

УДК 637.5:546.57

UDC 637.5:546.23

**ПОЛУЧЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В ПРОИЗВОДСТВЕ ФИБРОУЗНЫХ ОБОЛОЧЕК**

**RECEPTION OF NANOPARTICLES OF SILVER FOR USE IN MANUFACTURE OF FIBROUS COVERS**

Горлов Иван Федорович  
академик РАСХН, д.с.-х.н., профессор  
*Поволжский научно-исследовательский институт  
производства и переработки мясомолочной про-  
дукции Россельхозакадемии, Волгоград, Россия*

Gorlov Ivan Fedorovich  
academician of RAAS, Dr.Sci.Agr., professor  
*Povolzhskiy scientific research institute of manufac-  
ture and processing of meat and dairy industry of  
Russian agricultural academy, Volgograd, Russia*

Ананян Михаил Арсенович  
академик РАЕН, д.т.н.  
*Концерн "Наноиндустрия", Москва, Россия*

Ananyan Mihail Arsenovich  
academician of RANS, Dr.Sci.Tech.  
*Concern "Nanoindustry", Moscow, Russia*

Чмудев Илья Сергеевич  
бакалавр техники и технологии продуктов питания  
*Волгоградский государственный технический  
университет, Волгоград, Россия*

Chmulev Ilya Sergeevich  
bachelor of techniques and technology of food prod-  
ucts  
*Volgograd State Technical University, Volgograd,  
Russia*

Приводятся результаты глубокого всестороннего исследования возможности метода мицеллярного коллоидного синтеза для получения наночастиц серебра с заданными характеристиками. Рассмотрена технология производства фиброузных оболочек с наночастицами серебра

Results of deep comprehensive investigation of possibility of a method of micellar colloidal synthesis for reception nanoparticles of silver with the set characteristics are evaluated. The production technology of fibrous covers with nanoparticles of silver is considered

Ключевые слова: НАНОЧАСТИЦЫ СЕРЕБРА, ФИБРОУЗНАЯ ОБОЛОЧКА, ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА

Keywords: NANOPARTICLES OF SILVER, FI-BROUS COVER, PRODUCTION TECHNOLOGY

**Введение.** Россия предпринимает беспрецедентные организационные и финансовые усилия, чтобы придать развитию нанотехнологий характер необратимого процесса. В связи с этим в настоящее время наблюдается определенный подъем в области исследования и применения нанотехнологий в пищевой промышленности.

Актуальность использования микроскопических частиц, обладающих новыми свойствами не вызывает сомнения, так как спектр практического применения нанотехнологий в пищевой промышленности весьма и весьма широк. Основные направления исследований нанотехнологий в пищевой промышленности связаны с применением препаратов на основе наночастиц для увеличения срока хранения, защиты продукции на стадии

производства и реализации, использование наночастиц для улучшения функционально-технологических свойств колбасных изделий.

Цель работы - разработка технологии производства фиброузных оболочек с наночастицами серебра. Изучение влияния наночастиц серебра на функционально - технологические свойства колбасных изделий.

**Постановка и решение задачи.** Специалистами концерна «Наноиндустрия», совместно с Поволжским научно-исследовательским институтом производства и переработки мясомолочной продукции Россельхозакадемии, были проведены исследования для установления закономерностей формирования, стабилизации и особенностей поведения наночастиц различного состава, формы и структуры в методе мицеллярного коллоидного синтеза для получения препарата в виде долгоживущей, биологически активной стабильной системы на основе наночастиц серебра в водно-органической среде.

Для решения задачи получения концентрата коллоидного раствора наноразмерных частиц серебра, был разработан способ, основанный на обработке солей серебра аммиачным раствором с последующим восстановлением комплексных ионов и получения в результате из мицеллярного водно-дисперсионного раствора, включающего (мас.%) наночастицы серебра 0,01-0,11, поверхностно-активного вещества 1,5-5,0, вода 50-55. Полученный раствор содержит набор наночастиц серебра с распределением их по фракциям с определенными размерами следующим образом: частицы размером меньше 5 нм, с размерами 5-16 нм и размером выше 16 нм в отношении 0,5-1:25-30:1-5 соответственно. Активность в растворе проявляют не ионы серебра и не его однородные незаряженные частицы размера порядка 3-4 нм, а полидисперсная система, состоящая из набора

частиц с распределением по размерам с его основной частью в диапазоне 5-16 нм [4].

По составу и спектральным характеристикам раствор соответствует показателям, приведенным в таблицах 1 и 2.

**ТАБЛИЦА 1 – СОСТАВ ПРЕПАРАТА**

Наименование характеристики	Норма по ТУ	Метод испытаний
Содержание ПАВ, моль/дм <sup>3</sup>	0,04-0,08	Гравиметрический
Содержание наночастиц, моль/дм <sup>3</sup>	$(1-5) \cdot 10^{-3}$	Спектрофотометрический
Содержание воды, моль/дм <sup>3</sup>	50-55	Измерение плотности

**ТАБЛИЦА 2 – СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРЕПАРАТА**

Наименование характеристики	Норма по ТУ	Метод измерений
Положение основной полосы поглощения, нм	400-420	Адсорбционная микроскопия (Источник: Пешков В.М., Громова М.И., Методы абсорбционной спектроскопии в аналитической химии, М., Высшая школа, 1976 г., 280 с)
Оптическая плотность, опт. Ед.	не менее 1,0	

Распределение наночастиц серебра по размерам было получено при помощи программы анализа оптических изображений UTHSCSA Image Tool 3.00 [3].

Для исследования распределения частиц по микрофотографии было обработано 1395 объектов. Средняя удлиненность наночастиц (отношение большого размера частиц к малому) для основного диапазона частиц от 5 до 16 нм составляет величину 1,2-1,4. На гистограммах распределение частиц носило выраженных гаусовский характер (рис.1).

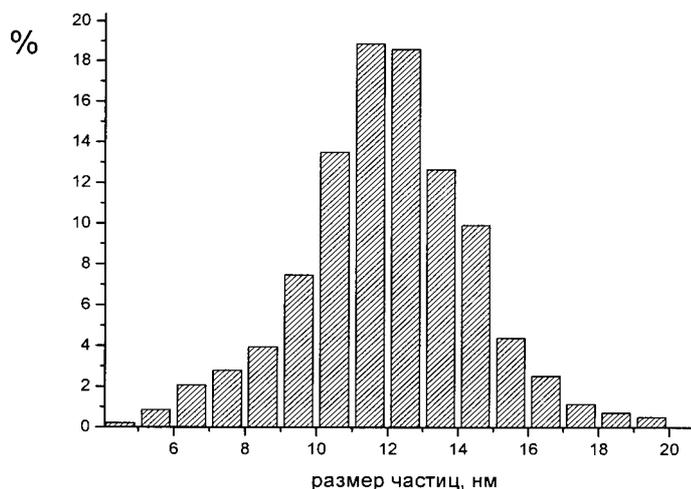


Рис. 1. Распределение наночастиц серебра в растворе

Определение распределения наночастиц серебра по размерам так же проведено при разбавлении препарата водой в 100 раз. Анализ полученных данных показал, что при переходе с водно-органического раствора в чисто водный, происходит вымывание ионов в воде. При этом часть больших по размерам частиц остается в органической фазе, все это приводит к концентрированию частиц средних размеров с небольшим сдвигом в сторону частиц большего размера.

Раствор может быть разведен до 100 раз и использован в качестве биоцидного препарата при любой концентрации, подобранной для конкретной практической задачи, без потери функциональных свойств.

В дальнейшем проводилось изучение антимикробной активности наночастиц серебра на штаммах микроорганизмов из коллекции ГУ НИИЭМ им. Н.Ф. Гамалеи РАМН и Международной коллекции АТСС. Изучено антимикробное действие на следующие микроорганизмы: *Staphylococcus aureus* (АТСС 6538), *E.coli* (АТСС 11229), *Pseudomonas aeruginisae* (АТСС 15442), *Klebsiella pneumonia*, *Candida albicans* (АТСС 10231), *Salmonella* spp., *Acinetobacter* spp., *Enterobacter* spp.

Для культивирования микроорганизмов были взяты питательные среды фирмы Becton, Dickinson and Company, USA и Hi Media (Индия):

SS-agar и среда Эндо (для *E.coli*, *Klebsiella pneumonia*, *Salmonella* spp., *Enterobacter* spp.), Staph-agar (для *S.aureus*), Saburo и Biggi-agar (для *Candida albicans*), 5% кровяной агар (для *Acinetobacter* spp.), Cetrimide agar base (для *Pseudomonas aeruginisae*). Посевы культивировались при температуре 37°C и 25°C *Candida albicans* в течение 24 часов, затем подсчитывали количество выросших микроорганизмов [5]. Результаты определения биоактивности растворов приведены таблице 3 и 4.

**ТАБЛИЦА 3 – РЕЗУЛЬТАТЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ БИОАКТИВНОСТИ РАСТВОРОВ ПО ВОЗДЕЙСТВИЮ НА МИКРООРГАНИЗМЫ**

Микроорганизмы	Зона подавления роста микроорганизмов в мм			
	Концентрация в КОЕ/мл 10 <sup>8</sup>	Концентрация в КОЕ/мл 10 <sup>6</sup>	Концентрация в КОЕ/мл 10 <sup>4</sup>	Концентрация в КОЕ/мл 10 <sup>2</sup>
<i>E.coli</i>	4	5	16	24
<i>S.aureus</i>	2	4	11	16
<i>Klebsiella</i> spp.	4	5	14	18
<i>Enterobacter</i> spp.	6	11	23	30
<i>Acinetobacter</i> spp.	4	7	17	23
<i>Candida albicans</i>	4	9	19	25
<i>Pseudomonas aeruginisae</i>	4	8	13	17
<i>Salmonella</i> spp.	4	6	11	16

Учет результатов производили по отсутствию роста тест – микроорганизмов (в мм от края диска, пропитанного в течение 20 минут раствором, содержащим наночастицы серебра). По методическим указаниям исследуемый препарат обладает бактерицидными свойствами, если зона отсутствия роста составляет 4 и более мм. Зона отсутствия роста от 1 до 3 мм означает бактериостатическое воздействие на тест – микроорганизмы.

**ТАБЛИЦА 4 – РЕЗУЛЬТАТЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ БАКТЕРИЦИДНОЙ АКТИВНОСТИ ПРЕПАРАТА**

Микроорганизмы	Зона подавления роста микроорганизмов в мм			
	Концентрация в КОЕ/мл $10^8$	Концентрация в КОЕ/мл $10^6$	Концентрация в КОЕ/мл $10^4$	Концентрация в КОЕ/мл $10^2$
<i>E.coli</i>	3	больше 4	больше 4	больше 4
<i>S.aureus</i>	2	3	больше 4	больше 4
<i>Klebsiella spp.</i>	3	3	больше 4	больше 4
<i>Enterobacter spp.</i>	больше 4	больше 4	больше 4	больше 4
<i>Acinetobacter spp.</i>	3	больше 4	больше 4	больше 4
<i>Candida albicans</i>	2	больше 4	больше 4	больше 4
<i>Pseudomonas aeruginisae</i>	3	больше 4	больше 4	больше 4
<i>Salmonella spp.</i>	2	больше 4	больше 4	больше 4

Таким образом, заявленный раствор с наночастицами серебра обладает бактерицидным действием в отношении концентрации тест – микроорганизмов  $10^4$  и  $10^2$  КОЕ; бактерицидным действием по отношению к энтеробактеру (концентрации с  $10^2$  до  $10^8$ ); также бактерицидное действие выражено на все тест – микроорганизмы, кроме *S.aureus*, взятые в концентрации  $10^6$  КОЕ. При использованной концентрации микробов  $10^8$  бактерицидное действие оказано на *Acinetobacter spp.*, *Pseudomonas aeruginisae*. Бактериостатическое воздействие при дозе  $10^8$  КОЕ оказано на *E.colli*, *S.aureus*, *Klebsiella pneumonia*, *Salmonella spp.*

Для более тщательного определения влияния раствора наносеребра на тест-микроорганизмы в дозах  $10^4$  и  $10^2$  КОЕ применили культивирование данных микробов непосредственно в растворе наночастиц серебра, поскольку при низких концентрациях бактерий на

плотных питательных средах зоны подавления роста выражены недостаточно четко [1]. Полученные результаты представлены в таблице 5.

**ТАБЛИЦА 5 – РЕЗУЛЬТАТЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ БАКТЕРИЦИДНОЙ АКТИВНОСТИ ПРЕПАРАТА**

Микроорганизм	Концентрация в КОЕ/мл $10^4$	Концентрация в КОЕ/мл $10^2$
E.coli	Abs	Abs
S. aureus	Abs	Abs
Klebsiella spp.	Abs	Abs
Enterobacter spp.	Abs	Abs
Candida albicans	Abs	Abs
Pseudomonas aeruginisae	Abs	Abs
Salmonella spp.	Abs	Abs

Учет результатов проводился после 18 – часового культивирования тест-микробов в растворе и дальнейшего высева из раствора на плотные питательные среды. Условные обозначения: - (abs) – отсутствие роста; + наличие роста.

Исследованный раствор проявил биологическое действие по отношению ко всем испытуемым тест-микроорганизмам, взятым в дозах  $10^6$ ,  $10^2$ ,  $10^4$ . Таким образом, разработанный концентрат коллоидного раствора наноразмерных частиц серебра целесообразно использовать для нанесения покрытия на фиброузную оболочку с внутренней и внешней стороны, для придания фиброузным оболочкам барьерных свойств, увеличения срока хранения продукции и улучшения функционально-технологических свойств колбасных изделий.

**Внедрение и оценка эффективности.** Разработанный концентрат коллоидного раствора наноразмерных частиц серебра «AgБион-2» в виде водного раствора был использован в качестве покрытия для фиброузной оболочки при выработке опытно-промышленной партии сырокопченой колбасы, для исследования влияния наночастиц серебра на

функционально-технологические свойства, бактериальную обсемененность и сроки хранения.

Опытно-промышленный образец колбасы сырокопченной был выработан в соответствии с ГОСТ 16131-86. Фиброузная оболочка обрабатывалась либо пропиткой в глубину, либо по площади материала, и исследовалась их антимикробная, бактерицидная и антигрибковая активность.

Так же был выработан контрольный образец сырокопченной колбасы в соответствии с ГОСТ 16131-86 упакованной в фиброузную оболочку без обработки наночастицами серебра. Результаты исследования представлены в таблице 6.

**ТАБЛИЦА 6 – ЗАВИСИМОСТЬ ЗОНЫ ПОДАВЛЕНИЯ РОСТА МИКРООРГАНИЗМОВ НАНОЧАСТИЦАМИ СЕРЕБРА В ОБРАБОТАННЫХ МАТЕРИАЛАХ**

Микроорганизм конц. КОЕ/мл·10 <sup>4</sup>	Зона подавления роста микроорганизмов в мм			
	Контроль (фиброзная оболочка не обработанная наночастицами)	Фиброзная оболочка обработанная наночастицами серебра		Антибиоактивность «чистого» раствора наночастиц серебра
		1	2	
Staphylococcus aureus (ATCC 6538)	0	6	8	18
E.coli (ATCC 11229)	0	7	9	24
Pseudomona saeruginisae (ATCC 15442)	0	6	8	18
Candida albicans (ATCC 10231)	0	8	11	28

1. Содержание наночастиц серебра в расчете на Ag<sup>+</sup> – 0,063 мас.%
2. Содержание наночастиц серебра в расчете на Ag<sup>+</sup> – 0,097 мас.%

Полученные данные показывают, что по сравнению с не обработанным состоянием (контрольный образец), обработанная фиброузная оболочка приобрела значительную биоцидность, соизмеримую с биоактивностью «чистого» раствора наночастиц серебра.

В качестве материала для обработки наночастицами серебра, была использована фиброузная оболочка марки «КейсТех» (Вальсродер), произведенная в Германии, данный вид оболочки относится к паро-, газопроницаемому типу колбасных оболочек и изготавливаются из длинноволокнистой фиброузной бумаги с пропиткой 100% целлюлозой. Созданы были специально для использования на скоростном оборудовании и клипсаторах. Фиброузные (вискозно-армированные) оболочки – наиболее прочные из всех газо-, влагопроницаемых колбасных оболочек, характеризуются одновременно высокой равномерностью диаметра по длине батона и хорошей дымопроницаемостью. Обладают механической прочностью и способностью к усадке при термообработке колбасных изделий.

Технология производства фиброузной оболочки с нанесением покрытия на основе коллоидного раствора наноразмерных частиц серебра «AgБион-2», заключается в подготовке заготовки, полученной формованием из вязкой массы с последующей сушкой. Стадию формования последовательно осуществляют по следующим операциям: подготовка и обработка сырья, получение из него вязкой массы путем смешения функциональных компонентов с коллоидным раствором наноразмерных частиц серебра, фильтрации, охлаждения и последующего формования на специальном устройстве в виде рукава, сушки, придания товарной формы [2].

Водный раствор наночастиц серебра подготавливают путем разбавления концентрата коллоидного раствора наноразмерных частиц серебра «AgБион-2» дехлорированной водопроводной в соответствии с расчетами приведенными в таблице 7.

**ТАБЛИЦА 7 – ПРИГОТОВЛЕНИЕ РАБОЧИХ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА**

Концентрация рабочего раствора		Количество препарата и воды, необходимые для приготовления рабочих растворов объемом			
по средству, %	по ДВ, мг/дм <sup>3</sup>	1л		10л	
		средство, мл	вода, мл	средство, мл	вода, мл
10	30	1	900	10	9000

Полученный рабочий раствор используют для замачивания в нем предварительно нарезанной заготовки фиброузной оболочки в течение 20 минут при температуре 20°C, затем вынимают из раствора, выдерживают над емкостью 1 - 3 минуты для стекания остатков водного раствора наночастиц серебра, а затем передают материал на наполнение его фаршем. Наполнение заготовки фаршем проводят на шприц-машинах по стандартным режимам. Перевязанные заполненные батоны навешивают на палки и рамы и подвергают осадке в течение 3-5 суток при температуре 4°C и относительной влажности воздуха 87,3%. После осадки колбасу направляют на копчение, которое проводят в автоматизированных камерах "Sara" дымом в течение 72 часов при 20-22°C. После завершения копчения сырокопченые колбасы сушат в течение 30 суток в сушильной камере при 12°C и относительной влажности воздуха 60-80%, после чего готовую продукцию реализуют.

Разработанное покрытие для фиброузных оболочек обладает уникальными свойствами, сохраняя свою биологическую активность не только при повышенных температурах 70°C в течение месяцев, но, главное при хранении в условиях отрицательных температур от -5°C до -20°C в течение 6 месяцев и дальнейшей работоспособности при возвращении к нормальной температуре (таблица 8).

**ТАБЛИЦА – 8 ВИРУЛЕНТНОСТЬ ФИБРОУЗНОЙ ОБОЛОЧКИ, ВЫДЕРЖАННОЙ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ, В ТЕЧЕНИЕ ШЕСТИ МЕСЯЦЕВ**

Конц. в КОЕ/мл·10 <sup>6</sup>	Зона подавления роста микроорганизмов в мм в зависимости от температуры							
	70°	50°	30°	10°	0°	-5°	-10°	-20°
<i>Pseudomonas aeruginisae</i>	8	9	9	9	9	8	8	7
<i>Acinetobacter spp.</i>	8	9	9	9	9	8	8	7
<i>Enterobacter spp.</i>	12	13	13	13	13	11	11	9

В результате проведенного исследования, биоцидность фиброузной оболочки сохранялась практически неизменной при температуре 70°C в течение всего времени опытного наблюдения, т.е. не менее 8 месяцев, что превышает срок хранения сырокопченых колбас в фиброузных оболочках, без обработки наночастицами серебра, в два раза.

Все полученные результаты анализов находились в рамках требований СанПиН 2.3.1078-01. Содержание наночастиц серебра в слое фарша контактирующего с фиброузной оболочкой, обработанной концентратом коллоидного раствора наноразмерных частиц серебра «AgБион-2» находится ниже допустимого порога по содержанию серебра в пищевых продуктах.

Влияние остаточного содержания наночастиц серебра в слое фарша на функционально-технологические и органолептические свойства готового изделия исследовались методом физико-химического анализа и сенсорной оценки. Результаты исследований представлены в таблицах 9 и 10.

**ТАБЛИЦА 9 – ФИЗИКО – ХИМИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ  
СЫРОКОПЧЕННЫХ КОЛБАС**

Наименование объекта исследования	Физико-химические показатели						
	массовые доли, %						плотность, кг/м <sup>3</sup>
	H <sub>2</sub> O	NaCl	NaNO <sub>2</sub>	белков	жиров	углеводов	
сырокопченая колбаса в фиброузной оболочке без обработки наночастицами серебра	27	6	0,003	22	38	-	1048
сырокопченая колбаса в фиброузной оболочке, обработанной наночастицами серебра	33	6	0,003	22	38	-	1090

Оба образца сырокопченной колбасы в ходе проведенного физико-химического исследования имели схожие показатели содержания хлорида

натрия, нитрита натрия, белков, жиров и углеводов. Показатели плотности фарша и содержания воды заметно отличались. В выработанном образце сырокопченой колбасы в фиброузной оболочке, обработанной раствором наночастиц серебра, показатель плотности фарша и содержания влаги выше, чем в образце без применения обработки фиброузной оболочки наночастицами серебра. Это свидетельствует о способности коллоидного раствора наноразмерных частиц серебра увеличивать влагосвязывающую способность фарша.

**ТАБЛИЦА 10 – СЕНСОРНАЯ ОЦЕНКА СЫРОКОПЧЕНЫХ КОЛБАС**

Наименование объекта исследования	Характеристика					
	внешний вид	цвет на разрезе	аромат	консистенция	вид на разрезе	вкус
сырокопченая колбаса в фиброузной оболочке без обработки наночастицами серебра	чистая сухая поверхность без слипов и пятен	красный	приятный, с выраженным ароматом пряностей	зернистая, ближе к плотной	фарш равномерно перемешан, без темных пятен, пустот, кусочки шпика размером, кусочки шпика размером 3 мм	слегка острый, солоноватый без посторонних привкусов
сырокопченая колбаса в фиброузной оболочке, обработанной наночастицами серебра	чистая сухая поверхность без слипов и пятен	темно-красный	приятный, с выраженным ароматом пряностей	плотная	фарш равномерно перемешан, без темных пятен, пустот, кусочки шпика размером 3 мм	слегка острый, солоноватый без посторонних привкусов

В результате сенсорной оценки было выявлено, что использование фиброузной оболочки, обработанной наночастицами серебра, способствует интенсификации образования окраски и ее стабилизации, увеличению

плотности фарша, повышению потребительских характеристик и гигиенической безопасности продукта.

**Выводы.** Разработанный препарат в виде долгоживущей биологически активной стабильной системы из наночастиц серебра в водно-органической среде, полученный методом обработки солей серебра аммиачным раствором с последующим восстановлением комплексных ионов и получения в результате мицелярного раствора содержащего наноразмерные частицы серебра, обладает высокоэффективными биоцидными свойствами в широком диапазоне температур и сохраняет свою биологическую активность в течение длительного срока хранения. Полученный препарат был использован в технологии изготовления фиброзной оболочки, как компонент входящий в ее состав, так и в виде покрытия внутренней и внешней стороны оболочки. Выработанные образцы сырокопченых колбас в фиброзной оболочке с наночастицами серебра, характеризуются высокими функционально – технологическими свойствами, органолептическими показателями и увеличенными сроками хранения.

#### Список литературы

1. Александрова Г.П. Особенности формирования нанобиокompозитов серебра и золота с антимикробной активностью / Г.П. Александрова [и др.] // Журнал Нанотехника. – 2010. – Т.23, вып.3.
2. Бородин Ю.В., Гусельников М.Э., Сергеев А.Н. Нанокompозиционные структуры в тонком слое. – Томск: Изд. ТПУ, 2007. - 106с.
3. Калечиц В.И. Приборы для измерения частиц в нанотехнологиях / В.И. Калечиц // Журнал Нанотехника. – 2010. – Т.24, вып.4.
4. Яровая М.С. Бактерицидный раствор и способ его получения: пат. 234129 Российская федерация: МПК А61L2/16 / М.С. Яровая; заявитель и патентообладатель Автономная некоммерческая организация «Институт нанотехнологий Международного фонда конверсий». – №2007124505/15; заяв. 29.06.2007; опубл. 20.12.2008.
5. Яровая М.С. Биоцидный раствор и способ его получения: пат. 2333773 Российская федерация: МПК А61L2/16 / М.С. Яровая; заявитель и патентообладатель Автономная некоммерческая организация «Институт нанотехнологий Международного фонда конверсий». – №2007124506/15; заяв. 29.06.2007; опубл. 20.09.2008.