

ПЕРЕДУМОВИ ВИКОРИСТАННЯ ПРЕПАРАТІВ З ТВЕРДОЮ ФАЗОЮ В НАНОРОЗМІРНОМУ СТАНІ У ЯКОСТІ КАТАЛІЗАТОРІВ ПРОЦЕСІВ ХАРЧОВИХ ВИРОБНИЦТВ

В статті наведено оглядову інформацію щодо можливості застосування препаратів з твердою фазою у нанорозмірному стані в технологічних процесах харчових виробництв. Показано перспективи використання у якості каталізаторів цих процесів наночастинок на основі металів.

Ключові слова: нанотехнології, наночастинки, нанорозмірний стан, харчове виробництво, тверда фаза, метали.

В статье представлено обзорную информацию о возможности применения препаратов с наноразмерной твердой фазой в технологических процессах пищевых производств. Показаны перспективы использования в качестве катализаторов этих процессов наночастиц на основе металлов.

Ключевые слова: нанотехнологии, наночастицы, наноразмерное состояние, пищевое производство, твердая фаза, металлы.

The analysis of the basic physical and chemical methods of agents obtaining with the solid phase in the nanodimensional state was conducted. The using expediency of the method of agents obtaining with the solid phase in the nanodimensional state on the metals basis by the bulk electrical-sparkling dispersion was proved. Tried and tested procedures of these agents obtaining by the bulk electrical-sparkling dispersion method were done. The main physico-chemical characteristics of the obtained agents were also determined.

Key words: nanodimensional state, solid phase, dispersion, biological activity, biological surroundings.

В теперішній час важливим напрямком досліджень і розробок в науковому просторі, що націлені на вирішення комплексних науково-технічних і технологічних завдань, є застосування нанотехнологій. Зокрема у харчовій і переробній промисловості актуальним є пошук і розроблення способів використання нанотехнології з метою удосконалення й навіть заміни деяких способів оброблення напівпродуктів.

Важливість використання препаратів наночастинок на основі металів в біотехнології і харчовій промисловості обумовлена їх біоцидними і біогенними властивостями, а також великою питомою поверхнею та адсорбційною здатністю.

Дослідженнями авторів [1] встановлено антимікробну дію препаратів наночастинок металів (ПНМ) срібла, золота, діоксиду церію в низьких концентраціях (0,5-7,5 мг/л) на чисті культури мікроорганізмів *Escherichia coli* ІЕМ-1, *Bacillus subtilis* БТ-2 і *Saccharomyces cerevisiae* ОБ-3. Визначено посилення на один-два порядки антимікробної дії ПНМ срібла в композиції з ПНМ золота на чисті культури мікроорганізмів (*B. subtilis* БТ-2, *S. cerevisiae* ОБ-3). Виявлено тривалу антимікробну дію ПНМ срібла на мікрофлору непастеризованого пива, а саме зниження на 16 % бактеріальної і на 41 % дріжджової мікрофлори через 504 год (21 доба) експозиції. Також встановлено, що вираженою фунгіцидною дією срібло володіє і в концентрації 0,1 мг/л.

З практичної точки зору, препарати з твердою фазою у нанорозмірному стані (ПвНС) на основі срібла є ефективними у якості біоцидних агентів. У харчовій промисловості для очищення рідинних середовищ, що містять дріжджові клітини, можуть знайти широке застосування фільтрувальні елементи модифіковані препаратами

наночастинок на основі срібла для попередження розмноження мікроорганізмів на фільтрувальній поверхні, що використовується для розділення продуктів бродильних виробництв [2].

ПвНС можна використовувати для удосконалення технології цукрового виробництва, зокрема процесів підготовки живильної води, очищення жомпресової і транспортерно-мийної води, екстрагування цукрози, що можливо шляхом заміни формаліну на екологічно безпечний дезінфектант – наночастинок на основі різного роду металів, що мають ефективну антимікробну дію [1, 2]. Використовуючи для очищення соків бурякоцукрового виробництва гідроксид кальцію вапняного молока, тверда фаза якого перебувала хоча б у субнаноформі, вдалося б знизити витрати цього реагенту, а з цим, відповідно, і зменшити транспортні витрати на доставку вапняку і палива, а також витрати на його випал. Таке рішення призведе до зменшення кількості вапнякового шламу і фільтрувального осаду – відходів цукрового виробництва [3].

Науковий і практичний інтерес викликає створення широкого спектру додаткових реагентів для процесу очищення соків у виробництві цукру з буряків на основі ПвНС, які в силу своєї високої подрібненості мають високорозвинену питому поверхню і характеризуються підвищеною хімічною активністю та можуть бути використані в якості каталізаторів окремих процесів очищення дифузійного соку. Зокрема розроблено параметри і апаратурне оформлення способу очищення дифузійного соку з використанням гідроксиду алюмінію в нанорозмірному стані в якості додаткового реагенту на попередньому прогресивному вапнуванні за схемою з відокремленням осаду нецукрів до основного вапнування, що забезпечує підвищення чистоти очищеного соку на 1,0%, зниження в ньому вмісту солей кальцію на 45,9%, зниження забарвленості соку на 53,3%, зростання ефекту очищення на 9,1% [4].

Також одним з найбільш актуальних завдань в олієжировій галузі є очищення рослинних олій від супутніх речовин. За вимогами сучасних стандартів рафіновані олії не повинні містити фосфоліпідів, вміст вільних жирних кислот повинен відповідати значенню, що не перевищує 0,4 мг КОН/г, вміст забарвлюючих речовин має відповідати значенню колірного числа не вище 10-20 мг J₂/100 см³. Попередні результати досліджень з використання наночастинок на основі алюмінію у технології очищення рослинної олії свідчать про ефективне видалення фосфатидів із неї [5]. Застосування таких препаратів дає можливість вилучити фракцію фосфоліпідів, що гідратуються, так і тих, що не гідратуються.

У виноробстві залишається актуальною проблема пошуку та використання нових препаратів, що забезпечують стабілізацію мікрофлори винограду. Авторами [6] досліджено і оцінено можливість використання препарату наночастинок на основі срібла, як активного біоцидного агента по відношенню до бактеріальної та дріжджової мікрофлори ягід винограду.

Аналіз дослідних даних дозволяє стверджувати, що нанопрепарат на основі срібла володіє біоцидним ефектом по відношенню до бактеріальної та дріжджової мікрофлори ягід винограду. Раціональною дозою препарату є 5 мг/дм³, така кількість затримує розвиток мікрофлори винограду на 10-12 діб.

Великий інтерес також представляють дослідження впливу нанопрепаратів на активність біологічних об'єктів.

Були проведені дослідження з підвищення активності хлібопекарських дріжджів за допомогою розчину нанозолу кремнезему і розроблено спосіб його застосування [7]. Спосіб передбачає введення розчину нанозолу частинок аморфного кремнезему з розмірами 6-7 нм у суспензію хлібопекарських дріжджів, попередньо розбавлену дистильованою водою чи фізіологічним водним розчином NaCl. Суспензію хлібопекарських дріжджів активують внесенням розчину дріжджів за співвідношення дріжджі: водний цукровий розчин з концентрацією цукру 15% як 1:6. У цю суспензію також вносять розчин наночастинок кремнезему в об'ємному співвідношенні суспензія:

розчин наночастинок як (30-35): 1. В результаті проведених операцій збільшується швидкість біохімічного окислення цукру більш ніж в 10-15 разів.

Автори [8] дослідили процес адсорбції пектинових речовин із соку столового буряка природним вуглецевим адсорбентом шунгітом. Важливою властивістю якого є наявність фулеренових вуглецевих нанотрубок, діаметр циліндричних порожнин яких складає 1...6 нм, довжина – до кількох мкм. В результаті було встановлено, що за використання шунгіту вміст пектинових речовин зменшується на 38,5% за температури обробки соку 50°C і на 40,9% за температури – 60°C, відповідно у порівнянні з контрольним зразком.

Ефективним є також використання вуглецевих наноструктур у технології отримання лимонної кислоти. Авторами [9] розроблено спосіб отримання лимонної кислоти, що передбачає підготовку конідій штаму гриба-продуцента *Aspergillus niger* ВКПМ F-696. Для вирощування посівного міцелію готують живильне середовище на основі цукру-піску в присутності водорозчинного комплексу фуллерена C₆₀ (0,71 нм) з полівінілпіролідом в кількості 0,75-1,25 мг/см³ живильного середовища з вмістом фуллерена C₆₀ 0,5-0,7%. Даний спосіб забезпечує збільшення виходу лимонної кислоти.

Впровадження у виробництво харчових продуктів карбоксилатів харчових кислот біогенних металів як мікроелементних добавок, одержаних за допомогою досягнень нанотехнології, дозволить створити багатофункціональні і потрібні харчовій промисловості комплексні мікроелементні добавки. Такі добавки можливо буде створити на основі біомаси базидіальних грибів, оскільки міцелій грибів здатен сорбувати метали. Дослідженнями [10] було встановлено вплив наночастинок цитратів цинку, магнію, заліза на ростові показники і ферментативну активність штаму *Coriolus versicolor* 353. В досліджуваному варіанті до складу поживного середовища додавали наночастинок цитратів металів в концентрації 0,3 мг/дм³. В якості контролю було вибрано середовище, що містило сульфат відповідного металу в концентрації 300 мг/дм³.

Було встановлено, що додавання до складу середовища наночастинок сприяло підвищенню виходу біомаси для штаму *C. versicolor* 353 за використання цитрату цинку в 2,4 рази (6,2 г/дм³) і цитрату магнію в 2,9 рази (9,2 г/дм³) порівняно з контрольним зразком.

Ще одним з перспективних напрямків використання досягнень нанотехнології в якості каталізаторів є перероблення стічних вод цукрових заводів, зокрема досліджено використання наночастинок TiO₂, як ефективних фотокаталізаторів для генерування і виробництва водню із стічних вод цукрової промисловості [11].

Застосовувати нанопрепарати на основі металів в якості активаторів можна також у пивоварному виробництві. Авторами [12] дослідили вплив наночастинок цинку і міді на окремі стадії технологічного процесу пивоварного виробництва. Оскільки цинк, як правило у складі солей або комплексних препаратів, рекомендується деякими європейськими фахівцями до використання для активації популяції пивних дріжджів, а концентрація міді може підвищуватися в технологічних емностях з напівпродуктам пивоваріння, так як ємнісне обладнання в ряді випадків виготовляють з цього металу.

Було встановлено, що низькі концентрації цинку у наноформі, можуть здійснювати активуючий вплив на розвиток пивних дріжджів, але підвищення концентрації цього металу у початковому суслі призводить до інгібування дріжджової популяції. Щодо впливу наночастинок цинку і міді на результати стадії головного бродіння пивоварного виробництва, то за меншої концентрації наноцинку в початковому суслі (1,5 мкг/см³) у молодому пиві було накопичено приблизно на 4% більше етанолу, ніж у контрольному варіанті; підвищення вмісту наноцинку до 33,0 мкг/см³ призвело до зменшення міцності молодого пива. За використання наночастинок міді з концентрацією, рівною 1,5 мкг/см³, вміст етилового спирту в молодому пиві був нижчим на 2,2%, ніж у контролі, тоді як підвищення концентрації наноміді до 33,0 мкг/см³ призвело до збільшення міцності молодого пива на 11,6%.

Були також проведені дослідження з вивчення токсичності міді у розчині наносполук у порівнянні з розчинами солі [13]. В якості джерел міді використовували сіль міді CuSO_4 (ГОСТ 4165-78), з концентрацією 60 мг/л, та наносполуки міді з концентраціями 60 мг/л (Патент України №38459 – Маточний колоїдний розчин металів). В експерименті використовували 3 сорти пшениці: Елегія миронівська, Струна миронівська і Багіра (Оригіатор - Миронівський інститут пшениці ім. В.М. Ремесла НААН України). В результаті експерименту встановлено вияв фітотоксичності на корінці і проростки пшениці сорту Елегія миронівська, причому за застосування солі міді довжина корінців була в 7,9 разів нижча, а наносполук – 5,3, а проростків у 1,7 і 1,5 рази відповідно в порівнянні з контролем. Це свідчить про деяку нижчу токсичність наносполук порівняно з солями міді.

Таким чином, перспективність застосування досягнень нанотехнологій у якості каталізаторів процесів харчових виробництв не викликає сумнівів, але практична реалізація їх використання вимагає ретельного підбору наноматеріалів з відповідними фізико-хімічними характеристиками, які будуть ефективними з технологічної і економічної точок зору. Також ці матеріали потребують усебічного вивчення для мінімізації ризиків і негативних наслідків їх використання.

Література

1. Антимікробний вплив препаратів наночастинок металів на мікрофлору харчових продуктів / Ю.О. Дашковський, С.В. Ткаченко, О.Б. Щербаков [та ін.] // Журнал біоорганічної хімії «Ukrainica Bioorganica Acta». – 2011. – № 1. – С. 46–52.
2. Некоторые особенности воздействия кластерного серебра на дрожжевые клетки *Candida utilis* / А.А. Ревина, Е.К. Баранова, А.Л. Мулюкин, В.В. Сорокин // Электронный научный журнал «ИССЛЕДОВАНО В РОССИИ». – Режим доступа до журналу: <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2005/139.pdf>
3. Лосева В.А. К вопросу о возможности применения нанотехнологий в производстве сахара / В.А. Лосева, А.А. Ефремов, Н.А. Матвиенко // III международная научно-техническая конференция «Инновационные технологии и оборудование для пищевой промышленности», 22 – 24 сентября 2009 г., Воронеж: тезисы док. – Воронеж, 2009. – Т.2. – С. 6–9.
4. Ткаченко С.В. Підвищення ефективності очищення дифузійного соку з використанням гідроксиду алюмінію в нанорозмірному стані: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук: спец. 05.18.05 “Технологія цукристих речовин та продуктів бродіння” / С.В. Ткаченко. – Київ, НУХТ, 2014. – 20 с.
5. Видалення супутніх речовин із рослинних олій з використанням наночастинок оксиду алюмінію / Т.Т. Носенко, В.Г. Дроков, С.В. Ткаченко [та ін.] // Науковий журнал «Харчова промисловість». – 2012. – № 12. – С. 242–246.
6. Стабілізація мікрофлори винограду препаратами наночастинок металів в процесі його зберігання / С.В. Ткаченко, В.О. Загоруйко, В.В. Олішевський [та ін.] // Міжнародна науково-практична конференція «Прогресивна техніка та технології харчових виробництв, ресторанного та готельного господарств і торгівлі. Економічна стратегія і перспективи розвитку сфери торгівлі та послуг», 19 травня 2011 р., Харків, ХАДУХТ: тези доп. – Харків, 2011. – Ч.1. – С. 72–73.
7. Пат. 2492230 Российская федерация, С 12 N 1/18 С 12 N 1/38, В 82 В 1/00. Способ активации дрожжей / Калинин Д.В., Сердобинцева В.В.; заявитель и патентообладатель Калинин Д.В., Сердобинцева В.В.; заявл. 18.05.2012 ; опубл. 10.09.2013.
8. Шейко Т.В. Очищення шунгітом соку столового буряка від пектинових речовин/ Шейко Т.В., Мельник Л.М., Марценюк О.С.// Журнал „Наукові праці НУХТ”, Київ, - 2011 р., - №37,38, - С. 163 – 167.
9. Пат. 2428481 Российская федерация, МПК6 С 12 Р 7/48, С 01 В 31/00. Способ получения лимонной кислоты / Выборнова Т.В., Литасова Е.В., Думпис М.А., Пиотровский Л.Б., [и др.]; заявитель и патентообладатель государственное

учреждение Всероссийский научно-исследовательский институт пищевых ароматизаторов, кислот и красителей Российской академии сельскохозяйственных наук (ГУ ВНИИПАКК); заявл. 30.03.2010 ; опубл. 10.09.2011.

10. Ільєнко В.В. Вплив наночастинок цитратів Zn, Mg, Fe на біосинтетичні властивості вищого базидіального гриба *Coriolus versicolor* 353 / В.В. Ільєнко, Л.О. Антоненко // Біотехнологія ХХІ століття. НТУУ «КПІ». – 2013. – С. 45 – 46.

11. Improving TiO_2 activity in photo-production of hydrogen from sugar industry wastewaters / [M. Ilea, V. Cojocaru, V.I. Parvulescu, H. Garcias] // International Journal of Hydrogen Energy. – 2011. – V. 36, I.24. – P. 15509–15518.

12. Карпенко Д.В. Влияние наночастиц металлов на сбраживание пивного сусла / Д.В. Карпенко, Ю.А. Уваров, В.В. Олишевский, А.И. Маринин // Пиво и напитки. – 2012. – № 1. – С. 16–17.

13. Дослідження структури і біологічної активності водних розчинів наночастинок металів / В.В. Олішевський, К.Г. Лопатько, С.В. Ткаченко [та ін.] // Журнал біоорганічної хімії «Ukrainica Bioorganica Acta». – 2011. – № 2. – С. 29–37.