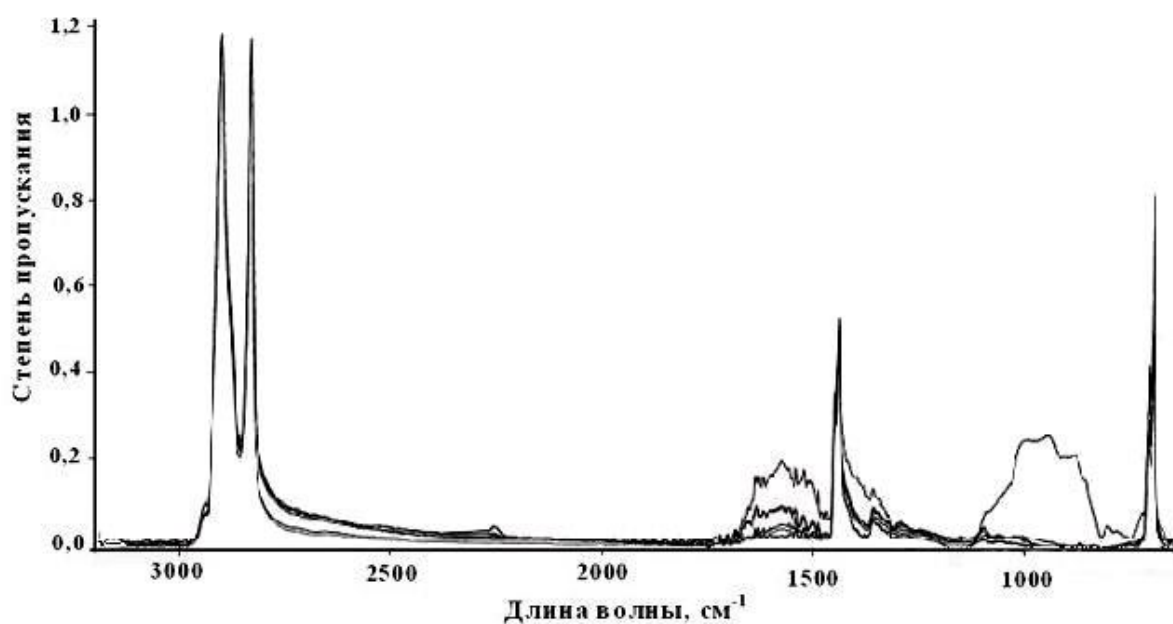
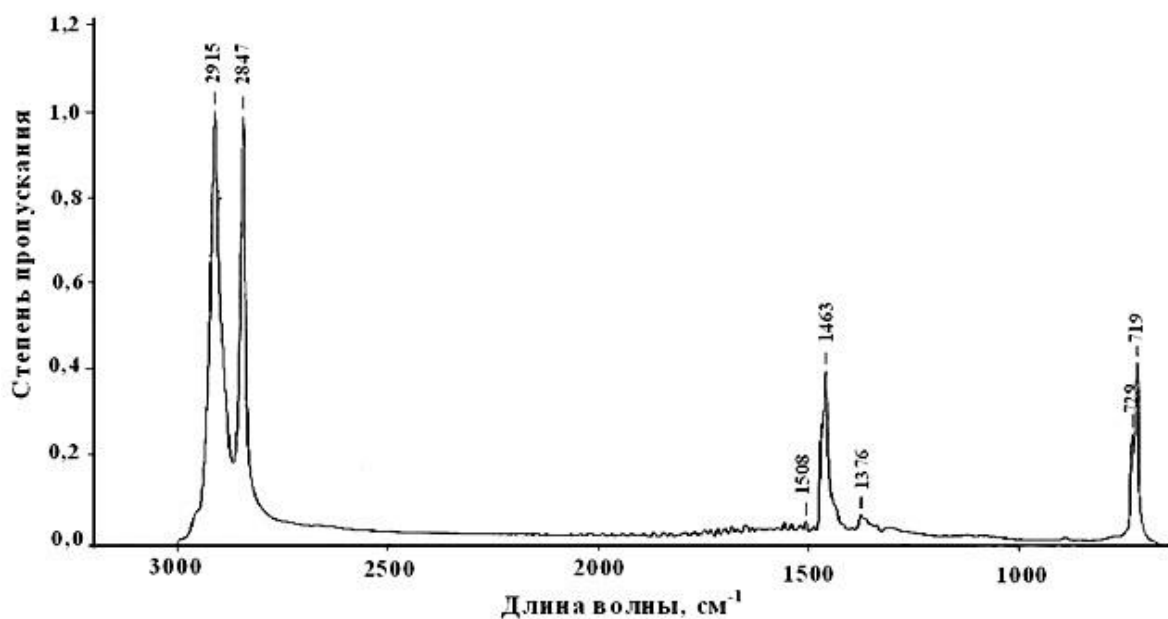


Рисунок 3.4 – Спектральная характеристика поверхности образцов полиэтиленовой пленки до и после облучения

Для пленок LDPE, облученных в режиме максимальной плотности энергии, в спектрах появляются непонятные, из-за большой интенсивности, последовательности полос поглощения в окрестностях 1000 см<sup>-1</sup>. Эта область спектра характерна как для деформационных колебаний различных олефинов,

так и для колебаний простых связей С-О. Несомненно, что наиболее важной является вся часть спектра от 1800 до 700 см<sup>-1</sup>, в которой практически все химические связи имеют характеристические полосы поглощения. ИК-спектр в этой области позволяет идентифицировать такие химические связи, как транс-виниленовые – СН=СН- (полоса поглощения 966 см<sup>-1</sup>), винильные –СН=СН<sub>2</sub> (910 см<sup>-1</sup>), винилиденовые R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>С=СН<sub>2</sub> (885 см<sup>-1</sup>) и сопряженные диеновые – СН=СН-СН=СН- связи (985 см<sup>-1</sup>) и другие. Кроме этого, в частотном диапазоне волновых чисел 1750–1500 см<sup>-1</sup> проявляются валентные колебания таких характеристичных групп, как С=С, СОН, СООН, С=О и др. С одной стороны, можно связывать появление полос в 1000 см<sup>-1</sup> диапазоне с появлением транс-виниленовых фрагментов типа –СН=СН- и концевых двойных связей типа СН=СН<sub>2</sub>, в этой же области проявляются полосы органических озонидов, кстати, об образовании двойных связей свидетельствуют полосы поглощения при 1654 см<sup>-1</sup>. Лишь очень сильное растяжение по ординате участка спектра 1800–1500 см<sup>-1</sup> позволяет установить наличие поглощения, ответственного за появление фрагментов типа СОН и СООН, т. е. выявить начало процесса фотоокислительной деструкции с образованием альдегидных и карбоксилатных группировок. Интенсивность полос в диапазоне около 1000 см<sup>-1</sup> не поддается объяснению с позиций лишь образования виниленовой ненасыщенности, в этой области (800–1200 см<sup>-1</sup>) проявляются обычно малоинтенсивные полосы поглощения, отвечающие колебаниям углеродного скелета. Резонно предположить, что образование концевых виниленовых связей свидетельствует об обрывах цепи макромолекул полиэтилена, что приводит к появлению дефектов цепи. Это может привести к колебаниям локальных дефектов и, как следствие, к значительному искажению спектра первоначально идеализированной макроцепи. Для различных олефинов выяснено, что частоты колебаний двойных связей, находящихся на конце молекулы или заключенными между другими связями, должны отличаться друг от друга [47,49,51,56], а именно: СН=СН- (1640 см<sup>-1</sup>), цис-  $\text{H}>\text{C}=\text{C}<\text{H}$  (1670 см<sup>-1</sup>), транс-  $\text{H}>\text{C}=\text{C}<\text{H}$  (1680 см<sup>-1</sup>).

Таким образом, анализ полученных нами спектров МНПВО пленок, ненаполненных LDPE, облученных импульсной ксеноновой лампой, показал, что лишь в режиме максимальной поверхностной плотности потока излучения имеет место сильная деструкция приповерхностного слоя LDPE, причем варьирование расстояний лампа-образец (в очень малых пределах 3,5–10,0 см) практически картину деградации поверхности не меняет. Четко прослеживается тенденция скачкообразного изменения микроструктуры весьма узкого слоя при достижении величины максимальной поверхностной плотности энергии излучения в  $64 \text{ мДж/см}^2$ . Вместе с тем, запись ИК-спектров пропускания-отражения этих пленок показывает практически идентичный результат со спектрами необлученных пленок LDPE, что свидетельствует о нарушении микроструктуры лишь очень узкого приповерхностного слоя даже при максимально возможном в наших условиях облучении материала.

Для упаковывания молока и кисломолочной продукции обычная полиэтиленовая пленка не применяется. Используются многослойные соэкструзионные, как правило, черно-белые. Черный слой – это полиэтилен, наполненный пищевой сажей, который является светостабилизатором. Белый слой – это полиэтилен, наполненный мелкодисперсной двуокисью титана [57].

Для слоев пленки, наполненной диоксидом титана, спектральная картина практически не отличается от контроля.

Спектр облученной импульсным УФ-излучением LDPE-пленки, приведен на рис. 3.5.

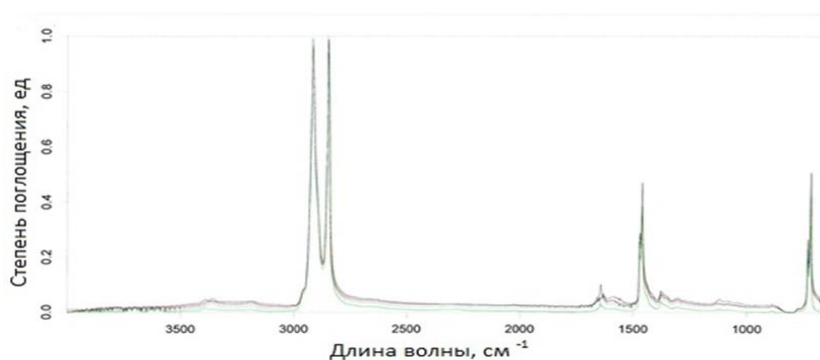


Рисунок 3.5 – Спектр ИК МНПВО пленки полиэтиленовой, наполненной сажей, облученной импульсным УФ-излучением

Анализ полученных спектров показал, что даже при максимальных режимах облучения спектр не претерпел таких изменений, которые были отмечены при облучении ненаполненной пленки даже при минимальном расстоянии от источника излучения до образца. Это объясняется наличием в составе многослойного материала сажи, которая является светостабилизатором. Можно констатировать, что, обладая такими свойствами, пленка с данным наполнителем защищает упакованное молоко от фотоокисления. Спектры для данной пленки показали плавный характер накопления изменений в микроструктуре тонкого поверхностного слоя по мере увеличения потока облучения.

Полиэтилен широко используется не только как самостоятельный пленочный или многослойный материал, но и в составе комбинированных упаковочных материалов, где выполняет ряд функций, в том числе и обеспечение гигиенической безопасности. Поскольку, как отмечалось выше, ультрафиолет используется в современных системах обеззараживания упаковки, были исследованы тонкие слои LDPE в составе комбинированных материалов. Результаты представлены на рис. 3.6.

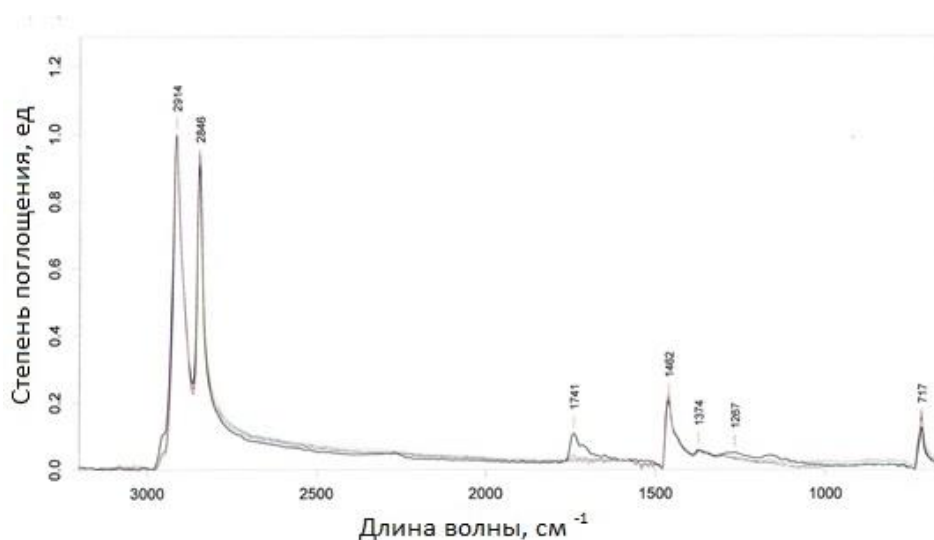


Рисунок 3.6 – Спектр ИК МНПВО полиэтиленового слоя в составе комбинированного упаковочного материала, облученного импульсным УФ-излучением

Полученный спектр полиэтиленового слоя в составе комбинированного материала (рис. 3.6) показывает появление полосы  $1741\text{ см}^{-1}$ , которая отсутствует в спектре контрольного образца. Как уже отмечалось выше, при анализе спектра облученной LDPE пленки эта полоса находится в диапазоне  $1800\text{--}1500\text{ см}^{-1}$  и свидетельствует о наличии поглощения, ответственного за появление фрагментов типа СОН и СООН, т. е. о выявлении начала процесса фотоокислительной деструкции с образованием альдегидных и карбоксилатных группировок.

Проведенные спектральные исследования показывают, что под влиянием импульсного УФ-облучения [2] при выбранных режимах облучения в LDPE пленке происходят параллельные процессы обрыва цепей и, предположительно, сшивания, причем процесс обрыва цепи понижает концентрацию свободных радикалов, образующихся в процессе фотовоздействия. Продукты окисления полиэтилена обнаружены только при максимальном режиме облучения и в весьма незначительном количестве. Это можно объяснить кратковременностью воздействия. Запись ИК-спектров пропускания-отражения этих пленок показывает практически идентичный результат со спектрами необлученных пленок, что свидетельствует о нарушении микроструктуры лишь очень тонкого поверхностного слоя.

В пленке полиэтиленовой, наполненной сажей, не происходит существенной деформации химических связей макромолекул и деградиационных процессов. Это можно объяснить тем, что сажа является светостабилизатором и экранирует воздействие облучения; в комбинированном материале слой полиэтилена претерпевает незначительные структурные изменения, которые свидетельствуют о начале процесса фотоокислительной деструкции.

Сравнение изменения структуры в трех разных упаковочных объектах, содержащих слой полиэтилена, показывает целесообразность и необходимость использования для упаковки пищевой продукции комбинированных и

многослойных материалов, в которых даже при экстремальном УФ-облучении практически отсутствуют процессы фотодеструкции, что подтверждено спектральными исследованиями.

### ***3.3. Исследование полипропиленовых материалов***

Если простейший полиолефин – полиэтилен – имеет в качестве повторяющегося химического звена метиленовые группы, то, замещая атом водорода на метильный радикал, можно получить следующий замещенный этилен – полипропилен (PP) [43,53,58].

В последние годы при исследовании структуры полипропилена и, в особенности, соотношения различных структур, также начинают применять метод ИК-спектроскопии. Особенность применения спектрального метода основана на изменении спектра PP при нагревании полимера. Эти изменения связаны с изменением степени кристалличности полимера. Полосы поглощения, интенсивность которых с повышением температуры уменьшается до минимума, можно рассматривать как полосы кристалличности, а полосы поглощения, интенсивность которых с повышением температуры увеличивается, отнести к аморфной части полимера. Спектральная характеристика полипропиленовых пластиков при воздействии на них импульсным УФ-излучением представлена на рис. 3.7. В ИК-спектре PP имеются полосы, нечувствительные к изменениям температуры. По данным работ [43,53,58,59] для кристаллического изотактического полипропилена характерны полосы 810, 839 и 992 см<sup>-1</sup>, а для аморфной части – 790 см<sup>-1</sup>.

В работе [10] изменение степени кристалличности полипропилена оценивается по соотношению экстинкций полос поглощения E<sub>1000</sub>:E<sub>976</sub>, одновременно с этим использовалось для этого соотношение E<sub>1176</sub>:E<sub>1153</sub>. В другой работе [25] степень кристалличности оценивалась по соотношению экстинкции полос E<sub>846</sub>:E<sub>1171</sub>. Для определения степени кристалличности PP (изотактического полипропилена) можно оценивать интегральный

коэффициент поглощения полосы  $999\text{ см}^{-1}$ , характерной для кристаллической фазы РР при параллельном контроле полосы при  $974\text{ см}^{-1}$ , подчиняющейся закону Ламберта–Бера [40,43,53].

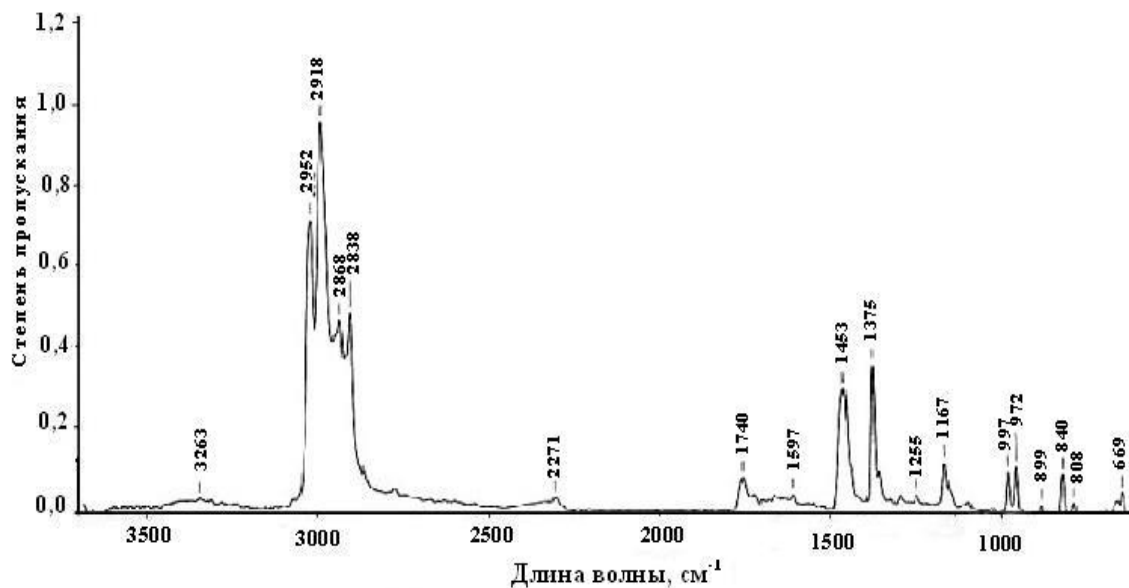
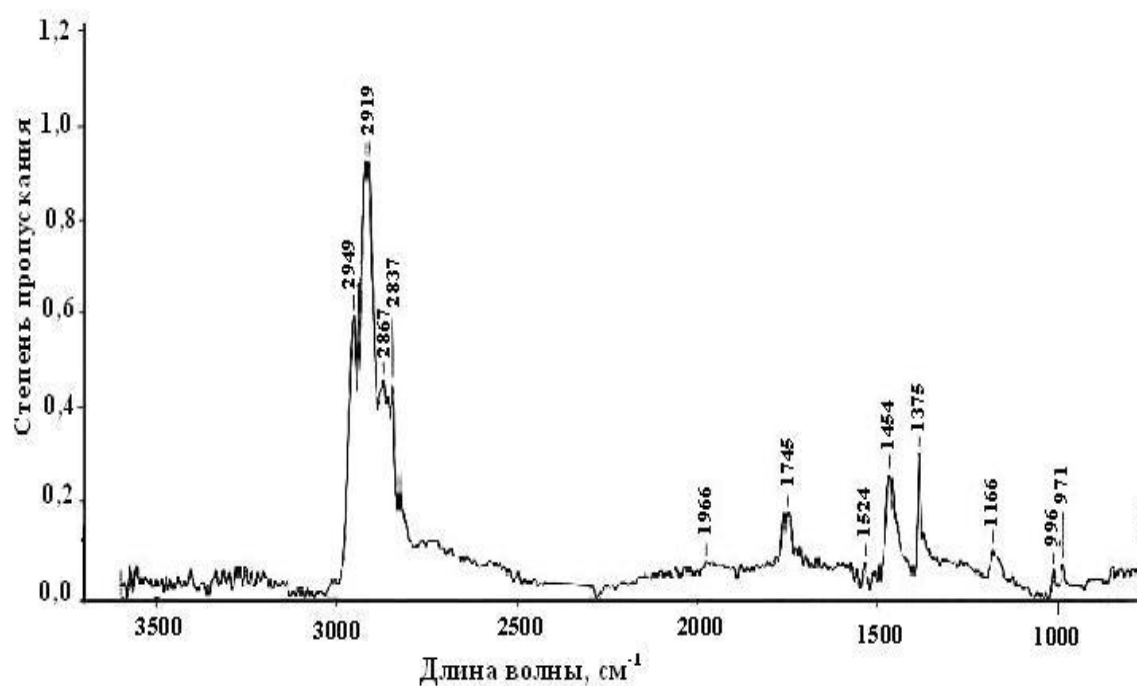


Рисунок 3.7 – Спектральная характеристика поверхности образцов полипропиленовой ленты до и после облучения

ИК-спектр полипропилена значительно сложнее спектра полиэтилена (из-за набора в структуре разного типа углеводородных радикалов).



Таким образом, из многообразия частот в спектре РР (рис. 3.8) целесообразно выбрать следующие полосы:  $998\text{ см}^{-1}$  – эта полоса возникает при встраивании спиральных сегментов цепи  $[-\text{C}_3\text{H}_6-]_n$  ( $n > 10$ ) в кристаллическую решетку, полоса  $840\text{ см}^{-1}$  характерна также для спектров кристаллического РР и определяет количество цепей, состоящих из чередующихся транс-гош-конформеров  $(\text{T-G})_n$   $n > 10$ , полоса  $973\text{ см}^{-1}$  проявляется в спектрах жидкого изотактического РР и характеризует содержание конформеров  $(\text{T-G})_n$   $n > 4$  в аморфных областях высокомолекулярного кристаллизующегося полимера. Свернутая конформация идентифицируется по полосе  $1155\text{ см}^{-1}$ . Возникновение смешанной конформации отражает увеличение степени напряженности макромолекулярных звеньев, которые могут локализоваться как в кристаллических, так и аморфных областях [46,47,52].

### ***3.4. Исследование полистирольных материалов***

Макромолекулы полистирола (PS) имеют преимущественно линейное строение [60]. Звенья макромолекул соединяются между собой по типу «голова к хвосту». Фенольные группы расположены беспорядочно относительно основной цепи. Хаотичное расположение фенильных групп в макромолекуле препятствует возникновению кристаллических участков. Полимер сохраняется в твердом состоянии до  $80\text{ }^\circ\text{C}$ , выше этой температуры полимер постепенно переходит в вязкотекучее состояние, т. е. начинается стадия его предплавления.

Полимерная цепочка в PS сравнительно жесткая, вследствие взаимодействия между соседними фенильными группами, имеются данные, свидетельствующие об отсутствии регулярности вдоль углеродного скелета. Со спектроскопической точки зрения это значит, что не существует специфического взаимодействия между мономерными единицами в цепи. Можно также утверждать, что если это взаимодействие и существует, то оно усредняется в результате беспорядочной ориентации различных групп и не оказывает влияния на спектр. Следовательно, в хорошем приближении

нормальные колебания фенильных групп и групп  $\text{CH}$  и  $\text{CH}_2$  можно рассматривать отдельно и интерпретировать спектр полистирола как наложение спектров указанных групп.

Из рис. 3.8 и 3.9 видно, что из рассмотренных ИК-спектр PS наиболее сложен [47,50,51].

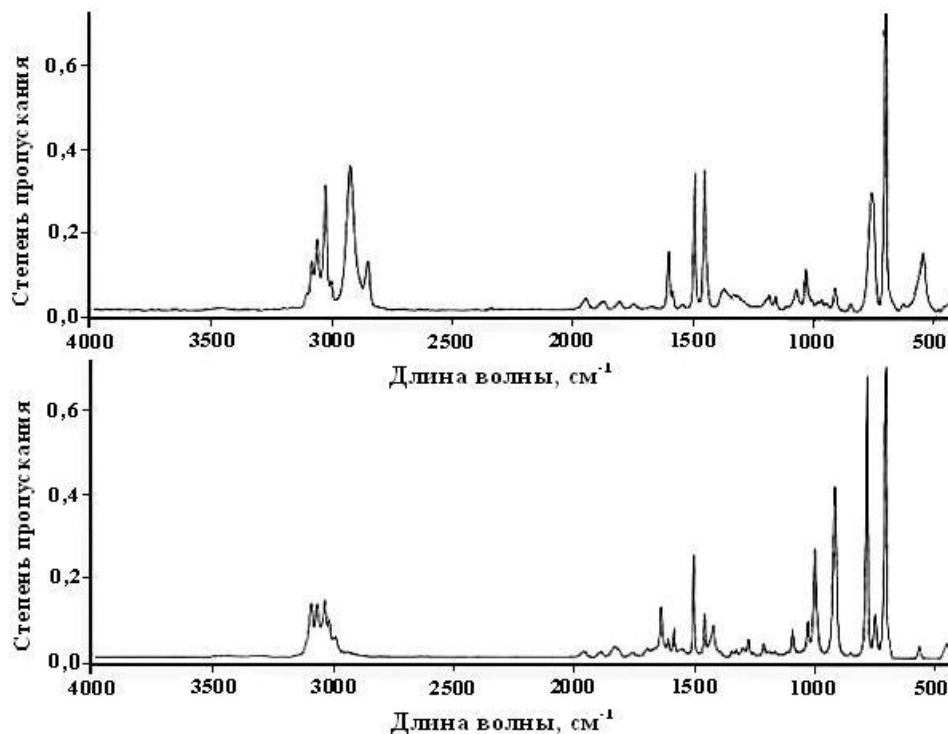


Рисунок 3.8 – Спектральная характеристика поверхности стирола и PS, не подверженного воздействию УФ-излучения

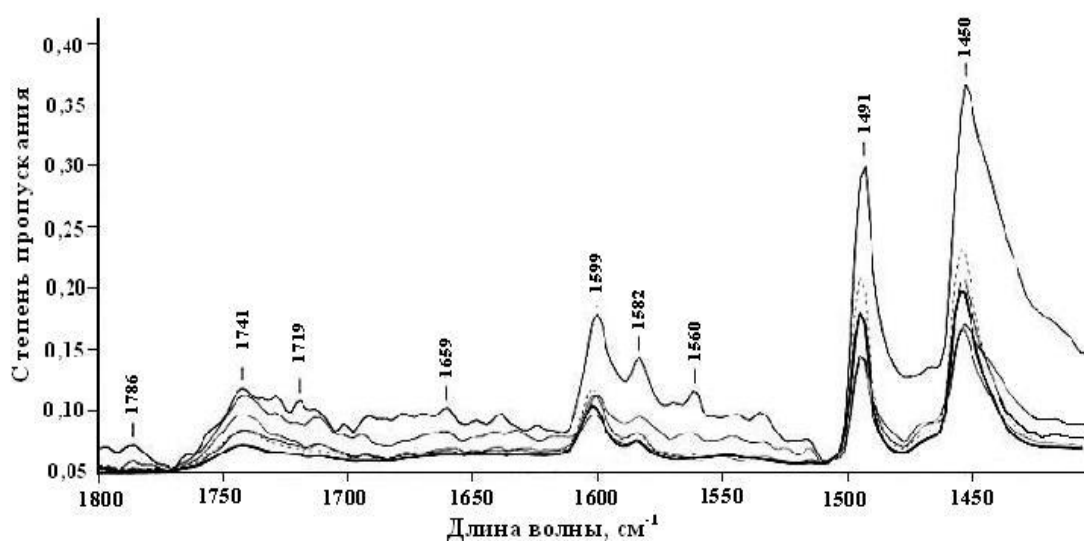


Рисунок 3.9 – Спектральная характеристика поверхности PS стаканчиков при воздействии УФ-излучения

Общая интерпретация спектра и в особенности «скелетных» колебаний полностью согласуется с аморфным состоянием полимера и, следовательно, с отсутствием заметной регулярности при перемещении вдоль цепи.

PS получают в промышленности полимеризацией стирола. Есть опасность, что под влиянием внешних воздействий будет происходить его частичная деполимеризация с переходом стирола в модельные среды. На практике ИК-спектры PS и стирола значительно различаются. Однако присутствие стирола в PS исчисляется в столь малых количествах, что его обнаружение методами колебательной спектроскопии практически невозможно [47,49–52].

На отдельных участках спектра PS видно, что даже в области валентных колебаний происходит некое смещение положений полос для УФ-облученного материала как для метиленовых групп, так и полос колебаний связей СН при ароматическом кольце, которые теряют свою интенсивность (как бы размываются), это наиболее ощутимо для облученного материала с минимальным расстоянием до лампы. В области  $1600\text{--}1800\text{ см}^{-1}$  имеет место увеличение и пиковой, и интегральной интенсивности полосы при  $1741\text{ см}^{-1}$ , соответствующей окисленной фазе PS.

Анализ полученных спектров показывает, что при облучении PS стаканчиков даже при малой экспозиции УФ-воздействия, происходит деградация поверхностной структуры полимера, в результате можно сделать вывод о том, что УФ-обработка этого материала приводит к значительной фото (термо)-окислительной деструкции [42,61].

Анализ совокупности спектральных исследований полимеров, входящих в состав упаковки молока и молочной продукции, показал, что все выбранные объекты – полиолефины (полиэтилен, полипропилен) и полистирол – в той или иной степени претерпевают изменения структуры. Наиболее серьезные изменения отмечены в PS образцах, обладающих преимущественно аморфной структурой. Из этого следует, что кристаллическая решетка исследуемых полимеров менее чувствительна к ультрафиолету.

Откликом при оценке деструкции полимерных упаковочных материалов при воздействии на них УФ могут являться их физико-механические показатели.

Испытания листовых материалов и поверхностей стаканчиков проводили на разрывной машине «INSTRON 1122». Скорость раздвижения зажимов разрывной машины составляла 100 мм/мин, скорость движения ленты 50 мм/мин. Испытания наполненных пленочных материалов проводили на универсальной испытательной машине Shimadzu EZ-LX (с максимальной мощностью установленного детектора силы 2 кН, длиной хода траверсы 920 мм) с использованием профессионального программного обеспечения «TRAPEZIUM X».

Для увеличения массива экспериментальных данных проводили испытания с увеличенной повторностью испытаний (20 повторных испытаний каждого образца в продольном и поперечном направлениях). За результат испытаний принимали среднее арифметическое значение, округленное до двух значащих цифр.

Значительный объем физико-механических исследований представлен в диссертационной работе Д.М. Мяленко [55]. Зависимости прочности при разрыве исследуемых образцов от относительного удлинения при разрыве PP- и PS-стаканчиков и ленты при различных режимах УФ-облучения приведены на рис. 3.10–3.13.

При анализе графиков (рис. 3.10–3.13) можно сделать предположение, что импульсное УФ-излучение оказывает незначительное воздействие на физико-механические характеристики полипропиленовых образцов.

На рис. 3.10–3.11 видно, что при облучении материала поверхностной дозой в 42 мДж/см<sup>2</sup> наблюдается уменьшение показателя относительного удлинения при разрыве, а при режиме 25 мДж/см<sup>2</sup> наблюдается заметное улучшение относительного удлинения при разрыве по сравнению с контрольным образцом.

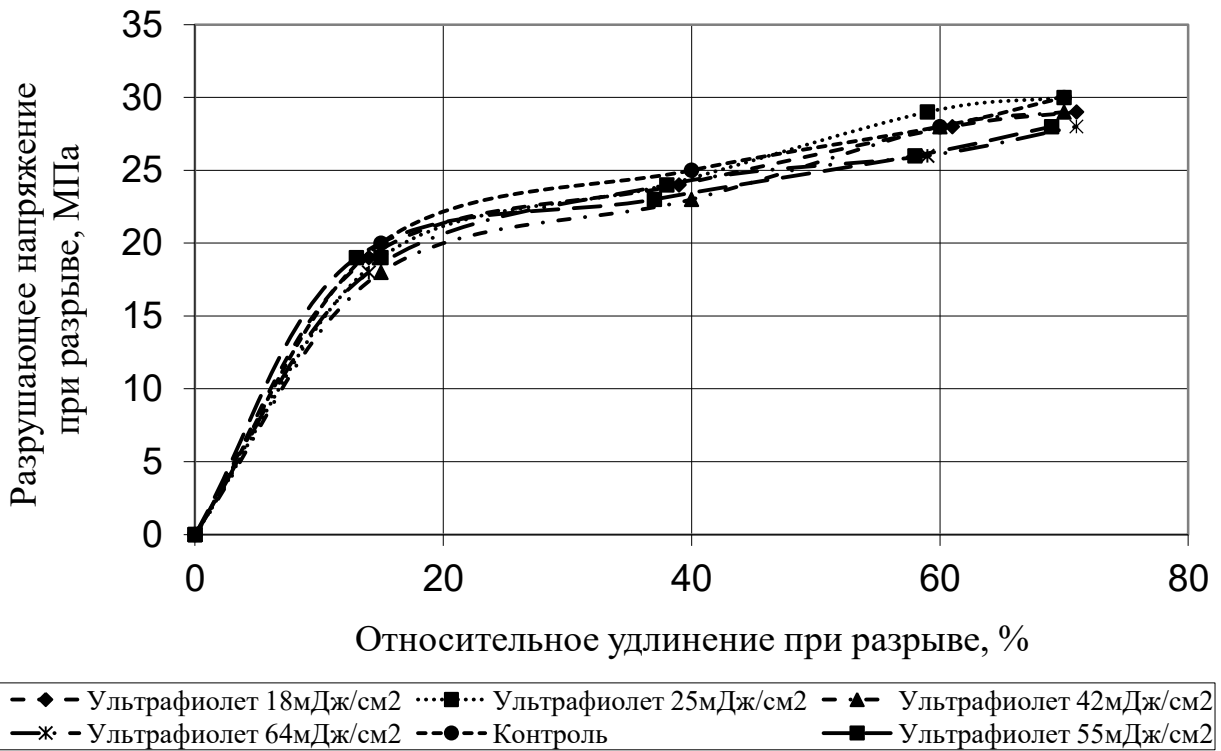


Рисунок 3.10 – Зависимость  $\sigma$ – $\epsilon$  при разрыве образцов из РР ленты при различных режимах УФ-облучения

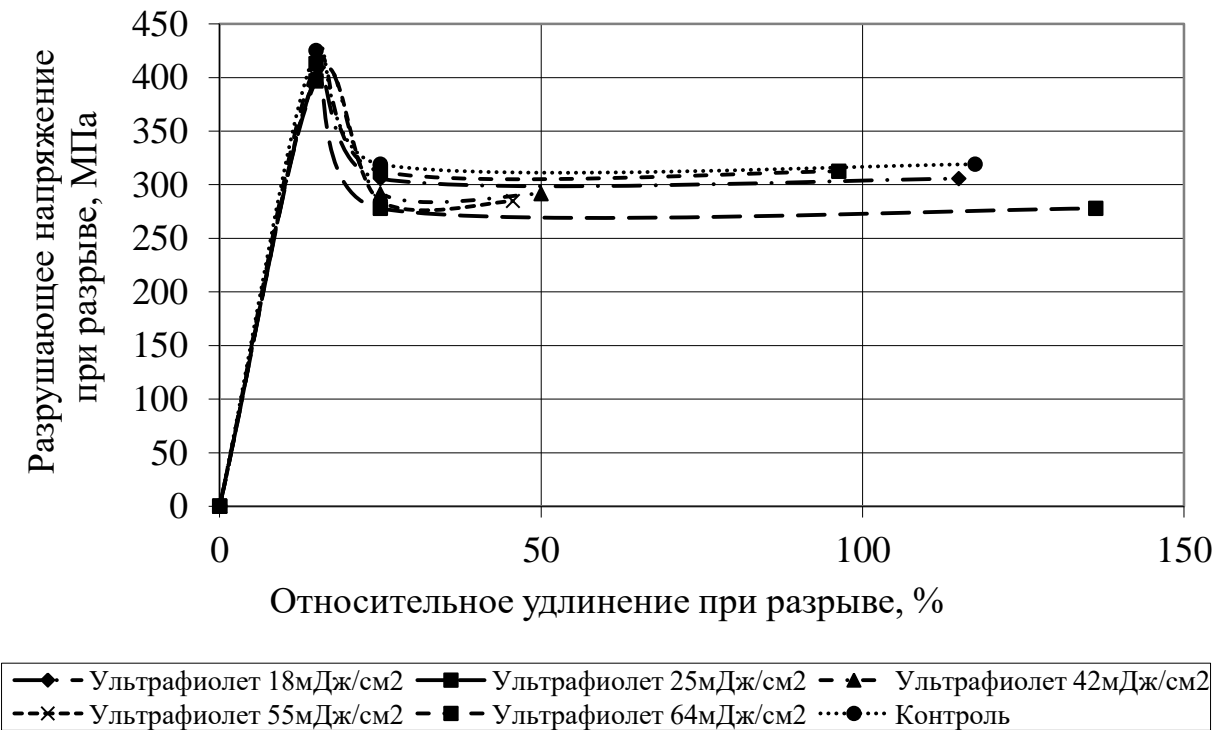


Рисунок 3.11 – Зависимость  $\sigma$ – $\epsilon$  при разрыве образцов из РР стаканчиков при различных режимах УФ-облучения



Рисунок 3.12 – Зависимость  $\sigma$ - $\epsilon$  при разрыве образцов из PS ленты при различных режимах УФ-облучения

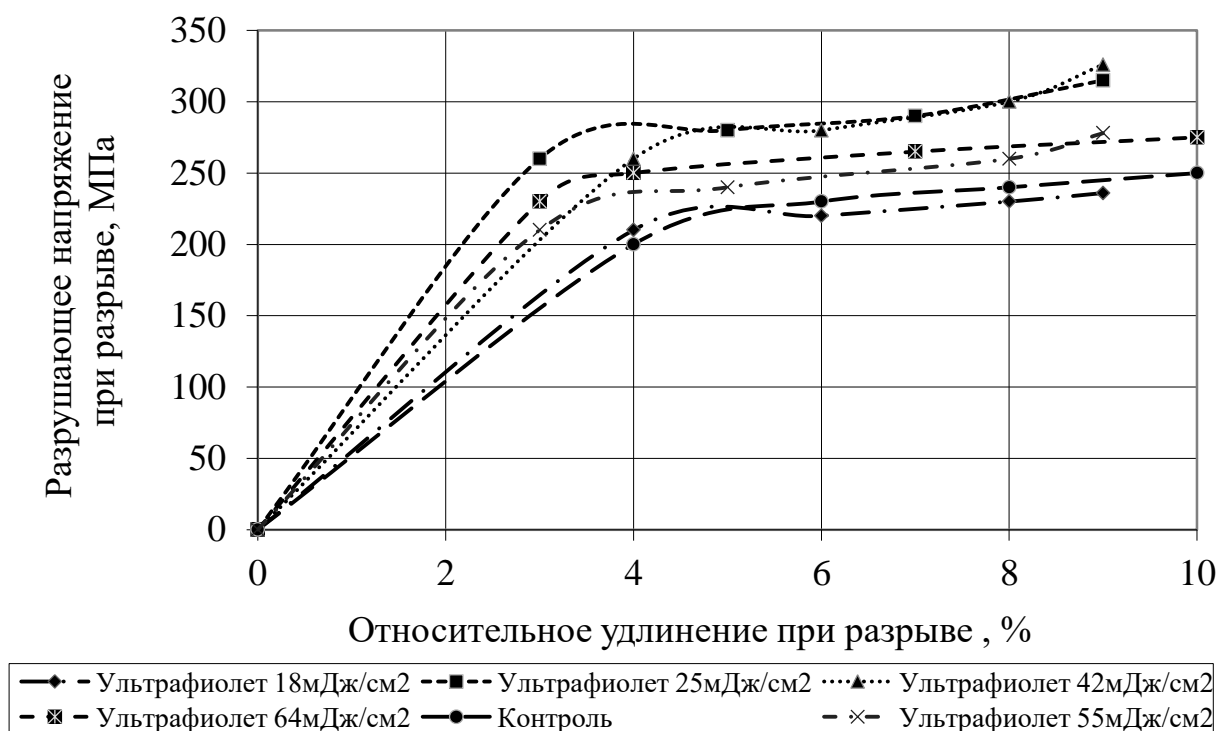


Рисунок 3.13 – Зависимость  $\sigma$ - $\epsilon$  при разрыве образцов из PS стаканчиков при различных режимах УФ-облучения

При остальных режимах изменение данного показателя незначительно по сравнению с контрольным образцом, но все же изменение происходит, что можно заметить на графиках. Это может быть объяснено тем, что поверхностная доза УФ-облучения оказывает влияние на поверхность полимерного материала даже при относительно невысоких дозах облучения.

Данные об изменении физико-механических характеристик образцов из PS и PP при плавном увеличении поверхностной дозы облучения при определенном постоянном расстоянии от источника излучения до поверхности полимеров приведены в табл. 3.4.

Таблица 3.4. Результаты физико-механических исследований полимерных материалов при УФ-облучении

Поверхностная доза облучения, мДж/см <sup>2</sup>	Расстояние от источника облучения до поверхности образца, см	Физико-механические показатели исследованных образцов							
		PP				PS			
		лента		стаканчик		лента		стаканчик	
		δ, МПа	ε, %	δ, МПа	ε, %	δ, МПа	ε, %	δ, МПа	ε, %
контроль		36,27	1005,0	410,00	132,0	22,66	56,0	240,00	7,4
18	10	35,91	945,0	400,60	108,0	23,00	55,0	282,00	8,5
25		36,00	925,0	396,70	116,0	23,10	55,6	295,00	9,0
42		36,10	906,4	400,00	80,0	23,00	56,0	300,00	9,5
55		36,36	910,0	407,00	81,0	22,60	56,7	290,00	9,5
64		36,73	930,0	412,80	84,0	22,42	57,5	278,90	9,0

Исследования показали, что у образцов из PP ленты относительное удлинение при разрыве (ε, %) в диапазоне поверхностных доз облучения от 18 до 64 мДж/см<sup>2</sup> уменьшается на 8 %. У PS ленты данный показатель изменяется незначительно. Что касается результатов исследования стаканчиков, то обнаружено существенное воздействие УФ-излучения на их физико-механические показатели. Относительное удлинение при разрыве образцов PP стаканчиков уменьшается во всем исследованном диапазоне поверхностных доз

облучения на 21,4–42,8 %. Относительное удлинение при разрыве у образцов PS стаканчиков увеличивается на 21,6–28,4 % [55].

Сопоставление полученных результатов исследований с литературными данными по структуре и прочности полимеров, а также полученными данными спектральных исследований, позволяет сделать вывод, что при воздействии определенным диапазоном длин волн в исследованных материалах может происходить и происходит перестройка структуры.

Все полученные результаты относятся исключительно к импульсному УФ-воздействию. Что касается исследований изменения физико-механических показателей полиэтиленовых пленок, как прозрачных, так и наполненных двуокисью титана и сажей, то существенных изменений при варьировании длительности экспозиции при постоянном расстоянии от источника излучения до образца не отмечено. Следует отметить, что процент наполнения этих пленок неорганическими веществами не превышает 5 % масс.

В последние годы в молочной промышленности стали получать все большее распространение высоконаполненные пленочные материалы. Представило интерес определить изменение показателей таких материалов при УФ-облучении [2,42,62,63]. Использовали образцы LDPE с различным содержанием  $\text{CaCO}_3$  – 50 и 70 % масс. Их подвергали воздействию УФ-излучения от источника постоянного горения с длиной волны 247 нм. Для этого был сконструирован макетный стенд, который состоит из блока питания, пульта управления и источника УФ-излучения, с возможностью регулирования расстояния между источником излучения и поверхностью облучаемого материала. В качестве источника света использована бактерицидная лампа TUV 15W/G15 T8 LONG LIFE фирмы Philips. Методически облучение осуществляли следующим образом: образцы размером 200 × 500 мм помещали под источник излучения при режимах облучения, указанных в табл. 3.5. Перед проведением эксперимента полимерные пленки проходили визуальный осмотр и акклиматизацию в лабораторных условиях при температуре  $(20 \pm 2)$  °C в течение 2 часов.



Таблица 3.5. Режимы облучения поверхности материала на экспериментальной установке

Номер режима	Варьируемые показатели	
	Расстояние от источника излучения до поверхности материала, мм	Длительность воздействия, мин
1	10	5
2	10	10
3	10	15
4	10	30
5	10	60
6	10	90

Выбор режимов облучения обусловлен ранее проводимыми работами ученых и специалистов ФГАНУ «ВНИМИ», занимающихся вопросами изучения бактерицидных свойств УФ-излучения по отношению к различным микроорганизмам [3,5,6,11].

Физико-механические свойства определяли сразу после облучения. Параллельно проводили испытания необлученных материалов. Результаты проведенных испытаний разрушающего напряжения при разрыве представлены на рис. 3.14 и 3.15.

Из полученных результатов видно, что разрушающее напряжение при разрыве изменяется в зависимости от концентрации минерального наполнителя и длительности воздействия УФ-излучения как в продольном, так и в поперечном направлениях. У образца пленки с концентрацией минерального наполнителя 50,0 % масс. наблюдается уменьшение показателя на 5,26 %, а у образца пленки с концентрацией наполнителя 70,0 % масс. на 3,63 % [63].

В поперечном направлении наблюдается аналогичная картина: уменьшение показателя разрушающего напряжения при разрыве у образцов пленок с концентрацией  $\text{CaCO}_3$  50,0 % масс. и 70,0 % масс. составляет 6,25 % и 16,88 % соответственно.

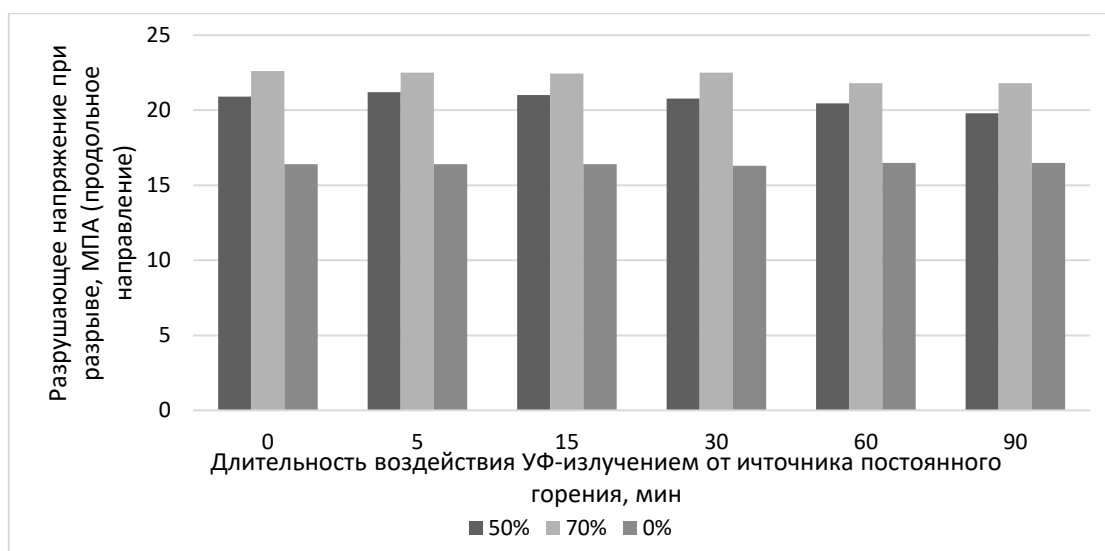


Рисунок 3.14 – Изменение разрушающего напряжения при разрыве пленки полиэтиленовой, наполненной карбонатом кальция ( $\text{CaCO}_3$ ), в зависимости от степени наполнения и времени воздействия ультрафиолетового излучения (продольное направление)

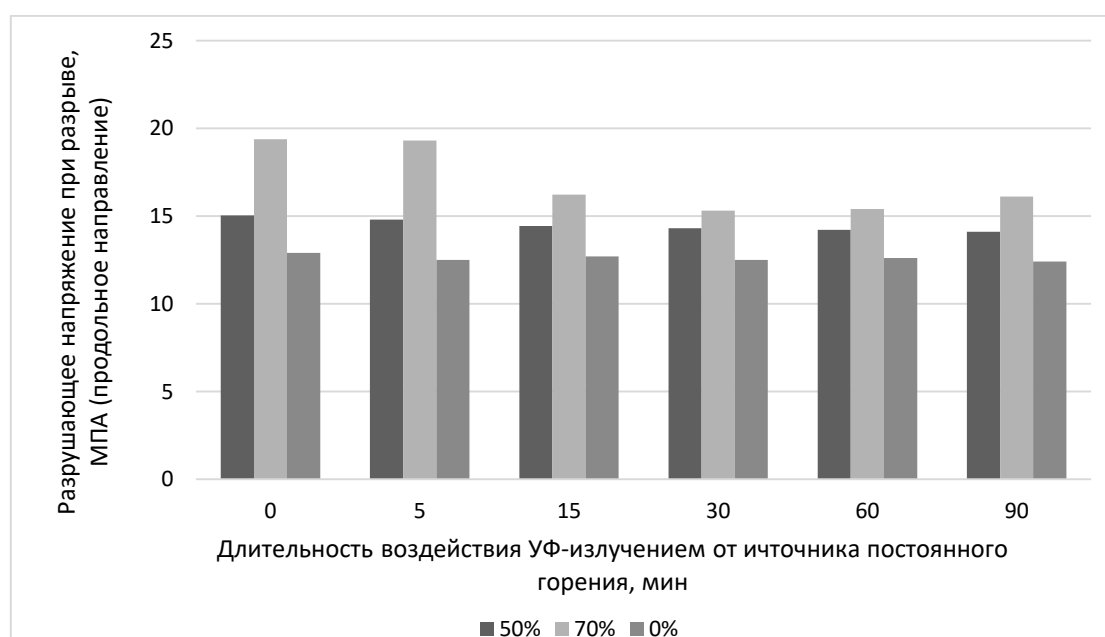


Рисунок 3.15 – Изменение разрушающего напряжения при разрыве пленки полиэтиленовой, наполненной карбонатом кальция ( $\text{CaCO}_3$ ), в зависимости от степени наполнения и времени воздействия ультрафиолетового излучения (поперечное направление)

Прочностные показатели контрольного (ненаполненного) образца также изменяются при воздействии на него УФ-излучения в выбранных режимах.

Анализ полученных результатов испытаний образцов минералонаполненных пленок показал существенные колебания показателя относительного удлинения при разрыве (более 40 %). Это скорее всего объясняется тем, что введение низкомолекулярных соединений влияет на структуру полимерной основы материала и ослабляет межмолекулярные связи полимера.

Таким образом, показано, что УФ-облучение источником постоянного горения с длиной волны 247 нм полиэтиленовых упаковочных пленок, наполненных карбонатом кальция в количестве 50-70 % масс., способно инициировать процессы их деструкции. Это выражается в снижении разрушающего напряжения при разрыве [63].

Исследования по облучению полиэтиленовых наполненных пленок импульсной лампой показали невозможность проведения физико-механических исследований ряда материалов, полученных при оптимальных режимах обеззараживания, поскольку наблюдается размягчение и деформация образцов, видимые невооруженным глазом (рис. 3.16) [45].



Рисунок 3.16 – Фотография УФ-облученной пленки LDPE с пищевой сажой

Если ориентироваться на требования Технического регламента Таможенного союза «О безопасности упаковки» (ТР ТС 005/2011), то УФ-воздействие на упаковку может повлиять практически на все регламентируемые показатели ее безопасности, в частности, санитарно-гигиенические (включая органолептические), физико-механические (механическая прочность) и герметичность.

Примером некоторой потери герметичности является потеря прочности сварных швов высоконаполненного LDPE с 50 % карбоната кальция. Результаты испытаний прочности сварных швов, сформированных из этих пленок после воздействия на них УФ-излучением постоянного горения при расстоянии от источника излучения до поверхности материала 10 мм и продолжительности 5 мин, показывает уменьшение показателя на 10 % и 17 % в продольном и поперечном направлениях соответственно.

### ***3.5. Исследование санитарно-гигиенических свойств УФ-облученных материалов, включая результаты органолептической оценки водных вытяжек***

Предварительную информацию о возможности использования упаковочного материала для контакта с пищевым продуктом можно получить достаточно быстро на основании его физико-химических свойств: растворимости в различных средах, летучести, запаха и цвета. Такая экспресс-оценка (органолептическая проба) позволяет по привкусу, запаху, внешнему виду, консистенции, однородности определить возможность нежелательного влияния упаковочного материала на пищевой продукт. Объектом органолептической оценки могут быть упаковочные полимерные и комбинированные материалы, а также сам пищевой продукт. Чтобы обеспечить необходимую объективность такой оценки, используют научно разработанные нормы ее проведения, включающие метод закрытой дегустации, наличие необходимой квалификации у дегустаторов, их количественного состава, а

также современные способы обработки результатов эксперимента. Результат органолептических исследований оценивается по 5-балльной шкале [45].

Если органолептические показатели превышают 1 балл, то исследуемый образец признается непригодным для использования в пищевой промышленности без дальнейших исследований.

Как правило, существенно ухудшить органолептические показатели при сегодняшней сырьевой, технической и технологической базе сложно.

Основные факторы, которые могут внести вклад в появление постороннего запаха водных вытяжек, это:

- ✓ используемые сырьевые (возможно, непищевые) компоненты упаковочного материала;

- ✓ нарушение технологических режимов переработки, в частности, завышение температурных режимов, что может приводить к частичной деструкции материала;

- ✓ чрезмерно длительное хранение материала перед использованием, что приводит к процессам старения, сопровождаемым также частичной деструкцией;

- ✓ воздействие электромагнитного излучения.

Как было рассмотрено ранее, наиболее сильным структурным изменениям при воздействии УФ-облучения подвержены изделия из полистирола, поэтому представляют интерес результаты исследований УФ-облученных PS изделий (стаканчиков), приведенные в табл. 3.6. Для сравнения, приведены результаты оценки УФ-облученных PP стаканчиков (табл. 3.7).

Видно, что вытяжки из PS-стаканчиков приобретают сверхнормативный запах в режиме 1,1 кВ при емкости питающего конденсатора лампы 400 мкФ, что особенно явно проявляется при температурах определения 40 °С и 60 °С.

В PP стаканчиках сверхнормативный запах определен только при воздействии экстремально высокой дозы облучения.

Экспериментально было показано, что инициирование миграционных

процессов в упаковочных системах зависит от пиковой мощности во всем спектре УФ-потока [7, 11].

Таблица 3.6. Интенсивность запаха водных вытяжек из PS стаканчиков в зависимости от режимов облучения

Напряжение источника излучения, кВ	Поверхностная бактерицидная доза облучения D, мДж/см <sup>2</sup>	Интенсивность запаха водных вытяжек, балл		
		20 °С	40 °С	60 °С
(контроль)	-	0	1	1
1,1	9,9	1	2	2
1,2	13,0	0	2	2
1,3	18,3	1	3	3

Таблица 3.7. Интенсивность запаха водных вытяжек из PP стаканчиков в зависимости от режимов облучения

Напряжение источника излучения, кВ	Поверхностная бактерицидная доза облучения D (мДж/см <sup>2</sup> )	Интенсивность запаха водных вытяжек, балл		
		20 °С	40 °С	60 °С
-	-	0	1	0
1,1	9,9	0	0	0
1,2	13,0	0	1	0
1,3	18,3	1	1	0
1,4	21,5	1	1	1
1,5	27,4	0	0	1
1,6	34,5	2	2	2

УФ-воздействие может при определенных режимах ухудшать санитарно-гигиенические свойства облучаемых материалов, о чем свидетельствуют некоторые публикации в данной области [41,42,61,64–66].

Наиболее критично воздействие импульсного УФ-излучения на PS-пластики. Теоретические предположения о том, что при воздействии УФ на поверхность полимерных материалов протекает реакция, носящая радикальный характер с образованием непредельных соединений, подтвердились результатами экспериментальных исследований [1,3,8,55].

Исследование миграции мономера стирола из PS образцов приведено на рисунке 3.17.

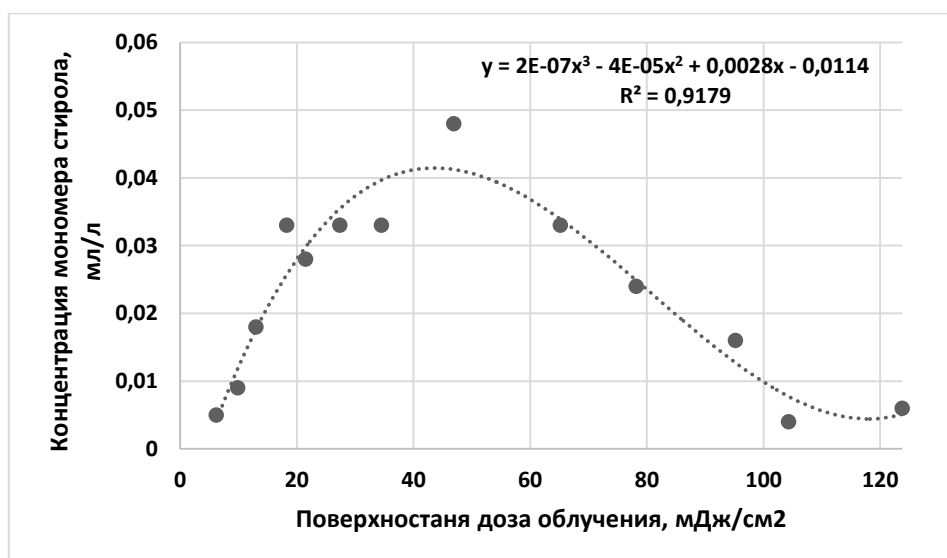


Рисунок 3.17 – Зависимость изменения концентрации мономера стирола в водных вытяжках исследованных образцов из PS образцов от поверхностной дозы облучения

На рис. 3.17 приведена зависимость концентрации мономера стирола в водных вытяжках от поверхностной дозы облучения, которая описывается полиномом 3-й степени с коэффициентом корреляции 0,96, т. е. является функциональной.

Видно, что при увеличении поверхностной дозы облучения более 13 мДж/см<sup>2</sup> в модельной среде наблюдается сверхнормативное количество мигрирующего стирола, которое доходит до концентрации, в 4 раза выше допустимого количества миграции.

При дозе более 70 мДж/см<sup>2</sup> наблюдается обратный эффект – снижение миграции стирола. Это может быть объяснено тем, что мономер стирол является исключительно реакционноспособным соединением. Одновременно с процессами деструкции все более интенсивно происходят процессы структурирования.

При облучении в области поверхностных доз выше 170 мДж/см<sup>2</sup> полимер начинает подплавляться и обугливаться.

Проведенные исследования на других полимерных материалах также показали влияние УФ-излучения на усиление миграционных процессов по

некоторым видам летучих органических соединений. При этом в исследованиях минералнаполненной пленки ( $\text{CaCO}_3$  с концентрацией 50 % масс.) практически не наблюдается изменений миграционных процессов. Однако следует отметить, что в вытяжке на основе лимонной кислоты при всем воздействии УФ-излучения в течение 90 минут наблюдается увеличение концентрации метанола и ацетона до  $0,08-0,1\text{мг/дм}^3$  в отличие от вытяжек на дистиллированной воде [67,68].

Результаты проведенных исследований представлены на рис. 3.18.

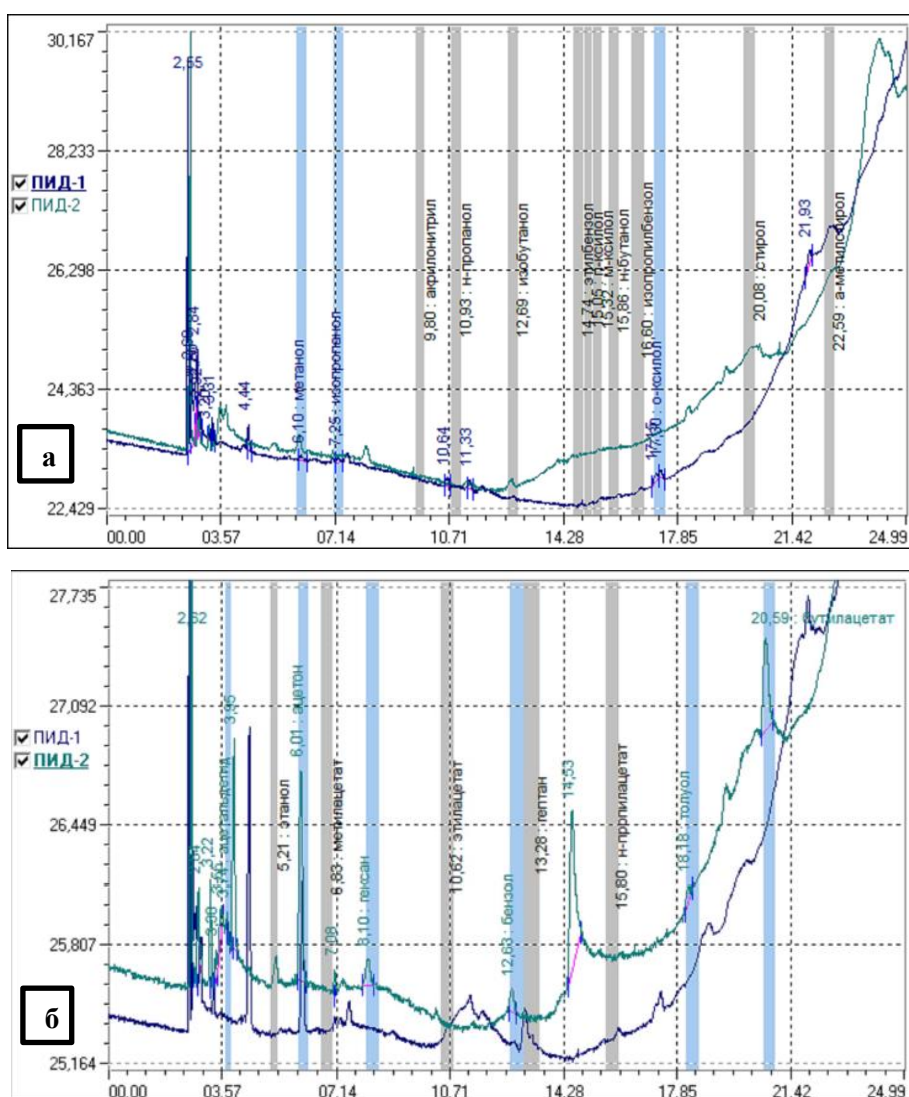


Рисунок 3.18 – Хроматограмма с результатами анализа вытяжки полимерной пленки, наполненной  $\text{CaCO}_3$  с концентрацией 50%, на вытяжке из модельной среды 2,0 % раствор лимонной кислоты (а) и дистиллированной воды (б) после воздействия на пленку УФ-излучения в течение 90 минут



Полученные результаты могут опосредованно свидетельствовать об инициировании процесса деструкции полимерных материалов на основе полиэтилена и полистирола [67].

Таким образом, УФ-излучение при определенных временных интервалах воздействия и длительности воздействия проводит к инициированию фотоокислительной деструкции полимеров, которая происходит под влиянием излучения с длинами волн, способными поглощаться материалом (200–300 нм и менее). Принимая во внимание высокие коэффициенты экстинкции для УФ- и ВУФ-излучения в различных полимерах, можно ожидать, что деструктивные процессы будут происходить в сравнительно тонких поверхностных слоях полимера [2,33,39,41,42,47,50,53,57,62,64,69].

Под действием света в полимере происходят разнообразные превращения, которые в конечном счете приводят к его разрушению [39,64,68]. Солнечный свет несет кванты с длиной волны  $\lambda > 200$  нм. Коротковолновая граница спектра у поверхности Земли соответствует  $\lambda = 290$  нм. Часть света с длиной волны от 200 до 290 нм рассеивается атмосферой. Поглощение света приводит к образованию радикалов и сопровождается деструкцией полимера. Если в полимере есть продукты его окисления (например, кетоны), то они являются фотоинициаторами процесса разложения полимера – RH. Принципиальная схема протекания фотоокислительной деструкции приведена на рис. 3.19 [39,41,68].

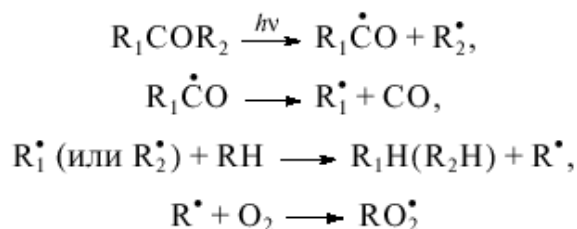


Рисунок 3.19 – Схема протекания процесса фотоокислительной деструкции полимерных материалов при УФ-воздействии

Асептические методы переработки и упаковывания пищевых продуктов с применением УФ-излучения – привлекательная для производителей альтернатива традиционным методам консервирования. Во многих странах конструируются и строятся новые предприятия, предназначенные для выпуска асептических молочных и пищевых продуктов. Непрерывная УВТ-стерилизация термочувствительных пищевых продуктов с быстрым последующим охлаждением позволяет получать продукцию высокого качества и фасовать ее в упаковки различной конструкции и формы, сохраняя нутритивные свойства продукта и делая его более привлекательным для потребителя. По сравнению с традиционными методами консервации рыночные преимущества асептически переработанных и упакованных пищевых продуктов обусловлены сочетанием нескольких важных для потребителей качеств, а именно: сохранением органолептических и нутритивных свойств, возможностью приготовления в микроволновых печах, удобством использования и снижением себестоимости благодаря использованию в упаковке полимерных материалов.

Однако следует обращать внимание на тот факт, что применение УФ-излучения в молочной и пищевой отрасли при определенных условиях и дозах облучения может инициировать различные миграционные и деструктивные процессы в упаковочных материалах, что может негативно отразиться на безопасности продукции. Чтобы этого избежать, необходимо правильно подбирать режимы и условия асептического консервирования на всех этапах упаковывания продукции.

### *Литература к главе 3*

1. Мясенко Д.М. Обеззараживание тары и упаковки УФ-излучением // Молочная промышленность. 2008. №. 8. С. 78.
2. Fedotova O.B. Research of the polyethylene packaging layer structure change in contact with a food product at exposure to ultraviolet radiation / O.B. Fedotova, N.S. Pryanichnikova // Food systems. The Gorbатов's All-Russian Meat Research Institute, 2021. Vol. 4, № 1. Pp. 56–61.

3. Фильчакова С.А. Микробиологическая чистота упаковки для молочных продуктов // Молочная промышленность. 2008. №. 7. С. 44–46.
4. Ansari I.A., Datta A.K. An Overview of Sterilization Methods for Packaging Materials Used in Aseptic Packaging Systems // Food and Bioproducts Processing. Elsevier, 2003. Vol. 81, № 1. Pp. 57–65.
5. Фильчакова С.А. Санитария и гигиена на предприятиях молочной промышленности. М.: ДеЛи принт. 2008. 277 с.
6. Шишков А.А. Асептическая упаковка // Оборудование: рынок, предложение, цены. 2002. №. 12. С. 48–50.
7. Федотова О.Б. Проблемы обеззараживания потребительской тары и упаковки при асептическом разливе молочной продукции // Материалы Всероссийской научно-практической конференции «Новое в технике и технологии производства молочных продуктов». 2006. С. 48–52.
8. Мясенко Д.М. Обеззараживание потребительской тары для молочной продукции / Д.М. Мясенко, О.Б. Федотова // Молочная промышленность. 2006. №. 12. С. 76–77.
9. Асякина Л.К. Влияние ультрафиолетового излучения на свойства упаковочных материалов / Л.К. Асякина, Л.С. Дышлок // Актуальные вопросы индустрии напитков. 2017. Том. 1. С. 17–18.
10. Розанцев Э.Г. Тара и упаковка / МГУПБ. МГУПБ, 1999. 158 с.
11. Федотова О.Б. Асептическая обработка термоформованной тары/ О.Б. Федотова, Д.М. Мясенко, Г.С. Шашаковский // Переработка молока. 2008. №. 1. С. 44–46.
12. Brody, Aaron L. Packaging to limit microbiological concerns // Food Technology. 2001. Vol. 12, № 55. С. 74–75.
13. Яковлева Л.А. Полимерная упаковка нового поколения с бактерицидными свойствами / Л.А. Яковлева, Б.Ф. Колесников, Г.А. Кондрашов, А.В. Маркелов // Хранение и переработка сельхозсырья. 1999. Том. 6. С. 44–47.
14. Горохорва Н.К. Минеральные Вещества и витамины в молочных, кисломолочных и национальных молочных продуктах // Аграрный вестник Урала. 2008. Том. 3. № 45. С. 76–77.

15. Юрова Е.А. Особенность определения содержания витамина Е (токоферолов) в молочных продуктах функциональной направленности / Е.А. Юрова, Т.В. Кобзева, С.А. Фильчакова, Н.А. Жижин // Продовольственная безопасность. 2020. Том. 12. С. 36–39.
16. Bisht B. et al. Food irradiation: Effect of ionizing and non-ionizing radiations on preservation of fruits and vegetables– a review // Trends in Food Science & Technology. Elsevier, 2021. Vol. 114. Pp. 372–385.
17. Дэвид Д. Грейвз Р Шемпленски Т. Асептическое производство пищевых продуктов. Переработка, фасование, розлив, упаковка. СПб.: Профессия, 2014. 292 с.
18. Warriner K., Movahedi S., Waites W.M. Laser-based packaging sterilisation in aseptic processing // Improving the Thermal Processing of Foods. Woodhead Publishing, 2004. Pp. 277–303.
19. Chavan R.S., Ansari M.I.A., Bhatt S. Packaging: Aseptic Filling // Encyclopedia of Food and Health. Academic Press, 2016. Pp. 191–198.
20. Götz A. et al. Food Technologies: Aseptic Packaging // Encyclopedia of Food Safety. Academic Press, 2014. Vol. 3. Pp. 124–134.
21. G.L. Hochdruckbehandlung - eine neue lebensmitteltechnologie // Fleischwirtschaft. 1996. Vol. 10, № 76. Pp. 1004–1005.
22. Guerin V. Plasma froid: procede du future? // Process. 1999. Vol. 1148. P. 92.
23. Capellas M., Mor-Mur M., Gervilla R., Yuste J., Guamis B. Effect of high pressure combined with mild heat or nisin on inoculated bacteria and mesophiles of goat's milk fresh cheese // Food Microbiology. 2000. Vol. 6, № 17. Pp. 633–641.
24. Balci A.T., Wilbey R.A. High pressure processing of milk - the first 100 years in the development of a new technology // Int. Journal of Dairy Technology. 1999. Vol. 4, № 52. Pp. 149–155.
25. Романовская В.А. Влияние  $\gamma$ -излучения и дегидратации на выживаемость бактерий, изолированных из зоны отчуждения Чернобыльской АЭС / В.А. Романовская, П.В. Рокитко, А.Н. Михеев, Н.И. Гуца, Н.А. Черная // Микробиология. 2002. №. 5. № 71. С. 705–712.

26. Чеботарь А.М. Пленки с антимикробными свойствами / А.М. Чеботарь, О.В. Бомина, М.Г. Перегудов, А.Г. Снежко, Л.С. Кузнецова, Г.В. Кулаева, З.С. Борисова, Э.П. Донцова // Сыроделие. 1999. №. 3. С. 16–18.
27. NA. Antibacterial film // Chemistry Eng. 2000. Vol. 12, № 107. P. 23.
28. Jacques R. Identifying irradiated foods // TRAC: Trends Analyzing Chemistry Ref. Ed. 1998. Vol. 17. Pp. 226–233.
29. Антонов М. Использование ионизирующего излучения в промышленности / М. Антонов, Е. Цветкова // Селкостоп. наука. 1998. №. 6. № 36. С. 37–40.
30. White C.H. et al. Ozonation Effect on Taste in Water Packaged in High Density Polyethylene Bottles // Journal of Dairy Science. Elsevier, 1991. Vol. 74, № 1. Pp. 96–99.
31. Шульц М.Е. Развитие асептических методов работы на молочных заводах / М.Е. Шульц, Е. Фосс // XV Международный конгресс по молочному делу. 1961. С. 96–97.
32. Лерман З.М. Новое поколение фасовочно-упаковочного оборудования для продуктов с увеличенным сроком хранения / З.М. Лерман // Молочная промышленность. 2002. Том. 3–4. С. 142–143.
33. Yang Y. et al. Effects of Ultraviolet (UV) on Degradation of Irgafos 168 and Migration of Its Degradation Products from Polypropylene Films // Journal of Agricultural and Food Chemistry. American Chemical Society, 2016. Vol. 64, № 41. Pp. 7866–7873.
34. Бутко В.С. Обеззараживание поверхностей ультрафиолетовым излучением / В.С. Бутко, М.П. Тиганов // Проблемы Ветеринарной Санитарии и экологии. 1993. Том. 1. С. 105–114.
35. Здановская В.Г. Ультрафиолетовые лучи в промышленности и быту / В.Г. Здановская // Техника и оборудование для села. 2002. Том. 5. С. 12–13.
36. Brody A.L. and Marsh. K.S. Wiley encyclopedia of packaging technology (eds). 2nd ed. New York: J. Wiley and Sons, Inc., 1997.
37. Varach J.T., Adams D.M. and Speck M.D. Aceptic // Journal of Dairy Science. 1976. Vol. 59. P. 391.

38. Заиков Г.Е. Деструкция и стабилизация полимеров: учеб. пособие. 1990. 151 с.
39. Tertyshnaya Y. V., Podzorova M. V. Effect of UV Irradiation on the Structural and Dynamic Characteristics of Polylactide and Its Blends with Polyethylene // Russian Journal of Physical Chemistry B. Pleiades Publishing, 2020. Vol. 14, № 1. Pp. 167–175.
40. Заиков Г.Е. Почему стареют полимеры / Г.Е. Заиков // Соросовский образовательный журнал. 2000. №. 12. С. 48–55.
41. Lu T. et al. UV degradation model for polymers and polymer matrix composites // Polymer Degradation and Stability. Elsevier, 2018. Vol. 154. Pp. 203–210.
42. Commereuc S. et al. About the end life of novel aliphatic and aliphatic-aromatic (co)polyesters after UV-weathering: Structure/degradability relationships // Polymer Degradation and Stability. Elsevier, 2013. Vol. 98, № 7. Pp. 1321–1328.
43. Кузаев А.И. Действие и УФ-облучения на полипропиленовые пленки. Черногоров / А.И.Кузаев, С.И.Кузина, В.И.Герасимов. Моск.обл.1990. 15с.
44. Мяленко Д.М. Изучение воздействия ультрафиолетового излучения ртутной бактерицидной лампы на микробиологические показатели поверхности полимерных упаковочных материалов для молочных продуктов / Д.М. Мяленко, О.Б. Федотова, С.А. Фильчакова // Интеграция фундаментальных и прикладных исследований – основа развития современных аграрно-пищевых технологий. Сборник материалов научно-практической конференции. 2007. С. 229–230.
45. Федотова О.Б. Упаковка для молока и молочных продуктов. Качество и безопасность. М.: Издательство Россельхозакадемии, 2008. 98 с.
46. Urbaniak-Domagala W. The Use of the Spectrometric Technique FTIR-ATR to Examine the Polymers Surface // Advanced Aspects of Spectroscopy. InTech, 2012.
47. Fringeli U.P. ATR and Reflectance IR Spectroscopy, Applications // Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry. Academic Press, 2017. Pp. 115–129.

48. Kauppinen J.K., Partanen J.O. High Resolution Gas Phase IR Spectroscopy Instrumentation // Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry. Academic Press, 2017. Pp. 65–74.
49. Spragg R.A. IR Spectrometers // Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry. Academic Press, 2010. Pp. 1199–1209.
50. Peak D. Fourier transform infrared spectroscopy // Encyclopedia of Soils in the Environment. Elsevier, 2005. Vol. 4. Pp. 80–85.
51. Bell S.E.J., Xu Y. Infrared Spectroscopy | Industrial Applications // Encyclopedia of Analytical Science. Academic Press, 2019. Pp. 124–133.
52. Дехант И., Данц Р., Киммер В. Инфракрасная спектроскопия полимеров. Химия. М.: Химия, 1976. 427 с.
53. Уайт Д. Полиэтилен, полипропилен и другие полиолефины. СПб: Профессия, 2007. 256 р.
54. Сперанская Т.Я. Таурина Л.И. Оптические свойства полимеров. Ленинград: Химия, 1976. 136 с.
55. Мяленко Д.М. Совершенствование технологии расфасовки молочной продукции путем обеззараживания потребительской тары импульсным ультрафиолетовым излучением. М.: Всероссийский научно-исследовательский институт мясной промышленности им. В.М. Горбатова, 2009. 177 с.
56. Марихин В.А. Мясникова Л.П. Надмолекулярная структура полимеров. Ленинград: Химия, 1977. 240 с.
57. Мяленко Д.М. Морфология поверхности полиэтиленовой пленки наполненной диоксидом титана / Д.М. Мяленко, О.Б. Федотова // Пищевая промышленность. 2022. № 3. С. 56–59.
58. Иванюков Д.В. Фридман М.Л. Полипропилен. М.: Химия, 1974. 272 с.
59. Фридман М.Л. Технология переработки кристаллических полиолефинов. М.: Химия, 1977. 400 с.
60. Каргин В.А. Энциклопедия Полимеров: в 3 т. М.: Советская Энциклопедия, 1972. С. 42–45.

61. Bottino FA, Cinquegrani AR, Di Pasquale G, Leonardi L P.A. No Title Chemical modification, mechanical properties and surface photooxidation of films of polystyrene // *Polymer testing*. 2003. Vol. 12. Pp. 405–411.
62. Croll S.G., Hinderliter B.R., Liu S. Statistical approaches for predicting weathering degradation and service life // *Progress in Organic Coatings*. Elsevier, 2006. Vol. 55, № 2. Pp. 75–87.
63. Мясленко Д.М. Исследования изменения физико-механических характеристик полимерных пленочных материалов на основе полиэтилена, наполненных CaCO<sub>3</sub>, при воздействии ультрафиолетового излучения / Д.М. Мясленко, П.Г. Михайленко// *Хранение и переработка сельхозсырья*. 2021. № 1 С. 32-38.
64. Yousif E., Haddad R. Photodegradation and photostabilization of polymers, especially polystyrene: Review // *SpringerPlus*. SpringerOpen, 2013. Vol. 2, № 1. Pp. 1–32.
65. UV degradation & stabilization of polymers & rubbers // *Handbook of UV Degradation and Stabilization*. ChemTec Publishing, 2020. Pp. 187–321.
66. Rabie S.T., Mahran A.M., Kamel E.M., Abdel Hamid N.H. Photodegradation of polystyrene stabilized with uracil derivative // *Journal of applied sciences research*. 2008. Vol. 4, № 12. Pp. 2015–2026.
67. Myalenko D.M. The influence of ultraviolet radiation on sanitary and hygiene indicators of polyethylene film for dairy products filled with inorganic components / D.M. Myalenko, N.S. Golowan // *Bulletin of KSAU*. Krasnoyarsk State Agrarian University, 2020. № 11. Pp. 205–212.
68. Myalenko D.M. The effect of thermal, radiation-chemical and photometric impact on destruction and “ageing” of polymeric materials // *Actual issues of the dairy industry, intersectoral technologies and quality management systems*. All-Russian Dairy Research Institute, 2020. Pp. 406–411.
69. Wang Y. et al. Migration of polymer additives and radiolysis products from irradiated PET/PE films into a food simulant // *Food Control*. Elsevier, 2021. Vol. 124. P. 107886.