



РАЗРАБОТКА УПАКОВОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ПИЩЕВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ НА ОСНОВЕ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА

DEVELOPMENT OF PACKAGING MATERIALS FOR FOOD INDUSTRY BASED ON SILVER NANOPARTICLES

УДК 541.64, 677.21.154; ВАК 05.16.09; DOI: 10.22184/1993-8578.2018.83.3.268.273

Б.Таусарова*, д.х.н.; К.Саменова* / brtaussarova@gmail.com
B.Taussarova*, D.Sc.; K.Samenova*

В работе рассматривается метод получения наночастиц серебра в водных растворах. Изучено влияние условий протекания реакций, таких как концентрация восстановителя и серебра, а также pH среды, найдены оптимальные условия синтеза. Определены параметры обработки водными растворами наночастиц серебра для придания упаковочным материалам antimикробных свойств. The article considers the method of obtaining silver nanoparticles in aqueous solutions. The effect of reaction conditions such as the concentration of a reducing agent and silver, as well as the pH of the medium was studied, optimal conditions for synthesis were found. The parameters for processing with aqueous solutions of silver nanoparticles for making packaging materials with antimicrobial properties are determined.

В число приоритетных направлений пищевых технологий входят предотвращение потерь, сохранение качества и обеспечение биологической безопасности продуктов питания на всех стадиях производства и последующего хранения. Одним из инновационных способов повышения безопасности продуктов питания является ввод в упаковочный материал добавок, обладающих antimикробной и антиоксидантной активностью. Это позволяет обеспечить дополнительное снижение микробиологического риска за счет замедления роста поверхностной микрофлоры. Основными требованиями, предъявляемыми к antimикробным добавкам, является их санитарно-гигиеническая безопасность при контакте с пищевыми продуктами, полифункциональность и стабильность на всех стадиях переработки упаковки. Эксплуатационные характеристики упаковочных материалов после введения добавок должны сохраняться.

Развитие нанотехнологий позволило получать материалы, которые обладают уникальными

свойствами и дают возможность значительно увеличить сроки хранения пищевых продуктов [1-4]. Интерес к наночастицам серебра и материалам, полученным с их использованием, растет в основном из-за необычных физических характеристик этого металла [5-10]. Важными свойствами наночастиц серебра являются бактерицидная и антивирусная активности, поэтому они могут быть использованы для придания упаковочным материалам биоцидных свойств. Основным условием применимости наночастиц серебра в производстве упаковки является их способность к закреплению на поверхности и в порах упаковочного материала. Данное условие может быть обеспечено использованием различных вариантов основы, а также разных технологий нанесения наночастиц на поверхность материала.

Целью настоящей работы является разработка antimикробной композиции на основе наночастиц серебра для пищевой упаковки из бумаги.

Синтез наночастиц проводился путем восстановления водного раствора нитрата серебра.

* Алматинский технологический университет (Алма-Ата, Казахстан) / Almaty Technological University (Alma-Ata, Kazakhstan).

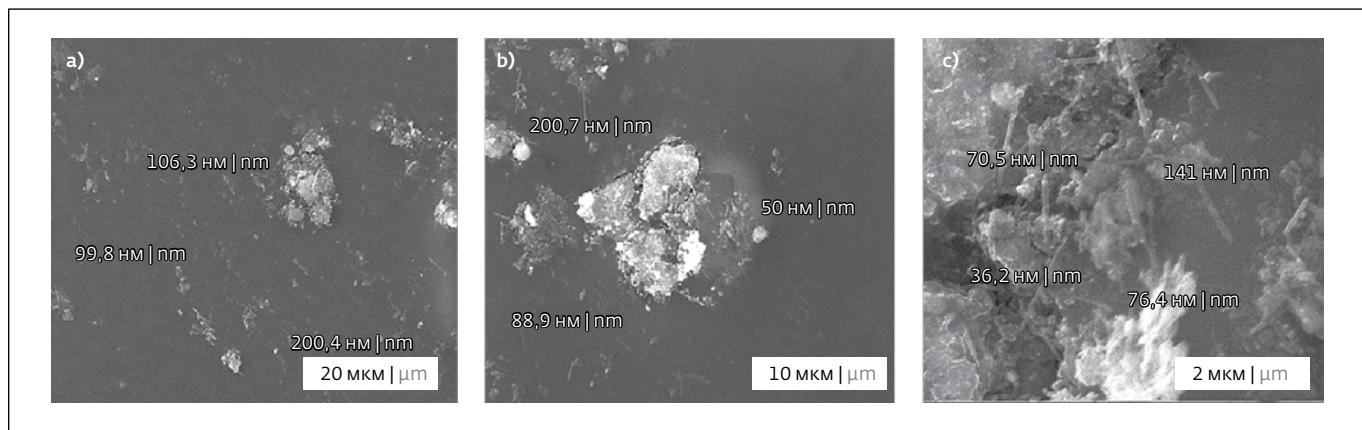


Рис.1. Фотографии наночастиц серебра, полученные с помощью СЭМ различного разрешения
Fig.1. Images of silver nanoparticles obtained with help of SEM of different resolution

Строение и размер наночастиц зависит от условий реакции и концентрации нитрата серебра. К раствору нитрата серебра с концентрацией от 0,0001 до 0,005 М добавляли такой же объем раствора восстановителя (0,001-0,15 М) и доводили pH до заданного значения с помощью раствора гидроксида натрия. Полученные растворы обрабатывали в микроволновой печи

в течение 20 мин при температуре 80 °С и мощности 700 Вт. Как показала электронная сканирующая микроскопия (рис.1), образующиеся частицы имеют сферическую форму диаметром от 1 до 200 нм. На их сферическую форму указывает и желтая окраска раствора. Образующиеся частицы стабильны, не осаждаются и не меняют окраску в течение нескольких недель.

Among the priority areas of food technology are loss prevention, quality preservation and ensuring the biological safety of food at all stages of production and subsequent storage. One of the innovative ways to improve the safety of food is to introduce additives into the packaging material that have antimicrobial and antioxidant activity. This allows to provide additional reduction of microbiological risk due to slowing of growth of surface microflora. The main requirements for antimicrobial additives are their sanitary and hygienic safety in contact with food, multifunctionality and stability at all stages of packaging processing. The performance characteristics of packaging materials after the introduction of additives should be maintained.

The development of nanotechnologies has allowed the production of materials that have unique properties and make it possible to significantly increase the shelf life of food products [1-4]. Interest in silver nanoparticles and materials obtained with their use grows mainly because of the unusual physical characteristics of this metal [5-10]. Important properties of silver nanoparticles are bactericidal and antiviral activities, so they can be used to make packaging materials with biocidal properties. The main condition for the applicability of silver nanoparticles in the packaging industry is their ability to anchor on the surface and in the pores of the packaging material. This condition can be ensured by using different variants of the substrate, as well as

different technologies for deposition nanoparticles on the surface of the material.

The purpose of this work is to develop an antimicrobial composition based on silver nanoparticles for paper food packaging.

Synthesis of nanoparticles was carried out by reduction of an aqueous solution of silver nitrate. The structure and size of nanoparticles depends on the reaction conditions and the concentration of silver nitrate. To a solution of silver nitrate with a concentration from 0.0001 M to 0.005 M, the same volume of the reducing agent solution (from 0.001 M to 0.15 M) was added and the pH was adjusted to a predetermined value using a sodium hydroxide solution. The solutions obtained were processed in a microwave oven for

Таблица 1. Средний элементный состав упаковочной бумаги, обработанной раствором наночастиц серебра, полученный на основе результатов энергодисперсионного микронализ

Table 1. Average elemental composition of packaging paper processed with silver nanoparticle solution obtained on basis of energy-dispersive microanalysis

Концентрация AgNO_3 Concentration of AgNO_3	Массовая доля, % Weight fraction, %			Атомная доля, % Atomic fraction, %		
	С	О	Ag	С	О	Ag
Контрольный образец Control sample	64,69	35,31	—	70,64	29,36	—
0,001 М	55,73	36,39	7,88	66,4	32,55	1,05
0,002 М	54,68	35,73	9,58	66,22	32,49	1,29
0,004 М	46,52	34,80	18,68	62,25	34,96	2,78
0,005 М	59,66	19,13	21,21	78,11	18,8	3,09

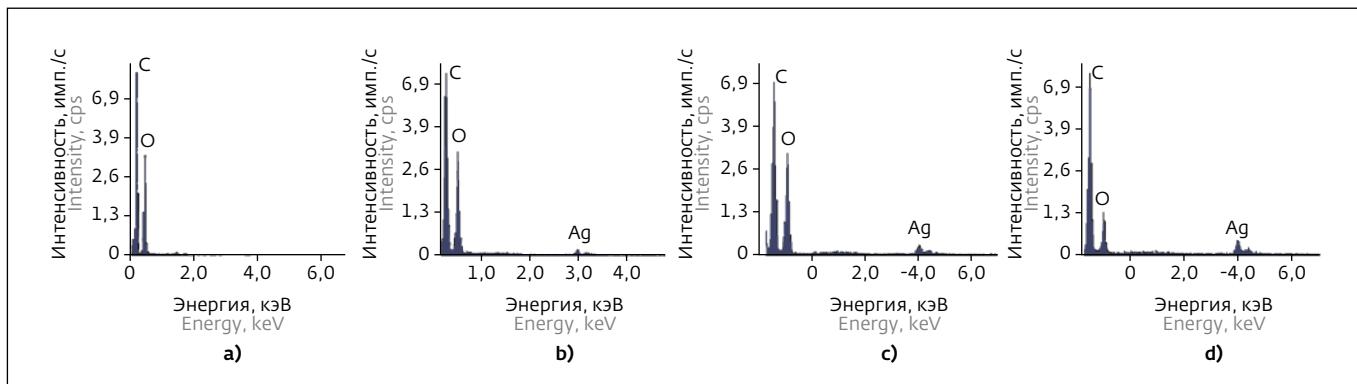


Рис.2. Энергодисперсионный анализ исходной бумаги (а) и образцов, обработанных раствором наночастиц серебра с концентрацией 0,001 М (б), 0,002 М (в) и 0,004 М (г)

Fig.2. Energy-dispersive analysis of initial paper (a) and samples processed with solution of silver nanoparticles with concentration of 0.001 M (b), 0.002 M (c) and 0.004 M (d)

20 minutes at a temperature of 80 °C and a power of 700 watts. As the electron scanning microscopy shows (Fig.1), the resulting particles have a spherical shape with a diameter from 1 to 200 nm. The yellow color of the solution also indicates their spherical shape. The resulting particles are stable, do not precipitate and do not change color for several weeks.

The developed composition was applied to the packaging paper by spraying. The choice of paper was based on the fact

that, compared to other materials for food packaging, such a substrate is environmentally safe, hygienic and rapidly decomposed naturally, which is especially important in the processing of waste. Samples of packaging paper processed with different concentrations of silver nanoparticles were examined using a low-vacuum scanning electron microscope with an energy dispersive X-ray spectrometer. According to the data of scanning electron microscopy and energy-dispersive

microanalysis (Fig.2, Table 1), untreated packaging paper contains 64.69% of carbon and 35.31% of oxygen. After modification with a solution of nanoparticles, 7.88% to 21.21% of silver particles are formed on the surface of the treated paper, which are distributed rather unevenly (Table 1).

Antimicrobial action was evaluated by the degree of inhibition of bacterial growth through different incubation times compared to control samples. The results of the studies



Рис.3. Рост КМАФАнМ. Общее микробное число на контрольном образце упаковочного материала (а) и на образцах, обработанных растворами с разными концентрациями наночастиц серебра (б – 0,001 М; в – 0,002 М; г – 0,004 М; д – 0,005 М)

Fig.3. Total viable count on control sample of packaging material (a) and on samples processed with solutions with different concentrations of silver nanoparticles (b – 0.001 M, c – 0.002 M, d – 0.004 M, e – 0.005 M)

Разработанная композиция наносилась на упаковочную бумагу методом распыления. Выбор бумаги основывался на том, что по сравнению с другими материалами для пищевой упаковки такая основа экологически безопасна, гигиенична и быстро разлагается естественным путем, что особенно важно при переработке отходов. Образцы упаковочной бумаги, обработанные различными концентрациями наночастиц серебра, исследовались на низковакуумном растровом электронном микроскопе в комплекте с энергодисперсионным рентгеновским спектрометром. Согласно данным электронно-сканирующей микроскопии и энергодисперсионного микронализа (рис.2, табл.1), необработанная упаковочная бумага содержит 64,69% углерода и 35,31% кислорода. После модификации раствором наночастиц

на поверхности обработанной бумаги образуется от 7,88 до 21,21% частиц серебра, которые распределены достаточно неравномерно (табл.1).

Антибиотическое действие оценивали по степени угнетения роста бактерий через разное время инкубации по сравнению с контрольными образцами. Результаты исследований (рис.3а) показали, что в контрольных образцах наблюдается высокий рост микроорганизмов. В образцах, обработанных растворами наночастиц серебра (рис.3б-е) с концентрацией 0,001-0,005 М, рост микроорганизмов уменьшается. С повышением концентрации наночастиц серебра антибактериальные свойства упаковочных материалов улучшаются. Антибиотические свойства модифицированных образцов сохранялись в течение всех пяти суток исследований (табл. 2, рис.4).

(Fig.3a) showed that a high growth of microorganisms is observed in the control samples. In samples treated with solutions of silver nanoparticles (Fig.3b-e) with a concentration of 0.001-0.005 M, the growth of microorganisms decreases. As the concentration of silver nanoparticles increases, the antibacterial properties of the packaging materials are improved. Antimicrobial properties of the modified samples persisted for all five days of the study (Table 2, Fig.4).

Fig.4 shows that mesophilic aerobic and facultative anaerobic microorganisms (*Staphylococcus aureus*) successfully reproduce on a control sample, but their growth slows down in samples treated with silver nanoparticles, and with increasing nanoparticle concentration antibacterial properties increase. The antimicrobial properties of the modified samples are stable during the studied period (five days).

Thus, a composition based on silver nanoparticles was

successfully developed for the processing of packaging materials for the food industry. It is shown that the packaging material modified with silver nanoparticles has antibacterial properties and suppresses the growth of microorganisms. The use of the developed antimicrobial package will prevent the spoilage of food products, increase the shelf life, reduce losses and ensure the preservation of the quality and safety of food during transportation, storage and sale. ■



Таблица 2. Результаты микробиологического анализа

Table 2. Results of microbiological analysis

№ композиции Composition number	Показатели микробиологической обсемененности, количество выросших клеток на поверхности КМАФАнМ, КОЕ/г Indicators of microbiological contamination, number of grown cells on the surface (total viable count), CFU/g		
	После 1 суток After 1 day	После 3 суток After 3 days	После 5 суток After 5 days
1. Необработанный образец 1. Untreated sample	$3,07 \cdot 10^3$	Сплошной рост Continuous growth	Сплошной рост Continuous growth
2. 0,001 M	$2,67 \cdot 10^3$	Сплошной рост Continuous growth	Сплошной рост Continuous growth
3. 0,002 M	$1,30 \cdot 10^3$	$1,67 \cdot 10^3$	$1,72 \cdot 10^3$
4. 0,004 M	$0,80 \cdot 10^3$	$1,03 \cdot 10^3$	$1,15 \cdot 10^3$
5. 0,005 M	$0,45 \cdot 10^3$	$0,83 \cdot 10^3$	$1,0 \cdot 10^3$

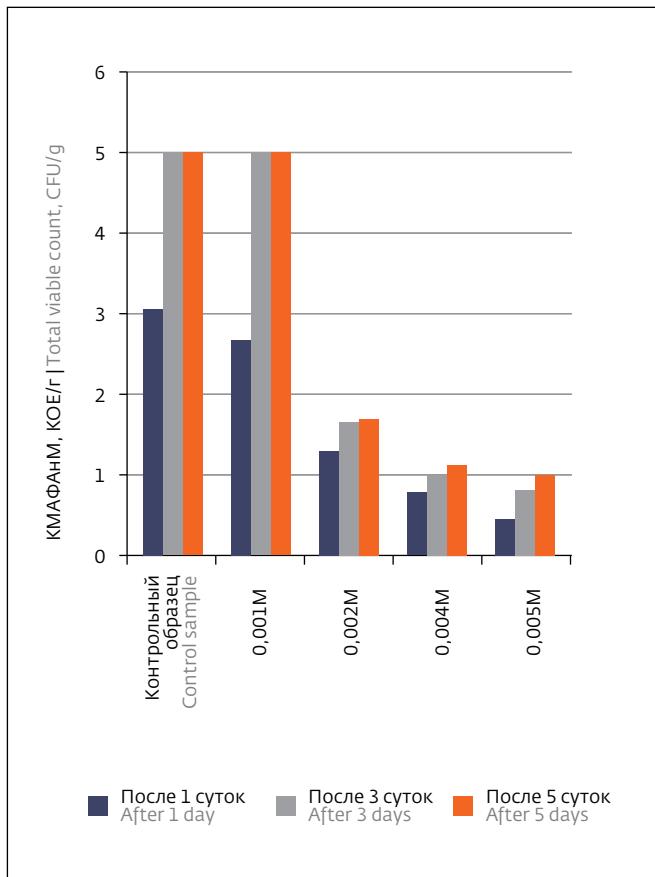


Рис.4. Рост КМАФАнМ на образцах упаковочных материалов, обработанных растворами с разными концентрациями наночастиц серебра

Fig.4. Total viable count on samples of packaging materials processed with solutions with different concentrations of silver nanoparticles

Из рис.4 видно, что мезофильные аэробные и факультативно анаэробные микроорганизмы (*Staphylococcus aureus*) успешно размножаются на контрольном образце, но их рост замедляется у образцов, обработанных наночастицами серебра, причем с увеличением концентрации наночастиц антибактериальные свойства возрастают. Антимикробные свойства модифицированных образцов устойчивы в течение исследованного периода (пять суток).

Таким образом, был успешно разработан состав на основе наночастиц серебра для обработки упаковочных материалов для пищевой промышленности. Показано, что упаковочный материал, модифицированный наночастицами серебра, обладает антибактериальными свойствами и подавляет развитие микроорганизмов. Применение разработанной антимикробной упаковки позволит предотвратить порчу пищевых продуктов, увеличить срок хранения, снизить потери и обеспечить сохранение качества и безопасности пищевых продуктов в процессе транспортировки, хранения и реализации.

ЛИТЕРАТУРА / REFERENCES

1. Souza V.G.L., Fernando A.L. Nanoparticles in food packaging: Biodegradability and potential migration to food - A review. *Food Packaging and Shelf Life*. 2016. 8. P. 63-70.
2. Samyn P., Barhoum A., Ohlund T., Dufresne A. Review: nanoparticles and nanostructured materials in papermaking // *J Mater Sci*. 2018. 53. P. 146-184.

3. **Xiaojia H., Huey-Min H.** Nanotechnology in food science: functionality, applicability, and safety assessment // *Journal of Food and Drug Analysis*. 2016. V. 24. P. 671-681.
4. **Hannon J.C. Kerry J., Cruz-Romero M., Morris M., Cummins E.** Advances and challenges for the use of engineered nanoparticles in food contact materials // *Trends in food science & technology*. 2015. 43. P. 43-62.
5. **Amini E., Azadfallah M., Layegh M.** Silver-nanoparticle-impregnated cellulose nanofiber coating for packaging paper // *Cellulose*. 2016. 23. P. 557-570.
6. **Kratofil Krehula L., Papic A., Krehula S., Gilja V., Lucija Foglar L., Hrnjak-Murgic Z.** Properties of UV protective films of poly(vinylchloride)/TiO₂ nanocomposites for food packaging. *Polym. Bull.* 2017. 74. P. 1387-1404.
7. **Youssef A.M., Kamel S. El-Samahy M.A.** Morphological and antibacterial properties of modified paper by P. nanocomposites for packaging applications // *CarbohydratePolymers*. 2013. V. 98. P. 1166-1172.
8. **Подкопаев Д.О., Лабутина Н.В., Суворов О.А., Грекова А.В., Сидоренко Ю.И.** Особенности применения наночастиц в пищевой промышленности // *Известия высших учебных заведений. Пищевая технология*. 2013. № 5. С. 5-8.
9. **Podkopaev D.O., Labutina N.V., Suvorov O.A., Grekova A.V., Sidorenko Yu.I.** Features of the application of nanoparticles in food industry. *Izvestia vuzov* // *Pishevaya tekhnologiya*. 2013. No. 5. P. 5-8.
9. **Крутяков Ю.А.** Синтез и свойства наночастиц серебра: достижения и перспективы // *Успехи химии*. 2008. № 77. С. 242-269.
9. **Krutyakov Yu.A., Kudrinskiy A.A., Olenin A.Yu., Lisichkin G.V.** Synthesis and properties of silver nanoparticles: advances and prospects // *Russian Chemical Reviews*. 2008. No. 77. No. 3. P. 233-258.
10. **Таусарова Б.Р. Кутжанова А.Ж. Сулейменова М.Ш.** Применение наночастиц серебра для модификации целлюлозных материалов // *Химический журнал Казахстана*. 2016. № 1. С. 116-129.
10. **Taussarova B.R., Kutzhanova A.Zh., Suleimenova M.Sh.** Application of silver nanoparticles for modification of cellulosic materials // *Chemical Journal of Kazakhstan*. 2016. No. 1. P. 116-129.