

И.М. Шевченко [I.M. Shevchenko,  
В.И. Шипулин [V.I. Shipulin],  
А.В. Серов [A.V. Serov]  
Н.Д. Лупандина [N.D. Lupandina]  
А.В. Савва [A.V. Savva]

УДК 637.

DOI: 10.37493/2307-910X.2022.3.9

## ПРИМЕНЕНИЕ БАРЬЕРНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ДЛЯ ПРОЛОНГИРОВАНИЯ СРОКОВ ХРАНЕНИЯ КОЛБАСНЫХ ИЗДЕЛИЙ

## APPLICATION OF BARRIER TECHNOLOGIES TO PROLONG THE SHELF LIFE OF SAUSAGE PRODUCTS

*Северо-Кавказский федеральный университет/ North Caucasus Federal University*

### **Аннотация**

*Изучены закономерности и оптимизированы режимы синтеза концентрата агрегативно-устойчивых наночастиц серебра. Исследовано влияние условий дисперсионной среды на выход наночастиц серебра в составе биологически активной фракции. Теоретически обоснован и экспериментально доказан синергетический антимикробный эффект наночастиц серебра и антимикробной композиции при обработке поверхности колбас.*

**Ключевые слова:** наночастицы серебра, антимикробный эффект, антимикробная композиция, колбасные изделия

### **Abstract**

*Regularities have been studied and modes of synthesis of a concentrate of aggregation-resistant silver nanoparticles have been optimized. The influence of the conditions of the dispersion medium on the yield of silver nanoparticles in the biologically active fraction was studied. Theoretically substantiated and experimentally proven synergistic antimicrobial effect of silver nanoparticles and antimicrobial composition in the surface treatment of sausages.*

**Keywords:** silver nanoparticles, antimicrobial effect, antimicrobial composition, sausages

**Introduction.** С учетом сложившейся экологической ситуации, современного состояния рабочих мощностей предприятий мясоперерабатывающей промышленности и ряда других факторов, неблагоприятно воздействующих на безопасность продукции, сегмент рынка производства продуктов питания нуждается в современных эффективных средствах защиты колбас от потерь. Задача этих средств защиты – обеспечение гарантированной долговременной гигиенической безопасности и сохранение показателей качества колбасной продукции [1].

Анализ критических контрольных точек на этапах «производство – хранение – реализация» полукопченых, варено-копченых и сырокопченых колбас показывает, что одной из существенных причин снижения срока годности этой продукции является развитие на поверхности изделий нежелательной микрофлоры [2].

Этого результата можно достичь следующими способами:

- применение ионизирующего излучения, однако это приводит к возникновению таких химических изменений, которые могут ухудшить вкус, запах, консистенцию, опасность образования вредных соединений во время облучения и после него, развитию ферментативных процессов во время хранения [3, 4, 5, 6];

- облучение ультрафиолетовыми лучами, при этом точные режимы хранения мясопродуктов в условиях облучения УФЛ еще не достаточно разработаны. Следует отметить, что УФЛ опасны для человека, в особенности их действия на кожу и глаза [7];

- использование электрического тока высокого напряжения для поверхностной обработки пищевых продуктов, но применение электростатического поля ускоряет лишь один

из этапов обработки и поэтому не приводит к существенному сокращению технологического процесса в целом;

- использование консервантов для обработки поверхности колбасных изделий, этот вид барьерных технологий нашел широкое применение в промышленности, в том числе для обработки полукопченых и варено-копченых колбас, изготовленных в натуральных и искусственных оболочках по технологии с использованием душирования [1].

Несмотря на разработанные высокоэффективные антимикробные препараты для обработки поверхности колбас, целесообразным и своевременным является продолжение исследований по разработке новых синергетических добавок к этим составам для повышения эффективности их действия и расширения ассортимента средств защиты колбасных оболочек различной природы. В этой связи заслуживает внимания применение барьерных технологий с использованием высокоэффективных бактерицидных препаратов на основе наночастиц серебра, стабилизированных высокомолекулярными полимерами.

#### **Материалы и методы / Materials and methods.**

Молярную массу ПВП определяли вискозиметрическим методом с помощью капельного вискозиметра дающего средневязкостное значение молекулярной массы.

Активную кислотность исследовали потенциометрическим методом, основанным на измерении электродвижущих сил с использованием рН-метра «Эксперт – 101».

Массовую долю серебра в слое фарша непосредственно контактирующем с оболочкой, определяли с помощью высокочувствительной качественной реакции на наличие  $Ag^+$  по образованию дитизоната серебра.

Для определения размера наночастиц серебра методом фотонной корреляционной спектроскопии использовали спектрофотометр динамического рассеяния света Photocor Complex.

Морфология наночастиц серебра в металл-полимерной композиции изучалась методами электронной микроскопии с использованием просвечивающей электронной микроскопии на установке JEM 100В фирмы JEOL.

Активность воды ( $A_w$ ) в готовых варено-копченых колбасных изделиях определяли криоскопическим методом с помощью прибора АВК-4.

Для определения массовой доли влаги в готовых варено-копченых колбасных изделиях использовали анализатор пищевых продуктов «FoodScan» тип 78800.

#### **Результаты и обсуждение / Results and discussion.**

В основу синтеза полимер-стабилизированных высокодисперсных частиц металлического серебра был положен способ получения каталитически активных коллоидальных и субколлоидальных частиц благородных металлов путем восстановления их катионов в среде слабого восстановителя – этанола, в присутствии гидрофильного полимера.

Обнаружено, что необходимым элементом синтеза является пассивация внутренней поверхности реакционного аппарата металлическим серебром путем предварительного проведения в нем реакции восстановления нитрата серебра в сильно разбавленных растворах ПВП (0,005 - 0,01%). В противном случае при высоких концентрациях этилового спирта, а так же концентрациях нитрата серебра в реакционной массе происходит отложение металла на стенках аппарата в виде «серебряного зеркала» или агрегация высокодисперсных частиц серебра.

С учетом этих данных, предложен способ получения таких композиций, которые реализуются взаимодействием нитрата серебра с водно-спиртовым раствором ПВП при следующих концентрациях ингредиентов в реакционной системе (пределы): нитрат серебра 0,1 - 2% (масс.); этиловый спирт 10 - 15% (масс.); ПВП 10 - 30% (масс.); вода – остальное.

Проведение синтеза в однофазных системах, как правило, приводит к образованию наночастиц серебра с различным уровнем полидисперсности, при этом антимикробная активность наночастиц серебра является размернозависимой функцией. С уменьшением размеров наночастиц серебра их антимикробная активность увеличивается и достигает мак-

симула в интервале 1 – 10 нм (так называемая биологически-активная фракция). Таким образом, в диссертационной работе особое внимание было уделено получению агрегативно-устойчивых наночастиц серебра с диаметром  $\leq 10$  нм.

В соответствии с методологией априорного ранжирования, учитывая литературные данные и результаты предварительных экспериментов, был проведен отбор основных переменных параметров, оказывающих значимое влияние на размеры наночастиц серебра и выход биологически активной фракции наночастиц серебра (не более 10 нм).

В качестве переменных параметров были выбраны факторы, представленные в таблице 1.

**Таблица 1 – Параметры плана**

Наименование параметров, обозначения	Уровни варьирования переменных			
Массовая доля $\text{AgNO}_3$ , %, (a)	1	1,5	2	2,5
Массовая доля ПВП, %, (b)	5	10	15	20
Температура, °C, (c)	50	60	70	80
Массовая доля этилового спирта, %, (d)	2	3	4	5

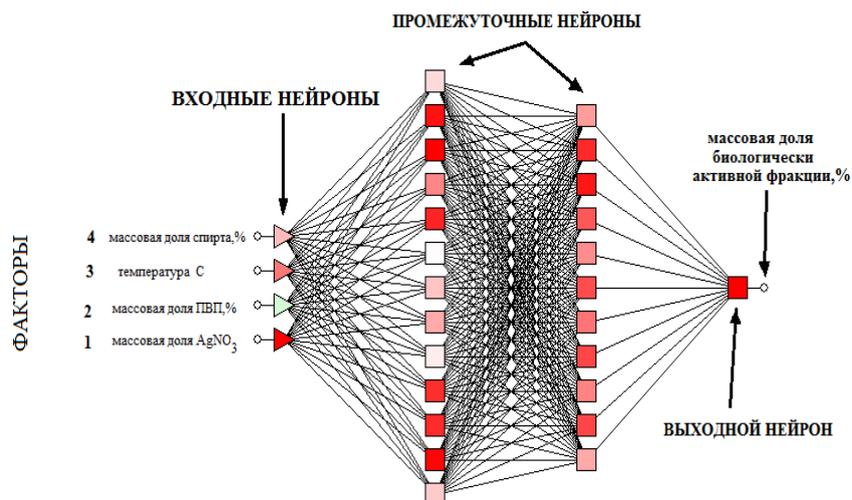
В результате обработки экспериментальных данных выведены регрессионные зависимости для исследуемых показателей отражающие влияние факторов, скорости их изменения и межфакторных взаимодействий. Выведенные уравнения адекватно описывают процесс. Полученные уравнения регрессии приведены в приложениях.

Кроме этого, полученные результаты были обработаны с использованием пакета прикладных программ Statistica Neural Networks v.4.0e.

На начальном этапе анализа полученных экспериментальных данных была создана нейронная сеть, т.е. многослойный персептрон с четырьмя входными переменными и одной выходной переменной – функцией (рисунок 1).

Установлено, что оптимальными условиями получения агрегативно устойчивых наночастиц серебра с размерами не более 10 нм являются следующие:

Массовая доля нитрата серебра	$0,75 \pm 0,05\%$
Массовая доля ПВП	$25 \pm 1\%$
Температура	$50 \pm 5^\circ\text{C}$
Массовая доля спирта	$7,5 \pm 0,2\%$



**Рисунок 1. Многослойный персептрон, адаптированный к модели процесса получения низко-размерных агрегативно устойчивых наночастиц серебра**

Выход биологически активной фракции наночастиц серебра составляет  $22 \pm 2\%$ . Апробация оптимальных параметров, проведенная в лабораторных условиях, показала

практически полную адекватность расчетным данным, воспроизводимость результатов, а также возможность получения концентрата агрегативно-устойчивых наночастиц серебра.

Фотокорреляционная спектродотометрия полученного концентрата (рисунок 2, таблица 2) свидетельствует не только об эффективности разработанного процесса синтеза агрегативно устойчивых наночастиц серебра, но и о его достаточно хорошей агрегативной устойчивости, т.к. скорость укрупнения наночастиц серебра в течение срока наблюдения была пренебрежимо мала, а содержание биологически активной фракции наночастиц серебра составляла не менее 20%.

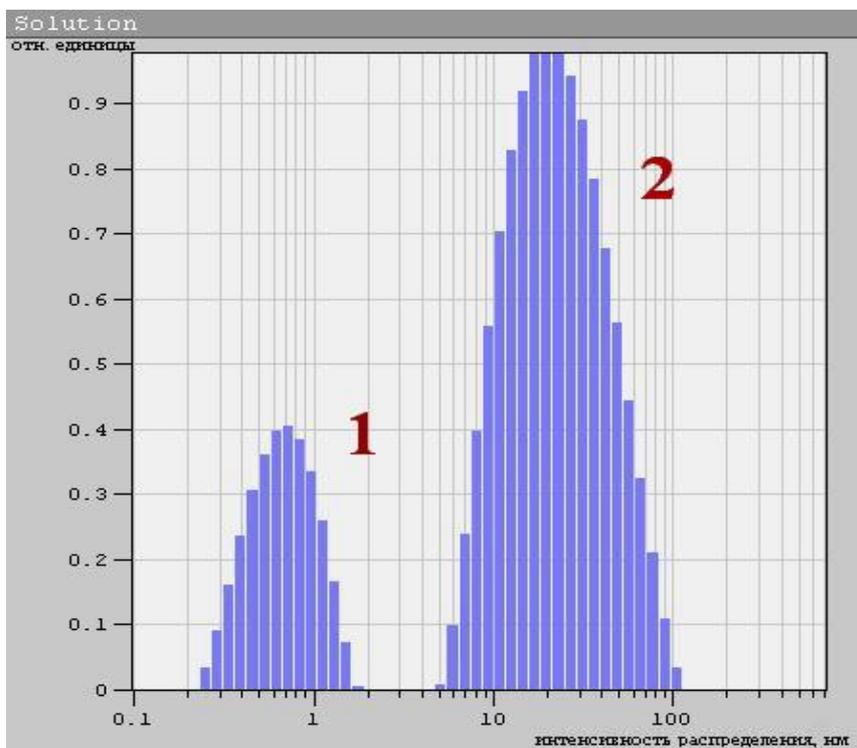


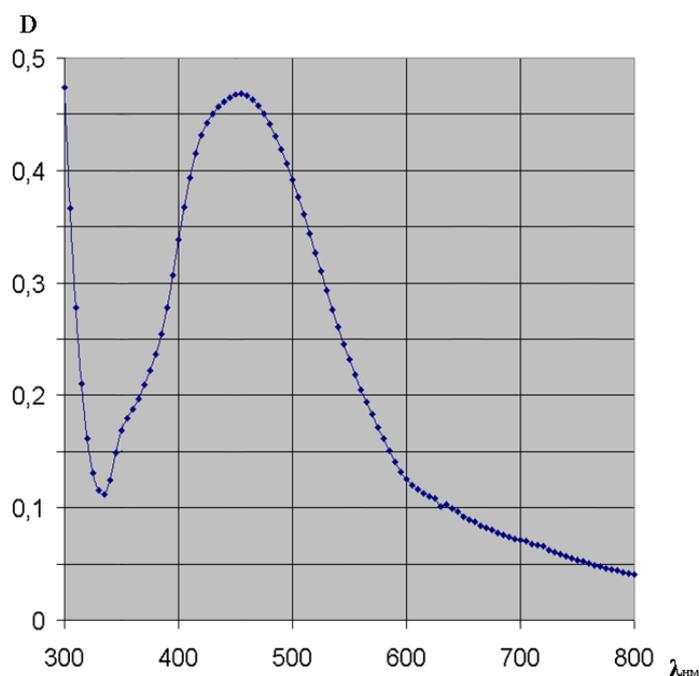
Рисунок 2. Гистограмма распределения наночастиц серебра по размерам в концентрате

Таблица 2 – Анализ распределения наночастиц серебра

Фракция	Массовая доля, %	$r_{\text{ср}}$ , нм
1	21,8	0,703
2	78,2	26,50

Спектр поглощения водного раствора полученного образца наночастиц серебра (рисунок 3) в УФ и видимой областях с  $\lambda_{\text{макс}} = 440$  нм свидетельствует о том, что в системе присутствуют ультрадисперсные частицы серебра с размерами менее 10 нм.

Дополнительно, размеры кластеров серебра, стабилизированных водорастворимым полимером, были определены методом фотонной корреляционной спектроскопии на спектрометре динамического рассеяния света Photocor Complex. На стадии микроэлектронных исследований установлено, что наночастицы серебра имеют форму сфер, треугольников, а также стержней, при этом антимикробные и противовирусные свойства наночастиц серебра проявляются в первую очередь за счет наличия их в сферической форме.



**Рисунок 3. Спектр оптического поглощения водной системы наночастицы серебра – поливинилпирролидон**

Анализ микрофотографий полученных с помощью просвечивающего электронного микроскопа, подтверждает данные полученные спектрофотометрическими методами и позволяет говорить о наличии в коллоидном растворе биологически-активной фракции наночастиц серебра с размерами от 1 до 10 нм.

Исследования зоны подавления роста микроорганизмов показали, что с увеличением концентрации раствора nano размерного серебра с 0,001 до 0,010%-ной к 7 суткам экспозиции наблюдается увеличение диаметров зоны подавления роста микроорганизмов *Escherichia coli*, микроскопических грибов *Aspergillus niger*, *Penicillium expansum* и молочной плесени *Endomyces lactis*.

При 0,001%-ной концентрации раствора наночастиц серебра наблюдается подавление только микроорганизмов группы кишечной палочки (21 мм), в то время как на уровень роста микроскопических грибов *Aspergillus niger*, *Penicillium expansum* и молочной плесени *Endomyces lactis* данный препарат не оказывает направленного воздействия. Увеличение концентрации данного раствора до 0,003%-ной привело к подавлению развития исследуемых микроорганизмов – *Aspergillus niger* – 14 мм, *Penicillium expansum* – 6 мм, *Endomyces lactis* – 17 мм, зона подавления *Escherichia coli* увеличилась на 14% по сравнению с 0,002%-ной концентрацией раствора. При 0,005%-ной концентрации раствора наночастиц серебра также отмечается увеличение зон подавления роста изучаемых микроорганизмов. Так, наибольшее подавление микроорганизмов, по сравнению с предыдущей концентрацией раствора, наблюдается в отношении *Penicillium expansum* – в 2,78 раза и *Aspergillus niger* – в 1,5 раза. Степень подавления таких микроорганизмов, как *Escherichia coli* и *Endomyces lactis* находилось на одном уровне и увеличилось в 1,1 раз. Дальнейшее увеличение концентрации раствора наночастиц серебра до 0,007%-ной показало более интенсивную степень подавления роста всех видов изучаемых микроорганизмов. Причем наибольшая степень подавления наблюдалась для *Endomyces lactis* – на 49% и *Aspergillus niger* – на 38%, в отношении *Penicillium expansum* и *Escherichia coli* площадь зоны подавления была идентична и составила 28% по отношению к предыдущей концентрации раствора nano размерных частиц серебра.

На основании анализа отечественных и зарубежных публикаций, посвященных взаимодействию ионов серебра, которые генерируются с поверхности наночастиц серебра, с клетками про- и эукариотных микроорганизмов следует, что токсический эффект ионов серебра обусловлен его связыванием с мембранно-ассоциированными белками и липидной стромой мембран, вследствие чего происходит изменение трансмембранного потенциала и, в некоторых случаях, пробой клетки.

Таким образом, по результатам проведенных исследований можно сделать вывод о том, что все исследуемые препараты обладают антимикробными свойствами, причем по эффективности данных препаратов на изучаемые группы микроорганизмов, их можно расположить в следующей последовательности: раствор препарата «Аллюзин-Нео» → раствор НЧ серебра → комплексный препарат «Аллюзин+Ag». Повышенное антимикробное действие комплексного препарата «Аллюзин+Ag», по всей видимости, является результатом синергетического эффекта данных препаратов в отношении микроорганизмов.

Полученные результаты исследований антимикробной активности препарата «Аллюзин-Нео» в целом коррелируют с ранее изученными антимикробными свойствами, которые были получены специалистами МГУПБ [8, 9, 10].

В результате обработки поверхности варено-копченых колбас антимикробными препаратами установлено ингибирующее влияние на развитие плесеней (рисунок 4).

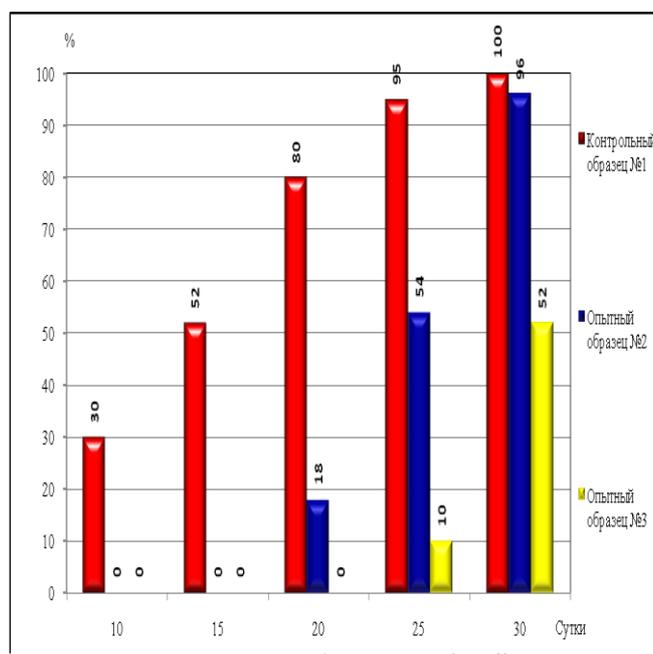


Рисунок 4. Площадь плесневения контрольного и опытных образцов варено-копченых колбас на 10-30 сутки хранения, % (■ – контроль; ■ - «Аллюзин-Нео»; ■ - «Аллюзин+Ag»)

#### Заключение / Conclusion.

Изучены закономерности и оптимизированы режимы синтеза концентрата агрегативно-устойчивых наночастиц серебра в присутствии поливинилпирролидона (ПВП) т.е  $\omega$  (ПВП) - 25%;  $\omega$  ( $\text{AgNO}_3$ ) - 0,75%;  $\omega$  ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) - 7,5%; температура  $50^\circ\text{C}$ .

Исследовано влияние условий дисперсионной среды ( $\omega$  (ПВП), %;  $\omega$  ( $\text{AgNO}_3$ ), %;  $\omega$  ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ), %; температура  $^\circ\text{C}$ ) на выход наночастиц серебра ( $\leq 10$  нм) в составе биологически активной фракции.

Изучены физико-химические свойства и морфология наночастиц серебра в составе биологически активной фракции.

Теоретически обоснован и экспериментально доказан синергетический антимикробный эффект наночастиц серебра и антимикробной композиции «Аллюзин-Нео» в составе комплексного антимикробного препарата «Аллюзин+Ag».

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Новиков, В. М. Эффективность применения антимикробных препаратов в производстве полукопченых и варено-копченых колбас / В. М. Новиков, А. Г. Снежко, З. С. Борисова, Э. Г. Розанцев // Мясная индустрия. - 2007. - №2. - С. 61- 64.
2. Новиков, В. М. Разработка и использование состава «Аллюзин-Нео» в технологии изготовления сырокопченых колбас / В. М. Новиков, А. Г. Снежко, З. С. Борисова, Э. Г. Розанцев // Мясная индустрия. - 2006, - №11. - С. 49-52.
3. Броди, А. Предупреждение появления побочных привкусов и запахов в облученных пищевых продуктах / А. Броди // Agric. Engng., 1958. - №12.
4. Влияние радиационного облучения на мясо / Р. Буркс и др. // J. Agric. and Food. Chem., 1959. - №111.
5. Кассел, Ж. Влияние гамма-лучей на коллаген / Ж. Кассел // J. Amer. Leather. Chemists Ass., 1959. - №8.
6. Соколов, А. А. Получение водно-жировых эмульсий с помощью ультразвука, их свойства и применение / А. А. Соколов, Ю. Ф. Заяс // Известия вузов : Пищевая технология, 1962. - №2.
7. Соколов А. А. Физико-химические и биохимические основы технологии мясопродуктов / А. А. Соколов. - М. : Пищевая промышленность, 1965. - 490 с.
8. Россивал, Л. Посторонние вещества и пищевые добавки в продуктах / Л. Россивал, Р. Энгст, А. Соколай. - М. : Легкая и пищевая промышленность, 1982. - 264 с.
9. Heavy metals induce rapid calcium release from sarcoplasmicreticulum vesicles isolated from skeletal muscle / J. J. Abramson, J. L. Trimm, L. Weden, G. Salama // Proc. nat. Acad Sci. - USA, 1983. - Vol 80. - №6. - P. 1526-1530.
10. Chappel, J. B. Effect of silverions on mitochondrial adenosinetriphosphates / J. B. Chappel, G. D. Greville // Nature. - London, 1954. - Vol. 174. - P. 930-931.

#### REFERENCES

1. Novikov, V. M. Ehffektivnost' primeneniya antimikrobnykh preparatov v proizvodstve polukopchenykh i vareno-kopchenykh kolbas / V. M. Novikov, A. G. Snezhko, Z. S. Borisova, EH. G. Rozantsev // Myasnaya industriya. - 2007. - №2. - S. 61- 64.
2. Novikov, V. M. Razrabotka i ispol'zovanie sostava «Allyuzin-NeO» v tekhnologii izgotovleniya syrokopchenykh kolbas / V. M. Novikov, A. G. Snezhko, Z. S. Borisova, EH. G. Rozantsev // Myasnaya industriya. - 2006, - №11. - S. 49-52.
3. Brodi, A. Preduprezhdenie poyavleniya pobochnykh privkusov i zapakhov v obluchennykh pishchevykh produktakh / A. Brodi // Agric. Engng., 1958. - №12.
4. Vliyanie radiatsionnogo oblucheniya na myaso / R. Burks i dr. // J. Agric. and Food. Chem., 1959. - №111.
5. Kassel, ZH. Vliyanie gamma-luchei na kollagen / ZH. Kassel // J. Amer. Leather. Chemists Ass., 1959. - №8.
6. Sokolov, A. A. Poluchenie vodno-zhirovyykh ehmul'sii s pomoshch'yu ul'trazvuka, ikh svoistva i primeneniye / A. A. Sokolov, YU. F. Zayas // Izvestiya vuzov : Pishchevaya tekhnologiya, 1962. - №2.
7. Sokolov A. A. Fiziko-khimicheskie i biokhimicheskie osnovy tekhnologii myasoproduktov / A. A. Sokolov. - M. : Pishchevaya promyshlennost', 1965. - 490 s.
8. Rossival, L. Postoronnie veshchestva i pishchevye dobavki v produktakh / L. Rossival, R. Ehnst, A. Sokolai. - M. : Legkaya i pishchevaya promyshlennost', 1982. - 264 s.

9. Heavy metals induce rapid calcium release from sarcoplasmicreticulum vesicles isolated from skeletal muscle / J. J. Abramson, J. L. Trimm, L. Weden, G. Salama // Proc. nat. Acad Sci. - USA, 1983. - Vol 80. - №6. - P. 1526-1530.

10. Chappel, J. B. Effect of silverions on mitochondrial adenosinetriphosphates / J. B. Chap-pel, G. D. Greville // Nature. - London, 1954. - Vol. 174. - P. 930-931.

### ОБ АВТОРАХ / ABOUT AUTHORS

**Шевченко Ирина Михайловна**, кандидат тнаук, доцент кафедры Технологии ано-материалов, инженерный факультет Северо-Кавказский Федеральный университет, (8562)95-68-29

**Shevchenko Irina Mikhailovna**, candidate of TNAUK, Associate Professor of the Department of Technology of ANO-Materials, Faculty of Engineering, North Caucasus Federal University, (8562)95-68-29

**Шипулин Валентин Иванович**, доктор технических наук, профессор, Факультет пищевой инженерии и биотехнологий, кафедра пищевых технологий и инжиниринга, Северо-Кавказский Федеральный университет, **E-mail:** vshipulin@ncfu.ru, (8652) 95-68-00.

**Shipulin Valentin Ivanovich**, doctor of Technical Sciences, Professor, Faculty of Food Engineering and Biotechnology, Department of Food Technology and Engineering, North Caucasus Federal University, E-mail: vshipulin@ncfu.ru , (8652) 95-68-00.

**Серов Александр Владимирович**, доктор технических наук, профессор, профессор кафедры неорганической и физической химии, химико-фармацевтический факультет, Северо-Кавказский Федеральный университет, **E-mail:** aserov@ncfu.ru, (8562) 95-68-29

**Serov Alexander Vladimirovich**, doctor of Technical Sciences, Professor, Professor of the Department of Inorganic and Physical Chemistry, Faculty of Chemistry and Pharmacy, North Caucasus Federal University, E-mail: aserov@ncfu.ru , (8562) 95-68-29

**Лупандина Наталья Дмитриевна**, кандидат технических наук, доцент, Факультет пищевой инженерии и биотехнологий, кафедра пищевых технологий и инжиниринга, Северо-Кавказский Федеральный университет, **E-mail:** nlupandina@ncfu.ru, (8652) 95-68-00

**Lupandina Natalia Dmitrievna**, candidate of Technical Sciences, Associate Professor, Faculty of Food Engineering and Biotechnology, Department of Food Technology and Engineering, North Caucasus Federal University, E-mail: nlupandina@ncfu.ru , (8652) 95-68-00

**Савва Анна Валерьевна**, кандидат технических наук, доцент, Факультет пищевой инженерии и биотехнологий, пищевых технологий и инжиниринга, Северо-Кавказский Федеральный университет, E-mail: asavva@ncfu.ru, (8652) 95-68-00

**Savva Anna Valeryevna**, candidate of Technical Sciences, Associate Professor, Faculty of Food Engineering and Biotechnology, Food Technology and Engineering, North Caucasus Federal University, E-mail: asavva@ncfu.ru , (8652) 95-68-00

Дата поступления в редакцию: 12.04.2022

После рецензирования: 23.05.2022

Дата принятия к публикации: 12.06.2022