УДК 664:621.798.1

Т.А. Розалёнок, Ю.Ю. Сидорин

ИССЛЕДОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА АНТИМИКРОБНОЙ КОМПОЗИЦИИ ДЛЯ ПИЩЕВЫХ УПАКОВОК

Обсуждается проблема порчи пищевых продуктов под действием различных микроорганизмов. Пищевая упаковка рассматривается в качестве одного из факторов снижения риска микробиологической порчи. Представлены результаты проведенного исследования хранения пищевых продуктов в полученной антимикробной пищевой упаковке. Проведено исследование фунгицидных свойств разработанной антимикробной композиции на основе кластерного серебра для пищевых упаковок из бумаги и картона. Сделан вывод о том, что разработанная антимикробная композиция для пищевых упаковок предотвращает порчу пищевых продуктов, подавляя развитие микроскопических грибов, что в конечном итоге позволяет увеличить срок хранения пищевых продуктов, упакованных в полученную антимикробную упаковку.

Упаковка, антимикробная композиция, порча, безопасность, пищевые продукты, фунгицид, бактерицид, наночастицы серебра, кластерное серебро.

Введение

Одно из приоритетных направлений пищевых технологий XXI века – предотвращение потерь, сохранение качества и обеспечение биологической безопасности продуктов питания на всех стадиях производства и последующего хранения [1].

Порча пищевых продуктов неизбежна – это лишь вопрос времени, который усугубляется внешними факторами. И это один из вопросов безопасности пищевых продуктов. Продукт считается испорченным, если он не соответствует требуемой пищевой ценности в результате снижения в нем питательных веществ.

Основная причина порчи большинства пищевых заболеваний – развитие микроорганизмов. Они могут попасть в пищевой продукт на любой стадии технологической цепи – в ходе производства, на стадиях упаковки, хранения или реализации [2]. При попадании же в продукт рост и развитие микроорганизмов зависят от многих факторов: их вида и количества; самого продукта и сырья, из которого он произведен; наличия благоприятной среды (воды, температуры, уровня pH, присутствия кислорода и т.д.) и пр.

Развитие микроорганизмов можно предотвратить или замедлить путем контроля условий производства и хранения, применения антибиотиков, консервантов, бактериоцинов растительного происхождения, а также использования защитных свойств самой упаковки.

Однако стоит отметить, что и в современных условиях упаковка сама становится фактором микробиологической порчи. На поверхности изделия или внутри упаковки могут развиваться аэробные и анаэробные микроорганизмы, некоторые виды плесеней, водорослей – это наиболее серьёзная проблема современных упаковочных материалов.

Важным фактором является то, что на сегодняшний день патогенное воздействие на упакованный пищевой продукт приносит значительный экономический ущерб производителям. Кроме того, в таком продукте за время его транспортировки, хранения и реализации будет происходить накопление токсинов, которые могут вызвать пищевое отравление, при его употреблении. Например, известно, что в пищевых продуктах под действием развивающихся в них плесневых грибов могут образовываться микотоксины – низкомолекулярные вторичные метаболиты плесневых грибов. Кроме высокой токсичности, многие микотоксины обладают тератогенным (поражающим плод), мутагенным, канцерогенным и гепатогенным действием [3].

Решение подобной проблемы – разработка и создание пищевых упаковок, обладающих комплексом антимикробных свойства: бактерицидных и фунгицидных.

Антимикробные упаковочные материалы представляют большой интерес у производителей, поскольку способны обеспечивать асептические условия и, следовательно, безопасность упаковываемой продукции, а также значительно увеличивать сроки хранения упакованных в них товаров.

Использование такой упаковки особенно актуально для рынка России, где транспортировка продуктов питания производится на большие расстояния, что требует увеличения сроков хранения упакованной продукции и гарантии ее безопасности.

В связи с этим ведущие ученые развитых стран проводят исследования, направленные на разработку и создание новых упаковочных материалов для пищевых продуктов.

Большое распространение получили «активные» упаковки, которые кроме традиционных механических и барьерных защитных функций способны оказывать целенаправленное воздействие на упакованную продукцию, в том числе продлить срок ее хранения [1].

Особый интерес представляют «активные» упаковки, предназначенные для защиты пищевых продуктов от воздействия различных микроорганизмов и токсичных продуктов их жизнедеятельности, основанные на создании композиций полимеров с различными антисептиками и консервантами [4].

Существует множество способов, обеспечивающих создание антимикробной среды в пищевой упаковке:

– нанесение непосредственно на пищевой продукт съедобных покрытий или модифицированных пленок. Сегодня российскими учеными проведены исследования съедобных покрытий на основе эфирных масел [5], а также коллагеновых пленок с СО2-экстрактами пряностей [6] и пленок на основе свекловичного и яблочного пектинов;

– изменение атмосферы внутри упаковки с использованием поглотителей кислорода, углекислого газа, влаги, а также генераторов этанола, диоксида хлора и углекислого газа;

– введение или нанесение на упаковку специальных антимикробных добавок или покрытий (композиций), обладающих как бактерицидными, так и фунгицидными свойствами.

Из перечисленных способов наиболее универсальным и эффективным способом создания антимикробных упаковок является нанесение антимикробного покрытия.

При хранении активный агент такого покрытия медленно диффундирует на поверхность упаковки, активно влияя на микрофлору, вызывающую порчу продукта. Сложность состоит лишь в подборе активных агентов для наносимой композиции: во-первых, они должны отвечать требованиям нормативного законодательства, а во-вторых, обладать бактерицидными и фунгицидными свойствами.

Авторы [7] обобщили виды современных действующих веществ (консервантов), используемых самостоятельно или в качестве компонентов антимикробных составов:

– химические соединения (в основном органические кислоты и их соли);

– антибиотики и бактериоцины микробного происхождения;

– ионы металлов, обладающих биоцидным действием, в частности ионы серебра, меди, свинца;

– бактериоцины растительного происхождения, специи. Эфирные масла, сухие травы и другие пищевые добавки, которые, кроме своего основного действия, имеют антимикробные свойства. В частности, ряд гидроколлоидов (хитозан, полисахариды морских водорослей и т.д.) и антиокислителей.

Также, по мнению авторов [8], существуют два пути улучшения имеющихся составов:

– синтез новых соединений с усовершенствованными свойствами;

– создание композиционных составов на основе известных соединений биоцидного действия и других компонентов с целенаправленным улучшением свойств базовых препаратов.

Как показывает анализ литературных данных, второй путь наиболее распространен в практической деятельности, поскольку синергетический эффект композиционных составов превосходит действие его компонентов в отдельности.

Целью работы являлось исследование и разработка антимикробной композиции на основе кластерного серебра для пищевых упаковок из бумаги и картона. Получение такой антимикробной пищевой упаковки, позволит продлить срок годности упакованной в неё пищевой продукции.

Объект и методы исследования

Экспериментальные исследования выполнены в лаборатории научно-исследовательского института биотехнологии (НИИ биотехнологии) при ФГБОУ ВПО «Кемеровский технологический институт пищевой промышленности» (КемТИПП).

В качестве объекта исследования использовали:

– хлеб белый из пшеничной муки (ГОСТ 26987-86);

– сыр полутвердый (ГОСТ Р 52972-2008);

– антимикробную композицию, разработанную на основе композитов кластерного серебра.

Для выращивания культур плесневых грибов и дрожжей использовался агар Сабуро – питательная среда для культивирования грибов сухая (ТУ 9385-024-39484474-2012) производства ЗАО «Научно-исследовательский центр фармакологии» (НИЦФ), г. Санкт-Петербург. Состав питательной среды, г/л: пептон сухой ферментативный – 10,0; глюкоза – 40,0; агар микробиологический – 10,0.

В первой части исследования изучали практическое хранение выбранных продуктов: хлеб белый из пшеничной муки, сыр полутвердый, помещенные в упаковку, обработанную антимикробной композицией.

Во второй части работы для исследования фунгицидных свойств разработанной антимикробной композиции была произведена обработка бумажных фильтров. На обработанные фильтры наносилась суспензия спор плесневых грибов, взятых как в отдельности, так и в смеси. Культивирование проводили в термостате при 27 °С в течение трех суток [3, 9]. Затем с фильтров асептически осуществлялся смыв с последующим посевом полученных суспензий микроорганизмов в чашки Петри на плотную питательную среду Сабуро (разведение 1:10). Чашки помещались в термостат при температуре 27 °С на трое суток [3, 9].

Идентификацию грибов до рода проводили путем визуального изучения культуральных свойств выросших в чашках колоний и микроскопического исследования грибов в препаратах типа «раздавленная капля».

Микроскопирование вели с использованием инвертированного микроскопа AxioVert.A1 Carl Zeiss AG.

Результаты и их обсуждение

Антибактериальная деятельность серебра вообще и наночастиц серебра в частности представляет существенный интерес [10–12], поскольку эта активность проявляется независимо от штамма бактерий. Установлено, что наночастицы серебра проявляют высокую бактерицидную активность по отношению к аэробным и анаэробным микроорганизмам (в том числе и антибиотикорезистентным штаммам) [10].

Однако же воздействие наночастиц серебра на грибки и плесени носит избирательный характер, что не позволяет на 100 % гарантировать обеспечение фунгицидного действия при упаковывании пищевых продуктов. И в данной ситуации наиболее перспективным является использование композитного серебра, сочетающего в себе свойства как бактерицида, так и фунгицида.

Получаемый синергетический эффект композиционных составов превосходит действие его компонентов в отдельности, что даёт возможность использования наночастиц серебра в более низких концентрациях. Кроме того, отмечается обратная зависимость антимикробной активности от размера частиц [11]: частицы меньшего размера демонстрируют более высокую антимикробную активность, чем более крупные.

Материалом-основой для создания антимикробной пищевой упаковки при проведении опытов служила бумажная и картонная основа.

Данный выбор основывался на том, что по сравнению со всеми материалами для пищевых упаковок такая основа, во-первых, экологически безопасна, во-вторых, гигиенична и, в-третьих, наиболее быстро разлагаема естественным путем, что особенно важно при переработке отходов. Сегодня во всем мире, особенно в развитых странах, растет интерес к упаковке на основе бумаги и картона. Хотя такая упаковка и дороже полимерной, однако потребители, приобретая пищевой продукт, упакованный в экологически безопасные материалы, готовы платить больше. Привлекательным является и сравнительная простота технологических приемов по приданию бумаге и картону дополнительных защитных характеристик путем сочетания с другими материалами (например, полимерами), нанесению печати и оформлению самой упаковки [13].

Далее была разработана антимикробная композиция, которая необходима для пропитки материала-основы с целью получения антимикробной пищевой упаковки. При создании этой композиции мы руководствовались принципом синергетического эффекта: взяв бактерицид и фунгицид.

Следствием проделанной работы явилась антимикробная композиция, подавляющая микроорганизмы большого спектра действия. Разработанная антимикробная композиция была получена нами на основе биоцидной композиции [14] после проведения ряда дополнительных исследований воздействия композитов на основе кластеров серебра на патогенную микрофлору [9].

Главным антимикробным компонентом композиции является кластерное серебро (размер частиц 1–2 нм), прочно закрепленное природным полимером. Данная композиция может наноситься на любой материал, применяемый в пищевых упаковках: бумага, картон, полимеры. Особенность разработанной композиции заключается в том, что она может наноситься на упаковочный материал любым способом (распылением, валиком), а после нанесения быстро высыхает, образуя прочное антибактериальное покрытие способное длительно (годы) обеспечивать антисептику в упаковке.

Основными преимуществами получаемого покрытия являются пролонгированное действие и очень низкий уровень токсичности при использовании к прямому контакту с пищевыми продуктами. Причем за счет закрепления кластера серебра на носителе он не может свободно от него отделиться, но при этом свободно отдает ионы, подавляющие патогенную микрофлору. Отличительной особенностью композита является размерный эффект кластеров серебра (удельная поверхность частиц достигает 100 м2/г), а также тонкий слой нанесения (менее 1 мкм) композиции на упаковку, позволяющий использовать в композите драгоценный металл концентрациями 0,001–0,0001 %, что способствует незначительному повышению стоимости упакованной продукции. Полученную композицию можно также применять в качестве наполнителя в водных красках для окрашивания пищевых упаковок.

Исследование действия антимикробной композиции проводилось в ходе хранения белого хлеба из пшеничной муки и сыра полутвердых сортов. В ходе исследования из образцов бумаги, пропитанной антимикробной композицией, сформировали пакеты обработанной стороной внутрь, в которые были упакованы хлеб и сыр. Далее образцы помещались в герметичный пакет для предотвращения преждевременного засыхания. Параллельно в бумагу без какой-либо обработки были аналогично упакованы контрольные образцы. В ходе испытания фиксировали качественное состояние упакованных продуктов и степень их порчи в сравнении с образцами продуктов, упакованными в необработанный (контрольный) бумажный материал. Хранили образцы с упакованными продуктами при комнатной температуре 25 °С.

Проверка образцов сыра и хлеба, упакованных в бумагу, пропитанную антимикробной композицией, проводилась на 3, 5 и 7-е сутки.

На рис. 1 представлено развитие плесени на поверхности сыра через 10 дней хранения. Отмечено отсутствие плесени на образце, который хранился в антимикробной упаковке. Появление плесени на контрольном образце было зафиксировано на 2-е сутки после начала исследования.

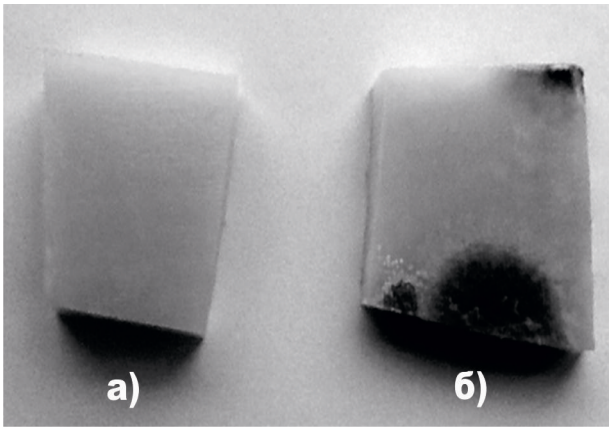


Рис. 1. Развитие плесени на поверхности сыра через 10 дней хранения:
а) – упаковка, обработанная антимикробной композицией;
б) – упаковка без обработки

На рис. 2 представлены результаты хранения белого хлеба в динамике через 3, 5 и 7 дней после упаковывания. Появление плесени на контрольном образце было зафиксировано на 3 сутки (через 72 ч) после начала эксперимента. На образце хлеба, помещенном в упаковку, обработанную антимикробной композицией, поражение плесенями отсутствовало даже через 7 суток.

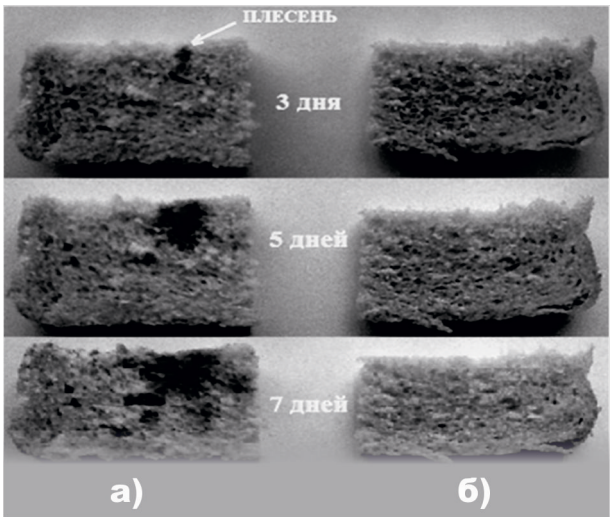


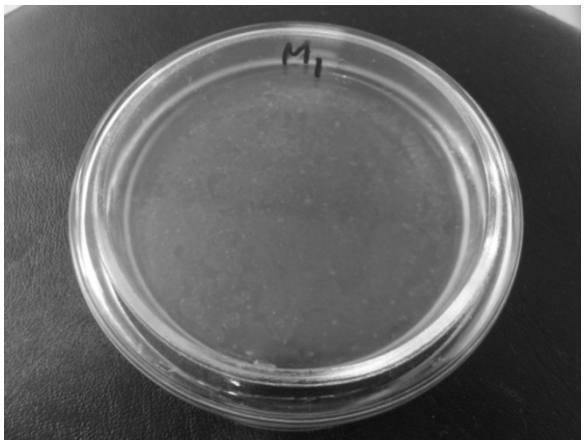
Рис. 2. Развитие плесени на поверхности хлеба хранимого в упаковке:
а) – упаковка без обработки; б) – упаковка, обработанная антимикробной композицией

Таким образом, было наглядно продемонстрировано отсутствие поражения плесенями на белом хлебе по сравнению с контрольными образцами. На них колонии плесневых грибов родов *Penicillium* и *Aspergillus* появились на 3-и сутки.

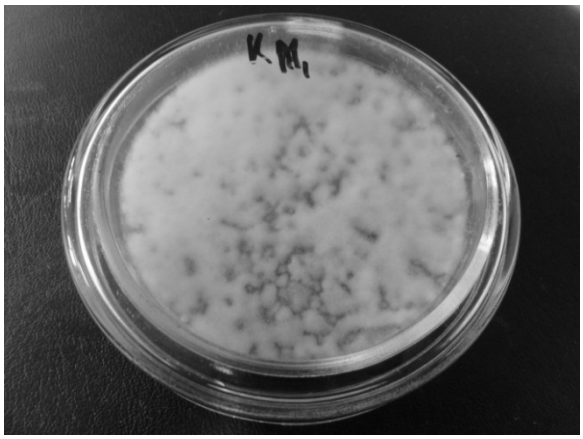
Полученные нами результаты служат подтверждением эффективности применения разработанной антимикробной композиции, а также её использования в пищевых упаковках при хранении хлеба и сыра.

Параллельно с этим проводили микробиологические исследования. Для изучения влияния бумаги, пропитанной антимикробной композицией, на микроорганизмы, вызывающие порчу пищевых продуктов, проводили посевы смывов с анализируемых поверхностей опыта и контроля на плотную питательную среду Сабуро.

Посевы смывов опытных и контрольных образцов изучали на 3, 5 и 7-е сутки. Результаты исследования представлены на рис. 3, из которого следует, что после обработки поверхности бумаги антимикробной композицией рост плесневых грибов и дрожжей на питательной среде Сабуро отсутствовал даже на 7-е сутки после посева смыва. В контрольном образце колонии плесневых грибов родов *Penicillium* и *Aspergillus* появились на 3-и сутки после посева. Полученные результаты свидетельствуют о том, что споры плесеней инактивировались под действием действующего антимикробного агента.



а)



б)

Рис. 3. Посевы смывов с анализируемой поверхности на питательной среде Сабуро на 7-е сутки:
а) – смыв с образца, обработанного антимикробной композицией; б) – смыв с контрольного образца

Выводы

Таким образом, основываясь на результатах исследования, можно сделать вывод, что разработанная антимикробная композиция на основе кластерного серебра для пищевых упаковок из бумаги и картона предотвращает порчу пищевых продуктов, подавляя развитие микроскопических грибов, что в конечном итоге позволяет увеличить срок хранения пищевых продуктов, упакованных в полученную антимикробную упаковку. Применение разработанной антимикробной пищевой упаковки позволит снизить потери и обеспечить сохранение качества и безопасности пищевых продуктов в процессе транспортировки, хранения и реализации.

Список литературы

1. Традиции и инновации в упаковке пищевых продуктов / Л.С. Кузнецова, М.Н. Михеева, Е.В. Казакова и др. // Пищевая промышленность. – 2008. – № 6. – С. 12–14.

2. Безнаева, О.В. Пленки на основе электретных материалов – «активные» упаковки / О.В. Безнаева, Т.И. Аксенова, Т.М. Бабурина // Пищевая промышленность. – 2011. – № 1. – С. 24–26.

3. Просеков, А.Ю. Общая биология и микробиология: учеб. пособие для студ. вузов, обуч. по напр. «Биотехнология», спец. 271500 «Пищевая биотехнология», 552401 «Биокаталитические процессы в пищевых технологиях», др. технолог. спец. пищ. и перерабат. пром-сти / А.Ю. Просеков, Л.С. Солдатова, И.С. Разумникова; КемТИПП. – Кемерово: Кузбассвузиздат, 2011. – 380 с.

4. Влияние «активного» упаковочного материала на развитие микроорганизмов в пищевых продуктах / А.Ю. Крыницкая, А.Н. Борисова, М.Ф. Галиханов и др. // Пищевая промышленность. – 2011. – № 1. – С. 27–29.

5. Перспективные направления развития упаковки в мясной промышленности / А.А. Семенова, Ф.В. Холодов, Н.М. Ревуцкая и др. // Пищевая промышленность, 2012. – № 6. – С. 26–27.

6. Антимикробная активность коллагеновых пленок с CO_2-экстрактами пряностей / В.В. Насонова, П.М. Голованова, Д.С. Батаева и др. // Пищевая промышленность, 2013. – № 6. – С. 8–9.

7. Снежко, А.Г. Эффективные составы для антимикробной обработки колбас / А.Г. Снежко, М.И. Губанова // Мясная индустрия. – 2013. – № 2. – С. 37–41.

8. Снежко, А.Г. Совершенствование барьерных технологий антимикробной защиты поверхности сыров / А.Г. Снежко, М.И. Губанова, Р. Раманаускас // Сыроделие и маслоделие. – 2013. – № 1. – С. 36–38.

9. Просеков, А.Ю. Современные методы исследования сырья и биотехнологической продукции: учеб. пособие для студентов вузов, обуч. по напр. 240700 «Биотехнология», спец. 240902 «Пищевая биотехнология» / А.Ю. Просеков, О.О. Бабич, С.А. Сухих. – Кемерово, 2013. – 182 с.

10. Potential use of silver nanoparticles on pathogenic bacteria, their toxicity and possible mechanisms of action / N. Durán, P.D. Marcato, R. De Conti, O.L. Alves et al. // J. Braz. Chem. Soc., 2010. – Vol. 21. – № 6. – P. 949–959.

11. Study of surface interactions between peptides, materials and bacteria for setting up antimicrobial surfaces and active food packaging / L. Karam, C. Jama, P. Dhulster et al. // J. Mater. Environ. Sci. – 2013. – № 4 (5). – P. 798–821.

12. Innovative Food Packaging Solutions / A.L. Brody, B. Bugusu, J.H. Han et al. // Journal Of Food Science, 2008. – Vol. 73. – № 8. – P. 107–116.

13. Снежко, А.Г. Активная упаковка на основе бумаги и картона / А.Г. Снежко, Т.В. Иванова, А.В. Федотова // Сыроделие и маслоделие. – 2008. – № 5. – С. 6–9.

14. Пат. 2494622 РФ, МПК 6 A01N 59/16, A01N 27/00, A61L 2/18, D21H 17/24, D21H 21/36. Биоцидная композиция / Сидорин Ю.Ю., Колесников Л.В.; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВПО «Кемеровский государственный университет». – № 2012101026/13; заявл. 11.01.2012; опубл. 10.10.2013, Бюл. 28.

ФГБОУ ВПО «Кемеровский технологический институт
пищевой промышленности»,
650056, Россия, г. Кемерово, б-р Строителей, 47.
Тел/факс: (3842) 73-40-40,
e-mail: office@kemtipp.ru

SUMMARY

T.A. Rozalyonok, Yu.Yu. Sidorin

RESEARCH AND DEVELOPMENT OF ANTIMICROBIAL COMPOSITION FOR FOOD PACKAGING

The article deals with the problem of food spoilage caused by various microorganisms. Food packaging is regarded as one of the factors reducing the risk of microbial spoilage. The results of study of the food storage in the obtained antimicrobial food packaging are presented in the article. A study of fungicidal properties of the developed antimicrobial composition based on the cluster silver for food packaging from paper and paperboard was conducted. It is concluded that the developed antimicrobial composition for food packaging prevents spoilage, suppressing the development of microscopic fungi, which ultimately increases the shelf life of food products packed in the obtained antimicrobial packaging.

Packing, antimicrobial composition, spoilage, safety, food products, fungicide, bactericide, silver nanoparticles, cluster silver.

FSBEI HVE «Kemerovo Institute of Food Science and Technology»,
47, Boulevard Stroiteley, Kemerovo, 650056 Russia.
Phone/fax: +7(3842) 73-40-40,
e-mail: office@kemtipp.ru

Дата поступления: 09.04.2014